

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.  
CENTRO TECNOLÓGICO.  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS.  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.**

Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de  
misturas sintéticas do tipo gás de exaustão.

Tese de Doutorado submetida ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em  
Engenharia Química.

**Tirzhá Lins Porto Dantas.**

**Florianópolis  
Santa Catarina – Brasil.  
Fevereiro de 2009.**

**Tirzhá Lins Porto Dantas**

Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão.

**Orientadora:** Regina Fátima Peralta Muniz Moreira.

**Co-orientador:** Alírio Egídio Rodrigues (FEUP - Portugal).

À Náyra, a Carlos  
e à Isadora.

## **Agradecimentos.**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, em quaisquer das formas que Ele exista, pela saúde e pelas oportunidades e pela chance de viver em um lar de amor e harmonia.

Aos meus amados pais e irmã, constituintes do verdadeiro lar, pelo estímulo incansável e por toda a compreensão e apoio. Obrigada por sempre terem estado ao meu lado, por acreditarem em mim e pelo amor incondicional!

À minha orientadora, prof.<sup>a</sup> Regina Moreira, pela cuidadosa orientação.

Ao meu co-orientador, prof.<sup>o</sup> Alírio Rodrigues.

Aos grandes e sempre amigos do peito: André, Amaro e Ivanildo. Muito obrigada a vocês pela amizade, pelo carinho, pela força, pelo estímulo.

Ao amigo dedicado e paciente prof.<sup>o</sup> Murilo Tavares Luna (DEQ/UFC).

Ao amigo prof.<sup>o</sup> José Antônio de Souza (EQA/UFSC).

A prof.<sup>a</sup> Diana Azevedo e a todos os colegas do Grupo de Pesquisa em Adsorção (DEQ/UFC).

Aos amigos muito especiais da FEUP: Vânia, Carina, Pedro Mena, Pedro Martins e Antônio. Obrigada pelo acolhida e pela ajuda. Vocês moram no meu coração!!

Obrigada aos colegas do LSRE e os amigos feitos no Porto.

À prof.<sup>a</sup> Sandra Salvador Ferreira (EQA/UFSC).

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/EQA/UFSC).

Ao prof.<sup>o</sup> Wido Herwig Schreiner do Departamento de Física da UFPR, pelas análises de XPS.

À Capes e ao projeto de Cooperação Internacional Capes/Grices pelo suporte financeiro.

## Índice

<b>RESUMO.</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.</b>	<b>2</b>
<b>1. RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO.</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS DA TESE.</b>	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.</b>	<b>7</b>
<b>1. CAPTURA E SEQÜESTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO – CCS.</b>	<b>7</b>
1.1. <i>Sistemas de separação de CO<sub>2</sub> e Tecnologias de Separação e Captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão.</i>	9
<b>2. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO.</b>	<b>14</b>
2.1. <i>Tipos de adsorção: adsorção química e adsorção física.</i>	14
2.2. <i>Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.</i>	16
2.3. <i>Superfície de Gibbs e quantidade adsorvida em excesso.</i>	21
2.4. <i>Dinâmica do processo de adsorção.</i>	23
2.5. <i>Adsorção em Leito Fixo.</i>	26
<b>3. PROCESSOS CÍCLICOS DE ADSORÇÃO.</b>	<b>28</b>
<b>4. SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> BASEADA EM ADSORÇÃO – ESTADO DA ARTE.</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO II- METODOLOGIA E SEÇÃO EXPERIMENTAL.</b>	<b>36</b>
<b>1. METODOLOGIA.</b>	<b>36</b>
1.1. <i>Seleção e Caracterização físico-química do adsorvente.</i>	36
1.2. <i>Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção de CO<sub>2</sub>.</i>	36
1.3. <i>Adsorção com modulação de Pressão – PSA.</i>	36
<b>2. SEÇÃO EXPERIMENTAL.</b>	<b>36</b>
2.1. <i>Seleção e preparação dos adsorventes.</i>	37
2.2. <i>Gases.</i>	37
2.3. <i>Caracterização dos adsorventes.</i>	38
2.4. <i>Análises de CHN, S, TGA, FTIR e XPS.</i>	38
2.5. <i>Isotermas de equilíbrio de adsorção.</i>	39
2.5.1. <i>Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X: medidas gravimétricas a altas pressões.</i>	39
2.5.2. <i>Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> sobre carvão CPHCL-2.</i>	40
2.6. <i>Dinâmica de adsorção: curvas de ruptura.</i>	40
2.6.1. <i>Curvas de ruptura dióxido de carbono obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/He: adsorção de dióxido de carbono na presença de inerte.</i>	40
2.6.2. <i>Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: adsorção de dióxido de carbono na presença de nitrogênio.</i>	42
2.6.3. <i>Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: adsorção de dióxido de carbono em leito saturado de nitrogênio.</i>	42

2.6.4. Adsorção de dióxido de carbono na presença de nitrogênio, dióxido de enxofre e monóxido de carbono.	45
2.7. Pressure Swing Adsorption – PSA.	45
2.7.1. Determinação das vazões molares.	47
2.7.2. Avaliação do desempenho global do processo PSA.	49
<b>3. RESUMO DA SEÇÃO EXPERIMENTAL.</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO III- TRATAMENTO DE DADOS E MODELAGEM MATEMÁTICA.</b>	<b>51</b>
<b>1. TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> SOBRE CARVÃO ATIVADO E ZEÓLITA 13X: MEDIDAS GRAVIMÉTRICAS A ALTAS PRESSÕES.</b>	<b>51</b>
1.1. Relação da quantidade adsorvida em excesso com a quantidade adsorvida absoluta.	51
1.1.1. Cálculo da densidade da fase gasosa; $\rho_g$ .	54
1.1.2. Volume da fase adsorvida; $V_{ads}$ : obtenção da densidade da fase líquida; $\rho_L$ .	59
1.1.3. Volume de sólido adsorvente; $V_s$ .	60
<b>2. AJUSTE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.</b>	<b>62</b>
2.1. Isotermas de equilíbrio de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X.	62
2.2. Isotermas de equilíbrio de CO <sub>2</sub> sobre carvão CPHCL-2.	64
<b>3. MODELO DE ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO.</b>	<b>64</b>
3.1. Modelo de adsorção de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em leito fixo.	64
3.2. Correlações utilizadas na estimativa de parâmetros.	67
<b>CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO.</b>	<b>70</b>
<b>1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.</b>	<b>70</b>
<b>2. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> SOBRE CARVÃO ATIVADO E ZEÓLITA 13X.</b>	<b>76</b>
<b>3. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CPHCL-2.</b>	<b>83</b>
<b>4. AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE OCASIONADAS POR FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO OU PELA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>.</b>	<b>86</b>
<b>5. ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA DE CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE INERTE.</b>	<b>91</b>
5.1. Adsorção de CO <sub>2</sub> /He em leito fixo de carvão ativado e CPHCL-2.	92
5.2. Adsorção de CO <sub>2</sub> /He em leito fixo de zeólita 13X.	99
<b>6. ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA A PARTIR DE MISTURAS CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.</b>	<b>103</b>

6.1. Adsorção de $CO_2$ e de $N_2$ em leito fixo de carvão ativado.	106
6.2. Adsorção de $CO_2$ e de $N_2$ em leito fixo zeólita 13X	111
<b>7. ADSORÇÃO DE <math>CO_2</math> EM LEITO FIXO SATURADO DE <math>N_2</math>: CURVA DE RUPTURA PARTIR DE MISTURAS <math>CO_2/N_2</math>.</b>	<b>115</b>
7.1. Adsorção de $CO_2$ em leito fixo de carvão ativado saturado de $N_2$ .	116
7.2. Adsorção de $CO_2$ em leito fixo de zeólita 13X saturado de $N_2$ .	121
<b>8. ADSORÇÃO DE <math>CO_2</math> NA PRESENÇA DE <math>N_2/CO/SO_2</math>.</b>	<b>126</b>
<b>9. PRESURE SWING ADSORPTION.</b>	<b>130</b>
<b>CONCLUSÕES.</b>	<b>143</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS.</b>	<b>146</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Sistemas de captura de CO <sub>2</sub> .	9
<b>Figura 1.2.</b> Classificação BDET das isotermas (1940).	16
<b>Figura 1.3.</b> Representação esquemática do perfil de concentração (c <sub>i</sub> ) como função da distância (z) normal ao limite de fases: linha cheia, sistema real; linha tracejada, sistema de referência; linha tracejada-pontilhada, limites da camada interfacial.	23
<b>Figura 1.4.</b> Os quatro passos da adsorção.	24
<b>Figura 1.5.</b> Curva de ruptura em leito fixo.	27
<b>Figura 1.6.</b> Passos básicos do processo <i>Pressure Swing Adsorption</i> .	31
<b>Figura 2.1.</b> Sistema I: (A) cilindro de hélio; (B) cilindro de mistura padrão; (C) controladores de vazão; (D) válvula de 4 vias; (E) forno; (F) coluna de adsorção; (G) válvula de injeção; (H) medidor de bolha; (I) coluna Porapak; (J) TCD; (K) cromatógrafo a gás; (L) microcomputador; (M) matriz dos controladores de fluxo; (1) manômetro de Bourdon; (2) válvula.	41
<b>Figura 2.2.</b> Sistema II: (A) cilindro de CO <sub>2</sub> ; (B) cilindro de N <sub>2</sub> ; (C) controladores de fluxo; (E) forno; (F) coluna de adsorção; (L) Microcomputador; (N) analisador de gases; (1) manômetro de Bourdon; (2) válvula; (3) termopar; (4) caixa hermética e (5) exaustão.	44
<b>Figura 3.1.</b> Densidade do dióxido de carbono gasoso em função da pressão a diferentes temperaturas: (a) 28°C; (b) 50°C, (c) 100°C e (d) 150°C. Δ Lei dos gases ideais, □ equação de Redlich-Kwong, ▲ equação de Soave-Redlich-Kwong e ■ equação de Peng-Robinson. Linha cheia: dados experimentais do NIST.	57
<b>Figura 3.2.</b> Densidade do nitrogênio gasoso em função da pressão a diferentes temperaturas: (a) 28°C; (b) 50°C, (c) 100°C e (d) 150°C. Δ Lei dos gases ideais, □ equação de Redlich-Kwong, ▲ equação de Soave-Redlich-Kwong e ■ equação de Peng-Robinson. Linha cheia: dados experimentais do NIST.	58
<b>Figura 3.3.</b> Variação do fator de compressibilidade para diferentes temperaturas como função da pressão reduzida.	60
<b>Figura 3.4.</b> Isoterma de hélio sobre carvão ativado. Condições: T = 28°C.	61
<b>Figura 3.5.</b> Isotermas de hélio sobre zeólita 13X. Condições: T = 30°C.	61
<b>Figura 4.1.</b> Isoterma de sorção de nitrogênio a -196,15°C sobre carvão ativado: □ adsorção e Δ dessorção.	71
<b>Figura 4.2.</b> Isoterma de sorção de nitrogênio a -196,15°C sobre CPHCL-1: □ adsorção e Δ dessorção.	71
<b>Figura 4.3.</b> Isoterma de sorção de nitrogênio a -196,15°C sobre CPHCL-2: □ adsorção e Δ dessorção.	72
<b>Figura 4.4.</b> Isoterma de sorção de nitrogênio a -196,15°C sobre zeólita 13X: □ adsorção e Δ dessorção.	72
<b>Figura 4.5.</b> Distribuição de microporos calculada a partir do método de HK: □ carvão ativado; Δ CPHCL-1; ○ CPHCL-2 e × zeólita 13X.	75
<b>Figura 4.6.</b> Distribuição efetiva de tamanho de poros calculada a partir do método de HK: □ carvão ativado; Δ CPHCL-1; ○ CPHCL-2 e × zeólita 13X.	75
<b>Figura 4.7.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado a temperatura de 28°C; Δ quantidade adsorvida em excesso e □ quantidade adsorvida absoluta.	76
<b>Figura 4.8.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado a diferentes temperaturas: Δ 28°C; □ 50°C; ○ 100°C e × 150°C. (a) P de 0 a 50 bar; (b) P de 0 ta 5 bar. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir.	78

<b>Figura 4.9.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrogênio sobre carvão ativado a diferentes temperaturas: $\Delta$ 28°C; $\square$ 50°C; $\circ$ 100°C e $\times$ 150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir. ....	79
<b>Figura 4.10.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre zeólita 13X a diferentes temperaturas: $\Delta$ 30°C; $\square$ 50°C; $\circ$ 100°C e $\times$ 150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir. ....	80
<b>Figura 4.11.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrogênio sobre zeólita 13X a diferentes temperaturas: $\Delta$ 28°C; $\square$ 50°C; $\circ$ 100°C e $\times$ 150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir. ....	81
<b>Figura 4.12.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre CPHCL-2 a diferentes temperaturas: $\square$ 25°C; $\Delta$ 50°C; $\circ$ 100°C e $\times$ 150°C. Linhas sólidas: modelo de Henry. ....	84
<b>Figura 4.13.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado na região linear (P de 0 a 1 bar) a diferentes temperaturas: $\square$ 28°C; $\Delta$ 50°C; $\circ$ 100°C e $\times$ 150°C. Linhas sólidas: modelo de Henry. ....	84
<b>Figura 4.14.</b> Curvas de TGA e DrTGA para o carvão ativado. ....	87
<b>Figura 4.15.</b> Curvas de TGA e DrTGA para o CPHCL-2. ....	87
<b>Figura 4.16.</b> Espectros de FTIR para o carvão ativado: (a) virgem; (b) após adsorção de CO <sub>2</sub> a 28°C e (c) após adsorção de CO <sub>2</sub> a 150°C. ....	89
<b>Figura 4.17.</b> Espectros de FTIR para o CPHCL-2: (a) virgem; (b) após adsorção de CO <sub>2</sub> a 28°C e (c) após adsorção de CO <sub>2</sub> a 150°C. ....	90
<b>Figura 4.18.</b> Curva de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF. (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8. ....	95
<b>Figura 4.19.</b> Curvas de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de CPHCL-2. Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF. (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8. ....	96
<b>Figura 4.20.</b> Perfis de temperatura simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. Condições experimentais: (a) Experimental 1 e 5; (b) Experimental 2 e 6; (c) Experimental 3 e 7 e (d) Experimental 4 e 8 ( $\square$ y= CO <sub>2</sub> 0,20 e $\Delta$ y CO <sub>2</sub> = 0,10)..	98
<b>Figura 4.21.</b> Perfis de temperatura simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de CPHCL-2. Condições experimentais: (a) Experimental 1 e 5; (b) Experimental 2 e 6; (c) Experimental 3 e 7 e (d) Experimental 4 e 8 ( $\square$ y= 0,20 e $\Delta$ y= 0,10). ....	99
<b>Figura 4.22.</b> Curvas de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF. ....	101
<b>Figura 4.23.</b> Perfis de temperatura simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. ....	102
<b>Figura 4.24.</b> Curvas de ruptura de adsorção de N <sub>2</sub> e de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. Símbolos: experimentais; $\Delta$ N <sub>2</sub> e $\square$ CO <sub>2</sub> . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. ....	108
<b>Figura 4.25.</b> Curva de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. Símbolos: experimentais; $\square$ CO <sub>2</sub> . Linha mais forte: modelo LDF proposto. Linha mais fraca: modelo LDF com um K <sub>L</sub> 10 vezes maior. Linha pontilhada: Modelo LDF com o equilíbrio predito por Toth multicomponente. Condições: Experimental 1. ....	109
<b>Figura 4.26.</b> Perfis de temperatura simulados para adsorção de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo carvão ativado. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. ....	111

<b>Figura 4.27.</b> Curvas de ruptura de adsorção de N <sub>2</sub> e de CO <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Símbolos: experimentais; Δ N <sub>2</sub> e □ CO <sub>2</sub> . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. ....	114
<b>Figura 4.28.</b> Perfis de temperatura simulados para adsorção de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. ....	115
<b>Figura 4.29.</b> Curvas de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de misturas CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N <sub>2</sub> . Símbolos: experimentais; □ CO <sub>2</sub> . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8. ....	119
<b>Figura 4.30.</b> Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N <sub>2</sub> . Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. Posição no leito: □ 17 cm e Δ 43 cm. ....	120
<b>Figura 4.31.</b> Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N <sub>2</sub> . Condições experimentais: (a) Experimental 5; (b) Experimental 6; (c) Experimental 7 e (d) Experimental 8. Posição no leito: □ 17 cm e Δ 43 cm. ....	121
<b>Figura 4.32.</b> Curvas de ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de misturas CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N <sub>2</sub> . Símbolos: experimentais; □ CO <sub>2</sub> . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8. ....	124
<b>Figura 4.33.</b> Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N <sub>2</sub> . Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. Posição no leito: □ 17 cm e Δ 43 cm. ....	125
<b>Figura 4.34.</b> Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N <sub>2</sub> . Condições experimentais: (a) Experimental 5; (b) Experimental 6; (c) Experimental 7 e (d) Experimental 8. Posição no leito: □ 17 cm e Δ 43 cm. ....	126
<b>Figura 4.35.</b> Espectros de FTIR para o carvão ativado após seu uso com mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO/SO <sub>2</sub> . ....	128
<b>Figura 4.36.</b> Espectros de FTIR para a zeólita a 13X virgem. ....	129
<b>Figura 4.37.</b> Espectros de FTIR para a zeólita a 13X após seu uso com mistura CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO/SO <sub>2</sub> . ....	129
<b>Figura 4.38.</b> Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 1 (Ver Tabela 2.4). ....	134
<b>Figura 4.39.</b> Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 2 (Ver Tabela 2.4). ....	135
<b>Figura 4.40.</b> Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em	

função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 3 (Ver Tabela 2.4).....	136
<b>Figura 4.41.</b> Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 4 (Ver Tabela 2.4).....	137
<b>Figura 4.42.</b> Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 1 (Ver Tabela 2.4).....	138
<b>Figura 4.43.</b> Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 2 (Ver Tabela 2.4).....	139
<b>Figura 4.44.</b> Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 3 (Ver Tabela 2.4).....	140
<b>Figura 4.45.</b> Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N <sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 4 (Ver Tabela 2.4).....	141

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Alguns modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros .....	17
Tabela 2.1. Propriedades dos leitos de adsorção – Sistema I.....	40
Tabela 2.2. Propriedades dos leitos de adsorção – Sistema II.....	43
Tabela 2.3. Vazões volumétricas e pressões em cada etapa de um ciclo de PSA. ...	46
Tabela 2.4. Condições experimentais do PSA.....	47
Tabela 2.5. Tabela-Resumo dos experimentos realizados. ....	50
Tabela 3.1. Classificação dos Métodos de transformação de quantidade adsorvida em excesso em quantidade adsorvida absoluta.....	52
Tabela 3.2. Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico para o dióxido de carbono e nitrogênio.....	56
Tabela 3.3. Condições de temperaturas e pressões reduzidas utilizadas neste trabalho para o dióxido de carbono e nitrogênio. ....	59
Tabela 3.4. Densidades de líquidos puros e suas temperaturas de ebulição a pressão atmosférica (IUPAC, 1976; 1979).....	60
Tabela 4.1. Caracterização textural dos sólidos adsorventes.....	73
Tabela 4.2. Parâmetros dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir utilizados nos ajustes das isotermas de equilíbrio de adsorção sobre carvão ativado.....	79
Tabela 4.3. Parâmetros dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir utilizados nos ajustes das isotermas de equilíbrio de adsorção sobre zeólita 13X.....	81
Tabela 4.4. Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> para alguns sólidos reportados na literatura e para este trabalho.....	83
Tabela 4.5. Constantes de Henry para a adsorção de CO <sub>2</sub> sobre carvão ativado e CPHCL-2 a diferentes temperaturas.....	85
Tabela 4.6. Análise elementar para o carvão ativado Norit R2030 e CPHCL-2. ...	86
Tabela 4.7. XPS relação C:O para o carvão ativado e para o CPHL-2.....	88
Tabela 4.8. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e CPHL-2. ....	94
Tabela 4.9. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e CPHL-2. ....	94
Tabela 4.10. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X. ....	100
Tabela 4.11. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X.....	101
Tabela 4.12. Condições experimentais e concentrações adsorvidas previstas pelas isotermas para componentes puros e a partir do balanço de massa das curvas de ruptura.....	105
Tabela 4.13. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado.....	107
Tabela 4.14. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. ....	107
Tabela 4.15. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X.....	112
Tabela 4.16. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. ....	112
Tabela 4.17. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N <sub>2</sub> ... ..	117
Tabela 4.18. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N <sub>2</sub> . ....	118

<b>Tabela 4.19. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>.</b> .....	122
<b>Tabela 4.20. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>.</b> .....	123
<b>Tabela 4.21. Relação C:O e conteúdo de enxofre atômico.</b> .....	127
<b>Tabela 4.22. Avaliação do PSA em leito de carvão ativado e em leito de zeólita 13X.</b> .....	142

## Resumo.

O aquecimento global observado na atualidade é, em grande parte, de responsabilidade do aumento das emissões de CO<sub>2</sub> para atmosfera em virtude de ações antrópicas. Uma das mais promissoras técnicas de captura de dióxido de carbono consiste na sua separação através de processos adsortivos. O adsorvente ideal para utilização em larga escala deve ser seletivo para CO<sub>2</sub> e possuir grande capacidade adsortiva, mas ao mesmo tempo deve ser de fácil regeneração.

Neste trabalho, foi estudada a separação de CO<sub>2</sub> através de adsorção. Adsorventes seletivos para CO<sub>2</sub> foram estudados para a separação de CO<sub>2</sub> de outros gases sob condições experimentais variadas.

Um carvão ativado comercial e uma zeólita 13X foram selecionados. Para o aumento da basicidade superficial do sólido, carvão ativado foi funcionalizado com uma amina primária em duas diferentes proporções amina:carvão e estes sólidos foram nomeados CPHCL-1 e CPHCL-2. Os sólidos adsorventes foram caracterizados através de medidas de isotermas de sorção de nitrogênio líquido. A área BET e o volume de microporos do carvão ativado foram o dobro da área e do volume de microporos da zeólita 13X. Os carvões funcionalizados com a amina cloridrato de 3-cloropropilamina apresentaram uma diminuição da sua área BET – de 1053 m<sup>2</sup>/g para 915,8 m<sup>2</sup>/g no CPAHCL-1 e para 664,6 m<sup>2</sup>/g no CPHCL-2.

Isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio sobre o carvão ativado e a zeólita 13X foram determinadas gravimetricamente nas temperaturas de 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C e pressões até 50,0 bar. Para o adequado tratamento das quantidades adsorvidas obtidas, foi utilizado um protocolo para diferenciar a quantidade adsorvida em excesso da quantidade adsorvida absoluta. A densidade da fase gás foi calculada a partir de uma equação cúbica de estado e o volume da fase adsorvida foi calculada assumindo que a densidade desta fase é igual a densidade da fase líquida. Os modelos teóricos de isotermas Toth e multisítio-Langmuir foram ajustados aos resultados experimentais. Isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre CPHCL-2 foram determinadas volumetricamente nas temperaturas de 25°C, 50°C, 100°C e 150°C e pressões até 1,0 bar. Os valores experimentais foram ajustados a isoterma linear (modelo de Henry). A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção foi descrito pela equação de Van't Hoff. O carvão ativado mostrou ter maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> na ampla faixa de pressão estudada. No entanto, zeólita 13X mostrou-se ser mais seletiva ao dióxido de carbono. Medidas de XPS, FTIR, CHN e conteúdo de enxofre foram realizados para se identificar as mudanças químicas sofridas pelo carvão ativado através do seu enriquecimento com N. Apesar do aumento do conteúdo de N, CPHCL-2 mostrou uma diminuição na capacidade de adsorção para CO<sub>2</sub>.

Também foram estudadas as dinâmicas de adsorção de dióxido de carbono na presença de inerte, N<sub>2</sub> e de mistura N<sub>2</sub>/CO/SO<sub>2</sub>. Foi avaliada a influência da presença de N<sub>2</sub> sobre a capacidade de adsorção dos sólidos adsorventes para CO<sub>2</sub>. Conclui-se que os sólidos estudados utilizam toda a sua capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> mesmo quando está presente outro adsorvato. Um modelo baseado na aproximação *Linear Drive Force* para o balanço de massa, incluindo balanço de energia e de quantidade de movimento, foi proposto e reproduziu satisfatoriamente todas as curvas de ruptura de adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio. O modelo proposto foi utilizado para descrever a separação de mistura de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pelo processo PSA e as simulações mostraram razoável acordo com os resultados experimentais.

## Abstract.

The rise in global warming is widely attributed to an increase of greenhouse gases in the atmosphere. Large volumes of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) are released into environment by the burning of fossil fuels such as coal, natural gas or petroleum

One of the most promising techniques to capture carbon dioxide consists in its separation through adsorptive processes. The ideal adsorbent would present high adsorption and selectivity for carbon dioxide, and the regeneration should be economically feasible. It is necessary that the affinity of the adsorbent to carbon dioxide should not be too high, because otherwise the regeneration step can negatively affect the economy of the process.

In this work, the CO<sub>2</sub> separation through adsorption into selective adsorbents was investigated.

A commercial activated carbon and a zeolite 13X were selected. The commercial activated carbon was enriched with nitrogen by addition of 3-chloropropylamine hydrochloride (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>CLN.HCL) in two different proportions amine:activated carbon. The solids were named CPHCL-1 e CPHCL-2.

The textural characterizations of the adsorbents were performed by the liquid nitrogen sorption measurements. The BET area and the micropores volume of the nitrogen-enriched activated carbon decreases considerably compared with the commercial activated carbon, suggesting that the nitrogen incorporation partially blocks the access of N<sub>2</sub> to the small pores.

The CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption equilibrium isotherms for activated carbon and zeolite 13X were gravimetric measured in the temperatures of 28°C-30°C, 50°C, 100°C and 150°C and pressures up to 50,0 bar. The density gas phase was calculating from a cubic equation of state. The effect of the volume of the adsorbed phase has been corrected assuming that the density of the adsorbed phase is equal to the density of liquid phase. The experimental results were fitted to the Toth and multisite-Langmuir models. The equilibrium of CO<sub>2</sub> adsorption on CPHCL-2 was measured at different temperatures of 25°C, 50°C, 100°C and 150°C by volumetric method up to 1,0 bar. The experimental data were adjusted to the linear isotherm (Henry model). The temperature dependence temperature was described by the equation of Van't Hoff for all the cases.

The commercial activated carbon showed higher Henry's Law constant in comparison with CPHCL-2; indicating that, despite of the increased in the N content, this solid has a lower carbon dioxide adsorption capacity. The zeolite 13X is very selective toward carbon dioxide

XPS, FTIR, CHN and sulfur content measurements were performed to identify the surface changes caused by amine enrichment and CO<sub>2</sub> adsorption.

The adsorption of carbon dioxide in the presence of helium (inert), nitrogen and N<sub>2</sub>/CO/SO<sub>2</sub> mixture on the adsorbents packed in a fixed-bed was studied. A model based on the Linear Driving Force (LDF) approximation for mass transfer, taking into account the energy and momentum balances, was used to describe the adsorption kinetics of carbon dioxide. The theoretical curves for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption on the adsorbents were simulated considering the Toth equation for pure components to describe the equilibrium. The simulation results show that the capacity for CO<sub>2</sub> adsorption is not affected by the presence of N<sub>2</sub>.

The model proposed was used to describe the separation of the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture by PSA and the simulations showed reasonable accordance with experimental results.

## 1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO.

Os gases de efeito estufa, naturalmente presentes na atmosfera, formam uma camada que retém o calor irradiado pela terra. A este fenômeno natural dá-se o nome de *Efeito Estufa*. Este fenômeno é não só benéfico, mas imprescindível para a manutenção da vida na Terra. Se não existisse o efeito estufa, a temperatura da superfície terrestre seria, em média, 34°C mais baixa do que é hoje. Portanto, se a composição dos gases atmosféricos for alterada, o equilíbrio térmico da Terra sofre conjuntamente (IPCC, 2001).

O aumento da concentração dos gases de efeito estufa – ou, simplesmente, GHG (do inglês *greenhouse gases*) – ocasionado pela ação do homem é o grande responsável pelo aquecimento global e, conseqüentemente, pelas mudanças climáticas observadas no planeta nos últimos tempos. Os principais gases responsáveis pelo adicional efeito estufa são: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e os clorofluorcarbonetos (CFC's).

Embora o clima tenha sempre variado de modo natural, tem sido demonstrado que as emissões excessivas de GHG podem provocar mudanças permanentes e irreversíveis no clima da terra (Wigley, 2005; Meehl, 2005).

Dentre os gases de efeito estufa, o dióxido de carbono é o mais importante; uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa 55% do total e a sua forçante radioativa (1,6 W/m<sup>2</sup>) representa aproximadamente 60% da forçante total (2,7 W/m<sup>2</sup>) dos gases de efeito estufa (IPCC, 2001). A forçante radioativa é uma medida da influência dos gases de efeito estufa sobre o balanço energético do sistema terra-atmosfera

As emissões de dióxido de carbono aumentaram 21% no período de 1980 a 1998 (Grimston *et al.*, 2001) e algumas projeções sugerem que as emissões continuarão a aumentar globalmente em 2,2% entre 2000 e 2020 e 3,3% nos países desenvolvidos no mesmo período (Galeotti & Lanza, 1999). Para o século XXI, espera-se que as emissões de CO<sub>2</sub> para atmosfera continuem a crescer, pois os combustíveis fósseis são a forma dominante de energia utilizada no mundo; totalizando 75% das emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2001). Em 2002 foram consumidos pela economia mundial: 149 EJ (149x10<sup>18</sup>J) de óleo, 91 EJ de gás natural e 101 EJ de carvão (EIA, 2004). Segundo a Administração de Informação de Energia – EIA, órgão oficial do governo dos EUA –

um aumento de 57% na demanda de energia ocorrerá no período que abrange de 2004 a 2030 (EIA, 2007). É projetado que o consumo total de energia cresça de 447 quatrilhões de BTU em 2005 para cerca de 700 quatrilhões de BTU em 2030 (EIA, 2007).

As emissões de CO<sub>2</sub> a partir de várias fontes ao redor do mundo foram estimadas pela Agência Internacional de Energia – IEA. A produção de energia é responsável por cerca de 44% dessas emissões; seguida do setor de transporte com 23,88% das emissões (IEA, 2003).

Reconhecendo que o aquecimento global e, conseqüentemente, as mudanças climáticas observadas no mundo atual são preocupações de todos, em junho de 1992, durante a conferência das Nações Unidas sobre o Meio-ambiente e Desenvolvimento, foi assinada, por 175 países mais a União Européia, a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança no Clima. E, em 1997, a Terceira Conferência das Partes da Convenção do Clima produziu, no Japão, o Protocolo de Quioto. Este acordo foi assinado por 84 países, mas sua entrada em vigor dependeria da ratificação de 55 países responsáveis por 55% das emissões de dióxido de carbono do mundo industrializado; fato este que ocorreu em 16/02/2005.

O Protocolo de Quioto é um tratado que prevê às nações industrializadas (o chamado Anexo I) a redução de diversos gases de efeito estufa em 5,2%, em média, em relação aos níveis de 1990. A redução deve ser feita no período de 2008-2012; sendo que são seis os gases a serem cortados: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>).

Países industrializados se comprometeram a reduzir, até 2012, as suas emissões de dióxido de carbono a níveis pelo menos 5% menores do que os que vigoravam em 1990. No entanto, a meta de redução varia de um signatário para outro. Os países da União Européia, por exemplo, têm que reduzir as emissões em 8%. Enquanto o Japão se comprometeu com uma redução de 5%. Alguns países que têm emissões baixas podem até aumentá-las.

O Protocolo de Quioto estabelece 3 (três) mecanismos de flexibilização a serem utilizados para cumprimento dos compromissos da Convenção: Implementação Conjunta (*Joint Implemetation – JI*), Comércio de emissões (*Emissions Trade*) e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (*Clean Development Mechanism – CDM*). A Implementação Conjunta foi proposta pelos EUA e implica na constituição e

---

Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão.

transferência do crédito de emissões de gases de efeito estufa do país em que o sumidouro ou o projeto ambientalmente otimizado está sendo implementado para o país emissor. No comércio de emissões, cada país do Anexo I (conjunto de países signatários do Protocolo de Quioto) pode comercializar parte da redução de suas emissões que excederem as metas prometidas durante a 3ª Conferência das Partes para o período de 2008-2012. Já o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo foi proposto pelo Brasil e ele prevê investimentos, por parte dos países com metas a cumprir, na reformulação do modelo energético das nações pobres.

Apesar de todos os esforços do Protocolo de Quioto, alguns especialistas acreditam não ser possível cumprir as metas estabelecidas já que vários países signatários aumentaram suas emissões de gases de efeito estufa na última década. O Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC) prevê que, em 2100, a atmosfera pode conter 570ppm de CO<sub>2</sub> causando um aumento na temperatura média da terra de 1,9°C e um aumento do nível do mar de 38m. Também acompanhados de extinção de algumas espécies (Stewart & Hessami, 2005).

No entanto, autoridades públicas e a comunidade científica vêm somando esforços no intuito de minimizar o problema e impedir um colapso global.

Neste cenário, a tese de doutorado aqui apresentada e inserida no projeto “*Estudo de Métodos de Separação e Sequestro de CO<sub>2</sub>*” (projeto nº139/05 – Capes/Grices) objetiva estudar a separação de dióxido de carbono, por tecnologia que se baseia no processo da adsorção, de demais gases que se encontram presentes em gases de exaustão.

## 2. OBJETIVOS DA TESE.

O **objetivo principal** desta TESE DE DOUTORADO intitulada “Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão” é separar dióxido de carbono de demais gases tipicamente presentes em misturas de gases de exaustão através de adsorção em adsorventes seletivos entre a temperatura ambiente até a temperatura de 150°C.

Os objetivos específicos desta tese são:

1. Selecionar adsorventes seletivos e estáveis para dióxido de carbono na faixa de temperatura ambiente até 150°C;
2. Estudar o equilíbrio e a cinética de adsorção do CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura ambiente até 150°C;
3. Ajustar as isotermas de equilíbrio de adsorção a modelos teóricos;
4. Entender o mecanismo de adsorção CO<sub>2</sub>, sozinho ou na presença de N<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>, nos de adsorventes seletivos na faixa de temperatura ambiente até 150°C; através da modelagem matemática e simulação dos resultados experimentais e
5. Avaliar o processo cíclico de adsorção por PSA para separação de CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### 1. CAPTURA E SEQÜESTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO – CCS.

Há um consenso mundial, que cresce mais a cada dia, de que o aquecimento global é de responsabilidade dos gases de efeito estufa (GHG) e, em especial, do dióxido de carbono.

As opções para reduzir as emissões totais de CO<sub>2</sub> para a atmosfera incluem:

1. Redução do consumo de energia: por exemplo, pelo aumento da eficiência de conversão energética e/ou diminuição da demanda;
2. Comutar para combustíveis menos ricos em carbono: por exemplo, a troca de carvão e petróleo por gás natural e/ou biodiesel;
3. Aumentar o uso de fontes renováveis de energia ou energia nuclear e
4. Separar, capturar e armazenar dióxido de carbono – seqüestro de CO<sub>2</sub>.

Reduções no consumo de combustíveis fósseis podem ser atingidas pela melhoria na eficiência da conversão de energia, transporte e uso final. Aumentos na eficiência da conversão de energia podem ser conseguidos pelo aumento da produção de eletricidade; por exemplo, melhorando turbinas e pelo uso de sistemas de geração de energia combinados. Entretanto, ganhos na eficiência são improváveis serem suficientes, ou economicamente viáveis, para atingirem grandes reduções nas emissões de GHG. A redução da demanda de energia é algo impraticável já que o desenvolvimento industrial é altamente dependente das matrizes energéticas. Os combustíveis fósseis, atualmente, contribuem com aproximadamente 86% das necessidades energéticas mundiais (IPCC, 2001).

As segunda e terceira opções envolvem a troca de combustíveis com muito carbono por combustíveis com menos carbono, combustíveis limpos e/ou fontes renováveis.

A troca do carvão por gás natural na geração de eletricidade reduziria em 50% as emissões de CO<sub>2</sub> (IPCC, 1996). Se acoplado com a introdução da produção combinada de calor e de eletricidade, as reduções nas emissões poderiam ser ainda maiores; no entanto, esta alternativa é restrita a plantas em que o suprimento de *combustíveis com menos carbono* está disponível.

No uso da biomassa existem várias vantagens como, por exemplo: o baixo conteúdo de enxofre leva às baixas emissões de SO<sub>2</sub> na combustão; as emissões de CO<sub>2</sub>

podem ser consideradas nulas, pois este gás é reabsorvido no próximo ciclo da planta. Por estas razões, alguns países, a exemplo do Brasil, têm voltado suas atenções para combustíveis líquidos provenientes da biomassa como o álcool e o biodiesel.

Já com o uso de um combustível limpo como o hidrogênio, poder-se-ia evitar por completo as emissões de CO<sub>2</sub> se for usado conjuntamente com oxigênio puro. Para cada 25 kg de hidrogênio utilizado, evita-se o consumo de 1 (um) barril de petróleo e, conseqüentemente, a emissão de 3 kg de CO<sub>2</sub>/kg de hidrogênio combustível. No entanto; o uso de célula a combustível exige o uso de H<sub>2</sub> de alta pureza. Além do mais, os custos iniciais são elevados e ainda é uma tecnologia incipiente.

Existe uma grande variedade de fontes renováveis de energia – como, por exemplo: energia eólica, energia solar e energia das marés – que poderiam contribuir significativamente na redução das emissões dos GHG. No entanto, os custos e também os problemas de intermitências de fornecimento e de variâncias de potencial ainda são os maiores empecilhos na utilização em larga escala dessas fontes de energia (IPCC, 2001); como, por exemplo, a energia das marés que, apesar de ser uma fonte limpa e renovável de energia, esbarra na dificuldade em se manter um fornecimento regular de energia devido às variações climáticas e o ciclo das marés.

A quarta alternativa – também comumente conhecida como seqüestro de dióxido de carbono – envolve a captura do dióxido de carbono gerado por combustão de fósseis ou liberado por processos industriais e, então, o armazenamento do gás longe da atmosfera por um longo período.

A potencial contribuição desta tecnologia será influenciada por fatores como o custo relativo, os meios de transporte e o tempo que o CO<sub>2</sub> ficará armazenado. O seqüestro de CO<sub>2</sub> é uma alternativa em médio prazo para a mitigação dos impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis que permite que o homem continue a usar esta forma de energia até que as tecnologias de fontes renováveis e/ou limpas de energia estejam maduras.

Riahi e colaboradores (2004) estudaram um modelo de captura e seqüestro de dióxido de carbono (CCS, do inglês *Carbon Dioxide Capture Systems*) incorporando fatores econômicos, demográficos, energéticos e políticas alternativas. Concluíram que a captura e o seqüestro de dióxido de carbono é um dos candidatos óbvios e prioritários de políticas tecnológicas para proteger o ser humano dos riscos associados com os elevados impactos ambientais ocasionados pela mudança climática; mesmo que a difusão das tecnologias de CCS requeira décadas.

A captura e seqüestro de dióxido de carbono pode ser realizada com o uso de várias tecnologias, de forma direta ou indireta. A maneira indireta é feita, por exemplo, estimulando reflorestamentos – apesar do baixo custo, uma opção de longo prazo e efeito reduzido. Já a forma direta de seqüestro é ainda considerada de alto custo. Mas sem dúvida é a mais eficiente: CO<sub>2</sub> é separado dos demais componentes, capturado, transportado e armazenado.

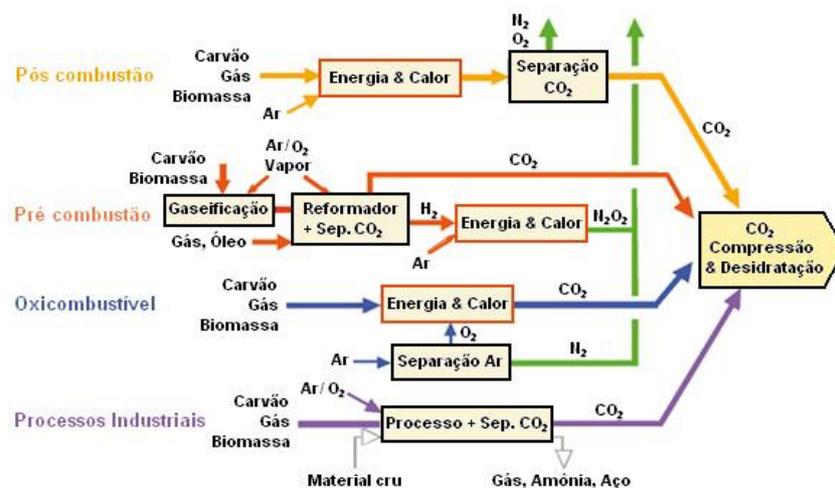
A separação de CO<sub>2</sub> é a primeira e principal etapa da CCS. Sendo assim, muitas pesquisas têm sido realizadas para melhorar as tecnologias já conhecidas ou desenvolver novas tecnologias de separação e captura de CO<sub>2</sub>.

### 1.1. Sistemas de separação de CO<sub>2</sub> e Tecnologias de Separação e Captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão.

Existem 4 (quatro) sistemas básicos para a realização da separação e captura de CO<sub>2</sub> ( IPCC, 2001; Wong & Bioletti, 2002):

1. Captura de correntes de processos industriais;
2. Captura na combustão com oxi-combustível;
3. Captura na pré-combustão e
4. Captura na pós-combustão.

Os sistemas de captura e seqüestro de CO<sub>2</sub> mencionado são mostrados em uma forma simplificada na Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: IPCC, 2001.

Existe uma série de processos industriais que envolvem aplicações de correntes gasosas em que há a oportunidade de captura do CO<sub>2</sub> a custos mais baixos que outros sistemas. A maior parte do CO<sub>2</sub> proveniente de processos industriais é liberada para a atmosfera; pois não existia, pelo menos até os dias de hoje, nenhum incentivo para o armazenamento deste gás.

Produção de cimento e aço e processos fermentativos utilizados para produção de bebidas e alimentos são processos industriais em que não há captura de CO<sub>2</sub>; mas que, no entanto, este gás poderia ser capturado utilizando-se técnicas comuns em sistemas de captura pós-combustão. Exemplos comuns de captura de CO<sub>2</sub> de correntes de processos industriais são: a purificação do gás natural e a produção de gás de síntese para a obtenção de amônia, álcool e combustíveis líquidos sintéticos. A maior parte das tecnologias empregadas para a captura de CO<sub>2</sub> nos exemplos mencionados também são similares àquelas utilizadas na captura durante a pré-combustão (IPCC, 2001).

Na combustão com oxicombustível, oxigênio é separado do ar e alimentado puro ao conversor térmico. O resultado é um gás de exaustão que é majoritariamente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, livre de compostos de nitrogênio (Feron & Hendriks, 2005). Particulados e compostos de enxofre devem ser primeiramente separados do gás de exaustão utilizando-se técnicas bastante conhecidas. A temperatura da chama é excessivamente elevada, mas o CO<sub>2</sub> e o combustível enriquecido com H<sub>2</sub>O podem ser reciclados para o forno a fim de moderar estas altas temperaturas.

Captura na pré-combustão envolve a reação de combustível com oxigênio ou ar e/ou vapor d'água para produzir majoritariamente um “gás de síntese” ou “gás combustível” composto de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O monóxido de carbono produzido reage cataliticamente com vapor d'água para produzir CO<sub>2</sub> e mais H<sub>2</sub>. Dióxido de carbono é finalmente separado, usualmente por absorção física ou química. O resultado é um combustível enriquecido com hidrogênio que pode ser utilizado em aquecedores, fornos, turbinas a gás, motores e em células a combustíveis (Ding & Alpay, 2000).

Sistema Integrado de Gaseificação e Ciclo Combinado (IGCC, do inglês *Integrated Gaseification Combined Cycle System*) é o conceito de novas usinas termelétricas que queimam o carvão de maneira limpa e eficiente. Num sistema IGCC, o carvão é convertido num combustível gasoso similar ao gás natural. O gás sintetizado

deixa o gaseificador livre de partículas, H<sub>2</sub>S e outros contaminantes. O processo elimina mais de 99% do enxofre e a cinza é retirada no fundo do gaseificador. O gás é queimado numa turbina a gás conectada a um gerador elétrico. O gás de combustão que sai da turbina, ainda a alta temperatura, é usado num gerador de vapor ligado a um turbo-gerador convencional.

Captura de dióxido de carbono de gases produzidos pela combustão de combustíveis fósseis e biomassa com ar é um processo chamado de captura na pós-combustão. Ao invés de ser descarregado diretamente na atmosfera, o gás de exaustão é passa por algum processo que separa grande parte do CO<sub>2</sub>.

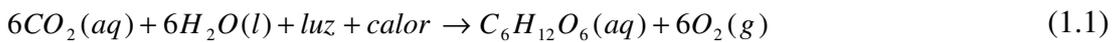
As emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> comuns são normalmente de fontes estacionárias como: sistemas de combustão para geração de energia, indústrias cimenteiras e de produção de aço e ferro. Nestes processos de larga escala, a queima direta de combustível com ar em uma câmara de combustão tem sido a tecnologia mais econômica para extrair e utilizar a energia contida nos combustíveis fósseis. Sendo assim, a importância estratégica de sistemas de captura pós-combustão se torna evidente quando confrontado com a realidade das fontes de emissão de CO<sub>2</sub> nos dias atuais (IPCC, 2001).

Em princípio, sistemas de captura pós-combustão podem ser aplicados a gases de exaustão gerados a partir da queima de qualquer tipo de combustível. Quando queimados com o oxigênio do ar, os combustíveis fósseis produzem uma mistura gasosa que é basicamente formada de CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Entretanto, as impurezas no combustível são muito importantes para o projeto e custo da planta de captura (Rao & Rubin, 2002). Gases de exaustão provenientes da combustão de carvão conterão também poluentes do ar como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, particulados e outros traços de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

As opções atualmente identificadas para captura em sistemas de pós-combustão incluem as seguintes tecnologias (Wong & Bioleti, 2002):

1. Fixação do carbono;
2. Absorção;
3. Destilação a baixa temperatura;
4. Separação por membranas e
5. Adsorção.

Existem alguns trabalhos para fixação de carbono em seres vivos, já que estes são fontes biológicas de dióxido de carbono; como por exemplo, fixação de CO<sub>2</sub> em microalgas *Chlorella* (Hayashi, 1993). Stewart e Hessami (2005) estudaram um sistema que combina energia solar e fibra ótica para estimular o crescimento de organismos. O foto-bioreator faz uso do processo natural de fotossíntese para converter luz, calor e dióxido de carbono em produtos úteis, como carboidratos, hidrogênio e oxigênio. A equação a seguir ilustra uma reação fotossintética:



Outra forma de fixação natural é pela alteração das condições químicas sofridas por rochas. As rochas ricas em silicatos podem se tornar carbonatos pela reação com CO<sub>2</sub> segundo este mecanismo (Maroto-Valer *et al.*, 2005):



A carbonatação mineral resulta em CO<sub>2</sub> armazenado em uma forma sólida e estável. O estado energético do mineral em forma de carbonato é de 60 a 180 kJ/mol mais baixo que do CO<sub>2</sub> que é de 400 kJ/mol mais baixo que do carbono (Maroto-Valer *et al.*, 2005).

Processos de absorção em captura pós-combustão fazem uso de natureza reversível das reações químicas de solventes alcalinos aquosos, usualmente uma amina com um gás ácido. Portanto, processos de absorção química para separação de CO<sub>2</sub> a partir de gases combustíveis são realizados na indústria para remoção de impurezas ácidas.

A absorção de CO<sub>2</sub> em soluções aquosas contendo monoetanolamina (MEA) é um processo comercial de remoção do gás carbônico no qual a solução de MEA é colocada em contato com os gases de exaustão e, então, são misturados no absorvedor. A solução de MEA é depois reaquecida e quase todo CO<sub>2</sub> é recuperado. Este processo pode reduzir a concentração de dióxido de carbono no gás de saída a valores muito baixos; no entanto, para isto são necessárias torres absorvedoras bastante grandes. Este processo não é econômico, pois são necessários grandes equipamentos e alta quantidade de energia para regeneração da solução de MEA. Este tipo de absorção também pode ser realizado com metildietilamina (MDEA) ou *Sulfinol* (uma mistura de 1,1-dióxido

tetrahidrotiofeno – *Sulfolane* – com uma alcanoamina e água) e *Benfield* (carbonato de potássio).

Para a absorção física, CO<sub>2</sub> é tipicamente absorvido em um solvente de acordo com a Lei de Henry; isto significa uma dependência com a pressão e temperatura. A vantagem deste método é que requer uma baixa quantidade de energia, mas o CO<sub>2</sub> deve estar a alta pressão parcial. Portanto, esta metodologia é adequada para recuperação de dióxido de carbono a partir de Sistema Integrado de Gaseificação e Ciclo Combinado (IGCC). Os solventes tipicamente utilizados são: *Selexol* (dimetiléter de polietileno glicol – DMPEG), *Rectisol* (metanol frio) e *Purisol* (n-metil-2-pirolidona – NMP) (Wong & Bioletti, 2002).

A destilação a baixa temperatura, ou separação criogênica, é um processo comercial comumente utilizado para liquefazer e purificar CO<sub>2</sub> de fontes de alta pureza – maior que 90%. A vantagem deste processo é a produção de CO<sub>2</sub> pronto para o transporte em tubulações. No entanto, como envolve o resfriamento dos gases para uma temperatura muito baixa (cerca de -185°C), a energia requerida é muito elevada. Em gases de exaustão, é necessária a separação de impurezas – NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> – que são geradas a pressões próximas da atmosférica. Isto torna a separação criogênica um dos processos menos econômicos para separação de CO<sub>2</sub> a partir de gases de combustão.

A utilização de processos com membrana tem também sido avaliada como método alternativo para a separação de CO<sub>2</sub>. Este método consiste em barreiras finas que permitem a permeabilidade seletiva de certos gases e é um método que está predominantemente baseado em materiais poliméricos. Processos de separação com membranas são usados comercialmente para remoção de CO<sub>2</sub> de gás natural a altas pressões e altas concentrações de dióxido de carbono. Em gases de exaustão, a baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> leva a baixa força motriz para separação do gás; como resultado, muita energia é requerida. Portanto, a porcentagem máxima de CO<sub>2</sub> removido é mais baixa se comparado com um processo de absorção química padrão (IPCC, 2001). Em comparação com a separação por absorção, o processo de separação por membrana possui as seguintes vantagens: não é necessário um agente de separação, os sistemas são compactos, é permitida operação multi-estágio e há um baixo custo de manutenção. Entretanto, pelas características de composição dos gases de combustão e de aspectos específicos de separação – ou seja, grandes vazões, baixa pressão da fonte, alta

temperatura – muitas pesquisas são necessárias para o desenvolvimento de um processo de captura de CO<sub>2</sub> por membranas, em larga escala, economicamente viável.

Um processo de adsorção consiste de duas etapas: adsorção e dessorção. A possibilidade técnica deste processo é dedicada à etapa de adsorção e a etapa de dessorção controla a viabilidade econômica. Uma forte afinidade do adsorvente com o adsorvato é desejada para a eficiente separação do componente encontrado na mistura dos demais compostos. Entretanto, quanto maior a afinidade mais difícil é dessorver o componente separado e maior é o consumo de energia requerido na etapa de dessorção o que dificulta ainda o reuso do adsorvente em outros ciclos de adsorção/dessorção. A maior vantagem deste tipo de processo com relação à absorção é a simples e eficiente operação energética e a regeneração que pode ser atingida com mudanças de pressão e/ou temperatura (Wong & Bioletti, 2002).

Processos de adsorção têm sido empregados para remoção de CO<sub>2</sub> de gases sintetizados para produção de hidrogênio. Ainda não foi atingido um estágio comercial de recuperação dióxido de carbono a partir de gases de exaustão. Sendo assim, ainda são necessários mais conhecimentos e o desenvolvimento de uma nova geração de materiais adsorventes específicos para separação de CO<sub>2</sub>.

## **2. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO.**

### ***2.1. Tipos de adsorção: adsorção química e adsorção física.***

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido concentram-se sobre uma superfície de um sólido. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido.

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções/misturas e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do sólido (o adsorvente) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorvativo).

Dependendo dos tipos de forças envolvidas no fenômeno, podem-se distinguir 2 (dois) tipos de adsorção: adsorção química e adsorção física (Castellan, 1978).

A adsorção química envolve a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato; sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza

dos calores de reação. O processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente. A quimissorção é localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas na superfície do adsorvente. É um tipo de adsorção usualmente irreversível (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A adsorção física envolve forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes e dipolos induzidos; comporta-se semelhantemente a um fenômeno de condensação sendo que, neste fenômeno, o calor de adsorção é pequeno (da ordem de 10 kcal/mol). A adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas o que indica que é um fenômeno de caráter não específico. A temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas é um fenômeno não-localizado, ou seja, as moléculas adsorvidas não estão localizadas em posições específicas na superfície do sólido. No entanto, a temperaturas muito baixas, este caráter se modifica e o adsorvato deve vencer algumas barreiras de potencial sendo observada certa localização do adsorvato (Ruthven, 1984).

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e atração) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições das forças de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984).

Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida; sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente – chamada simplesmente de superfície do adsorvente – e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento da fase fluida pode ocorrer.

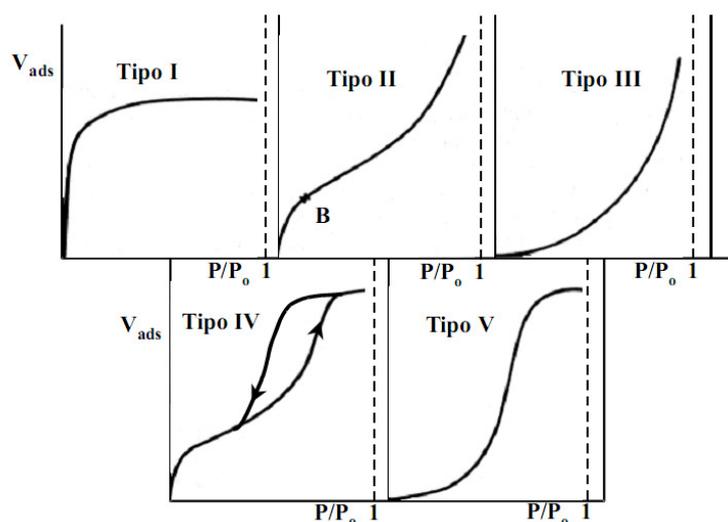
Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o  $\Delta G$  é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o  $\Delta S$  é menor do que zero. Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , o  $\Delta H$  será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (Ruthven, 1984).

## 2.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.

A distribuição do adsorvido entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas. Isoterma de adsorção é uma relação, a temperatura constante, entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão, ou pressão relativa, do sistema.

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente, pois a compreensão do equilíbrio de adsorção é fundamental para o entendimento de todo o processo.

Os primeiros estudos de interpretação de isotermas de adsorção para equilíbrio gás-sólido foram introduzidos por Brunauer, Deming, Emmett e Teller (BDET) em 1940. Estes autores classificaram as isotermas em 5 (cinco) tipos; Figura 1.2 .



**Figura 1.2.** Classificação BDET das isotermas (1940).

Fonte: Gregg & Sing, 1982.

A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorvato. Com estes adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorvato.

As isotermas dos tipos II e IV resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de

condensação capilar. Isotermas do tipo II são exemplos comuns do comportamento observado na adsorção física. Em valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0$ ) ocorre a formação da monocamada e, à medida que o valor de  $P/P_0$  se aproxima da unidade, ocorre a condensação capilar. O ponto B corresponde à completa formação da monocamada. A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. A diferença entre as isotermas do tipo II e IV é a área externa do adsorvente; a isoterma do tipo IV é característica de adsorventes com área externa pequena em relação à área total. Efeitos de histerese são usualmente encontrados nas isotermas do tipo IV. As isotermas do tipo III e tipo V são relativamente raras, aparecendo quando as forças que originam a monocamada são fracas.

Muitos modelos matemáticos de isotermas de adsorção encontram-se reportados na literatura para correlacionar dados de equilíbrio para os vários tipos de isotermas existentes. A Tabela 1.1 apresenta alguns dos modelos de equilíbrio de adsorção para componentes puros.

**Tabela 1.1. Alguns modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros.**

<b>Modelo de Isotherma</b>	<b>Equação do Modelo</b>
<b>Linear (Lei de Henry)</b>	$q_{eq} = H \cdot P$ (1.3)
<b>Langmuir</b>	$q_{eq} = \frac{q_m \cdot K_{eq} \cdot P}{1 + K_{eq} \cdot P}$ (1.4)
<b>Freudlich</b>	$q_{eq} = K_{eq} \cdot P^{1/n}$ (1.5)
<b>BET</b>	$\frac{q_{eq}}{q_m} = \frac{K_{eq} \cdot \left(\frac{P}{P_s}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 - \frac{P}{P_s} + \frac{K_{eq} \cdot P}{P_s}\right)}$ (1.6)
<b>Toth</b>	$q_{eq} = \frac{q_m \cdot K_{eq} \cdot P}{\left[1 + (K_{eq} \cdot P)^n\right]^{1/n}}$ (1.7)
<b>multisítio-Langmuir</b>	$\frac{q_{eq}}{q_m} = K_{eq} \cdot P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^a$ (1.8)

Nas isotermas,  $q_{eq}$  representa a concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida a uma pressão  $P$ . O parâmetro  $q_m$  representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada e os parâmetros  $H$  e  $K_{eq}$  são constantes de equilíbrio de adsorção.

Em geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas concentrações, a isoterma toma uma forma linear e a relação pode ser expressa pela Lei de Henry, dada pela Eq. (1.3). Numa isoterma linear, a quantidade adsorvida é proporcional à pressão parcial ou concentração do fluido e o parâmetro  $H$ , constante de equilíbrio de adsorção, é também chamado de constante de Henry. A Lei de Henry é bastante útil para baixas concentrações de adsorvato; mas, ao se aumentar gradativamente esta concentração, as interações entre os sítios de adsorção e o adsorvato aumentam e ocorre uma saturação na fase adsorvida. Logo, com o aumento das concentrações as isotermas podem tomar formas mais complexa.

O tratamento quantitativo formulado por Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I. O modelo de adsorção proposto por Langmuir – Eq. (1.4) – considera: superfície do sólido adsorvente homogênea, adsorção se dá em monocamada e cada sítio de adsorção só pode acomodar uma única molécula do adsorvato. Neste modelo, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorvato; portanto, a adsorção de um sítio não vai afetar a adsorção do sítio adjacente a este. A teoria de Langmuir é baseada na cinética em que a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção (Do, 1998). Este modelo é ideal e em muitos casos não pode ser aplicado como, por exemplo, em altas concentrações e pressões em que as forças intermoleculares não podem ser desconsideradas.

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever dados de equilíbrio (Do, 1998). Este modelo descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida; Eq. (1.5). Nesta isoterma, o parâmetro  $n$  é também dependente da temperatura e geralmente maior que 1 (um).

O modelo BET (Brunauer *et al.*, 1938), representado pela equação (1.6), adota o mecanismo de Langmuir mas introduz algumas simplificações e suposições para representar a adsorção em multicamadas: cada molécula da primeira camada fornece um sítio de adsorção para as camadas subsequentes; as moléculas da segunda camada em

diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado; a entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção; a entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do adsorvato. Neste modelo,  $P_s$  é a pressão de saturação do adsorvato na temperatura do sistema. Este modelo tem sido freqüentemente utilizado para determinação da área específica de sólidos porosos através de adsorção de nitrogênio líquido.

O modelo de Toth (Toth, 1971) tem se mostrado bastante adequado para descrever uma série de sistemas, pois não possui limitação nos ajustes de dados obtidos em faixas de baixas a altas pressões. Neste modelo, representado pela equação (1.7), o parâmetro  $n$  é a medida da heterogeneidade do sólido. Este parâmetro pode receber valores compreendidos entre 0 (zero) e 1 (um); ou seja, quando  $n$  é igual a 1 (um), a isoterma de Toth se reduz a isoterma de Langmuir.

Outro modelo que tem recebido especial atenção nos últimos tempos é o modelo chamado multisítio-Langmuir (Nitta *et al.*, 1984). Este modelo é descrito para adsorventes homogêneos e derivado através de argumentos da termodinâmica estatística. A equação (1.8) representa o modelo proposto por Nitta e colaboradores; neste modelo, o parâmetro  $a$  representa o número de sítios vizinhos ocupados por cada molécula de adsorvato. Quando o número de sítios vizinhos ocupados é igual a 1 ( $a=1$ ) o modelo multisítio-Langmuir se reduz ao modelo de Langmuir. É bom salientar que, para este modelo, o calor de adsorção não é função da cobertura e a capacidade de saturação para cada componente é imposta pela limitação termodinâmica que  $a_i q_{m,i} = \text{constante}$  (Sircar, 1995).

A constante de equilíbrio  $K_{eq}$  (ou  $H$  para uma isoterma linear) dependem da temperatura conforme a lei de Van't Hoff, Eq. (1.9):

$$\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} = \left( \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right) \quad (1.9)$$

Considerando o calor de adsorção  $\Delta H_{ads}$  independente da temperatura:

$$K_{eq} = K_{eq}^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.10)$$

em que  $K_{eq}^0$  é a constante de equilíbrio de adsorção infinita. O estudo de sistemas de adsorção a diferentes temperaturas permite a partir da linearização da equação (1.10) obter o calor de adsorção  $\Delta H_{ads}$ .

Quando dois ou mais adsorvatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies existentes na fase fluida são de fundamental importância.

O primeiro modelo proposto para descrever equilíbrio de adsorção de sistemas multicomponentes foi uma extensão do modelo de Langmuir em que as mesmas hipóteses realizadas para a obtenção da equação de componente puro foram assumidas; Eq. (1.11):

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i} K_{eq,i} p_i}{1 + \sum K_{eq,i} p_i} \quad (1.11)$$

em que  $q_{eq,i}$  representa a concentração na fase sólida do componente i em equilíbrio com a fase fluida a uma a pressão parcial  $p_i$  do componente i. O parâmetro  $q_{m,i}$  representa a capacidade máxima do componente i e o parâmetro  $K_{eq,i}$  a constante de equilíbrio de adsorção do componente i.

Um método para estimar o comportamento do equilíbrio de adsorção de um sistema multicomponente é a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST- *Ideal Adsorbed Solution Theory*). Proposto por Myers e Prausnitz (1965), este modelo descreve o equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de argumentos termodinâmicos e que requer somente os parâmetros de equilíbrio de componentes puros unicamente preditivos. A teoria é obtida pelo equacionamento do potencial químico das espécies nas fases gasosa. A fase adsorvida é constituída pela mistura de gases puros adsorvidos em uma superfície de potencial constante. A partir da isoterma de adsorção monocomponente de Gibbs, uma integração é feita para encontrar a relação entre a pressão de espalhamento ( $\Pi$ ) e a quantidade adsorvida ( $q_i$ ) (Do, 1998):

$$\frac{\prod A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i^0}{P} dP \quad (1.12)$$

Para uma fase adsorvida termodinamicamente ideal, a pressão parcial  $p_i$ , a uma dada pressão de espalhamento pode ser escrita na forma:

$$p_i = p_i(\prod)x_i = y_i P \quad (1.13)$$

Na Teoria da Solução Adsorvida Ideal, a fase adsorvida é considerada ideal e esta situação não pode ser aplicada a todos os sistemas. Fatores como diferenças de tamanho e polaridade de componentes, interações adsorvato-adsorvente e uma forte heterogeneidade do adsorvente são alguns dos fatores que fazem com o que sistema não siga um comportamento ideal.

Um modelo apropriado para sistemas multicomponentes é o modelo de extensão multisítio-Langmuir. Se forem desprezadas as interações adsorvato-adsorvato, o modelo multicomponente de Nitta pode ser descrito como (Nitta, 1984):

$$\frac{q_{eq,i}}{q_{m,i}} = K_{eq,i} \cdot y_i P \cdot \left(1 - \sum \frac{q_{eq,i}}{q_{m,i}}\right)^{a_i} \quad (1.14)$$

em que  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura gasosa,  $P$  é a pressão de equilíbrio e  $a_i$  representa o número de sítios vizinhos ocupados por cada molécula do componente  $i$ .

Outra equação que pode ser usada em sistemas multicomponentes é a extensão do modelo de Toth que é dada por (Da Silva, 1999):

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i} K_{eq,i} \cdot p_i}{\left[1 + \left(\sum K_{eq,i} p_i\right)^{n_{mix}}\right]^{1/n_{mix}}} \text{ em que } n_{mix} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot n_i \quad (1.15)$$

O uso de parâmetro de heterogeneidade de mistura  $n_{mix}$  pode levar a dificuldades de ajuste quando os valores de heterogeneidade  $n_i$  de cada componente são muito diferentes (Grande, 2004).

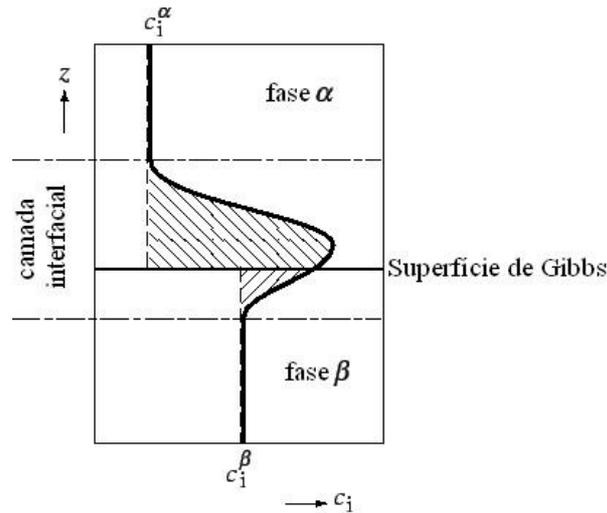
### 2.3. Superfície de Gibbs e quantidade adsorvida em excesso.

Apesar das propriedades de duas fases em equilíbrio variarem gradualmente de uma fase para outra na interface, é conveniente supor que as duas fases em contato são

uniformes até uma fronteira arbitrária. Nesta região, as variações das propriedades termodinâmicas extensivas podem levar a um aumento (excesso) ou a uma redução (deficiência) no valor das propriedades do sistema como um todo. Superfície de Gibbs é o nome dado a superfície paralela a interface e usada para definir o volume das fases a serem aplicadas as propriedades em excesso. Quantidade adsorvida em excesso ou quantidade adsorvida de Gibbs é definida como a quantidade em excesso de um dado componente momentaneamente presente em um sistema sobre aquela quantidade presente em um sistema de referência de mesmo volume do sistema real e no qual as concentrações no *bulk* das duas fases permanecem constantes até a superfície de Gibbs; Figura 1.3.

Todas as técnicas conhecidas e largamente utilizadas – gravimetria, volumetria, métodos dinâmicos (curvas de ruptura) – para medidas de isotermas de equilíbrio e cinética de adsorção, de gases puros ou misturas multicomponentes, medem a quantidade adsorvida em excesso (Sircar, 1999).

Um dos grandes problemas da utilização de todas as técnicas provém do fato de que é necessária uma distinção entre quantidade adsorvida em excesso e quantidade adsorvida absoluta. O comportamento peculiar das isotermas medidas através destas técnicas está fortemente associado com as grandes faixas de pressão nas quais são obtidas (Ustinov *et al.*, 2002). Ou seja; em baixas pressões a quantidade medida em excesso é bastante próxima da quantidade absoluta adsorvida, pois o empuxo é desprezível. Mas, à medida que se aumenta a pressão, a densidade do gás torna-se cada vez mais próxima da densidade do adsorvente (Murata & Kaneko, 2000). Sendo assim, a diferença entre a quantidade adsorvida em excesso e a quantidade adsorvida absoluta passar a ser predominante no caso de medidas a altas pressões. Portanto, a altas pressões não é possível se proceder ao ajuste dos dados de equilíbrio com modelos de isotermas sem que antes se faça a correção.



**Figura 1.3.** Representação esquemática do perfil de concentração ( $c_i$ ) como função da distância ( $z$ ) normal ao limite de fases: linha cheia, sistema real; linha tracejada, sistema de referência; linha tracejada-pontilhada, limites da camada interfacial.

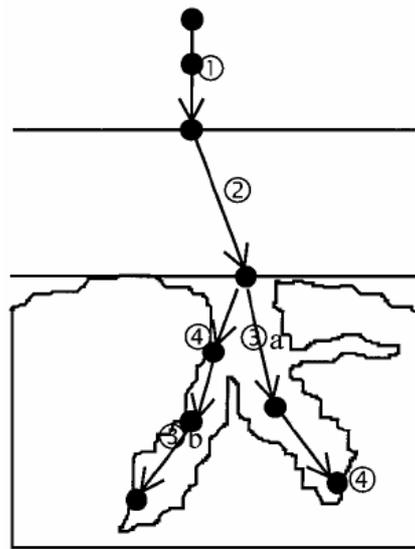
Fonte: IUPAC, 1972.

#### 2.4. Dinâmica do processo de adsorção.

O comportamento da adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica. A compreensão da dinâmica deste processo e, conseqüentemente, dos efeitos de transferência de massa, é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala.

A dinâmica do processo de adsorção depende da velocidade relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas; Figura 1.4:

1. **Transporte no seio da solução** envolve o movimento da substância a ser adsorvida (adsorvato) através do seio da fase fluida para a camada-limite;
2. **Transporte por difusão através da camada limite – difusão externa:** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
3. **Transporte através dos poros – difusão interna:** envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente;
4. **Adsorção:** ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente.



**Figura 1.4.** Os quatro passos da adsorção.

Fonte: Adaptado de Weber e Smith, 1987.

Os mecanismos de difusão são controlados por um conjunto de resistências oferecidas à transferência de massa dentro do adsorvente.

O contato adsorvato-adsorvente estabelece a formação de um filme fluido ao redor da partícula, ocasionando desta forma, uma resistência à transferência de massa. Este filme é regido pelas condições hidrodinâmicas do sistema e a variação do coeficiente de transferência de massa com as condições hidrodinâmicas geralmente é considerada em termos de correlações empíricas encontradas na literatura (Wakao & Funazkri, 1971; Dwivedi & Upadhyay, 1977; Seguin *et al.*, 1996; Comiti *et al.*, 2000). A transferência de massa no filme em torno da partícula do adsorvente é geralmente desprezada por ser em geral uma etapa muito rápida, em virtude da pequena espessura de filme fluido, quando comparada à difusão nos sólidos porosos.

Além da transferência de massa no filme, as moléculas do adsorvato se difundem para dentro da partícula porosa por: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso (Ruthven, 1984).

A difusão molecular prevalece nos poros de maiores diâmetros. Isto se deve ao fato de o diâmetro do poro ser grande comparado ao caminho livre médio das moléculas, exercendo, deste modo, uma resistência formada somente pela colisão entre as próprias moléculas que se difundem. A difusividade molecular pode ser estimada por diferentes correlações da literatura; no entanto, a mais usual delas utilizada para a

obtenção da difusividade molecular em misturas gasosas binárias é a correlação de Chapman-Enskog (Bird *et al.*; 1960), como mostrada na Eq. (1.16):

$$D_m = \frac{0,00158T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega} \quad (1.16)$$

dado em  $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$  e em que  $M_A$  e  $M_B$  são as massa moleculares dos componentes A e B,

T é a temperatura absoluta (K), P a pressão absoluta (atm),  $\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)$  é o

diâmetro de colisão médio (Å),  $\Omega$  é a integral de colisão que é uma função de  $\varepsilon/KT$ .  $\varepsilon$  é

a energia de interação molecular dado por  $\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}\right)$  e K é a constante de

Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  ergs/K).

Com a diminuição do diâmetro dos poros, ocorre a difusão do tipo Knudsen que se caracteriza pela maior freqüência de colisões com as paredes dos poros do que entre as próprias moléculas do gás. A molécula é instantaneamente adsorvida e re-emitada em direção randômica sem relação com a direção original de fluxo. A difusão de Knudsen –  $D_K$  ( $cm^2/s$ ) – é independente da pressão, sofrendo pequenas variações apenas com a temperatura:

$$D_K = 9700r_{poro} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (1.17)$$

em que  $r_{poro}$  é o raio médio do poro (cm), M é a massa molecular, T (K) a temperatura absoluta.

O transporte de moléculas através do filme adsorvido na superfície dos macroporos caracteriza a difusão na superfície. Em virtude da mobilidade da fase adsorvida ser maior em relação à fase gasosa, a concentração é muito maior; então, quando a camada de filme adsorvido é apreciável, é possível mais uma contribuição do fluxo.

Outra forma de resistência pode ser observada na região de macroporos quando há um gradiente de pressão nos poros. A equação de Poiseuille permite calcular a difusividade para escoamento viscoso:

$$D_v = \frac{Pr_{poro}^2}{8\tau_p\mu} \quad (1.18)$$

em que P é a pressão absoluta (dyn/cm<sup>2</sup>),  $\mu$  a viscosidade dinâmica (poise),  $\tau_p$  é a tortuosidade do poro.

A resistência à difusão intracristalina, também chamada de difusão configuracional, ocorre nos microporos. Nesta região, o tamanho das moléculas do adsorvato se aproxima do tamanho dos poros. O contato adstrito das moléculas com o poro estabelece a atuação dominante dos efeitos estéricos e interações de campo potencial entre os dois meios. Desta forma, o deslocamento das moléculas é caracterizado por saltos entre os sítios em um processo ativado (Do, 1998).

Os parâmetros de difusão podem ser medidos pelo método ZLC (*Zero Length Column*) (Eic & Ruthven, 1988). As medidas realizadas por ZLC devem ser realizadas de tal modo que se possam desprezar os efeitos de transferência de calor e transferência de massa no filme e determinar diretamente a resistência à difusão através de macroporos e microporos num adsorvente que pode ser bidisperso como as peneiras moleculares.

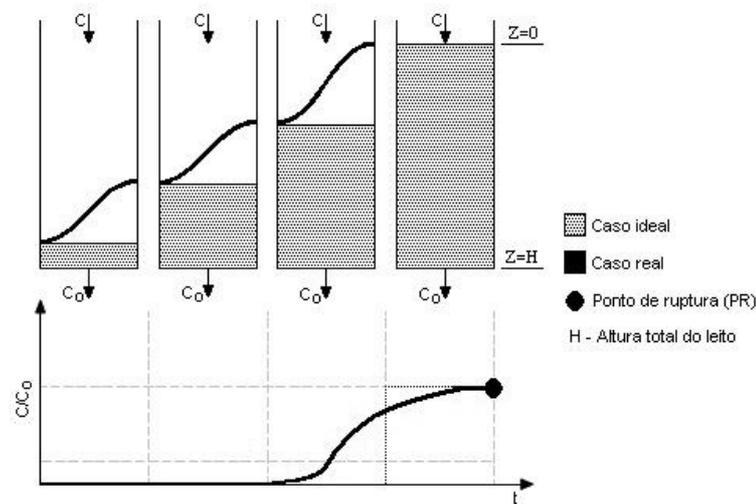
Em geral os experimentos são realizados saturando-se uma pequena quantidade de amostra com o adsorvato a baixa concentração, ou seja, na zona linear de equilíbrio, e purgando-se em seguida a coluna com gás inerte. Esta técnica tem sido utilizada por diversos autores para caracterização do mecanismo controlador da transferência de massa em macro ou microporos (Ruthven & Xu 1993; Da Silva & Rodrigues, 1999; Grande & Rodrigues, 2001; Grande *et al.*, 2002).

### **2.5. Adsorção em Leito Fixo.**

O comportamento em um leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM). Este conceito corresponde a uma macro aproximação, estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante a operação de adsorção, sendo a ZTM considerada como a porção do leito na qual o adsorvato presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida – adsorvente. Como resultado deste tratamento, obtém-se um método completo de projeto englobando equilíbrio e taxas. Este método é aplicável ao sistema quando há uma rápida formação de uma zona estável de transferência de massa. Em decorrência destes fatos tem-se que o processo de

adsorção é restrito, preferivelmente, a uma região limitada do leito, a qual, dentro de um curto período de tempo após o início do processo, flui progressivamente a uma velocidade constante (Geankopolis, 1993). Este deslocamento é determinado pela vazão de operação, concentração de adsorativo e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado através da monitoração da concentração do adsorativo na saída da coluna de leito fixo. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito; Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Curva de ruptura em leito fixo.

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção: a Zona de Transferência de Massa – ZTM. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra; indicando uma maior eficiência. A ZTM depende da isoterma, da vazão e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula.

A curva de ruptura é o comportamento da adsorção sobre o adsorvente numa coluna de leito fixo ao longo do tempo em que se consideram efeitos de dispersão e transferência de massa até sua total saturação, ou seja, até atingir o equilíbrio. Portanto, a partir de uma curva de ruptura é possível também se obter a capacidade de equilíbrio de adsorção como a obtida numa isoterma de equilíbrio de adsorção.

Para o cálculo capacidade de equilíbrio de adsorção, deve-se primeiramente definir o tempo estequiométrico,  $t_{st}$ . O tempo estequiométrico se refere ao tempo ideal

necessário para adsorver a mesma quantidade de adsorvato se a curva fosse um degrau. Portanto, o tempo estequiométrico se refere à capacidade de saturação da coluna e equivale ao tempo para que o degrau de concentração na entrada da coluna saia como um degrau na saída. Podendo ser obtido pela área acima de curva de adsorção (Ruthven, 1984), conforme a Eq. (1.9):

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \frac{Q(t)}{Q_0} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (1.19)$$

em que  $C_o$  é a concentração inicial de adsorvato e  $Q_o$  é a vazão volumétrica na entrada do leito.

A capacidade de equilíbrio de adsorção é definida como massa de adsorvato que é adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, conforme mostrada na Eq. (1.20). Como  $q_e$  –capacidade de equilíbrio – é função da concentração de entrada na coluna,  $C_o$ , então:

$$q_e \equiv \frac{\text{massa de adsorvato}}{\text{massa de adsorvente}} = \frac{C_o Q t_{ads}}{(V - \varepsilon V) \rho_{ads}} \quad (1.20)$$

em que  $V$  é o volume do leito,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $\rho_{ads}$  é a densidade do sólido adsorvente.

Sabendo que tempo de adsorção é o tempo estequiométrico menos o tempo de passagem pela coluna,  $t_{ads} = t_{st} - t_{pass}$ , temos que:  $q_e = \frac{C_o Q}{(V - \varepsilon V) \rho_{ads}} \left[ t_{st} - \frac{L}{v} \right]$ . Ou seja, a capacidade de equilíbrio de adsorção é dada pela Eq. (1.21):

$$q_e = \frac{1}{\rho_{ads}} \left[ \frac{C_o Q t_{st}}{(V - \varepsilon V)} - \frac{C_o \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right] \quad (1.21)$$

### 3. PROCESSOS CÍCLICOS DE ADSORÇÃO.

Os processos cíclicos baseados no fenômeno de adsorção têm sido bastante estudados e aplicados recentemente. Estes tipos de processos diferem, principalmente, no modo de regeneração do adsorvente já que esta é a etapa menos eficiente do processo.

Segundo Ruthven (1984), os processos cíclicos de adsorção podem ser classificados em quatro tipos: regeneração por modulação de temperatura (TSA, do inglês *Thermal Swing Adsorption*), regeneração por arraste com purga de gás (PGSA, do inglês *Purge Gas Stripping Adsorption*), regeneração por deslocamento químico (*Displacement Desorption*) e regeneração por modulação de pressão (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*).

No TSA, cada ciclo opera entre duas isotermas: a etapa de adsorção opera em baixas temperaturas e a etapa de dessorção opera em altas temperaturas. Este processo é particularmente vantajoso ao ser aplicado para espécies fortemente adsorvidas; no entanto, possui desvantagens como envelhecimento precoce do adsorvente e a baixa eficiência energética. Também se mostra não ser adequado para ciclos rápidos, pois neste caso o adsorvente não estará sendo utilizado com sua máxima capacidade devido a dinâmica de transporte de calor.

No PGSA, um gás inerte é utilizado na etapa dessorção. O adsorvato é carregado juntamente com o gás e assim, a temperatura e a pressão se mantêm constantes. Possui a desvantagem de requerer um grande volume de gás de arraste e, sendo assim, deve ser utilizado somente para espécies fracamente adsorvidas.

Na regeneração por descolamento químico, utiliza-se uma espécie competitiva com a espécie adsorvida. É aconselhável, portanto, para espécies fortemente adsorvidas, evitando-se o risco de craqueamento durante a regeneração e o envelhecimento térmico do adsorvente. Apesar da temperatura e pressão serem mantidas, há a necessidade de separação e recuperação dos produtos o que é uma grande desvantagem deste processo.

O PSA realiza a separação de gases através de ciclos de pressurização e despressurização: a etapa de adsorção ocorre a pressão mais alta e a etapa de dessorção ocorre na pressão mais baixa. É originalmente utilizado em operações industriais para a recuperação e purificação de hidrogênio, separação do ar e em processos de secagem (Carmo & Gubulin, 1998). Ao se levar em conta o número de unidades de PSA, o enriquecimento do ar em oxigênio é a principal aplicação desta tecnologia tendo em vista das milhares de unidades de produção de oxigênio para usos médicos (Ruthven, 1984).

Os processos PSA são caracterizados pelo baixo custo energético e pequeno investimento de capital.

A adsorção é uma tecnologia de separação de gases baseada na adsorção seletiva de um ou mais componentes da mistura (separação pelo equilíbrio), na cinética de

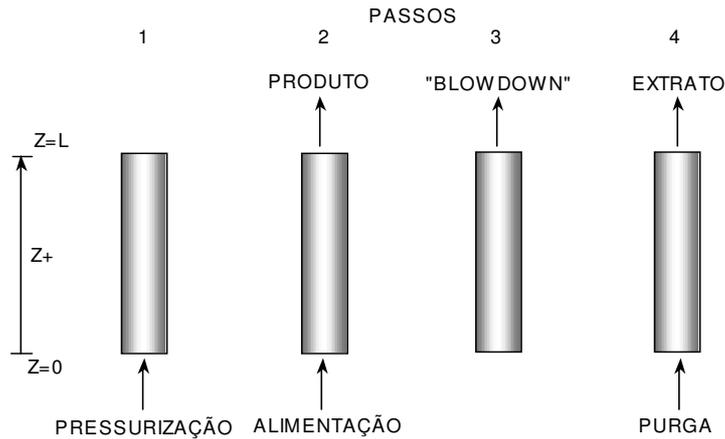
transporte de solutos dentro do adsorvente (separação pela cinética) ou na exclusão seletiva baseada no tamanho. Para separações baseadas na seletividade de equilíbrio, a espécie mais fortemente adsorvida fica retida na coluna enquanto o efluente de alta pressão contém a espécie de menor afinidade. Em separações baseadas na cinética, a espécie que se difunde mais rapidamente fica retida no adsorvente.

Quando bem especificados os tempos de ciclo, as vazões de alimentação, as faixas de pressões e quando o adsorvente opera com sua máxima capacidade, o processo PSA é relativamente simples de operar. Mas, a eficiência do processo pode ser prejudicada quando a capacidade do adsorvente diminui na própria operação ou quando as condições operacionais (pressão e temperatura) variam significativamente. Em tais casos, devem-se empregar instrumentos sofisticados de controle da composição da fase fluida, para sincronizar os passos de cada ciclo, mantendo-se a pureza do produto.

Um típico processo cíclico PSA é mostrado na Figura 1.6; sendo dividido em quatro passos básicos:

1. Pressurização: quando o leito é inicialmente alimentado;
2. Alimentação com a liberação do produto: quando o leito pressurizado e ainda sendo alimentado libera o produto desejado;
3. Despressurização (*blowdown*): quando o leito tem a pressão reduzida;
4. Purga: quando o leito é então regenerado para um novo ciclo.

Segundo Ruthven (1984), purgas com fluxo reverso garantem que os componentes mais fortemente adsorvidos sejam retirados através da entrada do leito e não contaminem o produto refinado no próximo ciclo. É essencial que uma purga suficiente seja utilizada para que preencha completamente os espaços vazios dentro do leito, bem como desorver qualquer componente fortemente adsorvido da região de saída do leito. A pureza do produto aumenta com o aumento do volume de purga, porém após certo ponto o ganho se torna inviável. Na prática, o volume de purga, medido a baixa pressão, estaria geralmente entre uma e duas vezes o volume da corrente de alimentação, medido a pressão elevada.



**Figura 1.6.** Passos básicos do processo *Pressure Swing Adsorption*.

Fonte: Carmo, 1999.

A difusão do processo PSA tem aumentado devido à introdução de adsorventes comerciais com diferentes estruturas de poros, polaridades de superfícies e características adsorptivas (capacidade, cinética, seletividade, calores de adsorção, etc.). Recentes processos que utilizam PSA são desenvolvidos para produzir múltiplos produtos gasosos de elevada pureza e recuperação, a partir da alimentação gasosa binária ou multicomponente. Este processo também é designado para alterar a composição da mistura gasosa de entrada.

#### 4. SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> BASEADA EM ADSORÇÃO – ESTADO DA ARTE.

O seqüestro de dióxido de carbono tem como primeira etapa, uma separação eficiente do dióxido de carbono dos demais gases presentes na mistura de corrente gasosa.

A adsorção mostra-se como uma alternativa de separação que possui aplicabilidade bastante eficiente desde que o adsorvente mostre alta capacidade de adsorção, alta seletividade, boas propriedades mecânicas, facilidade de regeneração e mantenha-se estável para ser utilizado em repetidos ciclos de adsorção/dessorção (Yong *et al.*, 2002).

O processo de adsorção por modulação de pressão (PSA) pode ser bastante adequado para remoção de dióxido de carbono de gases de exaustão devido a sua fácil aplicabilidade em uma grande faixa de temperatura e pressão. Alguns estudos descrevem a aplicação de PSA (Fatchi *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1999); entretanto, estudos de separação de dióxido de carbono por esta tecnologia e, principalmente, na presença de inertes e em misturas adequadas de gases de exaustão, ainda são escassos.

Para projetar uma unidade de PSA é fundamental conhecer as isotermas de equilíbrio de componentes puros a várias temperaturas (Delgado *et al.*, 2005). No caso de gases de exaustão, é essencial o conhecimento das isotermas de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio já que estes são os componentes majoritários desta mistura. Alguns dados de equilíbrio de adsorção desses gases em carvão ativado, zeólitas e sílica gel podem ser encontradas em uma compilação realizada por Valenzula e Myers (1989). Tezel e Apolonatos (1993) concluíram que zeólitas sintéticas (H-mordenita, zeólitas 4A e 5A) possuem alta capacidade de adsorção de nitrogênio se comparadas com a zeólita natural “chabazite”.

Somente recentemente, a separação de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> tem sido reportada na literatura: Gomes e Yee (2002) investigaram experimental e teoricamente a remoção de dióxido de carbono na presença de inertes através de processo PSA. Eles propuseram um modelo em que os efeitos térmicos são negligenciados e a pressão total permanece constante durante as etapas de alta e baixa pressão, mostrando que a aplicação do PSA é adequada para separação de CO<sub>2</sub>. Chou e Chen (2004) estudaram a separação de mistura 20% CO<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub> por VSA – *Vacuum swing adsorption* – e concluíram que uma maior recuperação de CO<sub>2</sub> é obtida experimentalmente se comparada com a recuperação obtida através do modelo teórico proposto. Cavenati e colaboradores (2006) estudaram a separação de misturas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por um processo novo chamado LPSA – *Layered pressure swing adsorption*. Utilizando dois adsorventes seletivos, CMS 3K e zeólita 13X, comprovaram que este processo se mostra adequado para separação da mistura gasosa. Delgado e colaboradores (2006c) estudaram a separação de mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> em uma zeólita comercial. Um modelo utilizando aproximação LDF – *Linear Driving Force* – para descrever a velocidade de transferência de massa foi proposto e mostrou-se adequado para descrever as curvas de ruptura obtidas para as misturas metano-nitrogênio.

Adsorventes com elevada seletividade para CO<sub>2</sub> e que possam ser utilizados em temperaturas elevadas é uma exigência para a aplicação da adsorção como método de separação e seqüestro de dióxido de carbono. É também necessário que a afinidade do adsorvente ao adsorvato não seja muito alta porque tornaria a etapa de regeneração bastante dispendiosa.

Vários adsorventes como peneiras moleculares (Rutherford & Do, 2000; Siriwardane *et al.*, 2001), carvões ativados (Siriwardane *et al.*, 2001), argilas pilarizadas (Ding & Alpay, 2000), hidrotalcita (Yong & Rodrigues, 2002; Soares *et al.*, 2005),

óxidos metálicos (Pereira *et al.*, 1998), sílica gel (Orlando *et al.*, 1995) e resinas acrílicas (Birbara, 2002) têm sido investigados. Em baixas temperaturas, adsorventes zeolíticos e carvões ativados têm se mostrado adequados; no entanto, as altas temperaturas e a presença de outros gases na mistura, características presentes nos gases de exaustão, são ainda impasses na utilização destes e de outros adsorventes.

Alguns autores estudaram a adsorção de dióxido de carbono sobre vários materiais carbonosos comuns em faixas de temperatura de 25°C a 300°C e observaram que estes materiais possuem uma capacidade de adsorção bastante elevada para o CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (Song *et al.*, 1998). No entanto, capacidade de adsorção é bastante afetada com o aumento da temperatura. Burchell e colaboradores (1997) estudaram a capacidade de adsorção do CFCMS – um compósito peneira molecular-fibra de carbono – para o dióxido de carbono em temperaturas na faixa de 30°C a 100°C e encontraram também que o aumento de temperatura afeta grandemente a capacidade de adsorção deste material. Entretanto, este material possui maior afinidade com o dióxido de carbono se comparado com os materiais carbonosos comuns.

Zeólitas são importantes adsorventes na purificação de gases. Entretanto, Lila e colaboradores (1998) encontraram que a capacidade adsortiva da Zeólita ASRT 5A para o dióxido de carbono decresce cerca de 10 (dez) vezes quando há um aumento de temperatura de 25°C para 250°C.

Tem sido reportado na literatura que a capacidade de adsorção de dióxido de carbono observada em carvões ativados diminui com o aumento da temperatura devido à natureza física dos processos de adsorção (Siriwardane *et al.*, 2001). Sendo assim, a aplicação deste adsorvente é drasticamente diminuída nas temperaturas comumente associadas a plantas de geração de energia com combustíveis fósseis (50-120°C) (Arenillas *et al.*, 2005b).

Triebe e Tezel (1995) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub>, CO e NO em várias peneiras moleculares: H-modernita, zeólitas 13X e 4A, uma clinoptilonita natural e carvão ativado. Neste estudo, constataram que CO<sub>2</sub> é fortemente adsorvido em clinoptilonita. Mais recentemente, Siriwardane e co-autores (2001) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre zeólitas e carvão ativado e encontraram que estes sólidos adsorvem preferencialmente o dióxido de carbono a temperatura de 25°C e pressões até 20 bar. Neste trabalho, os autores encontraram que as capacidades de equilíbrio de adsorção do carvão ativado, da zeólita 13X e da zeólita 4A a 25°C e cerca de 20 bar foram: 8,5; 5,2 e 4,8 mol/kg de adsorvente.

Yong e Rodrigues (2002) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> sobre compostos tipo hidrotalcita e concluíram haver uma boa projeção no uso desses adsorventes seletivos para dióxido de carbono. Xu e colaboradores (2003) sintetizaram e modificaram a peneira molecular mesoporosa MCM-41 e obtiveram adsorventes com capacidades de adsorção para CO<sub>2</sub> bastante variada dependendo da carga do modificante PEI.

A literatura sobre adsorção de dióxido de carbono na presença de gases como óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) é bastante escassa. Xu e colaboradores (2005) relataram a grande seletividade do adsorvente nanoporoso MCM-41-PEI-50 para dióxido de carbono. No entanto, quando gases de exaustão, contendo NO<sub>x</sub> foram estudados, observou-se que uma pré-remoção de óxidos de nitrogênio é necessária já que estes adsorvem fortemente sobre o adsorvente molecular nanoporoso estudado. Uma pequena fração somente de NO<sub>x</sub> foi desorvida. Os estudos foram conduzidos a temperaturas bem mais baixas das encontradas em gases de exaustão.

Nos últimos anos, também, surgiram esforços de pesquisadores para obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção desses gases – CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> – a alta pressão. Vermesse e colaboradores (1996) estudaram a adsorção de nitrogênio a alta pressão e temperatura ambiente em zeólitas 3A e 4A. Dreisbach *et al.* (1999) estudaram isotermas de alta pressão para o dióxido de carbono e o nitrogênio; observaram que dióxido de carbono é mais fortemente adsorvido, a temperatura ambiente, em carvão ativado NORIT R1. Cavenati e coautores (2004) estudaram o equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> sob zeólita 13X em pressões até cerca 40 atm e em temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C; concluíram que dióxido de carbono é preferencialmente adsorvido em todas as temperaturas. Delgado e seus colaboradores (2006a) estudaram as isotermas dos mesmos gases em Na-modernita e H-modernita; a ordem de seletividade encontrada em toda a faixa de pressão para as duas zeólitas foi: CO<sub>2</sub>>>CH<sub>4</sub>>N<sub>2</sub>.

No entanto, ainda é escassa a literatura de dados que incluem isotermas de alta pressão para gases a altas temperaturas e que incluam o efeito do tipo de adsorvente, seletividade e reversibilidade.

O uso de minerais como sumidouro de dióxido de carbono é conhecido como carbonatação mineral e tem se mostrado uma tecnologia potencial de seqüestro de CO<sub>2</sub>. Muito ainda há que se estudar sobre a ativação destes compostos a serem utilizados como sorventes de dióxido de carbono. Recentemente, Maroto-Valer *et al.* (2005)

propuseram a ativação de minerais ricos em magnésio-hidróxido silicato de magnésio e encontraram que a área superficial BET é de aproximadamente 8 m<sup>2</sup>/g pode crescer, através de ativação física ou química, para 330 m<sup>2</sup>/g.

Com seu baixo custo de produção e grande área específica, os carvões ativados são utilizados como adsorventes potenciais para dióxido de carbono. A estrutura porosa – área específica e distribuição de tamanho de poros – e a química de superfície controlam as propriedades para adsorção de carvões ativados (Maroto-Valer *et al.*, 2005).

A química da superfície é basicamente determinada pela quantidade e tipo de heteroátomos – como oxigênio, nitrogênio e etc. – presentes nos carvões ativados. Estes heteroátomos existem na forma ácida, básica ou neutra de grupos funcionais orgânicos (Moreno-Castilla *et al.*, 1997).

Nitrogênio em uma matriz carbonácea pode causar o aumento do número de grupos básicos e modificar, assim, a distribuição de cargas na superfície do sólido. Resultados publicados na literatura demonstraram a eficiência da incorporação de nitrogênio sobre as propriedades adsorptivas de carvão ativado para H<sub>2</sub>S (Adib *et al.*, 2000; Bagreev *et al.*, 2004) e também SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (Mochida *et al.*, 2000). Recentemente, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para aumentar a capacidade de adsorção de dióxido de carbono sobre carvões ativados a elevadas temperaturas: enriquecimento da superfície com N<sub>2</sub> (Przepiórski, 2004; Arenillas *et al.*, 2005a e 2005b; Maroto-Valer *et al.*, 2005; Drage *et al.*, 2007) e imobilização de aminas em diferentes suportes (Gray *et al.*, 2004 e 2005; Arenillas *et al.*, 2005c). Algumas aminas imobilizadas têm demonstrado vantagens semelhantes aos processos típicos de absorção em fase líquida, com a vantagem que os sólidos podem ser manuseados facilmente e reduzem os problemas de corrosão nos equipamentos (Plaza *et al.*, 2007). No entanto, o aumento da capacidade de adsorção tem se mostrado diretamente ligado com a origem da fonte de N para o aumento da basicidade da superfície.

## **CAPÍTULO II- METODOLOGIA E SEÇÃO EXPERIMENTAL.**

### **1. METODOLOGIA.**

#### ***1.1. Seleção e Caracterização físico-química do adsorvente.***

Alguns adsorventes foram selecionados para o estudo da seletividade. Estes adsorventes foram caracterizados química e fisicamente para relacionar a capacidade adsorptiva com suas propriedades (área BET, distribuição de tamanho de poros, composição química – CHN).

#### ***1.2. Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção de CO<sub>2</sub>.***

Foram determinados experimentalmente o equilíbrio e a cinética de adsorção na faixa de temperatura ambiente até 150°C. As medidas cinéticas foram realizadas através de curvas de ruptura. Os resultados experimentais foram confrontados com modelos teóricos de equilíbrio e cinético. Também foi estudada a adsorção de CO<sub>2</sub> na presença de outros gases, como: N<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>.

#### ***1.3. Adsorção com modulação de Pressão – PSA.***

A separação de dióxido de carbono através do processo PSA foi realizada com os adsorventes seletivos. Pelo PSA, buscou-se informação a respeito da influência de variáveis de processo como: temperatura do sistema e tempos de cada etapa para se obter uma boa separação de dióxido de carbono.

### **2. SEÇÃO EXPERIMENTAL.**

Os resultados experimentais apresentados nesta Tese de Doutorado foram realizados tanto no Laboratório de Energia e Meio Ambientes – LEMA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Brasil; como no *Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE – da* Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), em Portugal. Portanto, toda vez que necessário, os materiais e os métodos utilizados serão referenciados a estes dois países.

Os experimentos realizados a temperaturas mais baixas, próximas a ambiente, foram realizados em temperaturas de 28°C ou 30°C ou 33 °C em virtude do difícil controle da temperatura ambiente.

As composições das misturas estudadas foram escolhidas baseadas em composições típicas de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis.

### **2.1. Seleção e preparação dos adsorventes.**

Primeiramente, foram selecionados 2 (dois) sólidos adsorventes para a realização deste trabalho. Os adsorventes comercialmente encontrados e que foram selecionados são: carvão ativado NORIT R2030 (Norit, Holanda) e zeólita 13X (Trade/Shanli, China),

Zeólita 13X foi escolhida por ser um adsorvente bastante utilizado e importante na purificação de gases. O carvão ativado NORIT R 2030 possui alta afinidade com o dióxido de carbono, conforme informações do fabricante (Norit, Holanda).

Também foram utilizados neste trabalho adsorventes obtidos a partir da modificação da química superficial do carvão ativado NORIT R2030 e que são nomeados de CPHCL-1 e CPHCL-2.

O carvão ativado NORIT R2030 foi funcionalizado com a adição de cloridrato de 3-cloropropilamina conforme metodologia descrita por (Zhang *et al.*, 2005; Arenillas *et al.*, 2005c). O cloridrato de 3-cloropropilamina era de pureza analítica – 98% (Sigma Aldrich Ltda, Brasil).

O carvão ativado foi funcionalizado com duas proporções mássicas de carvão:amina. O CPHCL-1 foi obtido misturando-se, durante 1 hora, para cada 10 gramas de carvão ativado NORIT R2030, 500 mL de uma solução  $1 \times 10^{-3}$  molar da amina. Após ser filtrado o carvão foi seco em estufa a 105°C por 4 horas. O CPHCL-2 foi obtido misturando-se, durante 5 horas, a mesma massa de 10 gramas de carvão ativado com 500 mL de uma solução  $1 \times 10^{-1}$  molar da amina. O adsorvente obtido foi então filtrado e seco sob as mesmas condições do CPAHCL-1.

### **2.2. Gases.**

Nos experimentos realizados em Portugal foram utilizados os seguintes gases fornecidos pela ArLíquido S.A/Portugal: Dióxido de Carbono N48 com pureza de 99,998%; Nitrogênio N45 com pureza de 99,995% e Hélio N50 com pureza de 99,99%.

Na etapa de experimentos realizada no Brasil, foram utilizados gases fornecidos pela White Martins Ltda: Hélio 4.5 (99,995% de pureza mínima); CO<sub>2</sub> 4.0 (99,99% de pureza mínima); N<sub>2</sub> 4.6 (99,996% de pureza mínima), uma mistura padrão CO<sub>2</sub>/He (10,04% mol/mol), uma mistura padrão de CO<sub>2</sub>/He (20,00% mol/mol), uma mistura padrão CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20,07% mol/mol) e uma mistura padrão CO<sub>2</sub>/CO/SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10,00%/2,00%/2,00% mol/mol/86,00% mol/mol).

### **2.3. Caracterização dos adsorventes.**

Todos os adsorventes foram caracterizados através de medidas de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196,15°C (77K), ou seja, no ponto normal ebulição do nitrogênio. As isotermas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos utilizando o analisador automático de sorção de gases AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments, EUA). Isoterma de adsorção de nitrogênio na temperatura normal de ebulição é a técnica mais comumente utilizada para determinação de área específica e caracterização textural de sólidos porosos (Do, 1998).

Os adsorventes comerciais também foram caracterizados por técnica de intrusão de mercúrio para determinação de densidade aparente. Esta técnica foi realizada em porosímetro Poresizer 9320 (Micromeritics Instruments, EUA) no Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais – Instituto Pedro Nunes (Coimbra, Portugal).

### **2.4. Análises de CHN, S, TGA, FTIR e XPS.**

A análise elementar de CHN foi realizada no carvão ativado e no carvão funcionalizado CPHCL-2 para avaliar o aumento da quantidade de N na superfície do carvão ativado Norit R2030 com a sua funcionalização.

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos sólidos foi determinado através de análise elementar com o equipamento CHNS EA1100 (CE Instruments, Itália).

Análises de conteúdo de enxofre foram realizadas em equipamento Sulfur Determinator modelo CS132 (LECO, EUA).

Com o intuito de investigar as modificações sofridas pelos sólidos adsorventes após a adsorção do dióxido de carbono e as diferenças observadas entre a superfície do carvão ativado e do carvão ativado enriquecido com N (CPHCL-2), estes foram

avaliados através de análise de termogravimetria – TGA – análise de espectrometria de infravermelho transformada de Fourier – FTIR – análise de espectroscopia de raios-X – XPS.

As análises de termogravimetria foram realizadas com a utilização do analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu, Japão). As análises foram realizadas em atmosfera inerte na faixa de temperatura de 30°C a 900°C e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento FTIR 16 PC (Perkin-Helmer, EUA) com células de KBr contendo cerca de 0,1% de carbono. Os espectros foram medidos de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Análises de XPS foram realizadas em espectrômetro MULTILAB ESCA3000 (VG Microtech, Reino Unido). A energia através do analisador era de 58,7 eV para obtenção de espectros de alta resolução. Concentrações relativas de elementos da superfície do adsorvente foram calculadas pelas medidas das áreas dos picos no espectro de alta resolução.

## **2.5. Isotermas de equilíbrio de adsorção.**

*2.5.1. Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X: medidas gravimétricas a altas pressões.*

As isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas, sobre carvão ativado e a zeólita 13X foram realizadas no LSRE.

Os adsorventes foram previamente ativados por 12 horas em vácuo. O carvão ativado Norit R2030 foi ativado a 150°C e a zeólita 13X foi ativada a 320°C. As isotermas de adsorção foram obtidas em 4 (quatro) diferentes temperaturas – 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C – utilizando uma instalação gravimétrica, microbalança Rubotherm (Bochum, Alemanha).

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre carvão ativado foram medidas na faixa de pressão de 0 a 50 bar; já as isotermas de N<sub>2</sub>, na faixa de 0 a 5 bar. Sobre a zeólita 13X, todas as isotermas foram medidas na faixa de pressão de 0 a 5 bar.

A reversibilidade das isotermas foi avaliada repetindo-se as isotermas após regeneração do adsorvente por vácuo a temperatura ambiente.

2.5.2. *Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> sobre carvão CPHCL-2.*

Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub>, sobre o carvão funcionalizado CPHCL-2, foram obtidas em 4 (quatro) diferentes temperaturas: 25°C, 50°C, 100°C e 150°C. O adsorvente foi previamente ativado a 150°C por 12 horas em vácuo. As isotermas de adsorção foram obtidas com o analisador automático de sorção de gases AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments, EUA), na faixa de pressão de 0 a 1 bar.

Em virtude de problemas experimentais, não foram realizadas isotermas de adsorção sobre o carvão CPHCL-1. Ele foi descartado deste estudo principalmente por ter apresentado pouca diferença de área superficial (como será demonstrado nos resultados) do carvão ativado original.

2.6. *Dinâmica de adsorção: curvas de ruptura.*

2.6.1. *Curvas de ruptura dióxido de carbono obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/He: adsorção de dióxido de carbono na presença de inerte.*

Para a obtenção das curvas de ruptura de misturas CO<sub>2</sub>/He, os adsorventes foram pré-tratados passando-se hélio puro a uma vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. O carvão ativado e o CPHCL-2 foram pré-tratados a 150°C; a zeólita 13X a 320°C. As propriedades dos leitos de adsorção são mostradas na Tabela 2.1

**Tabela 2.1. Propriedades dos leitos de adsorção – Sistema I.**

Propriedade do Leito	Carvão ativado	CPHCL-2	Zeólita 13X
Altura do leito, L (cm)	17,11	17,11	17,11
Diâmetro do leito, $d_{int}$ (cm)	2,20	2,20	2,20
Espessura da parede da coluna, $l$ (cm)	0,15	0,15	0,15
Massa do leito, W (g)	35,30	35,30	45,50
Porosidade do leito, $\mathcal{E}$	0,52	0,52	0,64
Calor específico do sólido, $C_s$ (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,88 <sup>*1</sup>	0,88 <sup>*1</sup>	0,92 <sup>*1</sup>
Calor específico da parede da coluna, $C_{p,w}$ (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		0,44 <sup>*2</sup>	
Densidade da parede da coluna, $\rho_w$ (g cm <sup>-3</sup> )		7,83 <sup>*2</sup>	

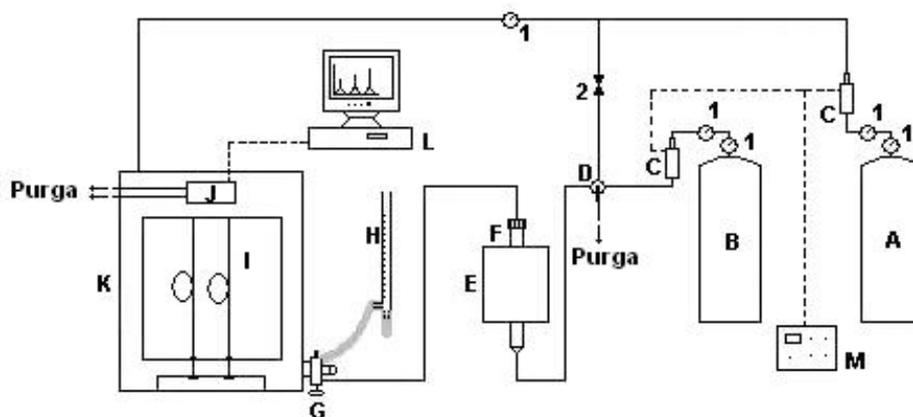
<sup>\*1</sup>Cavenati *et al.*, 2006; <sup>\*2</sup>Incropera & De Witt, 1996

As curvas foram obtidas passando-se duas diferentes misturas padrão de dióxido de carbono em hélio (inerte) através de uma coluna de leito fixo com o apropriado adsorvente e a quatro diferentes temperaturas: 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C.

As misturas utilizadas possuíam as seguintes composições CO<sub>2</sub>/He:

- 10,04% mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub>, y= 0,1) e
- 20,00% mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub>, y= 0,2)

A vazão total de gás na entrada do leito era mantida em 30 mL.min<sup>-1</sup> e controlada por controladores de vazão Multiple Dyna-Bender (Matheson, Brasil). Todos os experimentos foram realizados a uma pressão de 1,02 bar. A vazão de gás na saída da coluna era medida com o auxílio de um medidor de bolha. A coluna se encontrava dentro de um forno com controle de temperatura realizado por um termopar tipo K. Não foram realizadas medidas de temperatura dentro do leito de adsorção. O sistema foi considerado adiabático: a coluna e o forno se encontravam isolados com uma camada de 0,10 m de fibra de vidro e material refratário. Na saída da coluna, a composição do gás foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo a gás CG35 (Instrumentos Científicos, Brasil) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*). A coluna utilizada no CG para análise do gás é uma coluna Porapak-Q (Cromacon, Brasil) utilizando hélio como gás de arraste. A Figura 2.1 representa um esquema da instalação experimental.



**Figura 2.1.** Sistema I: (A) cilindro de hélio; (B) cilindro de mistura padrão; (C) controladores de vazão; (D) válvula de 4 vias; (E) forno; (F) coluna de adsorção; (G) válvula de injeção; (H) medidor de bolha; (I) coluna Porapak; (J) TCD; (K) cromatógrafo a gás; (L) microcomputador; (M) matriz dos controladores de fluxo; (1) manômetro de Bourdon; (2) válvula.

Local da instalação: Lema/UFSC/Brasil.

2.6.2. *Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: adsorção de dióxido de carbono na presença de nitrogênio.*

Os experimentos de curva de ruptura de adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foram realizados sobre a zeólita 13X e carvão ativado. As curvas de ruptura foram obtidas experimentalmente passando-se mistura padrão de dióxido de carbono em nitrogênio através da coluna de leito fixo com o apropriado adsorvente. A mistura utilizada possuía a seguinte composição CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>:

- Mistura 20,07 % mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub>, y= 0,20).

Os adsorventes também foram pré-tratados passando-se hélio puro a uma vazão de aproximadamente 30 mL.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. O carvão ativado foi pré-tratado a 150°C; a zeólita 13X a 320°C. Depois do pré-tratamento, foram realizadas as curvas de ruptura em coluna de leito fixo a quatro diferentes temperaturas: 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C. A vazão total de gás na entrada do leito era mantida em 30 mL.min<sup>-1</sup> para as curva de ruptura realizadas em leito de carvão ativado. Já para as curva de ruptura realizadas em leito de zeólita, a vazão total de gás na entrada do leito era mantida em 60 mL.min<sup>-1</sup>.

Os leitos de adsorção utilizados são os apresentados na Tabela 2.1 (Sistema I) e o mesmo esquema experimental representado na Figura 2.3 foi utilizado para a realização dos experimentos (Secção 2.6.1 do Capítulo II). Com esta instalação experimental era possível se quantificar o dióxido de carbono e o nitrogênio que deixavam a coluna de leito fixo através do monitoramento de suas concentrações por um cromatógrafo a gás equipado com um TCD.

2.6.3. *Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> obtidas a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: adsorção de dióxido de carbono em leito saturado de nitrogênio.*

Os experimentos de curva de ruptura de adsorção de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em leito previamente saturado com nitrogênio, foram realizados sobre carvão ativado e zeólita 13X. Para tal, os adsorventes foram pré-tratados passando-se nitrogênio puro a uma vazão de aproximadamente 1,0 L.min<sup>-1</sup> durante 12 horas. O carvão ativado foi pré-tratado a 150°C e a zeólita 13X foi pré-tratada a 320°C.

Depois do pré-tratamento, foram realizadas as curvas de ruptura para 4 (quatro) diferentes temperaturas: 33°C, 50°C, 100°C e 150°C. Para cada sólido adsorvente, as curvas foram realizadas passando-se CO<sub>2</sub> previamente misturado com N<sub>2</sub> para a

formação de 2 (duas) diferentes frações molares de dióxido de carbono diluído em nitrogênio. O leito se encontrava previamente com N<sub>2</sub> a temperatura no qual se realizaria o experimento.

As misturas utilizadas possuíam as seguintes composições CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

- Mistura 10% mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub>, y= 0,1) e
- Mistura 22% mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub>, y= 0,22)

A vazão total de gás na entrada do leito era mantida em 2,1 L.min<sup>-1</sup> para as etapas de adsorção com misturas 10% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e em 2,0 L.min<sup>-1</sup> para as etapas de adsorção com misturas 22% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. As etapas de dessorção foram realizadas com vazão total de 2,2L/min passando N<sub>2</sub> puro. Todos os experimentos foram realizados a uma pressão de 1,2 bar.

A Tabela 2.2 mostra as propriedades dos leitos de adsorção utilizados em curvas de ruptura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito previamente saturado de N<sub>2</sub>.

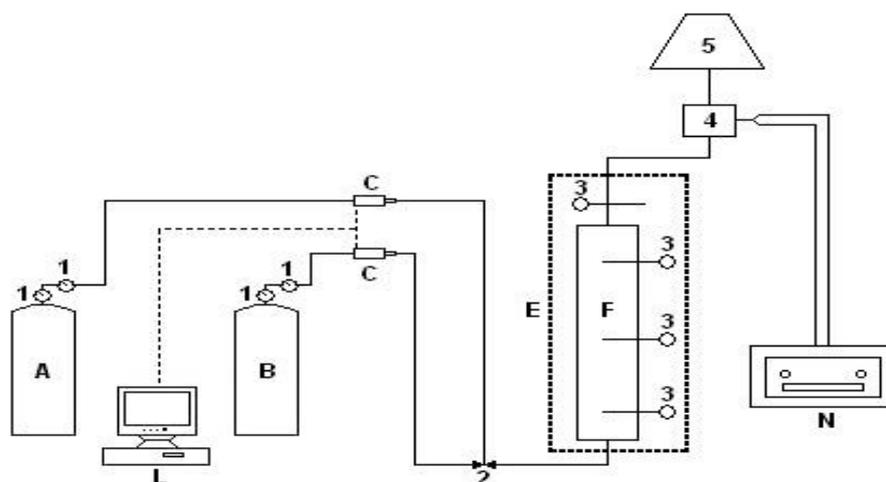
**Tabela 2.2. Propriedades dos leitos de adsorção – Sistema II.**

<b>Propriedade do Leito</b>	<b>Carvão ativado</b>	<b>CPHCL-2</b>	<b>Zeólita 13X</b>
<b>Altura do leito, L (cm)</b>	83,0	83,0	3,0
<b>Diâmetro do leito, <math>d_{int}</math> (cm)</b>	2,10	2,10	2,10
<b>Espessura da parede da coluna, <math>l</math> (cm)</b>	0,41	0,41	0,41
<b>Massa do leito, W (g)</b>	158	158	210
<b>Porosidade do leito, <math>\mathcal{E}</math></b>	0,52	0,52	0,62
<b>Calor específico do sólido, <math>C_s</math> (J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	0,88 <sup>*1</sup>	0,88 <sup>*1</sup>	0,92 <sup>*1</sup>
<b>Calor específico da parede da coluna, <math>C_{p,w}</math> (J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>		0,50 <sup>*1</sup>	
<b>Condutividade térmica da parede da coluna, <math>k_w</math> (W cm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</b>		0,13 <sup>*2</sup>	
<b>Densidade da parede da coluna, <math>\rho_w</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>		8,24 <sup>*2</sup>	

<sup>\*1</sup>Cavenati *et al.*, 2006; <sup>\*2</sup>Incropera & De Witt, 1996.

A vazão na saída da coluna era controlada por um medidor de bolha. A vazão de cada gás na entrada da coluna era controlada por controladores de vazão (Teledyne Brown Engineering, EUA). Na saída da coluna foi instalado um analisador de gases GA40T Plus (Eletronics Measurements Lab Inc., EUA) que periodicamente monitorava a porcentagem em volume de dióxido de carbono presente na mistura. O sistema foi considerado não-adibático: a coluna se encontrava dentro de um forno convectivo com temperatura controlada em que haviam 2 (dois) termopares localizados a 0,17 cm e 0,43 cm da entrada da coluna. A instalação possuía um sistema de aquisição de dados que, além de controlar as vazões de gases e a pressão do sistema, também controlava e registrava as temperaturas nos pontos do leito de adsorção.

Portanto, na instalação experimental utilizada era possível se obter dados relativos ao dióxido de carbono que deixava a coluna em função do tempo e também dados de temperaturas dentro do leito de adsorção em função do tempo. Um esquema da instalação experimental está representado na Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Sistema II: (A) cilindro de CO<sub>2</sub>; (B) cilindro de N<sub>2</sub>; (C) controladores de fluxo; (E) forno; (F) coluna de adsorção; (L) Microcomputador; (N) analisador de gases; (1) manômetro de Bourdon; (2) válvula; (3) termopar; (4) caixa hermética e (5) exaustão.

Local da instalação: LSRE/FEUP/Portugal.

#### 2.6.4. Adsorção de dióxido de carbono na presença de nitrogênio, dióxido de enxofre e monóxido de carbono.

Os experimentos de curva de ruptura de adsorção de dióxido de carbono na presença de CO, SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram realizados sobre a zeólita 13X, carvão ativado e CPHCL-2 passando-se a mistura padrão através da coluna de leito fixo com o apropriado adsorvente. A mistura utilizada possuía a seguinte composição:

- Mistura padrão 10,00%/2,00%/2,00%/86,00% mol/mol (fração molar de CO<sub>2</sub> y= 0,1; fração molar de CO y= 0,02; fração molar de SO<sub>2</sub> y= 0,02 e fração molar de N<sub>2</sub> y= 0,86).

Igualmente as seções experimentais 2.5.1 e 2.5.2, os adsorventes foram pré-tratados passando-se hélio puro a uma vazão de aproximadamente 30 mL.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. O carvão ativado e o CPAHCL-2 foram pré-tratados a 150°C; a zeólita 13X a 320°C. Depois do pré-tratamento; foram realizadas as curvas de ruptura em coluna de leito fixo à quatro diferentes temperaturas: 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C. A vazão total de gás na entrada do leito era mantida em 30 mL.min<sup>-1</sup>. Os leitos de adsorção utilizados são os apresentados na Tabela 2.1 (Sistema I) e o mesmo esquema experimental representado na Figura 2.3 foi utilizado para a realização dos experimentos (Secção 2.5.1 do Capítulo II). Com esta instalação experimental era possível se quantificar o dióxido de carbono, o monóxido de carbono, o dióxido de enxofre e o nitrogênio que deixavam a coluna de leito fixo através do monitoramento de suas concentrações por um cromatógrafo a gás equipado com um TCD. Duas colunas cromatográficas foram utilizadas para a análise desses gases na saída do leito: uma coluna Porapak-Q e uma coluna peneira molecular (Cromacon, Brasil). A primeira para separação de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e, a segunda, para a separação do CO.

#### 2.7. *Pressure Swing Adsorption – PSA.*

A unidade laboratorial de *Pressure Swing Adsorption* (PSA) utilizada neste trabalho foi primeiramente instalada para separação de hidrocarbonetos; sendo que a descrição completa da unidade se encontra em Da Silva (1999). A unidade experimental de PSA – instalada no LSRE/FEUP, no Porto – era composta de uma só coluna que simulava a real operação de uma unidade de multicolunas de PSA. A unidade permite diferentes configurações de ciclos. A unidade também permite o registro da temperatura no interior da coluna e a variação de pressão ao longo de cada ciclo. As dimensões e as

características do leito e da coluna se encontram na Tabela 2.2 (Secção 2.5.3 do Capítulo II).

A vazão de cada gás era controlada com controladores mássicos (Teledyne Brown Engineering, EUA). Na saída do leito, a composição do gás era determinada por um cromatógrafo a gás (Chrompack 9001, Holanda) equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização em chama (FID – *Flame Ionization Detector*). A coluna utilizada no GC era uma coluna capilar Poraplot Q (Varian, Holanda) utilizando hélio como gás de arraste.

Para a realização dos experimentos de PSA, primeiramente, foi realizado o pré-tratamento do adsorvente. Para o pré-tratamento dos 2 (dois) sólidos adsorventes utilizados foram realizados os mesmos procedimentos daqueles utilizados para as curvas de ruptura: no leito de carvão ativado, passou-se nitrogênio puro a vazão de 1,0 L.min<sup>-1</sup> durante 12 horas e a temperatura de 150°C; para o leito de zeólita 13X, passou-se nitrogênio a vazão de 1,0 L.min<sup>-1</sup> durante 12 horas a uma temperatura de 320°C.

Para cada sólido adsorvente, os experimentos de PSA foram realizados para CO<sub>2</sub> previamente misturado com N<sub>2</sub> formando uma mistura de 15% mol/mol (fração molar CO<sub>2</sub>, y=0,15).

Os ciclos utilizados foram do tipo *Sharstrom-cycle* (Sharstrom, 1960) compostos de pressurização com nitrogênio puro, alimentação, despressurização contracorrente e purga contracorrente com nitrogênio puro. Na Tabela 2.3 são apresentadas as condições de vazão volumétrica e pressões utilizadas em cada etapa de um ciclo de PSA realizado neste trabalho.

**Tabela 2.3. Vazões volumétricas e pressões em cada etapa de um ciclo de PSA.**

<b>Etapa</b>	<b>Vazão volumétrica, L.min<sup>-1</sup></b>	<b>P, bar</b>
<b>Pressurização</b>	3,0	0,1 - 1,3
<b>Alimentação</b>	3,0	1,3
<b>Despressurização (<i>Blowdown</i>)</b>		1,3 - 0,1
<b>Purga</b>	0,5	0,1

Todas as corridas, tanto com a zeólita 13X como com carvão ativado, foram realizadas com um tempo de pressurização de 20 segundos e um tempo de despressurização de 70 segundos. No entanto, diferentes tempos de alimentação e purga

foram utilizados. Os tempos escolhidos para as etapas de um ciclo de PSA utilizados neste trabalho foram baseados em trabalhos prévios com outras misturas de gases (Cavenati *et al.*, 2006; Grande *et al.*, 2006). No entanto, são tempos tipicamente utilizados em ciclos de PSA para misturas de CO<sub>2</sub> com outros gases. Gomes e Yee (2002) estudaram o processo PSA para separação de CO<sub>2</sub> de hélio com tempos totais de ciclo 240s e 300s. Nas temperaturas escolhidas – 50°C e 100 °C – N<sub>2</sub> é fracamente adsorvido e, portanto, a sua adsorção pode ser desprezada.

A Tabela 2.4 traz as condições experimentais utilizadas neste trabalho para a separação de mistura 15%CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> utilizando carvão ativado e zeólita 13X como adsorvente.

**Tabela 2.4. Condições experimentais do PSA.**

Experimental	Temperatura, °C	t <sub>alimentação</sub> , S	t <sub>purga</sub> , S
1	50	100	70
2	50	120	50
3	100	120	50
4	100	200	50/70*

\*Equivocadamente, o experimento 4 para a zeólita 13X foi realizado com um tempo de purga de 70 s.

### 2.7.1. Determinação das vazões molares.

Para a determinação da vazão molar de dióxido de carbono e de nitrogênio; metano foi utilizado como padrão interno, ao ser misturado com a corrente de saída do leito de PSA, a uma vazão de 200 mL.min<sup>-1</sup>, antes de entrar no CG. Através desta metodologia de análise, é possível calcular os fluxos molares de todos os gases por comparação com o fluxo molar de metano (Da Silva, 1999).

O Software Maestro® calcula a área da composição mássica de cada componente (%W<sub>cg,i</sub>) a partir do qual obtemos a real composição de cada componente; Eq. (2.1):

$$\%W_{real,i} = \frac{\%W_{gc,i} FR_i}{\sum_{i=1}^{ncomp} \%W_{gc,i} FR_i} \quad (2.1)$$

em que  $FR_i$  é o fator de resposta de cada componente para o detector. Fator de resposta é a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do

detector e do composto. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Os fatores de resposta em nosso caso foram medidos e chegou-se aos valores de 1,47 e 1,06 para o CO<sub>2</sub> e para o N<sub>2</sub> respectivamente.

A composição mássica de cada componente pode ser relacionada com a vazão através da Eq. (2.2):

$$\%W_{real,i} = \frac{Q_i M_i}{\sum_{i=1}^{n_{comp}} Q_i M_i} \quad (2.2)$$

em que  $Q_i$  e  $M_i$  são a vazão mássica e o peso molecular do componente  $i$ , respectivamente.

A equação (2.2) pode ser então convertida para o metano e ser reescrita na seguinte forma; Eq. (2.3):

$$\sum_{i=1}^{n_{comp}} Q_i M_i = \frac{Q_{me\ tan\ o} M_{me\ tan\ o}}{\%W_{real,me\ tan\ o}} \quad (2.3)$$

Ao substituir a equação (2.3) na equação (2.2), obtemos uma relação para o cálculo da vazão do componente  $i$ ; Eq. (2.4):

$$Q_i = \frac{Q_{me\ tan\ o} M_{me\ tan\ o} \%W_{real,i}}{M_i \%W_{real,me\ tan\ o}} \quad (2.4)$$

Na equação (2.4); a vazão mássica do metano é conhecida, pois este é utilizado como padrão interno. Todas as outras composições mássicas ( $\%W_{real,i}$ ) são também conhecidas através dos resultados dos cromatogramas em que se obtém a real composição pela Eq. (2.1). Finalmente, a vazão molar pode ser obtida através da lei dos gases ideais; Eq. (2.5):

$$F_i = \frac{Q_i P_o}{RT_o} \quad (2.5)$$

em que  $P_o$  é a pressão de 1 atm e  $T_o$  é a temperatura de 25°C, ou seja, condições normais de temperatura e pressão.

2.7.2. Avaliação do desempenho global do processo PSA.

Para avaliação global do desempenho do processo de PSA, foram avaliadas a pureza dos gases nitrogênio e dióxido de carbono e a recuperação de dióxido de carbono obtida em cada experimento realizado.

A pureza do dióxido de carbono e do nitrogênio pode ser calculada de acordo com as equações (2.6) e (2.7), respectivamente; já a recuperação de dióxido de carbono pode ser obtida a partir da equação (2.8) (Grande, 2004).

$$\text{Pureza CO}_2 = \frac{\int_{t_{despressurização}}^{t_{purga}} F_{CO_2} dt}{\sum_{i=1}^{n_{comp}} \int_{t_{despressurização}}^{t_{purga}} F_i dt} \quad (2.6)$$

$$\text{Pureza N}_2 = \frac{\int_0^{t_{purga}} F_{N_2} dt}{\sum_{i=1}^{n_{comp}} \int_0^{t_{purga}} F_i dt} \quad (2.7)$$

$$\text{Recuperação} = \frac{\int_{t_{despressurização}}^{t_{purga}} F_{CO_2} dt}{\int_0^{t_{purga}} F_{CO_2} dt} \quad (2.8)$$

### 3. RESUMO DA SEÇÃO EXPERIMENTAL.

A Tabela 2.5 traz um resumo de todos os experimentos realizados com os adsorventes utilizados neste trabalho de Tese de doutorado.

**Tabela 2.5. Tabela-Resumo dos experimentos realizados.**

	Carvão ativado	CPHCL-1	CPHCL-2	Zeólita 13X
<b>Isotermas de CO<sub>2</sub></b>				
T= 28°C, 50°C, 100°C e 150°C e P= de 0 a 50 bar	X			
T= 30°C, 50°C, 100°C e 150°C e P= de 0 a 5 bar				X
<b>Isotermas de N<sub>2</sub></b>				
T= 28°C, 50°C, 100°C e 150°C e P= de 0 a 5 bar	X			
T= 30°C, 50°C, 100°C e 150°C e P= de 0 a 5 bar				X
<b>Curvas de ruptura CO<sub>2</sub>/He</b>				
T= 28°C, 50°C, 100°C e 150°C e y=0,1	X		X	X
T= 28°C, 50°C, 100°C e 150°C e y=0,2	X		X	
<b>Curvas de ruptura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>				
T= 28°C, 50°C, 100°C e 150°C e y=0,2	X			X
<b>Curvas de ruptura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito saturado de N<sub>2</sub></b>				
T= 33°C, 50°C, 100°C e 150°C e y=0,1	X			X
T= 33°C, 50°C, 100°C e 150°C e y=0,22	X			X
<b>Adsorção de CO<sub>2</sub> /SO<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub></b>	X		X	X
<b>PSA</b>	X			X

## CAPÍTULO III- TRATAMENTO DE DADOS E MODELAGEM MATEMÁTICA.

### 1. TRATAMENTO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> SOBRE CARVÃO ATIVADO E ZEÓLITA 13X: MEDIDAS GRAVIMÉTRICAS A ALTAS PRESSÕES.

As isotermas de equilíbrio de adsorção sobre carvão ativado e zeólita 13X foram obtidas em faixas de pressões que chegaram até 50 bar. Portanto; por se verificar uma diferença apreciável entre quantidade adsorvida em excesso e quantidade adsorvida absoluta, um tratamento adequado aos dados experimentais obtidos teve que ser dado antes de se proceder ao ajuste das funções termodinâmicas.

#### 1.1. Relação da quantidade adsorvida em excesso com a quantidade adsorvida absoluta.

Para que as funções termodinâmicas possam ser confiavelmente ajustadas, é necessário primeiramente conhecer a relação existente entre  $q_{ex}$  – quantidade adsorvida em excesso – e  $q$  – quantidade adsorvida absoluta. Segundo Murata e Kaneko (2001) esta relação é dada por; Eq. (3.1):

$$q = q_{ex} + \frac{\rho_g V_{ads}}{m_s M} \quad (3.1)$$

em que  $\rho_g$  é a densidade da fase gasosa,  $V_{ads}$  é o volume da fase adsorvida,  $m_s$  é a massa de adsorvente e M é o peso molecular do gás adsorvido.

O sinal da microbalança,  $\Delta m$ , quando atingido o equilíbrio de adsorção, é proporcional à massa m do gás adsorvido no sólido adsorvente menos o empuxo causado pela mudança de densidade do gás (Dreisbach *et al.*, 1999); Eq. (3.2):

$$\Delta m = m - \rho_g (V_{ads} + V_s) \quad (3.2)$$

em que  $V_s$  é o volume do sólido adsorvente.

O volume da fase adsorvida não pode ser experimentalmente medido; sendo assim, são utilizados modelos teóricos. Em quase todos estes modelos, é assumido  $V_{ads}$

ou  $\rho_{ads}$  constante (Murata *et al.*, 2001). Portanto; os métodos de transformação de isotermas de quantidade adsorvida em excesso em isotermas de quantidade absoluta podem ser classificados em: (I) Métodos de Densidade Constante e (II) Métodos de Volume Constante. A Tabela 3.1 apresenta alguns dessas aproximações.

**Tabela 3.1. Classificação dos Métodos de transformação de quantidade adsorvida em excesso em quantidade adsorvida absoluta.**

Hipótese	Método de Transformação	Referência	
	van der Waals	$\rho_{ads} = \frac{MRT_c}{8P_c}$	Relch <i>et al.</i> , 1980
Densidade Constante	Densidade do líquido	$\rho_{ads} = \rho_L$	Lewis <i>et al.</i> , 1950a;
		$\rho_{ads} = \frac{\rho_L^b}{\{\exp(\alpha(T - T_b))\}}$	Lewis <i>et al.</i> , 1950b.
	Densidade crítica	$\rho_{ads} = \rho_c$	Ozawa <i>et al.</i> , 1976.
Volume Constante	Espessura Efetiva	$V_{ads} = 2\sigma S$	Payne <i>et al.</i> , 1968.
	Volume total de poro	$V_{ads} = V_o$	Quirke, 1996.

Fonte: Murata *et al.*, 2001.

Neste trabalho utilizou-se a hipótese da densidade constante. Já o método de transformação é o da aproximação da densidade da fase adsorvida igual a densidade do líquido (Lewis *et al.*, 1950a). Portanto, o volume da fase adsorvida pode então ser aproximado por; Eq. (3.3):

$$V_{ads} \cong \frac{m}{\rho_L} \quad (3.3)$$

em que  $\rho_L$  a densidade da fase líquida.

Ao se substituir a equação (3.3) na equação (3.2), obtemos:

$$V_{ads} = \frac{\Delta m + \rho_g V_s}{\rho_L - \rho_g} \quad (3.4)$$

A confiabilidade nestas isotermas de adsorção parece mesmo ser um problema porque para a determinação da quantidade adsorvida absoluta é necessário o bom conhecimento do volume de poros do adsorvente (volume do sólido adsorvente,  $V_s$ ) (Ustinov *et al.*, 2002).

Existem vários métodos para determinação do volume de poros. No entanto, um dos métodos mais simples e confiáveis é o da curva isotérmica de calibração com Hélio. A hipótese chave deste método é que hélio é acessível a todos os poros do adsorvente.

A massa de hélio medida por um método gravimétrico sem a correção do empuxo é dada por; Eq.(3.5) (Murata & Kaneko, 2000):

$$m_{He} = m_{ex} - \rho_g V_s \quad (3.5)$$

O hélio penetra em todos os poros do sólido adsorvente, mas não é adsorvido (Sircar, 2001); portanto, a isoterma decresce linearmente com a pressão de hélio. O coeficiente angular da isoterma é dado por; Eq. (3.6):

$$(\text{coef. angular}) = \frac{dm_{He}}{dP} = \frac{dm_{exe}}{dP} - \frac{d\rho_g V_s}{dP} = (\text{constante}) \quad (3.6)$$

Como  $\frac{dm_{exe}}{dP}$  pode ser negligenciado; então:

$$(\text{coef. angular}) = -\frac{M_{He} V_s}{RT} \quad (3.7)$$

em que  $M_{He}$  é o peso molecular do gás hélio.

Sendo assim, já que a temperatura é conhecida, do coeficiente angular da isoterma de calibração de Hélio obtém-se o volume de poros do adsorvente  $V_s$ .

Ainda segundo Dreisbach e colaboradores (1999), a concentração da fase adsorvida em excesso é; Eq. (3.8):

$$q_{ex} = \frac{\Delta m + V_s \rho_g}{m_s \cdot M} \quad (3.8)$$

em que  $\Delta m = \Delta ZP$ , ou seja, variação do sinal da microbalança.

Substituindo-se as Eq. (3.4) e (3.8) na equação (3.1) obtém-se a equação de cálculo da concentração adsorvida absoluta (Cavenati *et al.*, 2004); Eq. (3.9):

$$q = \frac{\Delta m + \rho_g V_s}{m_s M} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_g} \quad (3.9)$$

Nesta equação todas as variáveis são conhecidas pois podem ser medidas ou calculadas.

### 1.1.1. Cálculo da densidade da fase gasosa; $\rho_g$ .

A definição, segundo a termodinâmica, de um gás ideal refere-se àquele gás cujas propriedades estão relacionadas pela equação de estado conhecida por Equação de Clapeyron; Eq. (3.10):

$$Pv = RT \quad (3.10)$$

em que  $v$  é o volume molar do gás. A equação de Clapeyron é conhecida como Lei dos gases ideais e é tanto mais exata quanto menor for a pressão do gás (Castellan, 1978).

Quando as relações de PVT não admitem a relação prevista pela Equação de Clapeyron, diz-se que o gás se desvia da idealidade, ou seja, apresenta um comportamento real. À temperatura ambiente e baixas pressões praticamente não ocorrem desvios da idealidade; porém, à medida que a pressão aumenta, o comportamento dos gases diverge da idealidade (Castellan, 1978).

Os desvios da idealidade de um gás podem ser medidos através do seu fator de compressibilidade –  $Z$  – que é unitário para um gás ideal. Várias são as equações de estado conhecidas e estudadas que servem para descrever o comportamento PVT de um gás real. Cada uma dessas equações é mais exata para uma determinada situação.

Tendo em vista que este trabalho foi realizado em faixas de pressões que variaram de 0 (zero) até 50 (cinquenta) bar, foi necessário escolher a equação de estado que melhor represente a fase gasosa a ser utilizada na equação (3.9) para o cálculo da quantidade adsorvida absoluta. Para tal, foram realizados os cálculos da densidade da fase gás com o auxílio da lei dos gases ideais (Equação (3.10)) e mais 3 (três) equações cúbicas de estado: equação de Redlich-Kwong (RK), equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e equação de Peng-Robinson (PR).

A equação de estado de Redlich-Kwong é representada por; Eq. (311):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (3.11)$$

em que  $a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c}$  e  $b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$ .

Já a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, representada por; Eq. (3.12):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.12)$$

em que  $a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$ ,  $b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$  e

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2.$$

E, finalmente, a equação de estado de Peng-Robinson é representada por; Eq. (3.13):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.13)$$

em que  $a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$ ,  $b = \frac{0,0778RT_c}{P_c}$  e

$$m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,2699\omega^2.$$

Em todas as equações:  $v$  é o volume molar do gás,  $T_c$  é a temperatura crítica do gás,  $P_c$  é a pressão crítica do gás e  $\omega$  é o fator acêntrico do gás. A temperatura reduzida,  $T_r$ , é a razão entre a temperatura absoluta em que o gás se encontra e a sua temperatura crítica. A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físicas do CO<sub>2</sub> e do N<sub>2</sub> necessárias para obtenção de parâmetros das equações de estado cúbicas.

Foram obtidas as densidades dos gases dióxido de carbono e nitrogênio através das equações expostas acima numa faixa de pressão de 0 a 50 bar; e, então, os resultados foram comparados com os dados existentes para estes gases *no Nist Chemistry Webbook do National Institute of Standards and Technology* – NIST.

**Tabela 3.2. Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico para o dióxido de carbono e nitrogênio.**

<i>Gás</i>	<i>T<sub>c</sub>, °C</i>	<i>P<sub>c</sub>, bar</i>	<i>ω</i>
<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>31</i>	<i>74</i>	<i>0,225</i>
<i>N<sub>2</sub></i>	<i>-147</i>	<i>34</i>	<i>0,038</i>

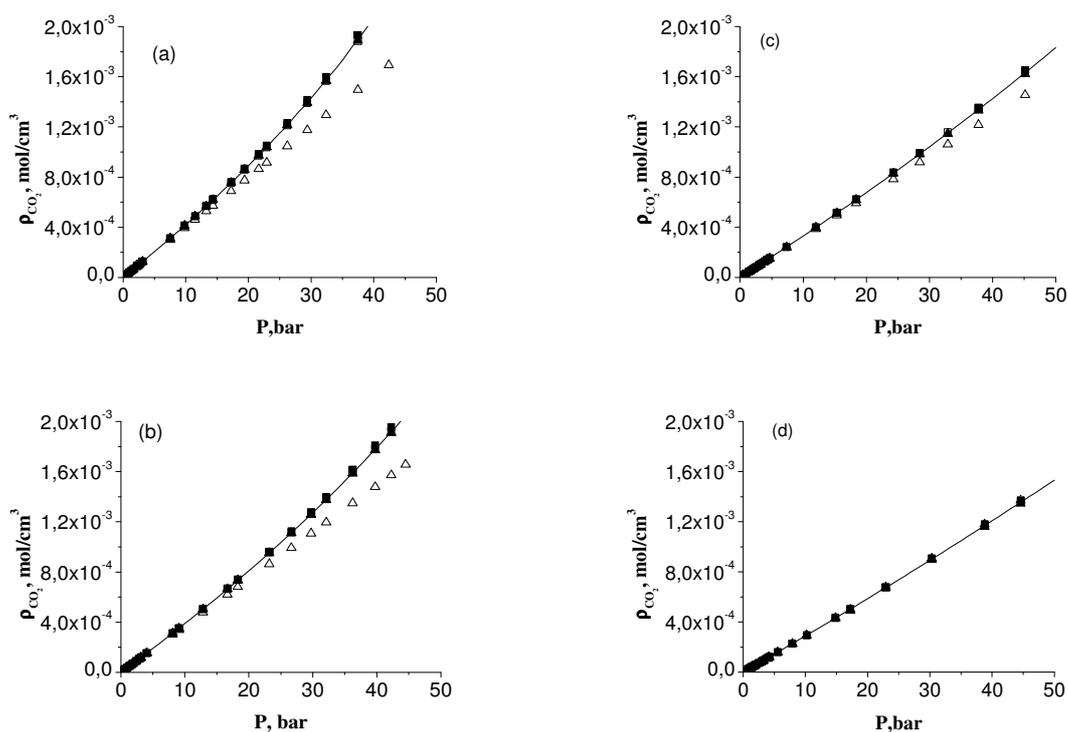
A Figura 3.1 apresenta as densidades do dióxido de carbono gasoso calculadas pela lei dos gases ideais e pelas equações de estados cúbicas; e também as densidades reais, obtidas através do NIST, como função da pressão e para as 4 (quatro) diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho.

Já a Figura 3.2 apresenta as densidades do nitrogênio gasoso, calculadas a partir da lei dos gases ideais e também pelas equações de estado cúbicas de RK, SRK e PR, como função da pressão para as 4 (quatro) diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho.

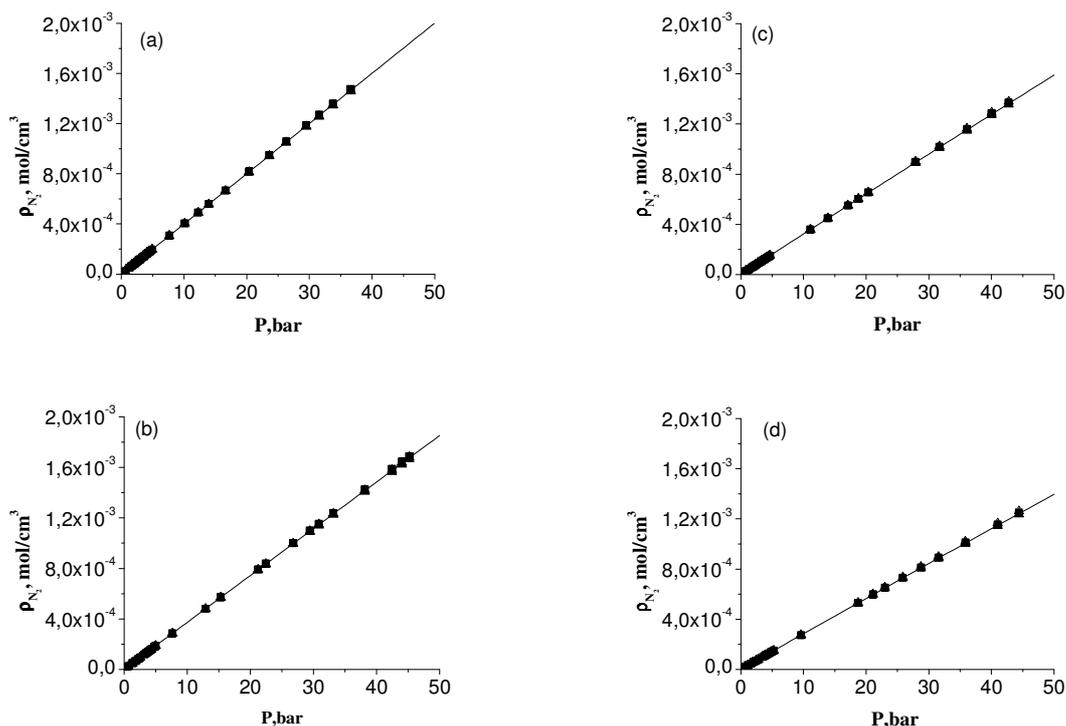
Observa-se, nas Figuras 3.1 e 3.2, uma diminuição na densidade de ambos os gases com o aumento da temperatura. Ou seja, para uma mesma pressão de gás, uma diminuição da densidade quando se aumenta a temperatura de 28°C até 150°C (figuras a→d). Esta observação se encontra em concordância com o esperado; já que, de acordo com a Lei de Charles (Smith & Van Ness, 2000), existe uma relação linear entre o volume e a temperatura de um gás quando a pressão se mantém constante. Ou seja, ao se aumentar a temperatura, aumenta-se o volume molar do gás, i.e, diminui-se a densidade do mesmo.

Na Figura 3.1, observa-se a boa concordância das 3 (três) equações de estado cúbicas aos dados experimentais existentes para o CO<sub>2</sub> no *Nist Chemistry Webbook do National Institute of Standards and Technology* – NIST – nas condições de temperatura e pressão estudadas.

Os desvios da idealidade ficam mais evidentes a altas pressões e baixas temperaturas (Russel, 1984). Este fato é confirmado pela análise cuidadosa da Figura 3.1 em que se observa que na temperatura de 28°C os desvios da idealidade do dióxido de carbono gasoso já são sentidos em pressões próximas a 10 bar. No entanto, ao se aumentar a temperatura (Figura 3.1 a→d) os desvios da idealidade são cada vez menores para uma mesma pressão.



**Figura 3.1.** Densidade do dióxido de carbono gasoso em função da pressão a diferentes temperaturas: (a) 28°C; (b) 50°C, (c) 100°C e (d) 150°C.  $\Delta$  Lei dos gases ideais,  $\square$  equação de Redlich-Kwong,  $\blacktriangle$  equação de Soave-Redlich-Kwong e  $\blacksquare$  equação de Peng-Robinson. Linha cheia: dados experimentais do NIST.



**Figura 3.2.** Densidade do nitrogênio gasoso em função da pressão a diferentes temperaturas: (a) 28°C; (b) 50°C, (c) 100°C e (d) 150°C.  $\Delta$  Lei dos gases ideais,  $\square$  equação de Redlich-Kwong,  $\blacktriangle$  equação de Soave-Redlich-Kwong e  $\blacksquare$  equação de Peng-Robinson. Linha cheia: dados experimentais do NIST.

Na Figura 3.2, salienta-se também o fato de que os desvios da idealidade do nitrogênio gasoso para todas as temperaturas e pressões estudadas são praticamente nulos. Ou seja, os valores de densidade do nitrogênio gasoso podem ser preditos através da lei dos gases ideais. Ou, mais além, nas condições estudadas, o fator de compressibilidade –  $Z$  – do  $N_2$  gasoso é próximo de 1 (um).

A Tabela 3.3 apresenta as condições de temperaturas e pressões reduzidas para as quais os gases  $CO_2$  e  $N_2$  foram submetidos para a obtenção de isotermas através de medidas gravimétricas neste trabalho.

De acordo com a Teoria dos Estados Correspondentes (Smith *et al.*, 2000) diferentes gases submetidos às mesmas condições de temperatura e pressão reduzidas possuem fatores de compressibilidade iguais. A Figura 3.3 mostra a relação entre o fator de compressibilidade ( $Z$ ) com a pressão reduzida a diferentes temperaturas reduzidas para diferentes gases.

**Tabela 3.3. Condições de temperaturas e pressões reduzidas utilizadas neste trabalho para o dióxido de carbono e nitrogênio.**

Gás	$P_r$	T, °C	$T_r$
CO <sub>2</sub>	De 0 até 0,7	28	0,99
		50	1,06
		100	1,22
		150	1,40
N <sub>2</sub>	De 0 até 1,5	28	2,38
		50	2,56
		100	2,95
		150	3,35

Com os dados da Tabela 3.3; observa-se, na Figura 3.3, que o nitrogênio gasoso possui um fator de compressibilidade muito próximo de 1 (um) em todas as condições estudadas e, por tal razão, seu desvio da idealidade é muito baixo em todas as pressões e temperaturas reduzidas estudadas.

Nas condições experimentais estudadas, verifica-se que o dióxido de carbono possui uma grande variação no seu fator de compressibilidade que só se aproxima da unidade para baixas pressões e altas temperaturas.

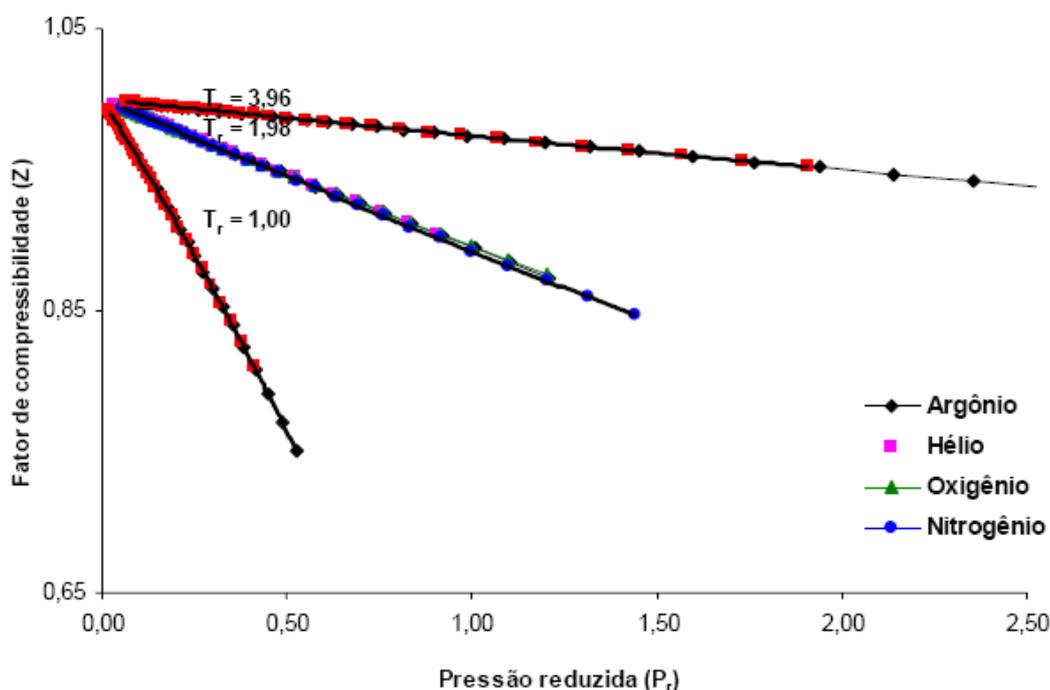
Sendo assim, a lei dos gases ideais não se mostra adequada para o cálculo da densidade da fase gasosa do CO<sub>2</sub> na ampla faixa de temperatura e pressão utilizada nesta etapa do trabalho. No entanto, qualquer uma das 3 (três) equações cúbicas se mostraram adequadas para o cálculo da densidade da fase gasosa tanto do CO<sub>2</sub> como do N<sub>2</sub>.

*1.1.2. Volume da fase adsorvida;  $V_{ads}$ : obtenção da densidade da fase líquida;  $\rho_L$ .*

Para o cálculo do volume da fase adsorvida admitiu-se que a densidade desta fase é igual à densidade da fase líquida (Secção 1.1 do Capítulo III).

Assumiu-se que a densidade desta fase é igual a densidade no ponto normal de ebulição, ou seja, a 1 atm (Dreisbach *et al.*, 1999).

A Tabela 3.4 apresenta as densidades da fase líquida para o CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> puros na pressão atmosférica.



**Figura 3.3.** Variação do fator de compressibilidade para diferentes temperaturas como função da pressão reduzida.

Fonte: Costa, 2006.

**Tabela 3.4.** Densidades de líquidos puros e suas temperaturas de ebulição a pressão atmosférica (IUPAC, 1976; 1979).

Gás	$\rho_L, \text{kg.m}^{-3}$	T, °C
CO <sub>2</sub>	1227,78	-78,48
N <sub>2</sub>	808,60	-195,8

### 1.1.3. Volume de sólido adsorvente; $V_s$ .

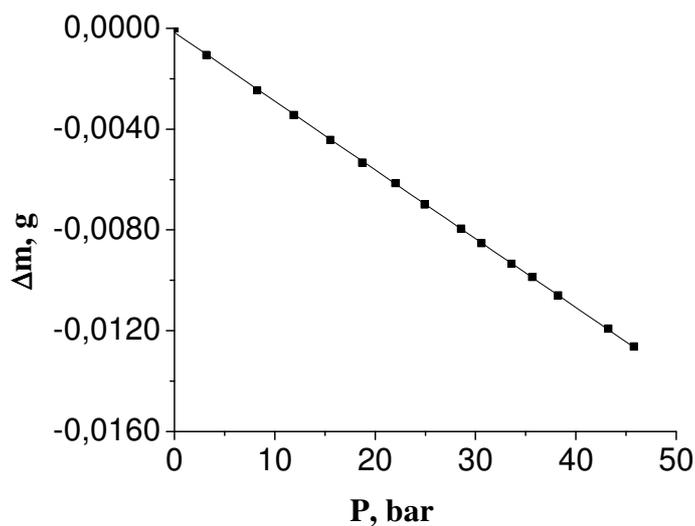
O volume de sólido adsorvente foi obtido pela isoterma de calibração com hélio (Secção 1.1 do Capítulo III).

As isotermas de hélio carvão ativado e zeólita 13X foram realizadas a temperatura ambiente (28°C-30°C) e numa faixa de pressão que variou do vácuo ( $10^{-4}$  bar) até aproximadamente 50 bar.

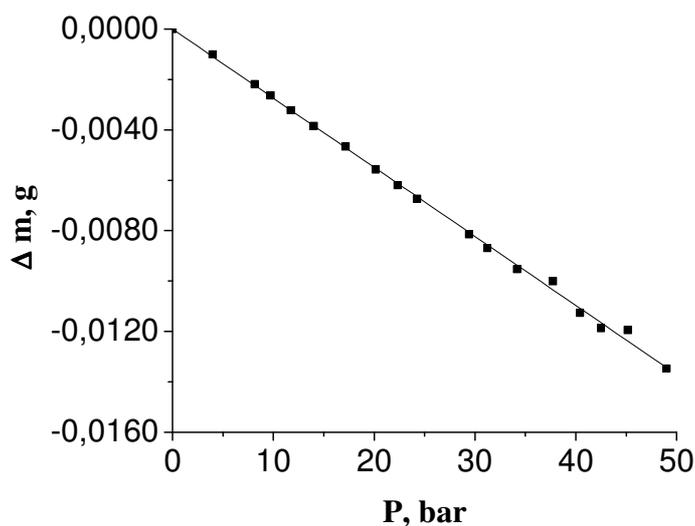
As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam as isotermas de hélio sobre carvão ativado e sobre a zeólita 13X, respectivamente. Observa-se que a massa diminui linearmente com

o aumento da pressão do hélio; fato este devido ao efeito do empuxo somente, pois é assumido que hélio não é adsorvido (Murata & Kaneko, 2000).

A partir do coeficiente angular da reta, obtém-se o volume do sólido adsorvente,  $V_s$ . Neste caso, o valor encontrado para a zeólita foi de  $1,91 \text{ cm}^3$ ; já para o carvão, de  $1,88 \text{ cm}^3$ .



**Figura 3.4.** Isotherma de hélio sobre carvão ativado. Condições:  $T = 28^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.5.** Isotermas de hélio sobre zeólita 13X. Condições:  $T = 30^\circ\text{C}$ .

## 2. AJUSTE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.

### 2.1. Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X.

Os modelos teóricos de equilíbrio de adsorção de Toth (Toth, 1971) e multisítio-Langmuir (Nitta *et al.*, 1984) foram ajustados as isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio purosobre carvão ativado e zeólita 13X.

O modelo de Toth é descrito através da equação (1.7) e o modelo multisítio-Langmuir é descrito através da equação (1.8).

$$q_{eq} = \frac{q_m K_{eq} P}{[1 + (K_{eq} P)^n]^{1/n}} \quad (1.7)$$

$$\frac{q_{eq}}{q_m} = K_{eq} P \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^a \quad (1.8)$$

A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção foi descrito pela Equação de Van't Hoff, conforme Eq. (1.10):

$$K_{eq} = K_{eq}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R.T}\right) \quad (1.10)$$

O ajuste dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir aos dados experimentais foi realizado com o auxílio da ferramenta Matlab 7.0 (The MathWorks, Inc).

Primeiramente, foram denominados  $y_i$  os pontos experimentais e  $\hat{y}_i$  como as respostas dadas pelo modelo. Assim, o resíduo – a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada – é definido como; Eq. (3.14):

$$r_i = y_i - \hat{y}_i \quad (3.14)$$

A resposta dada pelo modelo,  $\hat{y}_i$ , é uma função da variável independente de  $x_i$  e dos parâmetros de ajuste  $\beta_m$ . Sendo assim:

$$\hat{y}_i = F(x_i, \vec{\beta}) \quad (3.15)$$

em que  $\vec{\beta}$  representa o vetor de parâmetros do modelo.

Os parâmetros que melhor ajustam as curvas são determinados pela minimização do somatório dos quadrados devido ao erro (SSE – do inglês, *Sum of Squares Due of Error*) também conhecido como somatório dos resíduos quadráticos.

O método utilizado foi o de Mínimos Quadrados não-linear ponderado biquadraticamente. Este esquema minimiza iterativamente uma soma ponderada dos quadrados dos resíduos onde o peso  $w_i$  é determinado com base na distância de cada ponto experimental à curva do modelo de ajuste. Pontos perto da curva adquirem maior peso do que os pontos mais distantes, diminuindo os efeitos dos desvios experimentais sobre os parâmetros de ajuste. A função a ser minimizada é então dada por; Eq. (3.16):

$$SSE = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n w_i r_i^2 \quad (3.16)$$

em que  $w_i$  é o peso.

Para o cálculo do peso  $w_i$  é necessário primeiramente obter o desvio ajustado, obtido por; Eq. (3.17):

$$r_i' = \frac{r_i}{\sqrt{1 - h_i}} \quad (3.17)$$

em que  $h_i$  é a influência de cada ponto experimental que ajusta o resíduo por relaxação dos pontos de maior influência. O parâmetro  $h_i$  é dado por; Eq. (3.17) (Fomenko *et al.*, 2006):

$$h_i(\bar{x}, \bar{\beta}) = \min \left( 0,9999 \left( Q(\bar{\beta}) Q^T(\bar{\beta}) \right)_{ii} \right) \quad (3.18)$$

em que  $Q(\bar{\beta})$  é a matriz ortogonal obtida por uma fatoração QR da matriz Jacobiana da

$$\text{função de ajuste: } J_{im}(x_i, \bar{\beta}) = \frac{\partial F(x_i, \bar{\beta})}{\partial \beta_m}.$$

O resíduo normalizado é dado por; Eq. (3.19) (Matlab 7.0):

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} 1 \\ 4,685 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}' \\ s \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

em que  $s$  é a variância dos pontos experimentais.

Assim, a função peso é determinada por:

$$w_i = \begin{cases} (1-u_i^2)^2 & \text{se } |u_i| < 1 \\ 0 & \text{se } |u_i| \geq 1 \end{cases} \quad (3.20)$$

O algoritmo de solução escolhido foi o *Trust-Region Method* (Steihaug, 1983). O erro na função de minimização foi fixado em  $|10^{-10}|$  (mmol.g<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>.

## 2.2. Isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> sobre carvão CPHCL-2.

Como a faixa de pressão utilizada foi de 0 até 1 bar; as isotermas se encontram na faixa linear e, portanto, o modelo linear de Henry foi ajustado aos dados experimentais obtidos.

A Lei de Henry é descrita através da equação (1.3).

$$q_{eq} = H.P \quad (1.3)$$

A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção também foi descrito pela equação de Van't Hoff; Eq. (1.9).

## 3. MODELO DE ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO.

Para descrever todas as curvas de ruptura obtidas, ou seja, a dinâmica de adsorção dos gases sobre os adsorventes, modelos de adsorção em leito fixo foram propostos.

Para cada situação, foi proposto um modelo com as considerações possíveis a cada situação. Nesta seção será exposto o modelo mais complexo que foi utilizado neste trabalho e, quando necessário (nos resultados), serão expostas as simplificações realizadas.

### 3.1. Modelo de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em leito fixo.

O modelo proposto para descrever a dinâmica de adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio em leito fixo é derivado dos balanços de massa, momento e energia; incluindo as hipóteses a seguir:

- Escoamento em fluxo pistonado com dispersão axial;
- Velocidade de transferência de massa descrita pelo modelo LDF – *Linear Driving Force*;

- Fase gasosa com comportamento ideal;
- Relações de equilíbrio dadas pela apropriada isoterma;
- Gradientes radiais de concentração e de temperatura foram negligenciados.

Com estas hipóteses, o modelo de leito fixo pode ser descrito com as equações a seguir (Ruthven, 1984). O balanço de massa para cada componente é dado por; Eq (3.21):

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3.21)$$

em que  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $C_i$  é a concentração do componente  $i$  na fase gás,  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial mássico,  $u$  é a velocidade superficial e  $\rho_p$  é a densidade da partícula.

A velocidade de transferência de massa de cada componente para dentro da partícula é descrita por; Eq. (3.22):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{L,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.22)$$

em que  $K_{L,i}$  é o coeficiente global de transferência de massa (envolve todas as resistências a transferência de massa; isto é, resistências intra e interpartícula) do componente  $i$  e  $q_i^*$  a concentração de equilíbrio de adsorção, ou seja,  $q_i^* = f(C)$  dada pela isoterma e  $\bar{q}_i$  é a concentração adsorvida média.

A concentração total  $C$  é dada por:

$$C = \frac{P}{RT_g} \quad (3.23)$$

em que  $P$  é a pressão total,  $T_g$  é a temperatura da fase gasosa e  $R$  é a constante universal dos gases.

A equação de Ergun considera a queda de pressão no leito e as mudanças de velocidade:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \frac{\mu_g (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \rho_g u^2 \quad (3.24)$$

em que  $\mu_g$  é a viscosidade da fase gasosa,  $\rho_g$  é a densidade da fase gasosa e  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

O balanço de energia na é (Ruthven, 1984):

$$\begin{aligned} \varepsilon C C_{v,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + C C_{p,g} \frac{\partial (u T_g)}{\partial z} = \varepsilon \lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - (1-\varepsilon) \rho_p C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + \\ (1-\varepsilon) \rho_p \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - \frac{4h_w}{d_{int}} (T_g - T_w) \end{aligned} \quad (3.25)$$

em que  $C_{v,g}$  é o calor específico molar da fase gasosa a volume constante,  $C_{p,g}$  o calor específico molar da fase gasosa a pressão constante,  $\lambda_L$  é o coeficiente de dispersão axial térmico,  $C_s$  calor específico do sólido,  $\Delta H_i$  é o calor de adsorção do componente  $i$ ,  $h_w$  é o coeficiente convectivo de transferência de calor entre a fase gasosa e a parede da coluna,  $d_{int}$  é o diâmetro do leito (diâmetro interno na coluna)  $T_w$  é a temperatura da coluna.

O balanço de energia na fase sólida é expresso por:

$$\rho_p C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{6h_f}{d_p} (T_g - T_s) + \rho_p (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.26)$$

em que  $h_f$  é o coeficiente convectivo de transferência de calor entre a fase gasosa e o adsorvente.

Para a parede da coluna, o balanço de energia é expresso por:

$$\rho_w C_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wl} U (T_w - T_\infty) \quad (3.27)$$

com

$$\alpha_w = \frac{d_{int}}{l(d_{int} + l)} \quad (3.28)$$

$$\alpha_{wl} = \frac{1}{(d_{\text{int}} + l) \ln\left(\frac{d_{\text{int}} + l}{d_{\text{int}}}\right)} \quad (3.29)$$

em que  $\rho_w$  é a densidade da parede da coluna,  $C_{p,w}$  é o calor específico da parede da coluna,  $\alpha_w$  é a razão entre a área superficial interna e o volume da parede da coluna,  $\alpha_{wl}$  é razão logarítmica entre a área superficial interna e o volume da parede da coluna (Da Silva & Rodrigues, 2001; Cavenati *et al.*, 2006),  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor  $T_\infty$  é a temperatura do ar externo ao forno.

As condições iniciais e de contorno que completam o modelo acima descrito são diferentes para cada grupo de experimentos e serão destacadas oportunamente.

Os modelos matemáticos foram resolvidos utilizando o pacote comercial gPROMS – *general PROcess Modeling System* – (Process Systems Enterprises Limited, Reino Unido) que utiliza o método da colocação ortogonal em elemento finito para resolução numérica.

### 3.2. Correlações utilizadas na estimativa de parâmetros.

As correlações utilizadas para as estimativas de parâmetros pertinentes aos balaios de energia são apresentadas aqui. Estas correlações foram utilizadas em todos os casos que serão apresentados adiante nos resultados.

Os coeficientes de dispersão axial térmico ( $\lambda_L$ ) e convectivo de transferência de calor entre a fase gasosa e o adsorvente ( $h_f$ ) foram calculados através de correlação proposta por Wakao e colaboradores (1978); Eq. (3.30) e (3.31):

$$\frac{\lambda_L}{k_g} = 7 + 0,5 \text{Pr Re} \quad (3.30)$$

$$Nu = 2,0 + 1,1 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{1/3} \quad (3.31)$$

$k_g$  é a condutividade térmica da fase gasosa,  $Re$  é o número de Reynolds,  $Pr$  é o número de Prandtl e  $Nu$  é o número de Nusselt. Os números adimensionais são definidos por:

$$Re = \frac{\rho_g u d_p}{\mu_g} \quad (3.32)$$

$$Pr = \frac{C_{p,g} \mu_g}{k_g} \quad (3.33)$$

$$Nu = \frac{h_f d_p}{k_g} \quad (3.34)$$

As viscosidades da fase gasosa foram calculadas utilizando a equação de Wilke (Bird *et al.*, 1960).

O coeficiente convectivo de transferência de calor entre a fase gasosa e a parede da coluna ( $h_w$ ) foi estimado por correlação proposta por De Wasch e Froment (1972):

$$\frac{h_w d_{int}}{k_g} = 12,5 + 0,048 Re \quad (3.35)$$

O coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ) foi calculado de acordo com (Incropera e De Witt, 1996):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_w} + \frac{d_{int}}{k_w} \ln\left(\frac{d_{ext}}{d_{int}}\right) + \frac{d_{int}}{d_{ext}} \frac{1}{h_{ext}}} \quad (3.36)$$

$d_{ext}$  é o diâmetro externo da coluna ( $d_{ext} = d_{int} + l$ ),  $k_w$  é a condutividade térmica da parede da coluna e  $h_{ext}$  é o coeficiente convectivo externo de transferência de calor. Este coeficiente foi calculado de acordo com (Incropera e De Witt, 1996):

$$\frac{h_{ext} L}{k_{g,ext}} = 0,68 + \frac{0,67 Ra^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{9/12}\right]^{4/16}} \quad (3.37)$$

$k_{g,ext}$  é a condutividade térmica do ar externo à coluna e  $Ra$  é o numero de Rayleigh definido por:

$$Ra = g\beta \frac{(T_w - T_\infty)}{\nu\alpha} L^3 \quad (3.38)$$

em que  $\nu$  é a viscosidade cinemática do ar externo à coluna,  $\alpha$  é a difusividade térmica do ar externo à coluna e  $\beta$  é o coeficiente de expansão térmico do ar externo à coluna. As propriedades do ar externo a coluna foram estimadas na temperatura do filme.

## CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

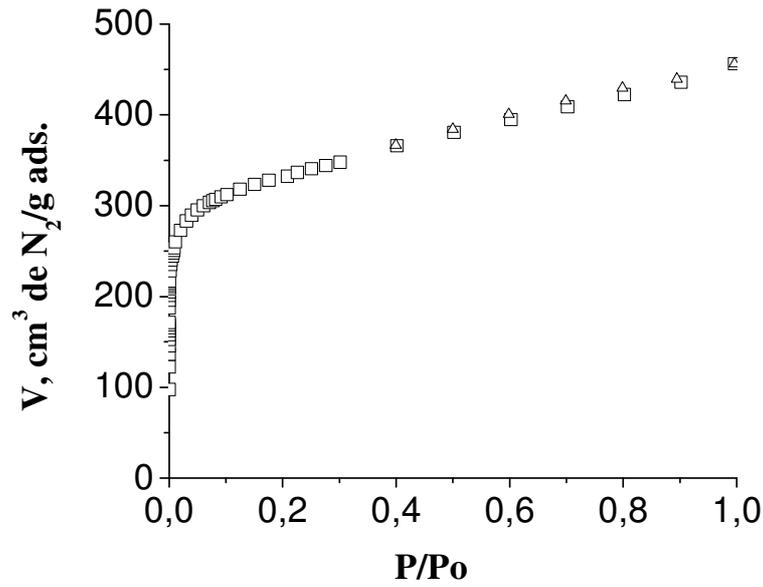
### 1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio líquido sobre carvão ativado e carvões funcionalizados CPHCL-1 e CPHCL-2 e zeólita 13X são mostradas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4; respectivamente.

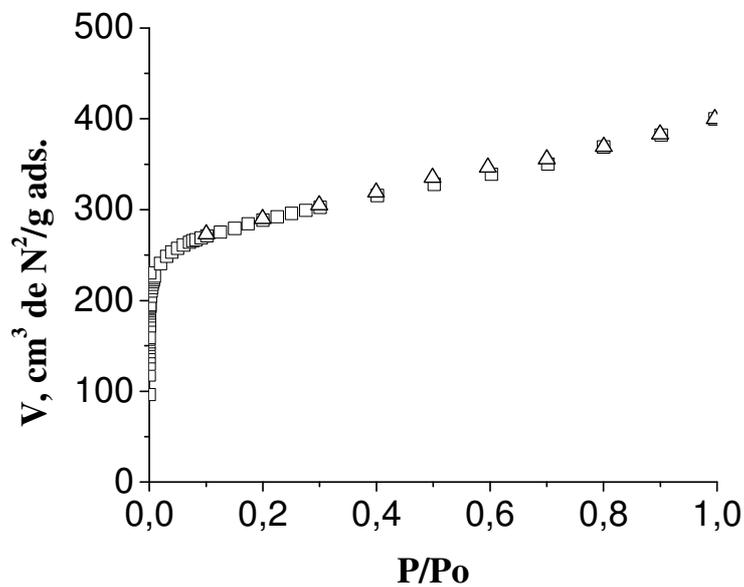
As isotermas obtidas para todos os sólidos classificam-se em tipo I; isotermas comumente encontradas em carvões ativados e zeólitas segundo a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Estas isotermas são típicas de sólidos microporosos em que a adsorção acontece também a pressões relativas muito baixas em razão da forte interação entre o adsorvente e o adsorvato. A conclusão do preenchimento dos poros requer freqüentemente pressões mais elevadas favorecida pela interação entre as moléculas adsorvidas (Leofanti *et al.*, 1998).

Em todos os casos, a histerese é do tipo H4. Este tipo de histerese ocorre em sólidos formados de agregados ou aglomerados de partículas formando poros estreitos tipo fenda (Gregg & Sing, 1982; Rouquerol *et al.*, 1999). Nestas isotermas também é possível se perceber que o “loop” da histerese é pequeno indicando que somente uma porção muito pequena de mesoporos está presente nos sólidos (Rouquerol *et al.*, 1999).

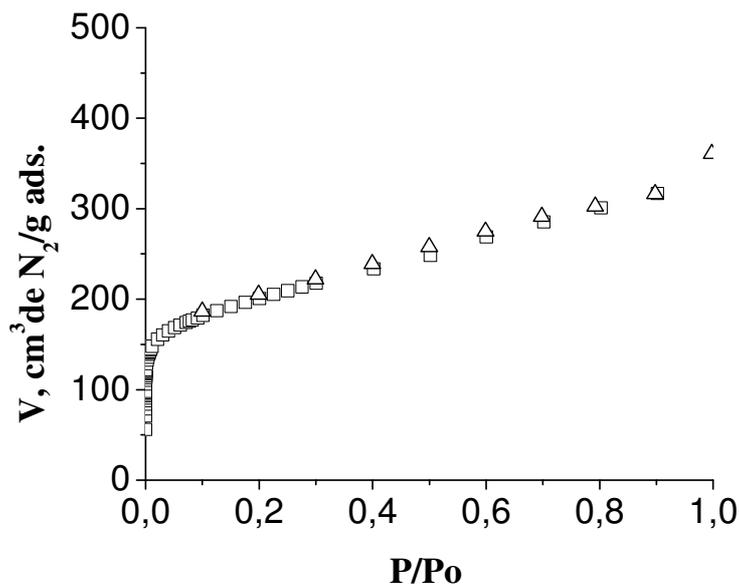
O “loop” ocorre a pressões relativas próximas de  $\frac{P}{P_o} \cong 0,4$ ; o que é comum em isotermas de N<sub>2</sub> independente do adsorvente e da distribuição de tamanho de poro (Gregg & Sing, 1982). Abaixo desta pressão, o mecanismo de preenchimento é chamado de preenchimento de microporos (tamanho de poro inferior a 2nm), para o qual não ocorre histerese. Quando o nitrogênio excede esta pressão relativa, mesoporos são preenchidos por condensação capilar (Do, 1998).



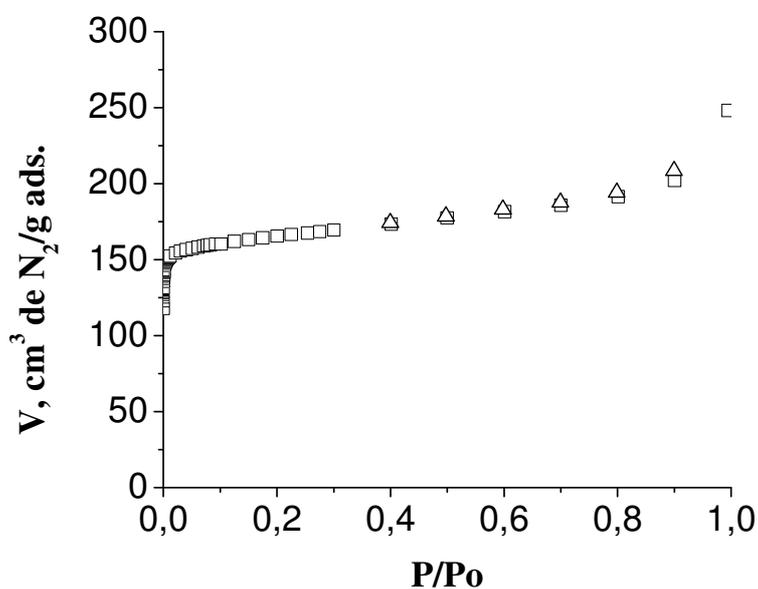
**Figura 4.1.** Isoterma de sorção de nitrogênio a  $-196,15^{\circ}\text{C}$  sobre carvão ativado: □ adsorção e  $\Delta$  dessorção.



**Figura 4.2.** Isoterma de sorção de nitrogênio a  $-196,15^{\circ}\text{C}$  sobre CPHCL-1: □ adsorção e  $\Delta$  dessorção.



**Figura 4.3.** Isoterma de sorção de nitrogênio a  $-196,15^{\circ}\text{C}$  sobre CPHCL-2: □ adsorção e Δ dessorção.



**Figura 4.4.** Isoterma de sorção de nitrogênio a  $-196,15^{\circ}\text{C}$  sobre zeólita 13X: □ adsorção e Δ dessorção.

A Tabela 4.1 apresenta a caracterização textural dos adsorventes. A área superficial foi obtida através da equação de BET (Brunnauer *et al.*, 1938); a área

superficial de microporos, pelo método DR (Dubinin & Radushkevich, 1947) e o volume de microporos, determinado pelo método-t (De Boer *et al.*, 1976). As capacidades de microporos, em termos de N<sub>2</sub>, foram lidas na pressão relativa de histerese  $\frac{P}{P_0} \cong 0,4$ . Para fins de cálculos, a densidade do nitrogênio adsorvido foi considerada como sendo igual à densidade do nitrogênio líquido, a temperatura de -196,15°C: 0,808 g/cm<sup>3</sup>.

**Tabela 4.1. Caracterização textural dos sólidos adsorventes.**

<b>Propriedades</b>	<b>Carvão ativado</b>	<b>CPHCL-1</b>	<b>CPHCL-2</b>	<b>Zeólita 13X</b>
<b>Área superficial BET, m<sup>2</sup>/g</b>	1053,0	915,8	664,6	585,5
<b>Área superficial microporo, m<sup>2</sup>/g</b>	1343,0	1164,0	753,0	693,2
<b>Volume microporo, cm<sup>3</sup>/g</b>	0,097	0,110	0,039	0,172
<b>Raio médio de poro, nm</b>	1,23	1,39	1,54	1,38
<b>N<sub>2</sub>-capacidade de microporo <sup>*1</sup>, g N<sub>2</sub>/g</b>	300	260	155	140
<b>N<sub>2</sub>-capacidade total <sup>*1</sup>, g N<sub>2</sub>/g</b>	370	308	260	200
<b>Densidade aparente <sup>*2</sup>, g/cm<sup>3</sup></b>	1,14	1,14	1,14	1,94
<b>Diâmetro da partícula, cm</b>	0,38	0,38	0,38	0,29

<sup>\*1</sup>Determinadas a partir da isoterma de N<sub>2</sub>; <sup>\*2</sup>As densidades dos carvões elaborados em laboratório – CPHCL-1 e CPHCL-2 – foram tomadas como iguais a do carvão ativado (carvão primário que então foi funcionalizado) haja vista que há tão somente diferença de química superficial entre estes adsorventes.

Todas as áreas superficiais são áreas típicas dos adsorventes: carvão ativado e zeólita 13X. Os valores da área BET e área de microporos do carvão ativado são cerca de duas vezes os valores da zeólita 13X. Também, a capacidade total de todos os carvões, em termos de nitrogênio, é consideravelmente maior que a da zeólita 13X.

Percebe-se, contudo, que a funcionalização do carvão ativado com cloridrato de 3-cloropropilamina, obtendo-se os carvões CPHCL-1 e CPHCL-2, propiciou a diminuição da área BET do carvão ativado. No carvão CPHCL-1 esta diminuição foi pequena; no entanto, no carvão CPHCL-2 a diminuição é da ordem de 37%.

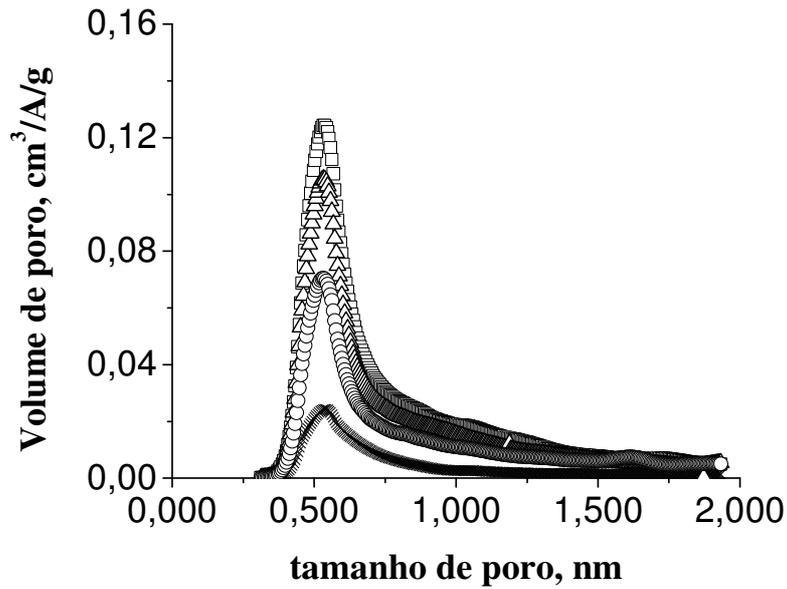
A distribuição de tamanho de poro para todos os adsorventes foi obtida pelo método HK (Horváth & Kawazoe, 1983). O método é baseado numa abordagem quasi-

termodinâmica que é usado para obter a energia potencial média de poros tipo fenda. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as distribuições de tamanho de poro, obtidas pelo método HK a partir da isoterma de N<sub>2</sub> líquido, dos adsorventes: carvão ativado, CPHCL-1, CPHCL-2 e zeólita 13X. Na Figura 4.5 é mostrada a distribuição de tamanhos de microporos; já na Figura 4.6, a distribuição efetiva de tamanho de poro que é calculada a partir da aplicação direta da equação (Do, 1998); Eq. (4.1):

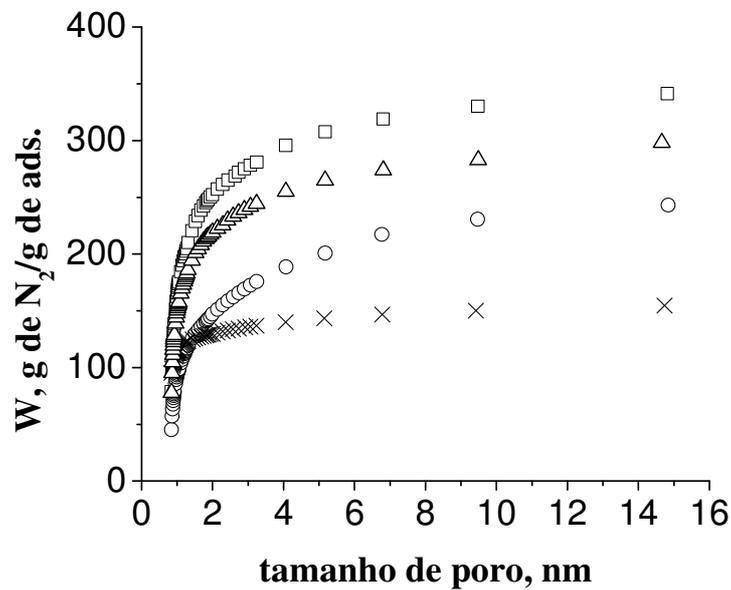
$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{62,38}{l - 0,64} \left[ \frac{1,895 \times 10^{-3}}{(l - 0,32)^3} - \frac{2,7087 \times 10^{-7}}{(l - 0,32)^9} - 0,05014 \right] \quad (4.1)$$

em que  $l$  é o diâmetro de poro, em nm.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram que todos os adsorventes exibem uma distribuição de poros essencialmente microporosa e que muito da capacidade de adsorção, para todos os adsorventes, é atribuída a eles. A capacidade atribuída aos mesoporos é bastante insignificante. Esta observação é reforçada pelos dados fornecidos na Tabela 4.1. Somente cerca de 30% da capacidade de adsorção, em termos de N<sub>2</sub>, da zeólita 13X se encontra nos mesoporos. A alta microporosidade do carvão ativado é evidente no fato de que aproximadamente 80% da quantidade máxima adsorvida se encontra em poros até 2 nm (microporos). Os carvões funcionalizados CPHCL-1 e CPHCL-2 também possuem grande parte de seus poros na faixa microporosa. No entanto, a funcionalização parece ter bloqueado alguns destes poros; pois uma diminuição na capacidade destes microporos foi observada com conseqüente diminuição da área superficial BET destes carvões enriquecidos com amina.



**Figura 4.5.** Distribuição de microporos calculada a partir do método de HK: □ carvão ativado; Δ CPHCL-1; ○ CPHCL-2 e × zeólita 13X.

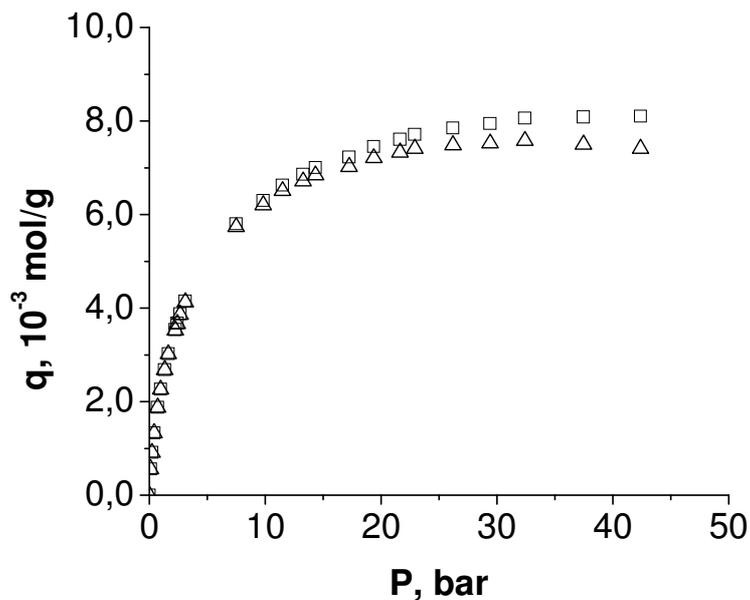


**Figura 4.6.** Distribuição efetiva de tamanho de poros calculada a partir do método de HK: □ carvão ativado; Δ CPHCL-1; ○ CPHCL-2 e × zeólita 13X.

## 2. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> SOBRE CARVÃO ATIVADO E ZEÓLITA 13X.

Como apresentado na Seção 1.1 do Capítulo 3, um tratamento adequado aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção é necessário para a distinção entre a quantidade adsorvida em excesso e a quantidade adsorvida absoluta.

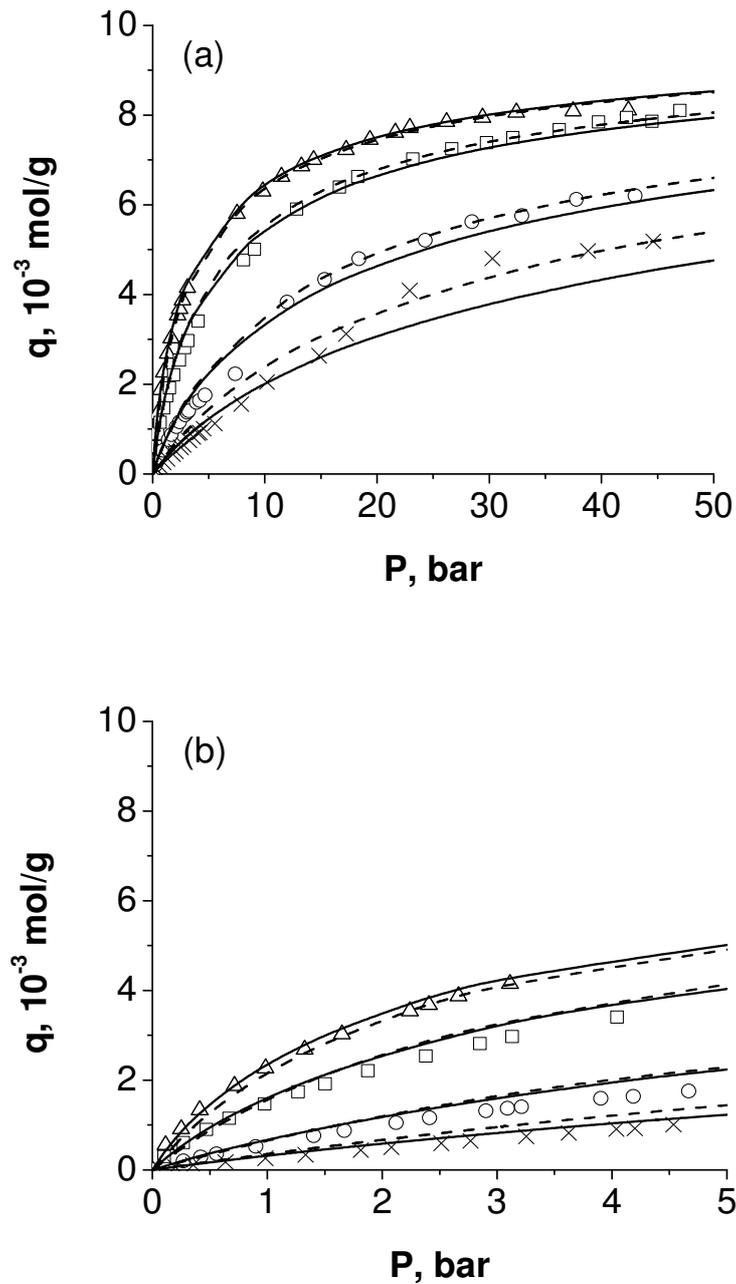
A título de exemplo, na Figura 4.7 mostra-se a diferença entre a quantidade adsorvida em excesso e a quantidade adsorvida absoluta obtidas na adsorção de CO<sub>2</sub> sobre carvão ativado a temperatura de 28°C. Observa-se que para as altas pressões há uma diferença entre as duas quantidades o que é característico do efeito do empuxo: com o aumento da pressão e, conseqüentemente, da densidade da fase gasosa, a quantidade adsorvida em excesso passa a se distanciar da quantidade adsorvida absoluta.



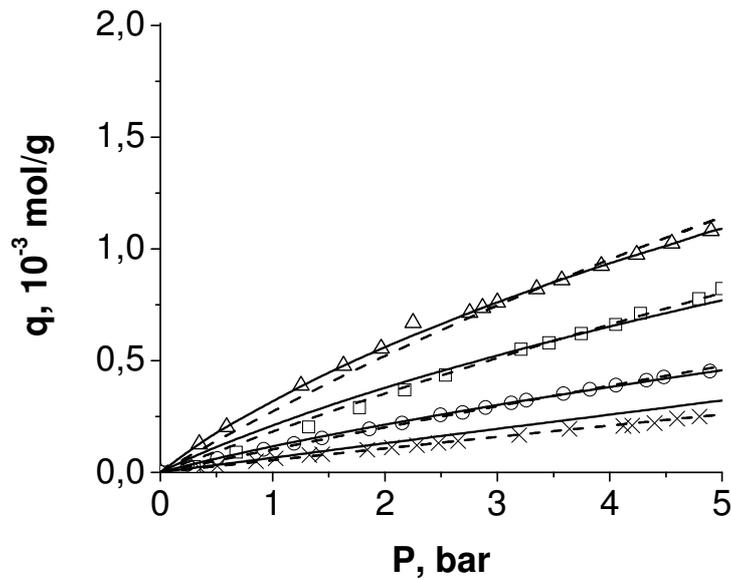
**Figura 4.7.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado a temperatura de 28°C; Δ quantidade adsorvida em excesso e □ quantidade adsorvida absoluta.

Após o correto tratamento de todos os resultados experimentais, as isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio sobre carvão ativado e zeólita 13X puderam ser então ajustadas aos modelos teóricos.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> respectivamente, sobre carvão ativado. Os dados experimentais foram ajustados com os modelos Toth e multisítio-Langmuir que são representados, nas figuras, pelas linhas sólidas e pelas linhas pontilhadas, respectivamente. Pode-se observar que o modelo multisítio-Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais quando comparado com o modelo de Toth, para toda a região de pressão de 0 a 50 bar (Fig. 4.9(a)). Entretanto, para pressões de 0 a 5 bar os dois modelos se ajustam igualmente bem aos dados experimentais. Os parâmetros utilizados no ajuste dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir se encontram na Tabela 4.2.



**Figura 4.8.** Isotherma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado a diferentes temperaturas:  $\Delta$  28°C;  $\square$  50°C;  $\circ$  100°C e  $\times$  150°C. (a) P de 0 a 50 bar; (b) P de 0 a 5 bar. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir.



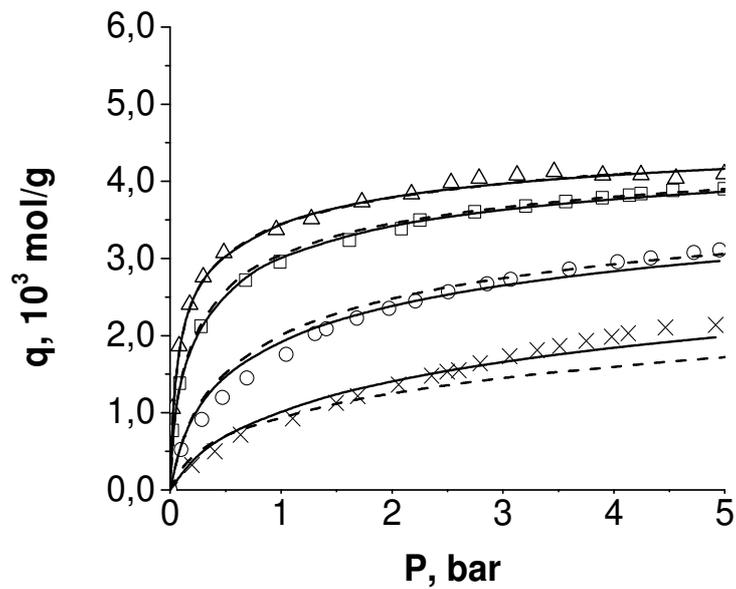
**Figura 4.9.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrogênio sobre carvão ativado a diferentes temperaturas:  $\Delta$  28°C;  $\square$  50°C;  $\circ$  100°C e  $\times$  150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir.

**Tabela 4.2.** Parâmetros dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir utilizados nos ajustes das isotermas de equilíbrio de adsorção sobre carvão ativado.

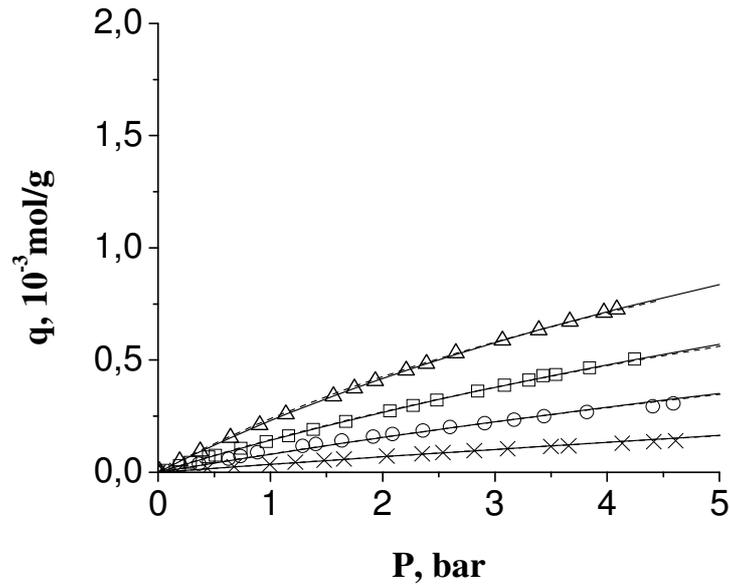
<i>Modelo de Toth</i>				
Gás	$q_m, 10^{-3} \text{ mol/g}$	$n$	$K_o, \text{bar}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{ads}}, \text{ kJ/mol}$
$CO_2$	10,05	0,68	$7,62 \times 10^{-5}$	21,84
$N_2$	9,74	0,52	$6,91 \times 10^{-5}$	16,31
<i>Modelo multisítio-Langmuir</i>				
Gás	$q_m, 10^{-3} \text{ mol/g}$	$a$	$K_o, \text{bar}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{ads}}, \text{ kJ/mol}$
$CO_2$	10,28	1,67	$1,84 \times 10^{-4}$	18,62
$N_2$	9,52	1,85	$9,33 \times 10^{-5}$	14,49

Os valores de máxima capacidade de adsorção de  $CO_2$  em carvão ativado estão em boa concordância com resultados encontrados na literatura em que foram realizados experimentos a temperaturas mais baixas (Dreisbach *et al.*, 1999; Van der Vaart *et al.*, 2000; Siriwardane *et al.*, 2001).

As isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio sobre zeólita 13X são mostradas nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Toth (linhas sólidas) e multisítio-Langmuir (linhas pontilhadas). Pode-se observar que os dois modelos se ajustam bem aos dados experimentais. Os parâmetros utilizados no ajuste dos modelos se encontram na Tabela 4.3.



**Figura 4.10.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre zeólita 13X a diferentes temperaturas:  $\Delta$  30°C;  $\square$  50°C;  $\circ$  100°C e  $\times$  150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir.



**Figura 4.11.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de nitrogênio sobre zeólita 13X a diferentes temperaturas:  $\Delta$  28°C;  $\square$  50°C;  $\circ$  100°C e  $\times$  150°C. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo multisítio-Langmuir.

**Tabela 4.3. Parâmetros dos modelos de Toth e multisítio-Langmuir utilizados nos ajustes das isotermas de equilíbrio de adsorção sobre zeólita 13X.**

<i>Modelo de Toth</i>				
Gás	$q_m, 10^{-3} \text{ mol/g}$	$n$	$K_0, \text{bar}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
$CO_2$	5,09	0,429	$4,31 \times 10^{-5}$	29,38
$N_2$	3,08	0,869	$8,82 \times 10^{-5}$	17,19
<i>Modelo Multisítio- Langmuir</i>				
Gás	$q_m, 10^{-3} \text{ mol/g}$	$a$	$K_0, \text{bar}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
$CO_2$	5,55	3,37	$1,86 \times 10^{-4}$	28,54
$N_2$	5,71	3,27	$1,36 \times 10^{-4}$	14,28

Para todas as pressões e em ambos os adsorventes, a quantidade de  $CO_2$  adsorvida é maior que de  $N_2$ . As isotermas são mais favoráveis para a adsorção de dióxido de carbono, isto indica uma interação mais forte do par adsorvato-adsorvente. Os valores do calor de adsorção, também, indicam uma mais forte afinidade do  $CO_2$  com o carvão ativado. Entretanto, a capacidade máxima de adsorção é quase a mesma

para ambos os gases. Fato este que pode ser explicado pela semelhança entre os diâmetros cinéticos das moléculas de CO<sub>2</sub> (3,3 Å) e das moléculas de N<sub>2</sub> (3,64 Å) e que, no entanto, são menores do que os poros dos adsorventes (Figura 4.5) e, portanto, uma exclusão seletiva baseada no tamanho molecular não é esperada.

Os valores de máxima capacidade adsorvida obtidos para a adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio, sobre zeólita 13X, são ligeiramente inferiores a alguns valores previamente encontrados na literatura. Cavenati *et al.* (2004) obtiveram maiores capacidades para ambos os gases utilizando o modelo de multisítio-Langmuir; entretanto, os dados experimentais foram obtidos a temperaturas de 25°C a 50°C.

A capacidade da monocamada do carvão ativado é bem maior que o da zeólita 13X. Isto é esperado pois este último tem uma área superficial BET e uma capacidade de microporos bem menores. Os valores de máxima capacidade do carvão ativado são cerca de duas vezes os valores da zeólita 13X, como pode ser visto nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Embora a capacidade máxima de adsorção do dióxido de carbono sobre o carvão ativado seja maior do que a encontrada para a zeólita pode-se observar que, para pressões muito baixas (abaixo de 1 bar), a isoterma da zeólita 13X é mais abrupta. Apesar de o carvão ativado possuir uma área BET e capacidades de microporos cerca de duas vezes maiores – mostradas a partir das isotermas de N<sub>2</sub> líquido – a pressões muito baixas os microporos do carvão não são acessíveis ao dióxido de carbono.

Os valores de calor de adsorção,  $\Delta H_{ads}$ , são negativos, indicando a natureza exotérmica da adsorção. O fator pré-exponencial da constante de equilíbrio,  $K_o$ , é indicativo da variação de entropia durante o processo de adsorção (Boer, 1968). De acordo com a termodinâmica estatística, este parâmetro possui um valor pequeno porque é baixo o grau de liberdade do adsorvato na fase adsorvida. Conseqüentemente, a mudança da entropia da adsorção,  $\Delta S_{ads}$ , diminui quando este parâmetro é aumentado. Observa-se que a variação na entropia é quase a mesma para ambos os gases porque o fator pré-exponencial e o calor de adsorção são muito similares. Em adição, os valores negativos de  $\Delta S_{ads}$  indicam uma diminuição na desordem do gás na superfície do adsorvente.

A Tabela 4.4 sumariza as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> em alguns sólidos reportados na literatura e nos avaliados neste trabalho.

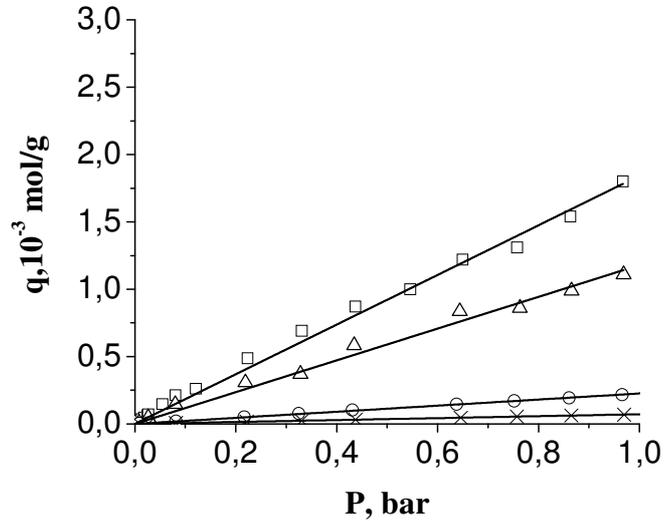
**Tabela 4.4. Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para alguns sólidos reportados na literatura e para este trabalho.**

<b>Adsorvente</b>	<b>T, °C</b>	<b>Pressão, bar</b>	<b>Capacidade de adsorção, g/kg</b>	<b>Referência</b>
<b>Zeólita 13 X</b>	25	1,01	160	Siriwardane <i>et al.</i> , 2001
<b>Zeólita 13 X</b>	25, 35 e 50	1,01	198, 154 e 119	Cavenati <i>et al.</i> , 2004
<b>Zeólita 13 X</b>	28, 50, 100 e 150	1,01	158, 135, 79 e 41	<b>Este trabalho</b>
<b>Zeólita 4A</b>	25	1,01	135	Siriwardane <i>et al.</i> , 2001
<b>Carvão ativado NORIT R1</b>	25	1,01	98	Dreisbach <i>et al.</i> , 1999.
<b>Carvão ativado G 32-H</b>	25	1,01	110	Siriwardane <i>et al.</i> , 2001
<b>Carvão ativado Norit RBI</b>	21, 30, 56 e 75	1,01	108, 77, 56 e 40	Van der Vaart <i>et al.</i> , 2000
<b>Carvão ativado Norit R2030</b>	28, 50, 100 e 150	1,01	150, 72, 30 e 15	<b>Este trabalho</b>
<b>Cinza leve funcionalizada com amina</b>	25	1,01	4 - 40	Arenillas <i>et al.</i> , 2005
<b>MCM-41 e MCM-48 contendo Al, Fe, Cu ou Zn</b>	20	1,01	32 - 82	Macário <i>et al.</i> , 2005

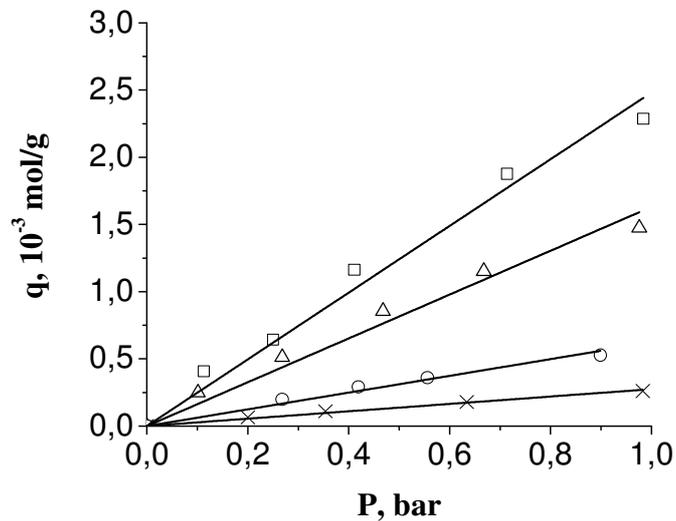
### 3. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CPHCL-2.

As isotermas de equilíbrio de dióxido de carbono, no carvão funcionalizado com amina, CPHCL-2, se encontram na Figuras 4.12. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de isotermas linear. Na Figura 4.13 podem ser encontradas as isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o carvão ativado Norit R2030 somente para a região linear em que é aplicável a lei de Henry.

A Tabela 4.5 traz as constantes de Henry para adsorção de dióxido de carbono nestes sólidos, bem como o calor de adsorção do CPHCL-2.



**Figura 4.12.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre CPHCL-2 a diferentes temperaturas: □ 25°C; Δ 50°C; ○ 100°C e × 150°C. Linhas sólidas: modelo de Henry.



**Figura 4.13.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono sobre carvão ativado na região linear (P de 0 a 1 bar) a diferentes temperaturas: □ 28°C; Δ 50°C; ○ 100°C e × 150°C. Linhas sólidas: modelo de Henry.

**Tabela 4.5. Constantes de Henry para a adsorção de CO<sub>2</sub> sobre carvão ativado e CPHCL-2 a diferentes temperaturas.**

T, °C	Carvão ativado	CPHCL-2	
	H, 10 <sup>-3</sup> mol/g.bar	H, 10 <sup>-3</sup> mol/g.bar	-ΔH <sub>ads</sub> , kJ/mol
30-25	2,89	2,16	
50	1,86	1,55	20,25
100	0,62	0,32	
150	0,29	0,11	

Observa-se que o carvão funcionalizado CPHCL-2 perdeu em capacidade de adsorção de dióxido de carbono se comparado com o carvão ativado. E esta perda é da mesma proporção da perda de área superficial BET. Alguns autores têm relatado que apesar de uma diminuição da área superficial BET, ocasionada pelo parcial bloqueio dos poros menores, o enriquecimento de sólidos carbonosos com N tende a aumentar a capacidade para a adsorção de CO<sub>2</sub> (Arenillas *et al.*, 2005b). No entanto, ainda não há consenso; pois, no mesmo trabalho, Arenillas *e colaboradores* (2005b) observaram que o adsorvente com o maior conteúdo de N não é aquele que apresenta a maior capacidade de adsorção. Mais recentemente, Pevida *et al.* (2008) observaram o mesmo comportamento. A natureza da função nitrogenada parece ser muito importante, pois afeta a basicidade da superfície (Vlasov & Os'kina, 2002). Comparando-se uma amina primária com uma amina secundária de mesmo número de carbono daquela, o caráter básico desta é maior devido ao efeito indutivo ocasionado pelo grupo *alquila*. Os grupos *alquila* são elétrons-repelentes, ou seja, produzem efeito indutivo I<sup>+</sup>; já que empurram os elétrons das ligações em direção oposta a eles. O efeito indutivo I<sup>+</sup> deixa o grupo *amino* com superávit de elétrons, aumentando o caráter básico deste. Portanto, quanto mais grupos *alquila* uma amina possuir, e quanto mais H e C possuem estes grupos, mais básica é amina (Morrison & Boyd, 1970).

Outra questão que parece ser importante é a umidade do gás que pode afetar a estabilidade do grupo funcional nitrogenado na superfície do sólido. Arenillas *e co-autores* (2005a) reportaram que ocorre um aumento na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em superfícies contendo nitrogênio oxidado o que leva a um aumento da basicidade da superfície, na presença de umidade.

#### 4. AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE OCACIONADAS POR FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO OU PELA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>.

As análises elementar de C, H e N dos adsorventes carvão ativado e CPHCL-2 são mostradas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6. Análise elementar para o carvão ativado Norit R2030 e CPHCL-2.**

Elemento	Carvão ativado	CPHCL-2
C	86,2	70,2
H	1,3	2,0
N	0,9	1,4
N/C. 10 <sup>2</sup>	1	2

De fato, a funcionalização da superfície do carvão ativado com cloridrato de 3-cloropropilamina aumentou o conteúdo de N e a relação atômica C/N é o dobro da observada no carvão ativado.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram as perdas de massa sofridas nas análises termogravimétricas do carvão ativado e do carvão enriquecido com nitrogênio CPHCL-2. Para o carvão ativado, a primeira faixa de decomposição térmica apresenta uma perda devido à liberação de umidade; as perdas acima de 217°C são devidas a liberação de matéria volátil consistente com a quantidade determinada por análise imediata. O CPHCL-2 apresenta uma perda de massa entre 30°C e 155°C que é consistente com a mudança de fase, devido à liberação de umidade e fusão da amina. O ponto de fusão do cloridrato de 3-cloropropilamina é entre 147-150°C. É necessário salientar que o pré-tratamento desse sólido a temperatura de 150°C garante um melhor espalhamento da amina na sua superfície.

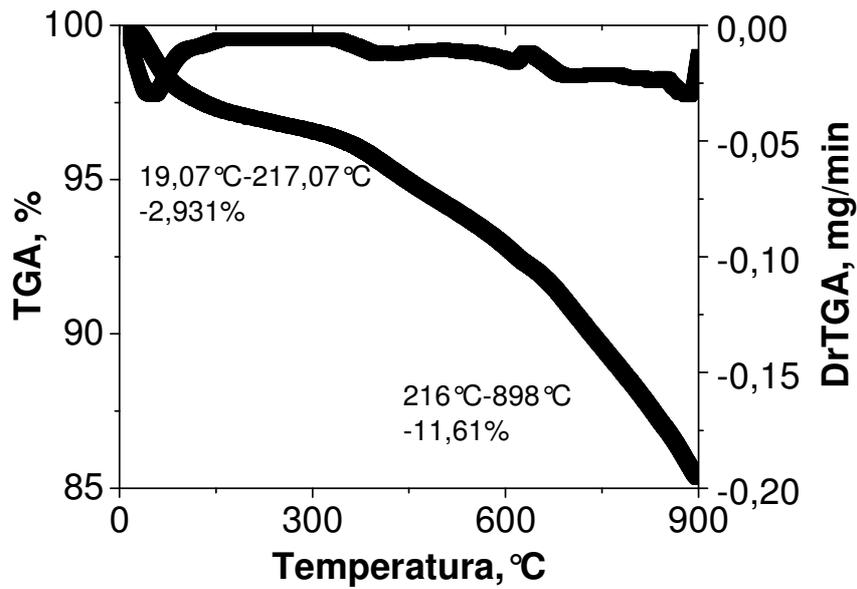


Figura 4.14. Curvas de TGA e DrTGA para o carvão ativado.

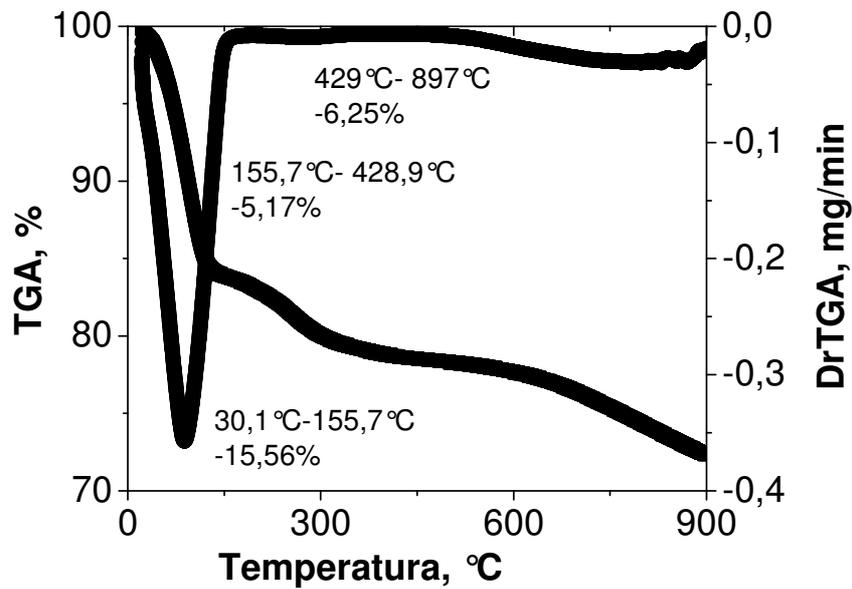


Figura 4.15. Curvas de TGA e DrTGA para o CPHCL-2.

A Tabela 4.7 mostra a relação atômica C:O, obtida pela análise de XPS, dos adsorventes carvão ativado e CPHCL-2 antes e depois de adsorção de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Esta técnica é uma boa ferramenta para rastrear quantidades de adsorvato

que possam permanecer na superfície do sólido ou rastrear modificações causadas pela oxidação da superfície (Gray *et al.*, 2008).

A Tabela 4.7 mostra que a relação C:O é maior para o CPHCL-2; o que é esperado já que este sólido possui também maior quantidade de N, fazendo assim com que a quantidade de O em relação ao C diminua.

A relação C:O é aproximadamente a mesma para o carvão ativado antes de ser usado (virgem) e após seu uso a 28°C. No entanto, a relação diminui a temperatura de 150°C o que indica que houve uma leve oxidação da superfície do sólido a esta temperatura. Já para o CPHCL-2, a relação C:O diminui significativamente para o sólido após a adsorção de CO<sub>2</sub> a 28°C, ou seja, há uma mais forte oxidação da superfície do sólido CPHCL-2 após o tratamento.

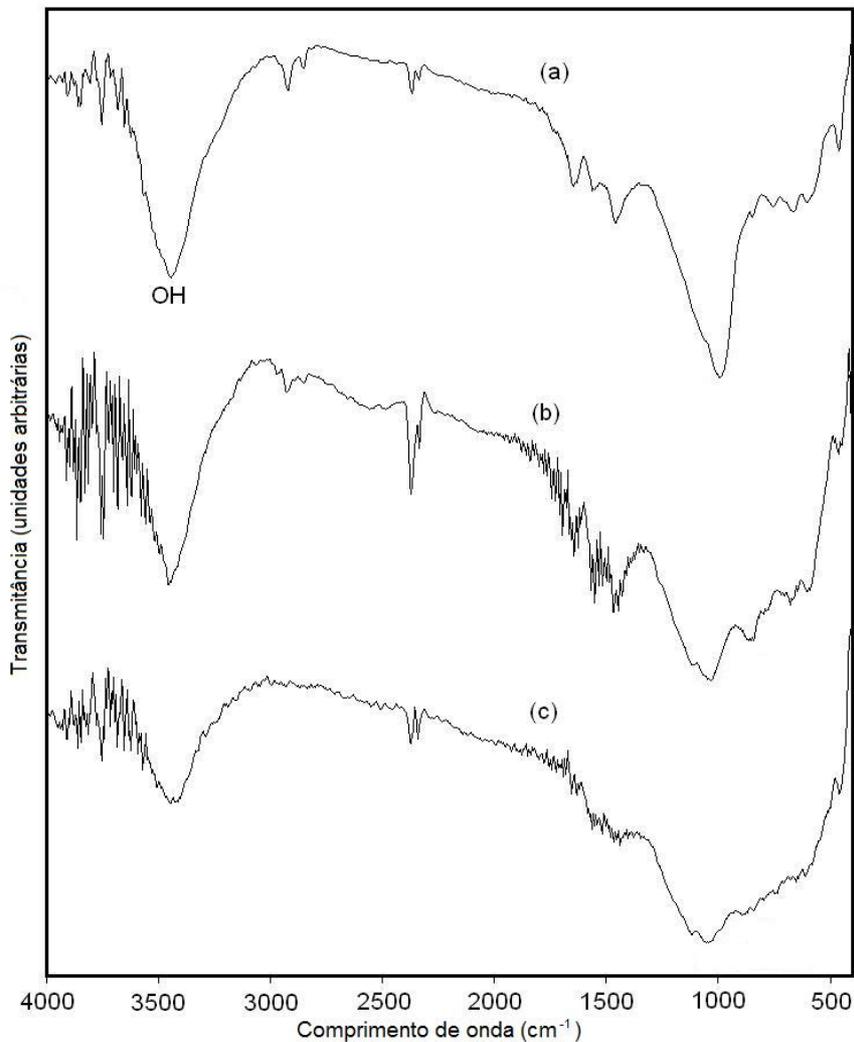
**Tabela 4.7. XPS relação C:O para o carvão ativado e para o CPHL-2.**

<b>Amostra</b>	<b>Carvão ativado</b>	<b>CPHCL-2</b>
<b>Virgem</b>	19,2	33,7
<b>Após adsorção de CO<sub>2</sub> a 28°C</b>	20,2	21,0
<b>Após adsorção de CO<sub>2</sub> a 150°C</b>	15,7	15,7

Alguns espectros de FTIR para o carvão ativado e para o CPHCL-2 são mostrados nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente. Nas figuras podem ser observados os espectros dos adsorventes virgens (antes de serem usados) e após tratamento a 150°C e posterior adsorção de CO<sub>2</sub> a 28°C e 150°C. Os espectros são muito similares a outros espectros relatos para carvões de fontes variadas (Swiatkowski *et al.*, 2004).

A comparação entre o espectro do carvão ativado virgem e após adsorção de CO<sub>2</sub> a 28°C e 150°C (Figura 4.16) mostra um aumento de funções oxigenadas. Estiramentos vibracionais C=O e C-O podem ser observados a 1800-1600 cm<sup>-1</sup> e 1200-1000 cm<sup>-1</sup> respectivamente (Boonamnuayvitaya *et al.*, 2005). Nos espectros, as bandas de estiramento vibracional O-H (3600-3100 cm<sup>-1</sup>) são devidas a grupos hidroxila e água quimisorvida. Abaixo de 2000 cm<sup>-1</sup>, é identificado no espectro de FTIR do carvão ativado, virgem e após uso, espécies oxigenadas. A natureza complicada de bandas na região de 1650-1500 cm<sup>-1</sup> sugere que anéis aromáticos e vibrações de duplas ligações (C=C) se sobrepõe a bandas de estiramento vibracional C=O e bandas de deformação

OH (Fanning & Vannice, 1993). Bandas na região de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  são de difícil atribuição porque há um vasto número de bandas sobrepostas. No entanto pode ser observado que após tratamento com  $\text{CO}_2$  a 150°C, esta região apresenta muitas bandas largas indicando a presença de ligações C-O típicas de pontes entre anéis aromáticos e alcoóis, fenóis e éteres (Shin *et al.*, 1997).



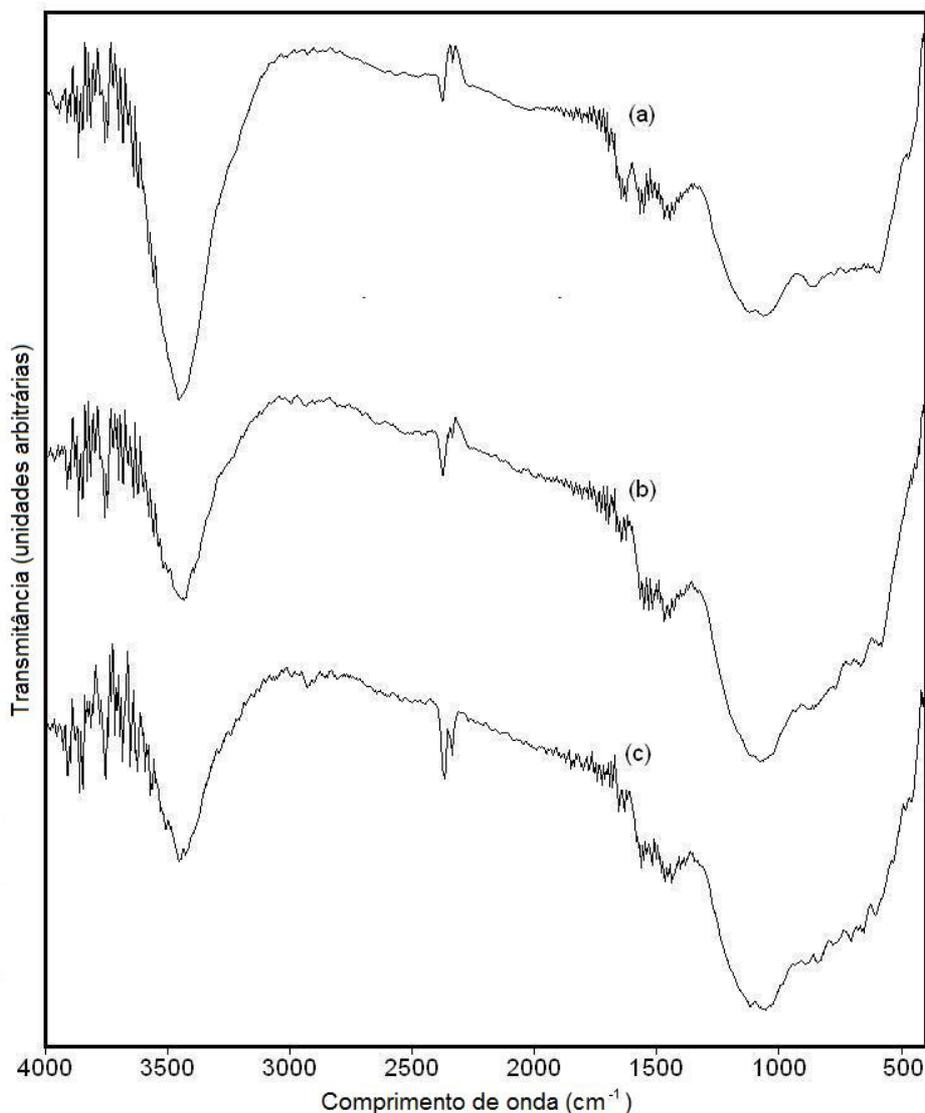
**Figura 4.16.** Espectros de FTIR para o carvão ativado: (a) virgem; (b) após adsorção de  $\text{CO}_2$  a 28°C e (c) após adsorção de  $\text{CO}_2$  a 150°C.

A Figura 4.17 traz a comparação entre o espectro de FTIR do CPHCL-2 virgem e após adsorção de  $\text{CO}_2$  a 28°C e 150°C.

Tem sido sugerido que aminas primárias podem reagir com a superfície do carvão ativado formando superfícies complexas quando da presença de grupos  $\text{NH}_2$  (Gray *et al.*, 2004). Bandas na região de 3365  $\text{cm}^{-1}$  e 1607  $\text{cm}^{-1}$  e na região de 3303  $\text{cm}^{-1}$

são atribuídas ao estiramento assimétrico ( $\nu\text{NH}_2$ ) e a deformação de  $\text{NH}_2$ , respectivamente. Entretanto, os espectros do CPHCL-2 mostram que estas bandas podem estar sobrepostas pela banda de estiramento OH ( $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ) e por bandas de anéis aromáticos e vibrações de duplas ligações  $\text{C}=\text{C}$  ( $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ). O mesmo padrão comportamental é observado no CPHCL-2 após a adsorção de  $\text{CO}_2$  a  $28^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  (Figuras 4.17(b)(c)).

Pode-se pressupor que a diminuição da capacidade de adsorção do CPHCL-2 não está relacionada a destruição dos sítios básicos após tratamento a  $150^\circ\text{C}$ . De fato, Drage e colaboradores (2007) relataram que só temperaturas de ativação superiores a  $600^\circ\text{C}$  podem destruir os sítios básicos dos adsorventes.



**Figura 4.17.** Espectros de FTIR para o CPHCL-2: (a) virgem; (b) após adsorção de  $\text{CO}_2$  a  $28^\circ\text{C}$  e (c) após adsorção de  $\text{CO}_2$  a  $150^\circ\text{C}$ .

### 5. ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA DE CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE INERTE.

As curvas de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo foram tratadas pelo modelo exposto na secção 3 do Capítulo III com as seguintes simplificações:

- alimentação é constituída de um único adsorvato, CO<sub>2</sub>, a baixas concentrações e
- sistema é considerado adiabático.

Se a alimentação se consistiu de pequena concentração de um único adsorvato, a queda de pressão no leito pode ser negligenciada e a velocidade superficial pode ser considerada constante (Farroq & Ruthven, 1990) e, portanto, a equação (3.21) se torna; Eq. (3.21a):

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial (C_i)}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.21a)$$

O sistema forno-coluna utilizado nos experimentos realizados no Brasil foi considerado adiabático. Se o sistema for considerado adiabático, o último termo da equação (3.27) deve ser suprimido. A equação (3.27) se torna; Eq. (3.27a):

$$\rho_w C_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) \quad (3.27a)$$

As condições de contorno e iniciais foram as que seguem:

$$z = 0: \varepsilon D_L \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^+} = -u (C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.2)$$

$$z = L: \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$z = 0: \varepsilon \lambda_L \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.4)$$

$$z = L: \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$t = 0: T_i = T_g = T_s = T_w; \quad e \quad C_i(z,0) = \bar{q}_i(z,0) = 0 \quad (4.6)$$

Devido a suas facilidades de implementação computacional, o modelo de Toth foi escolhido para representar o equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X (parâmetros se encontram na secção 2 do Capítulo IV). Para o CPHCL-2, a isoterma linear foi utilizada (parâmetros se encontram na secção 3 do Capítulo IV).

### 5.1. Adsorção de CO<sub>2</sub>/He em leito fixo de carvão ativado e CPHCL-2.

No cálculo do coeficiente de dispersão axial mássico ( $D_L$ ) foi utilizada correlação proposta por Leitão e Rodrigues (1995):

$$D_L = \frac{ud_p}{0,508 \text{Re}^{0,020}} \quad (4.7)$$

O valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) foi estimado utilizando a correlação proposta por Farooq e Ruthven (1990) em que é considerada a resistência no filme externo e as resistências nos macro e microporos, conforme Eq. (4.8):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{r_p q_o}{3k_f C_o} + \frac{r_p^2 q_o}{15\varepsilon_p D_e C_o} + \frac{r_c^2}{15D_c} \quad (4.8)$$

em que  $r_p$  é o raio da partícula ( $r_p = \frac{d_p}{2}$ ),  $k_f$  é o coeficiente externo de transferência de massa no filme,  $q_o$  é o valor de q em equilíbrio com  $C_o$  (concentração de adsorvato na alimentação na temperatura de alimentação  $T_o$  expressas em unidades adequadas),  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula,  $D_e$  é a difusividade efetiva nos macroporos,  $D_c$  é difusividade nos microporos e  $r_c$  é o raio das microporos.

O coeficiente externo de transferência de massa no filme ( $k_f$ ) foi calculado através da correlação proposta por Seguin e co-autores (1996); Eq. (4.9):

$$Sh = 1,09 Re^{0.27} Sc^{1/3}; \quad Re \leq 3,7 \quad (4.9)$$

em que  $Sh$  é o número de Sherwood e  $Sc$  é o número de Schmidt. Os números adimensionais  $Sh$  e  $Sc$  são definidos por:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad (4.10)$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_m} \quad (4.11)$$

A difusividade efetiva nos macroporos foi calculada com a equação de Bosanquet (Bird *et al.*, 1960); Eq. (4.12):

$$\frac{1}{D_e} = \tau \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (4.12)$$

em que  $D_m$  é a difusividade molecular,  $D_K$  é a difusividade de Knudsen e  $\tau$  é a tortuosidade dos poros.

Os valores das difusividades nos microporos utilizados neste trabalho foram os mesmos relatados por Cavenati e co-autores (2006); haja vista que distribuição de microporos do carvão ativado deste trabalho é muito similar a distribuição de microporos das peneiras moleculares relatadas por estes autores e também por Vinu e Hartmann (2005).

Uma tortuosidade de 2,2 foi admitida para o carvão ativado e de 1,8 para o CPHCL-2. As porosidades das partículas foram admitidas iguais a 0,47 e 0,37, respectivamente.

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e CPHCL-2 são mostrados na Tabela 4.8. A Tabela 4.9 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

**Tabela 4.8. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e CPHL-2.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	Re	D <sub>L</sub> , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Carvão ativado K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>	CPHCL-2 K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>
1		28	0,08	0,10	0,0027	0,0041
2	0,1	50	0,07	0,10	0,0043	0,0063
3		100	0,06	0,10	0,0125	0,0259
4		150	0,04	0,10	0,0259	0,0719
5		28	0,12	0,10	0,0027	0,0041
6	0,2	50	0,10	0,10	0,0043	0,0063
7		100	0,08	0,10	0,0125	0,0259
8		150	0,06	0,10	0,0259	0,0719

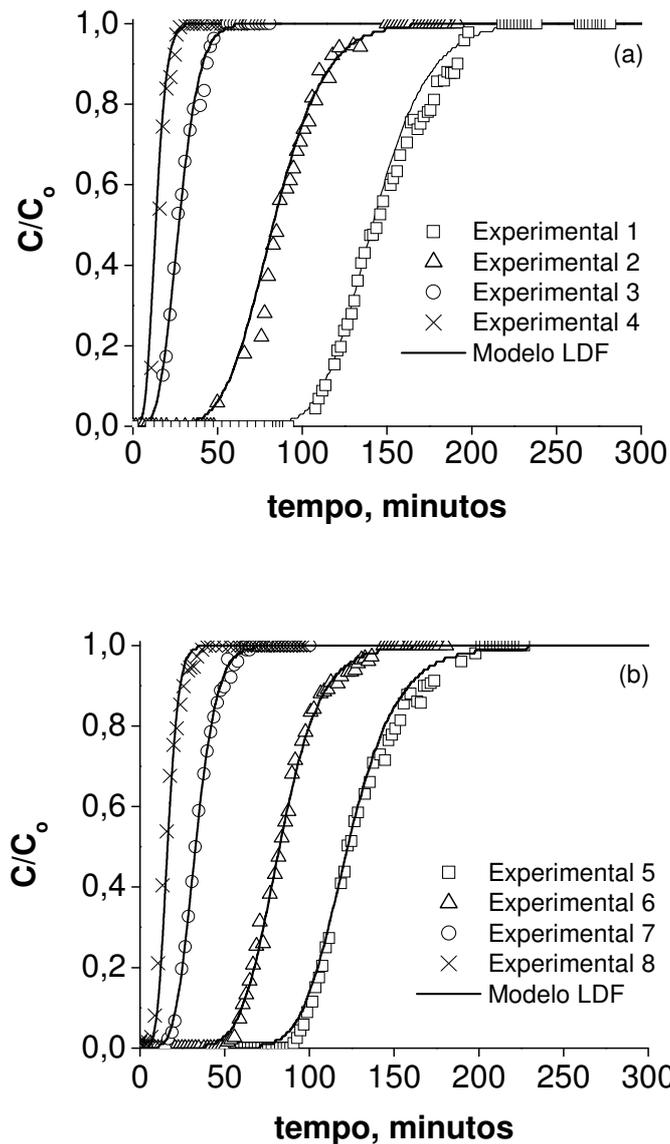
**Tabela 4.9. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e CPHL-2.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	λ <sub>L</sub> , W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	h <sub>f</sub> , W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	h <sub>w</sub> , Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1		28	9,76E-03	7,41E-03	7,89E-03
2	0,1	50	1,03E-02	7,79E-03	8,31E-03
3		100	1,14E-02	8,64E-03	9,22E-03
4		150	1,21E-02	9,22E-03	9,76E-03
5		28	8,82E-03	6,78E-03	7,12E-03
6	0,2	50	9,28E-03	7,12E-03	7,50E-03
7		100	1,03E-02	7,89E-03	8,34E-03
8		150	1,09E-02	8,35E-03	8,84E-03

Os valores dos coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> em CPHCL-2 são maiores que os valores encontrados para o carvão ativado. Isto

era esperado, pois CPHCL-2 é um adsorvente menos microporoso e com menor capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

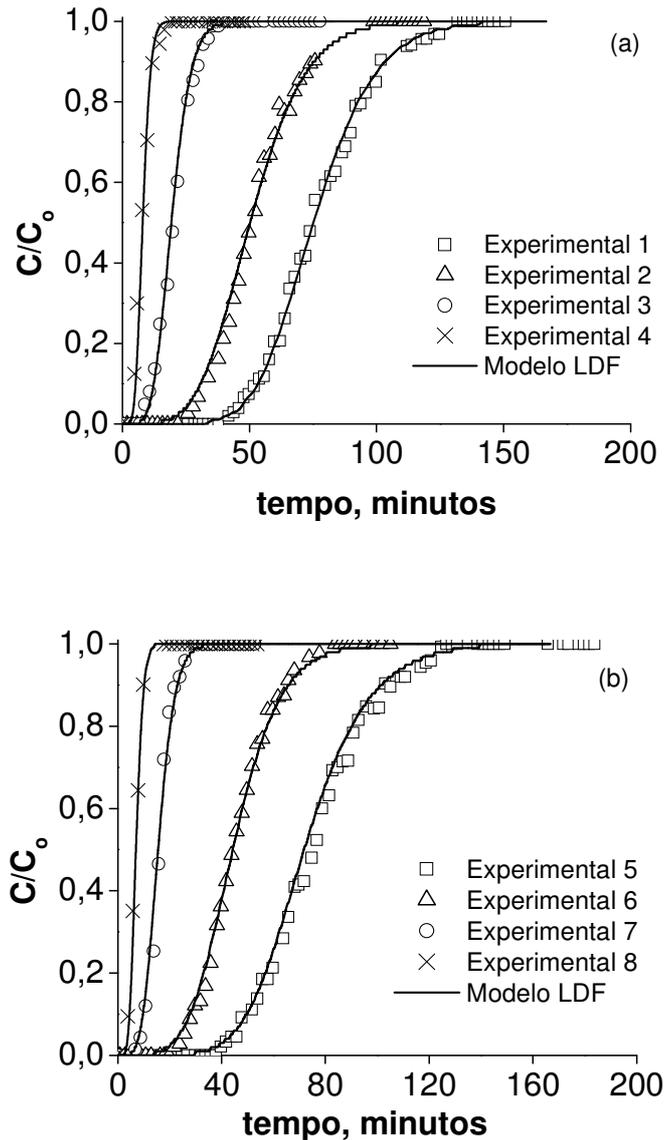
As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as curvas experimentais e teóricas obtidas para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e de CPHCL-2, respectivamente. Pode-se observar que o modelo, com todas as suas considerações, reproduz adequadamente as curvas de ruptura obtidas para todas as diferentes condições.



**Figura 4.18.** Curva de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado.

Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF. (a) Experimental 1 a 4 e (b)

Experimental 5 a 8.

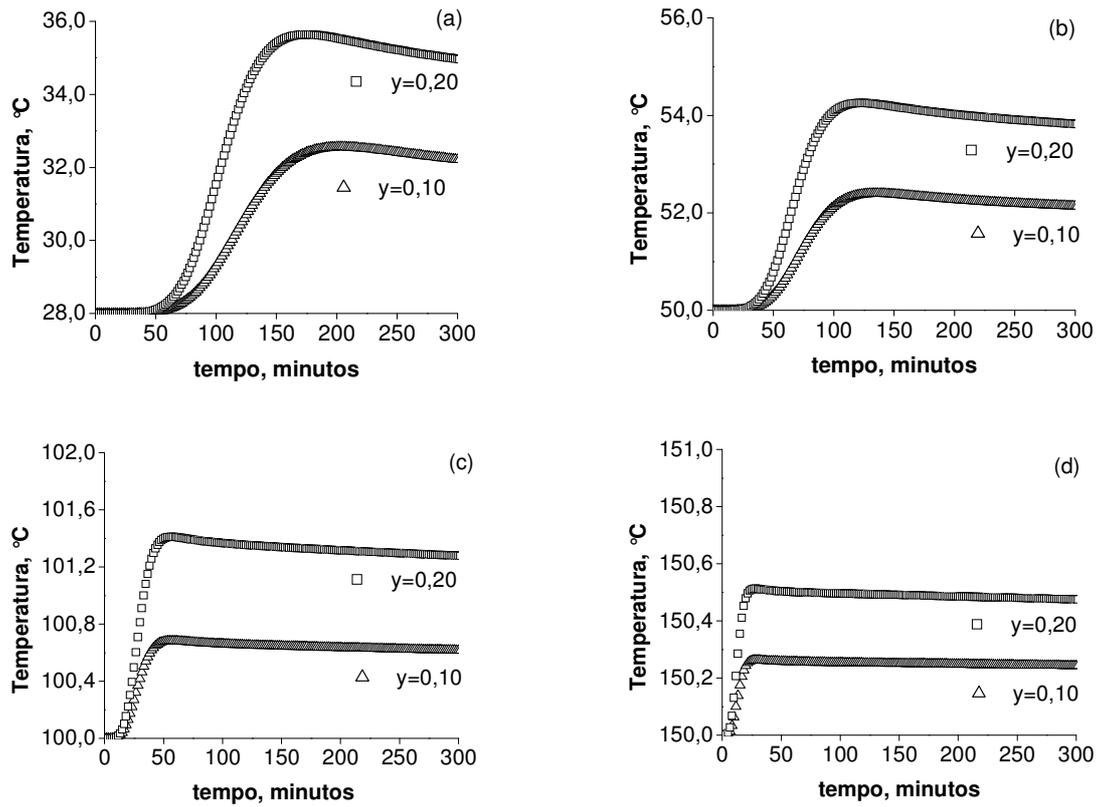


**Figura 4.19.** Curvas de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de CPHCL-2. Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF. (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8.

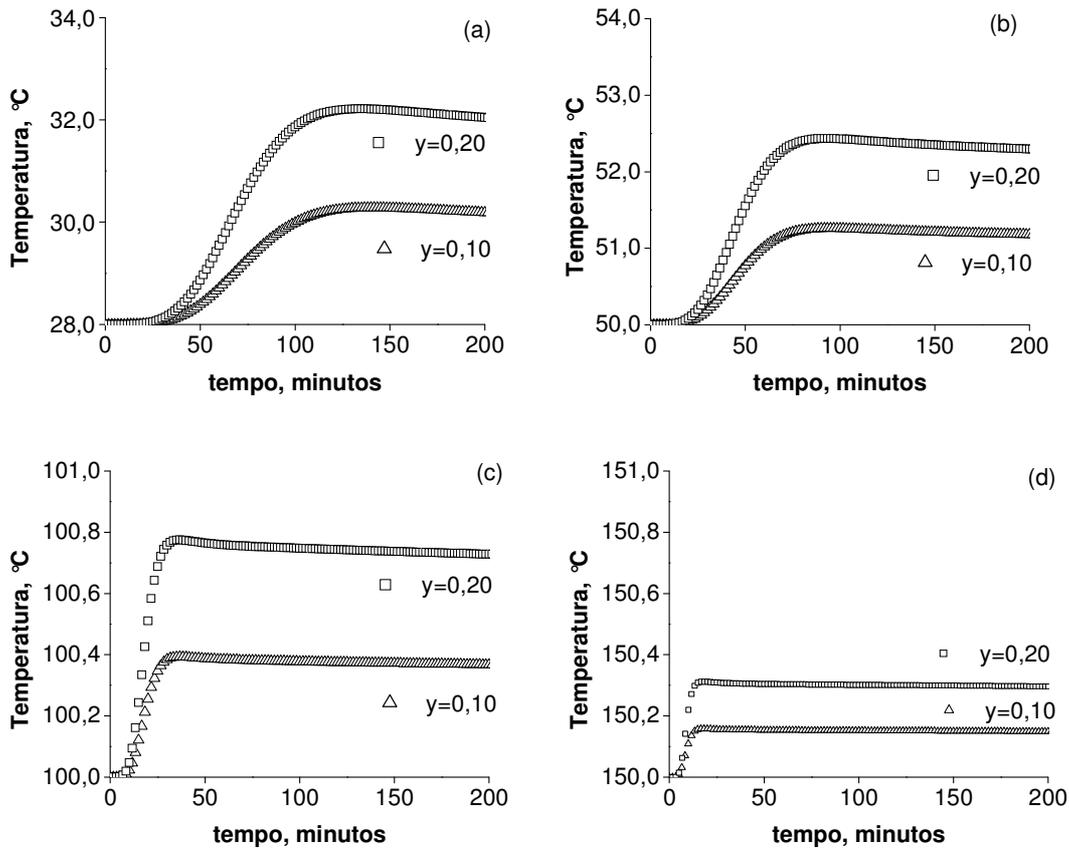
Figuras 4.20 e 4.21 mostram os perfis de temperatura simulados para a adsorção de dióxido de carbono em carvão ativado e em CPHCL-2, respectivamente, a saída do em leito fixo. Nas Figuras 4.20(a) e 4.21(a), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 28°C; nas Figuras 4.20(b) e 4.21(b), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 50°C; nas Figuras 4.20(c) e 4.21(c), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 100°C e nas Figuras

4.20(d) e 4.21(d), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 150°C.

Pode-se perceber que na menor temperatura de adsorção (28°C) ocorrem os maiores picos de temperaturas (Figuras 4.20(a) e 4.21(a)); o que é esperado em virtude do caráter exotérmico do fenômeno de adsorção. Em todos os casos também se percebe que os picos são maiores quanto maior for a concentração de alimentação de CO<sub>2</sub>; logicamente, em virtude das maiores quantidades adsorvidas. Comparando-se o carvão ativado com o CPHCL-2, também se percebe que os picos de temperatura observados para este último são menores; pois, apesar de possuírem calores de adsorção bem semelhantes, a capacidade de adsorção do CPHCL-2 para o dióxido de carbono é menor. Em temperatura de adsorção mais alta (150°C), os picos de temperaturas são inferiores a 1°C (Figuras 4.20(d) e 4.21(d)) e, somente nestas situações, considerar o sistema isotérmico não acarretaria em grandes erros.



**Figura 4.20.** Perfis de temperatura simulados para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado. Condições experimentais: (a) Experimental 1 e 5; (b) Experimental 2 e 6; (c) Experimental 3 e 7 e (d) Experimental 4 e 8 ( $\square$   $y=$  CO<sub>2</sub> 0,20 e  $\Delta$   $y$  CO<sub>2</sub>= 0,10).



**Figura 4.21.** Perfis de temperatura simulados para adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo de CPHCL-2. Condições experimentais: (a) Experimental 1 e 5; (b) Experimental 2 e 6; (c) Experimental 3 e 7 e (d) Experimental 4 e 8 ( $\square$   $y=0,20$  e  $\triangle$   $y=0,10$ ).

### 5.2. Adsorção de $\text{CO}_2/\text{He}$ em leito fixo de zeólita 13X.

O coeficiente de dispersão axial mássico foi obtido através da correlação proposta por Wakao e coautores (1978); Eq. (4.13).

$$\varepsilon \frac{D_L}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,5Sc Re \quad (4.13)$$

em que  $D_m$  é a difusividade molecular,  $Sc$  é o número de Schmidt. A difusividade molecular foi calculada de acordo com a equação de Chapman-Enskog (Bird *et al.*, 1960) e como descrito na equação (1.16). O termo  $\varepsilon_0$  corresponde contribuição estagnante da dispersão axial. Como baixos números de Reynolds ( $Re < 0,5$ ) foram utilizados nesta etapa do trabalho, o valor da contribuição do termo estagnante tem um

importante efeito na dinâmica do leito fixo e o valor utilizado foi de 0,23. Este valor é o mesmo valor utilizado por outro autor para esta correlação na modelagem de um processo de adsorção em fase gasosa em leito fixo com número de Reynolds similar (Delgado *et al.*, 2006b).

Algumas simulações preliminares foram realizadas considerando-se o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) estimado através da correlação proposta por Farooq e Ruthven (1990) em que é levada em conta a resistência no filme externo e as resistências nos macro e microporos (Eq. (4.8)); no entanto, as simulações não representaram adequadamente a adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X.

De acordo com Ruthven e co-autores (1993) e também Sircar e co-autores (1999), a cinética de difusão do nitrogênio e do oxigênio em zeólita 13X é controlada pela difusão nos macroporos. Neste trabalho foi considerada que a difusão do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X é controlada pela difusão molecular nos macroporos e, assim, o coeficiente global de transferência de massa é estimado através da seguinte relação (Arvind *et al.*, 2002):

$$K_L = 15 \frac{\varepsilon_p D_m C_o}{\tau r_p^2 q_o} \quad (4.14)$$

Uma tortuosidade de 2,0 e uma porosidade 0,37 foram admitidas para a zeólita 13X.

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X estão presentes na Tabela 4.10. A Tabela 4.11 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

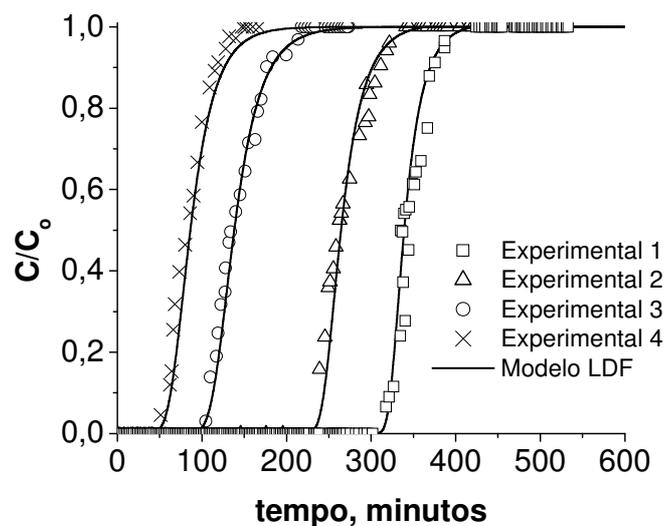
**Tabela 4.10. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	Re	D <sub>L</sub> , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>
1	0,2	28	0,09	0,28	0,226
2		50	0,08	0,31	0,370
3		100	0,06	0,39	1,196
4		150	0,05	0,47	2,525

**Tabela 4.11. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X.**

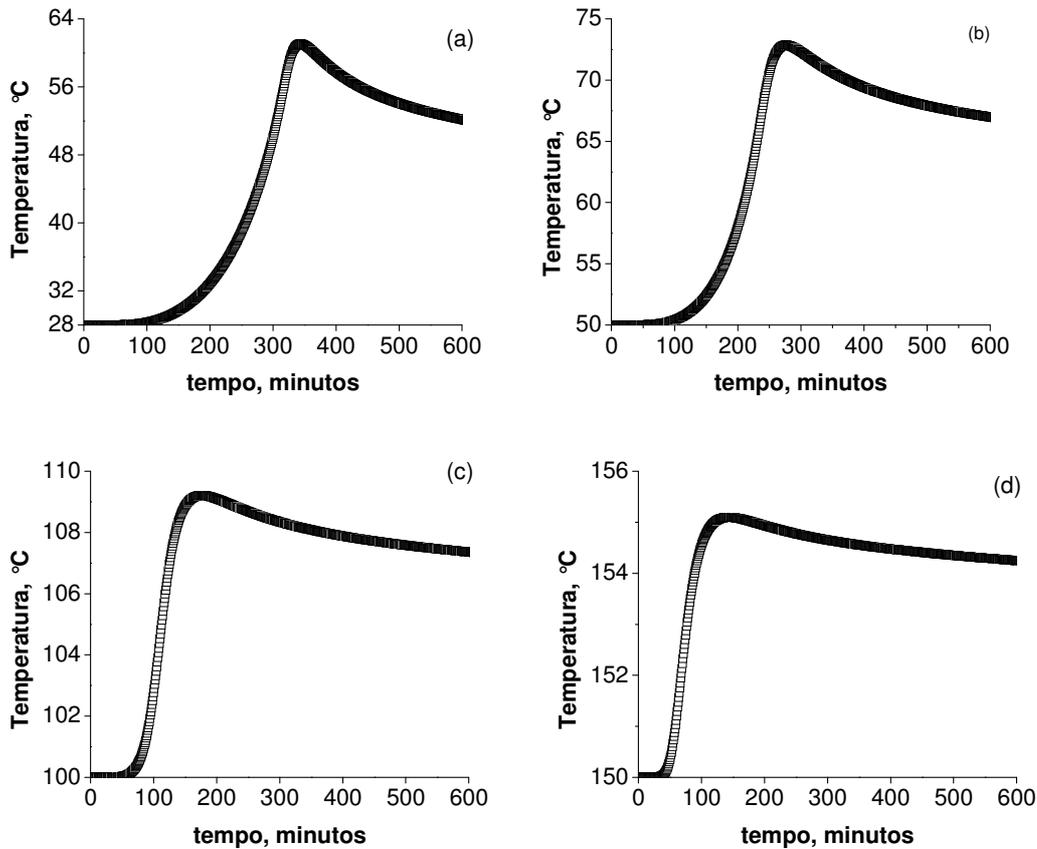
Experimental	y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	T, °C	$\lambda_L,$ W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$h_f,$ W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	$h_w,$ W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1	0,2	28	8,81E-03	8,97E-03	7,12E-03
2		50	9,27E-03	9,43E-03	7,50E-03
3		100	1,03E-02	1,05E-02	8,34E-03
4		150	1,09E-02	1,11E-02	8,84E-03

A Figura 4.22 mostra as curvas experimentais e teóricas obtidas para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Observa-se que o modelo reproduz, com todas as suas considerações, adequadamente as curvas de ruptura obtidas para todas as diferentes condições experimentais. A Figura 4.23 mostra os perfis de temperatura simulados, na saída do em leito fixo, para a adsorção de dióxido de carbono em zeólita 13X. Na Figuras 4.23(a), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 28°C; na Figura 4.23(b), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 50°C; na Figura 4.23(c), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 100°C e na Figura 4.23(d), os perfis de temperatura simulados para os experimentos realizados a 150°C.



**Figura 4.22.** Curvas de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X.

Símbolos: experimentais. Linhas: modelo LDF.



**Figura 4.23.** Perfis de temperatura simulados para adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo de zeólita 13X. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4.

Percebe-se, como é esperado, que os maiores picos de temperatura ocorrem para uma temperatura de adsorção de  $28^\circ\text{C}$  (Figuras 4.23(a)), em virtude do caráter exotérmico do fenômeno de adsorção. Percebe-se também que os picos de temperatura observados na adsorção de  $\text{CO}_2$  em zeólita 13X, nas condições estudadas, são todos consideráveis. Mesmo na maior temperatura de adsorção (Figura 4.23(d)), em que se observado o menor pico, o pico de temperatura é superior a  $5^\circ\text{C}$ . Os elevados picos de temperatura observados na adsorção de  $\text{CO}_2$  em zeólita 13X estão relacionados ao maior calor de adsorção e também a elevada capacidade de adsorção nas condições estudadas. Uma consideração de temperatura constante para este sistema implicaria em alguns erros na simulação das curvas teóricas.

## 6. ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub> EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA A PARTIR DE MISTURAS CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

As curvas de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>, obtidas a partir de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em leito fixo foram teoricamente tratadas pelo modelo exposto na secção 3 do Capítulo III somente com a simplificação de que o sistema é adiabático. Como os dois gases que constituem 100% da mistura são adsorvidos, não se pode considerar velocidade superficial constante.

Como o sistema foi considerado adiabático, o balanço de energia na fase gasosa foi descrito também equação (3.27a).

As condições de contorno e iniciais foram as que seguem:

$$z = 0: \varepsilon D_L \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u(C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.2)$$

$$z = L: \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$z = 0: \varepsilon \lambda_L \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.4)$$

$$z = L: \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$z = 0: u C|_{z^-} = u C|_{z^+} \quad (4.15)$$

$$t = 0: T_i = T_g = T_s = T_w; \quad P = P_0 \text{ e } C_i(z,0) = \bar{q}_i(z,0) = 0 \quad (4.16)$$

Como o equilíbrio de adsorção é uma informação básica e necessária para descrever a dinâmica de adsorção em leito fixo, o equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em misturas desses dois gases, e não como componentes puros, teve que ser investigado.

As concentrações de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em carvão ativado e zeólita 13X foram estimadas como uma função da concentração de alimentação a partir de um balanço de massa. Para cada experimento de curva de ruptura, a concentração adsorvida de cada componente é dada por:

$$q = \frac{C_F Q_F t_{st}}{(V - \varepsilon V)} - \frac{C_F \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \quad (4.17)$$

em que  $C_F$  é a concentração na alimentação,  $V$  é o volume do leito,  $Q_F$  é vazão volumétrica na alimentação e  $t_{st}$  é tempo estequiométrico. O tempo estequiométrico é dado por:

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \frac{Q(t)}{Q_F} \left( 1 - \frac{C}{C_F} \right) dt \quad (4.18)$$

Os resultados das concentrações adsorvidas são dados na Tabela 4.12. Juntamente são dadas as capacidades de equilíbrio de adsorção previstas pelos modelos de isothermas de Toth para carvão ativado e zeólita 13X nas mesmas condições de T e P das curvas de ruptura.

Pode-se observar que concentrações adsorvidas preditas pelas isothermas e pelos balanços de massa são muito similares. As diferenças nos valores encontrados podem ser atribuídas a distintas metodologias utilizadas nos cálculos.

Esta observação pode ser atribuída ao fato de que os sítios de adsorção de  $N_2$  e de  $CO_2$  são independentes e, então,  $CO_2$  é adsorvido nestes sólidos como se não existisse outro componente adsorvível. Estas hipóteses estão de acordo com o observado por Siriwardane e co-autores (2001). Delgado e colaboradores (2006b) também observaram que a adsorção de  $N_2$  pode ser desprezada em misturas  $CO_2/N_2$  em leitos de silicato.

Sendo assim, as isothermas de equilíbrio de adsorção obtidas para componentes puros puderam ser utilizadas na predição do equilíbrio de adsorção de cada componente em misturas  $CO_2/N_2$ .

**Tabela 4.12. Condições experimentais e concentrações adsorvidas previstas pelas isotermas para componentes puros e a partir do balanço de massa das curvas de ruptura.**

Experimento	T, °C	Adsorvato	y	Carvão ativado		Zeólita 13X		
				Isoterma	Curva	Isoterma	Curva* <sup>2</sup>	
				P, bar	q, 10 <sup>-3</sup> mol g <sup>-1</sup>			
1	28	N <sub>2</sub>	0,8	1,01	0,27	0,29	0,23	—
2	50	N <sub>2</sub>		1,01	0,18	0,17	0,14	—
3	100	N <sub>2</sub>		1,01	0,10	0,10	0,08	—
4	150	N <sub>2</sub>		1,01	0,05	0,06	0,03	—
1	28	CO <sub>2</sub>	0,2	1,01	0,73	0,74	2,49	2,16
2	50	CO <sub>2</sub>		1,01	0,45	0,47	1,97	1,45
3	100	CO <sub>2</sub>		1,01	0,16	0,17	0,98	0,68
4	150	CO <sub>2</sub>		1,01	0,07	0,07	0,40	0,35

\*<sup>1</sup> As concentrações adsorvidas de N<sub>2</sub> em leito de zeólita 13X não puderam ser medidas em virtude do baixo tempo de ruptura. OBS: Diferenças entre as capacidades obtidas pelo balanço de massa e previstas pelas isotermas são atribuídas a diferenças de metodologia. As isotermas são bem mais exatas e precisas.

**6.1. Adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado.**

O coeficiente de dispersão axial mássico ( $D_L$ ) calculado conforme Eq. (4.7); correlação proposta por Leitão e Rodrigues (1995):

$$D_L = \frac{ud_p}{0,508 \text{Re}^{0,020}} \quad (4.7)$$

O valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) foi estimado utilizando a correlação proposta por Farooq e Ruthven (1990) em que é considerada a resistência no filme externo e as resistências nos macro e microporos, conforme Eq. (4.8):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{r_p q_o}{3k_f C_o} + \frac{r_p^2 q_o}{15\epsilon_p D_e C_o} + \frac{r_c^2}{15D_c} \quad (4.8)$$

O coeficiente externo de transferência de massa no filme ( $k_f$ ) foi calculado através da correlação proposta por Seguin e co-autores (1996); Eq. (4.9):

$$Sh = 1,09 \text{Re}^{0,27} Sc^{1/3}; \quad \text{Re} \leq 3,7 \quad (4.9)$$

A difusividade efetiva nos macroporos foi calculada com a equação de Bosanquet (Bird *et al.*, 1960); Eq. (4.12):

$$\frac{1}{D_e} = \tau \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (4.12)$$

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado estão presentes na Tabela 4.13. A Tabela 4.14 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

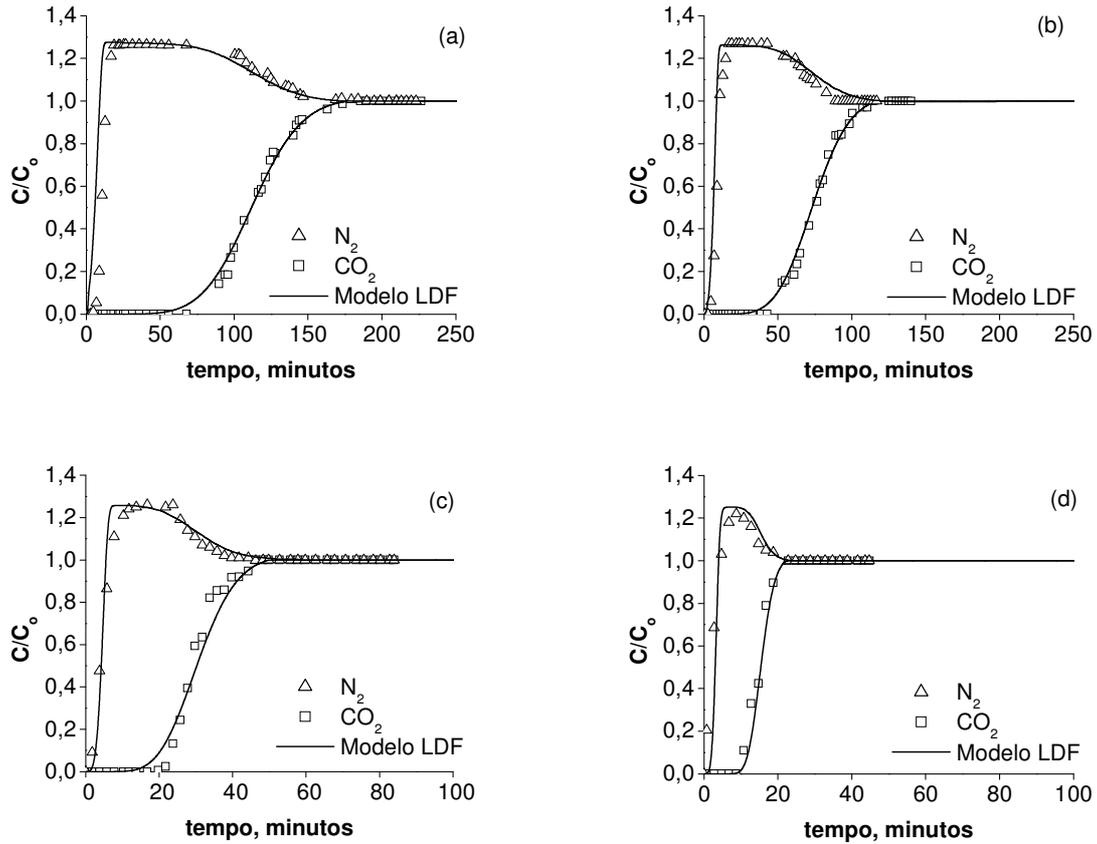
**Tabela 4.13. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	Re	D <sub>L</sub> , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>	
					CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1		28	0,36	0,10	0,0025	0,004
2	0,2	50	0,32	0,10	0,0042	0,011
3		100	0,25	0,10	0,0138	0,042
4		150	0,20	0,10	0,0323	0,128

**Tabela 4.14. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	λ <sub>L</sub> ,	h <sub>f</sub> ,	h <sub>w</sub> ,
			W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1		28	1,72E-03	2,19E-05	1,37E-03
2	0,2	50	1,83E-03	2,30E-05	1,46E-03
3		100	2,07E-03	2,53E-05	1,66E-03
4		150	2,30E-03	2,76E-05	1,85E-03

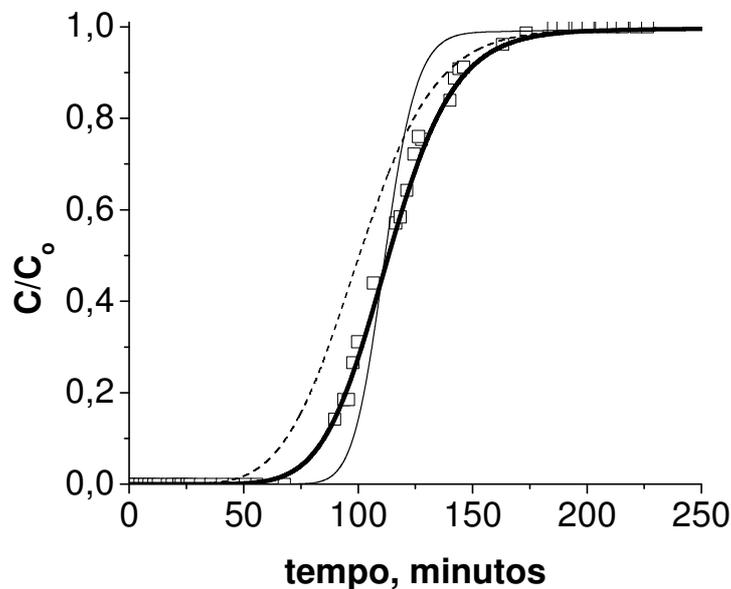
A Figura 4.24 mostra uma comparação entre as curvas experimentais e teóricas obtidas para adsorção de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> em carvão ativado.



**Figura 4.24.** Curvas de ruptura de adsorção de  $N_2$  e de  $CO_2$  em leito fixo de carvão ativado. Símbolos: experimentais;  $\Delta$   $N_2$  e  $\square$   $CO_2$ . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4.

Pode-se observar que, quando a temperatura é aumentada, a ruptura é mais rápida devido ao caráter exotérmico da adsorção. Os tempos de ruptura do  $N_2$  são muito similares. Isto pode ser explicado porque com o aumento da temperatura há uma diminuição da constante de equilíbrio que é compensada pela rápida difusão desse gás a temperaturas mais altas; como observado por Cavenati e co-autores (2006) (como comentado anteriormente a peneira molecular CMS 3K possui distribuição de tamanho de poros similar ao carvão ativado utilizado neste trabalho). O modelo proposto reproduz adequadamente as curvas de ruptura experimentais de adsorção de  $CO_2$  e  $N_2$  em leito de carvão ativado.. A introdução da equação de Ergun (balanço de quantidade de movimento) no modelo faz com que este descreva com exatidão o efeito “roll-up” que ocorre com o nitrogênio (componente que é majoritário na mistura e também é adsorvido). Também pelas curvas de ruptura é possível se perceber que o adsorvente é muito seletivo para o dióxido de carbono.

Para determinar a importância da resistência à transferência de massa, uma análise de sensibilidade foi realizada. Foi observado que, mesmo aumentando-se em 10 vezes o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ), as curvas de ruptura não mudam muito (Figura 4.25). A amplitude da zona de transferência de massa é majoritariamente devida à dispersão axial. A curva experimental 1 para o carvão ativado também foi simulada utilizando a equação de Toth multicomponente para descrever o equilíbrio de adsorção. Na Figura 4.25 também é mostrada uma comparação entre a curva experimental e a curva teórica obtida nesta condição. A diferença entre as curvas simuladas evidencia o fato de que a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  não é afetada pela presença do  $\text{N}_2$ .

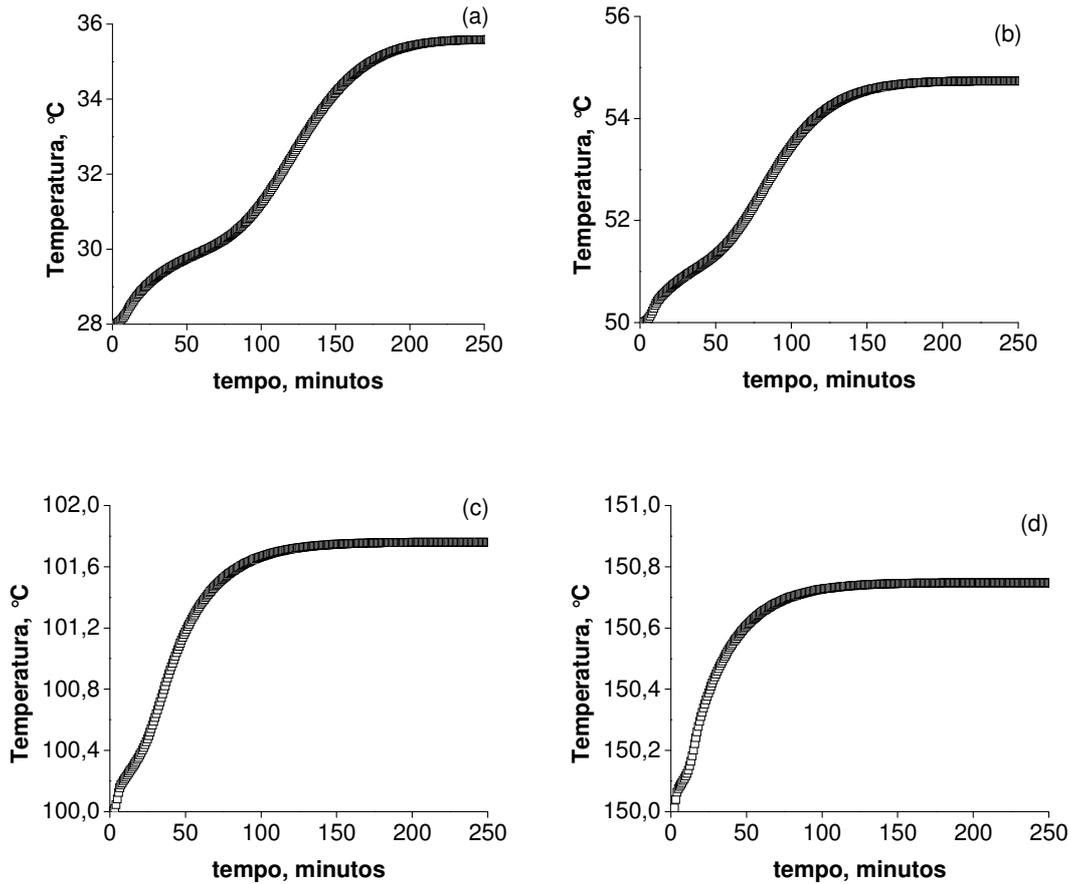


**Figura 4.25.** Curva de ruptura de adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo de carvão ativado. Símbolos: experimentais;  $\square$   $\text{CO}_2$ . Linha mais forte: modelo LDF proposto. Linha mais fraca: modelo LDF com um  $K_L$  10 vezes maior. Linha pontilhada: Modelo LDF com o equilíbrio predito por Toth multicomponente. Condições: Experimental 1.

A Figura 4.26 mostra os perfis de temperatura simulados, ao final do leito, para adsorção de misturas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo de carvão ativado.

Na Figura 4.26(a), o pico de temperatura é de cerca de  $8^\circ\text{C}$  e é este valor é aproximadamente o mesmo valor do pico encontrado na adsorção de  $\text{CO}_2$  puros nas mesmas condições (fração molar de  $\text{CO}_2$  de 0,20 e temperatura e adsorção de  $28^\circ\text{C}$ ). Na

Figura 4.26 é possível se perceber que de fato para todas as temperaturas há dois picos na saída do leito, como deve ser em qualquer ponto do leito, sendo que o primeiro pico corresponde à adsorção do  $N_2$ . A existência desses dois picos é mais notável na temperatura de 28°C (Figura 4.26(a)). Nas demais temperaturas, a adsorção de  $N_2$  é tão baixa que este primeiro pico não é muito visível. Salienta-se que, além do fato de que os efeitos térmicos só possam ser negligenciados a temperaturas de adsorção mais altas e/ou baixas concentrações de alimentação; a escolha de considerar o sistema isotérmico ou não tem de levar em conta o par adsorvato-adsorvente.



**Figura 4.26.** Perfis de temperatura simulados para adsorção de mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo carvão ativado. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4.

### 6.2. Adsorção de $\text{CO}_2$ e de $\text{N}_2$ em leito fixo zeólita 13X

O coeficiente de dispersão axial mássico foi obtido através da correlação proposta por Wakao e coautores (1978); Eq. (4.13).

$$\varepsilon \frac{D_L}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,5Sc Re \tag{4.13}$$

O valor do termo estagnante  $\varepsilon_0$  foi de 0,23; haja vista que valores baixos de números de Reynolds ( $Re < 0,5$ ) foram utilizados nesta etapa do trabalho (Delgado *et al.*, 2006b).

O valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ), para cada componente, foi estimado utilizando a correlação proposta por Arvind *et al.* (2002) que

considera a difusividade efetiva controlada pela difusão molecular nos macroporos; conforme equação (4.14) da seção 5.2 do Capítulo IV.

$$K_L = 15 \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{D_m C_o}{r_p^2 q_o} \quad (4.14)$$

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X estão presentes na Tabela 4.15. A Tabela 4.16 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

**Tabela 4.15. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo zeólita 13X.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	Re	D <sub>L</sub> , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>	
					CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	0,2	28	0,55	0,13	0,065	2,73
2		50	0,49	0,14	0,108	5,10
3		100	0,38	0,16	0,353	9,57
4		150	0,30	0,19	0,758	31,84

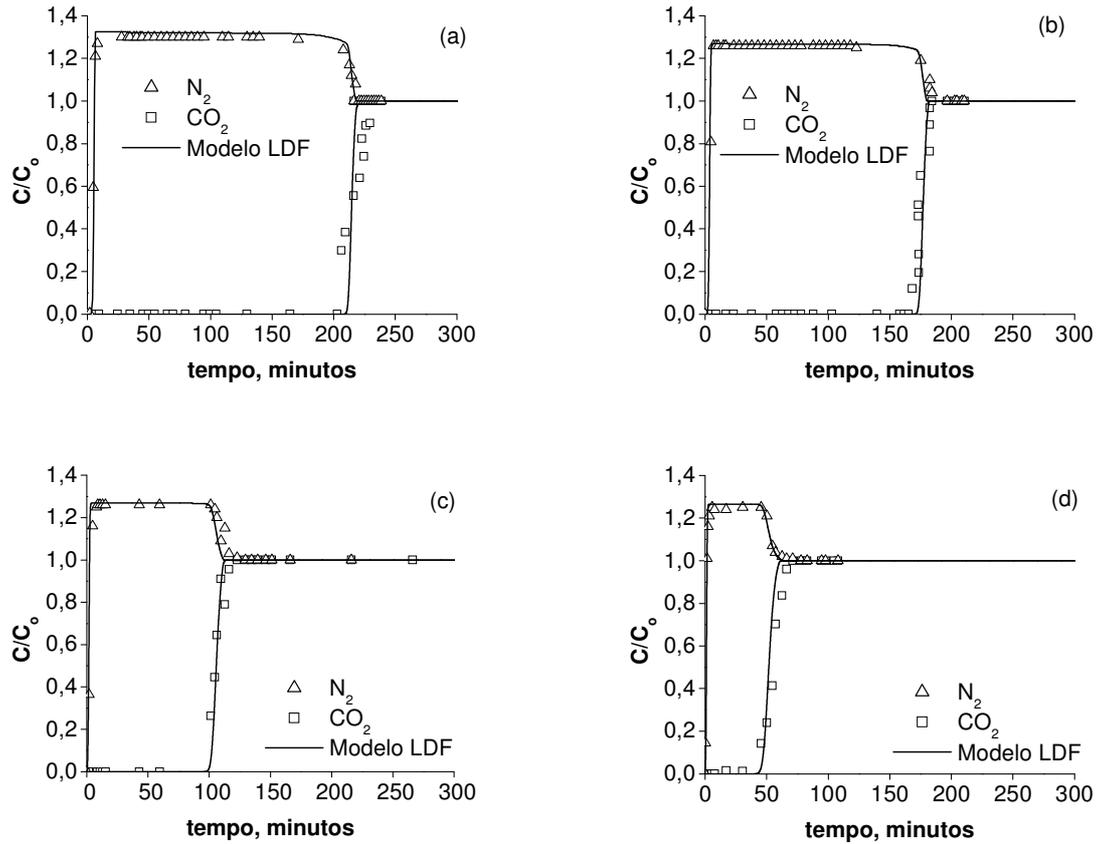
**Tabela 4.16. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	λ <sub>L</sub> ,	h <sub>f</sub> ,	h <sub>w</sub> ,
			W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	W cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1	0,2	28	1,74E-03	2,32E-05	1,37E-03
2		50	1,85E-03	2,43E-05	1,46E-03
3		100	2,08E-03	2,65E-05	1,66E-03
4		150	2,31E-03	2,88E-05	1,85E-03

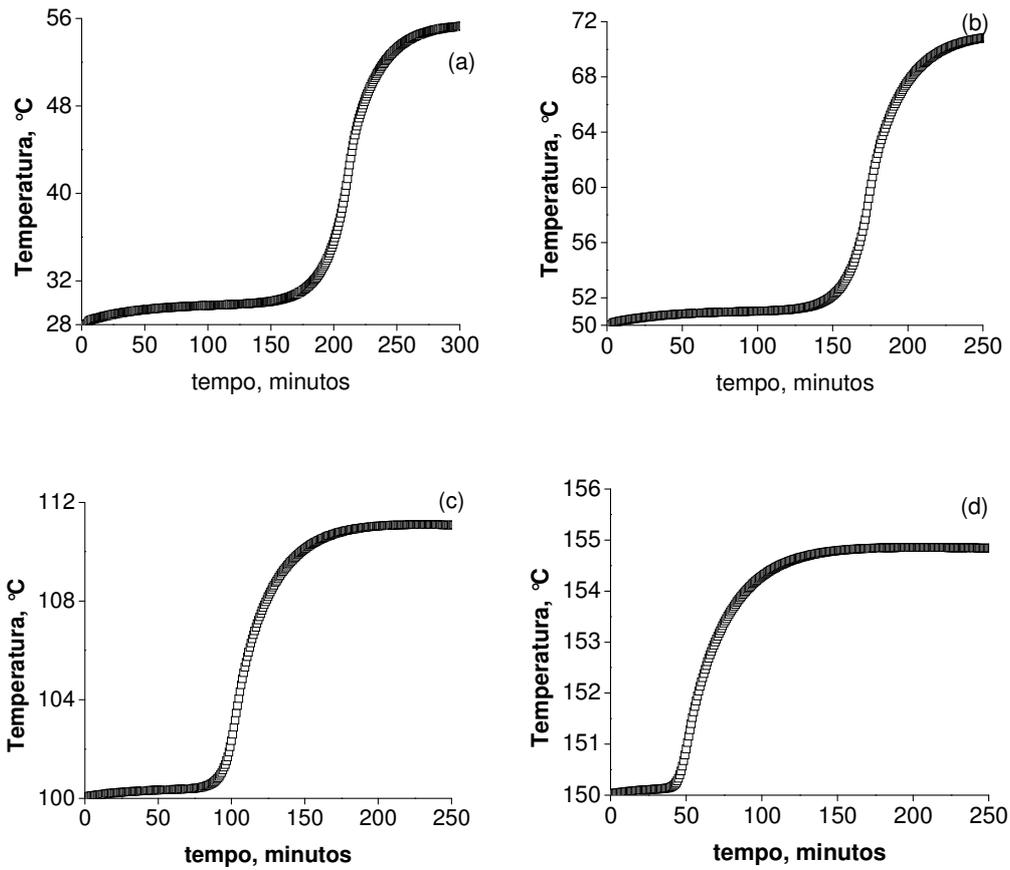
A Figura 4.27 mostra as curvas experimentais e simuladas para adsorção de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito de zeólita 13X. O modelo reproduz muito bem todos os resultados experimentais, para as diferentes condições de alimentação, incluindo as curvas experimentais obtidas para o nitrogênio ao se introduzir, no modelo, a equação de Ergun que relaciona a velocidade com a queda de pressão no leito. Pelas curvas de

ruptura é possível se perceber a seletividade da zeólita 13X para o CO<sub>2</sub>. As simulações comprovam que a capacidade de adsorção de dióxido de carbono não é afetada pela presença de nitrogênio. Os resultados se encontram em concordância com as observações atribuídas a Goj e co-autores (2002), obtidas por simulação molecular, e também por Harlick e Tezel (2003). Estes autores mostram que as quantidades adsorvidas de CO<sub>2</sub> em isothermas de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> são muito similares as quantidades adsorvidas de CO<sub>2</sub> em isothermas de componente puro. Os resultados foram atribuídos as interações laterais entre as moléculas de CO<sub>2</sub> devido ao seu alto momento de quadrupolo.

Figura 4.28 mostra os perfis de temperatura simulados, ao final do leito, para adsorção de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X. Para todas as temperaturas de adsorção, os picos de temperatura são consideráveis. Na Figura 4.30(a), o pico é de cerca de 45°C e, no detalhe, pode-se observar o pico referente a adsorção de N<sub>2</sub> nos primeiros tempos. Mesmo a temperatura de adsorção de 150°C, em que é esperado o menor pico de temperatura, o valor do pico é de quase 10°C; portanto, desprezar os efeitos térmicos em qualquer das temperaturas de adsorção estudadas para o par CO<sub>2</sub>-zeólita 13X constituiria em sérios equívocos.



**Figura 4.27.** Curvas de ruptura de adsorção de  $N_2$  e de  $CO_2$  em leito fixo de zeólita 13X. Símbolos: experimentais;  $\Delta$   $N_2$  e  $\square$   $CO_2$ . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4.



**Figura 4.28.** Perfis de temperatura simulados para adsorção de mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo de zeólita 13X. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4.

## 7. ADSORÇÃO DE $\text{CO}_2$ EM LEITO FIXO SATURADO DE $\text{N}_2$ : CURVA DE RUPTURA PARTIR DE MISTURAS $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

As curvas de ruptura de adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo saturado de  $\text{N}_2$  foram teoricamente tratadas pelo modelo exposto na seção 3 do Capítulo III. Nenhuma simplificação ao modelo foi proposta.

As condições de contorno foram as que seguem:

$$z = 0: \varepsilon D_L \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u(C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.2)$$

$$z = L: \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$z = 0: \varepsilon \lambda_L \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.4)$$

$$z = L: \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$z = 0: uC|_{z^-} = uC|_{z^+} \quad (4.15)$$

As condições iniciais foram as apresentadas a seguir na Eq. (4.19) e levam em conta que o leito se encontra previamente saturado de nitrogênio.

$$t = 0: T_w = T_g = T_s = T_o; P = P_0 \quad \text{e} \quad \begin{cases} C_i(z,0) = \bar{q}_i(z,0) = 0 \text{ para } \text{CO}_2 \\ C_i(z,0) = \frac{P}{RT_i}, \bar{q}_i(z,0) = q_{sat} \text{ para } \text{N}_2 \end{cases} \quad (4.19)$$

### 7.1. Adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado de N<sub>2</sub>.

O coeficiente de dispersão axial mássico foi obtido através da correlação proposta por Wakao e coautores (1978); Eq. (4.13).

$$\varepsilon \frac{D_L}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,5Sc Re \quad (4.13)$$

em que  $D_m$  é a difusividade molecular,  $Sc$  é o número de Schmidt. O valor do termo estagnante ( $\varepsilon_0$ ) utilizado foi igual 20. Este valor é o mesmo valor utilizado por outro autor para esta correlação na modelagem de um processo de adsorção em fase gasosa em leito fixo com número de Reynolds similares (Cavenati *et al.*, 2006).

Algumas simulações preliminares foram realizadas considerando-se o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) estimado através da correlação proposta por Farooq e Ruthven (1990), como nas demais simulações até então realizadas para leito de carvão ativado. No entanto, as simulações não representaram adequadamente a adsorção de CO<sub>2</sub> no leito de carvão ativado saturado com N<sub>2</sub> em que as condições de vazão de alimentação são bastante diferentes das condições até agora estudadas. As curvas de ruptura até então simuladas tinham sido realizadas com números de Reynolds muito baixo ( $Re < 1$ ). Como comentado anteriormente, uma análise sensitiva fora realizada e observou-se que a zona de transferência de massa é fortemente devida a dispersão axial. Este fato fica mais evidente quando se trabalha com números de Reynolds mais elevados, como é o caso dos experimentos realizados em leito saturado de N<sub>2</sub> (Tabelas 4.17).

O valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) foi estimado, então, considerando-se a resistência no filme externo e a resistência nos macroporos controlada por difusão molecular; Eq. (4.20):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{r_p q_o}{3k_f C_o} + \frac{\tau r_p^2 q_o}{15\varepsilon_p D_m C_o} \quad (4.20)$$

O coeficiente externo de transferência de massa no filme ( $k_f$ ) foi calculado através da correlação de Wakao e Funazkri (1978); Eq. (4.21):

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,27} Sc^{1/3} \quad 3 < Re < 10.000 \quad (4.21)$$

em que  $Sh$  é o número de Sherwood.

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de  $CO_2$ , em leito fixo de carvão ativado saturado com  $N_2$ , estão presentes na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de  $CO_2$  em leito fixo de carvão ativado saturado com  $N_2$ .**

Experimental	y $CO_2$	T, °C	Re	$D_L, cm^2s^{-1}$	$K_L, s^{-1}$	
					$CO_2$	$N_2$
1	0,10	33	30,4	9,53	0,110	0,862
2		50	27,4	10,12	0,186	2,270
3		100	21,3	11,91	0,693	3,408
4		150	17,2	13,84	1,786	9,198
5	0,22	33	33,4	9,53	0,109	0,856
6		50	30,1	10,12	0,185	2,256
7		100	23,4	11,91	0,688	3,387
8		150	18,8	13,84	1,775	9,145

A Tabela 4.18 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

**Tabela 4.18. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado saturado com N<sub>2</sub>.**

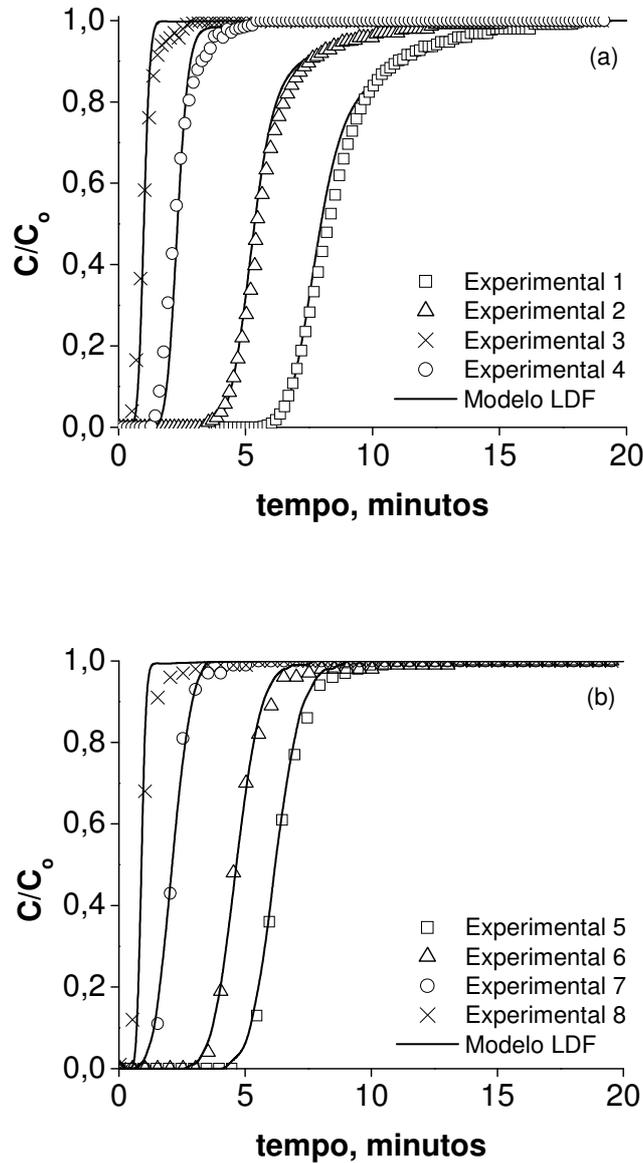
Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	$\lambda_L,$ Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$h_f,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	$h_w,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	$U,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1	0,10	28	4,56E-03	6,45E-03	1,69E-03	6,89E-04
2		50	4,48E-03	6,43E-03	1,75E-03	8,18E-04
3		100	4,37E-03	6,44E-03	1,94E-03	9,85E-04
4		150	4,35E-03	6,49E-03	2,12E-03	1,10E-03
5	0,22	28	4,60E-03	6,41E-03	1,62E-03	6,77E-04
6		50	4,54E-03	6,43E-03	1,69E-03	8,04E-04
7		100	4,41E-03	6,45E-03	1,87E-03	9,67E-04
8		150	4,39E-03	6,52E-03	2,06E-03	1,08E-03

A Figura 4.29 traz uma comparação entre as curvas experimentais e teóricas obtidas para adsorção de CO<sub>2</sub>, a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em leito fixo de carvão ativado saturado com N<sub>2</sub>. Pode-se observar que o modelo LDF, considerando a difusão efetiva nos macroporos e no filme, reproduz adequadamente as curvas de ruptura obtidas para todas as diferentes condições experimentais. Como anteriormente dito, a zona de transferência de massa é majoritariamente atribuída à dispersão axial e, este fato, se torna mais evidente com o aumento do número de Reynolds (regime de escoamento cada vez mais turbulento).

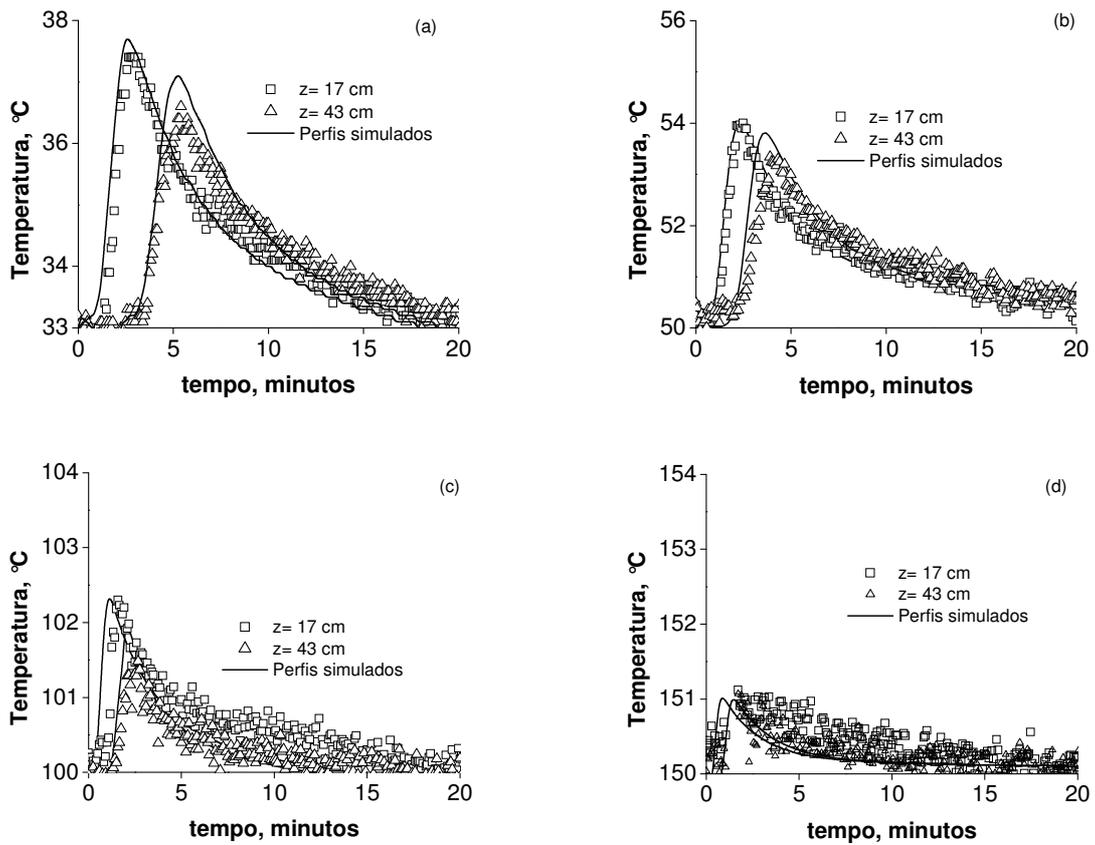
A variação da temperatura da fase fluida foi acompanhada durante a adsorção. As Figuras 4.30 e 4.31 trazem esta variação, para dois pontos dentro do leito, bem como os perfis simulados para cada condição experimental. Na Figura 4.30 estão os perfis de temperatura obtidos para os experimentos com menor fração de CO<sub>2</sub> – y= 0,10; já na Figura 4.31, os perfis de temperatura obtidos com a maior fração de CO<sub>2</sub> – y= 0,22.

O maior pico de temperatura, observado nas condições da Figura 4.31(a), é menor do que 8°C. Ou seja, os picos de temperatura são menores do que os picos de temperatura quando ocorre a adsorção de CO<sub>2</sub> puro (Figura 4.20). Apesar de não ser possível correlacioná-los diretamente (por diferenças condicionais tanto experimentais como de hipóteses de modelo), picos de temperatura menores podem ser esperados já

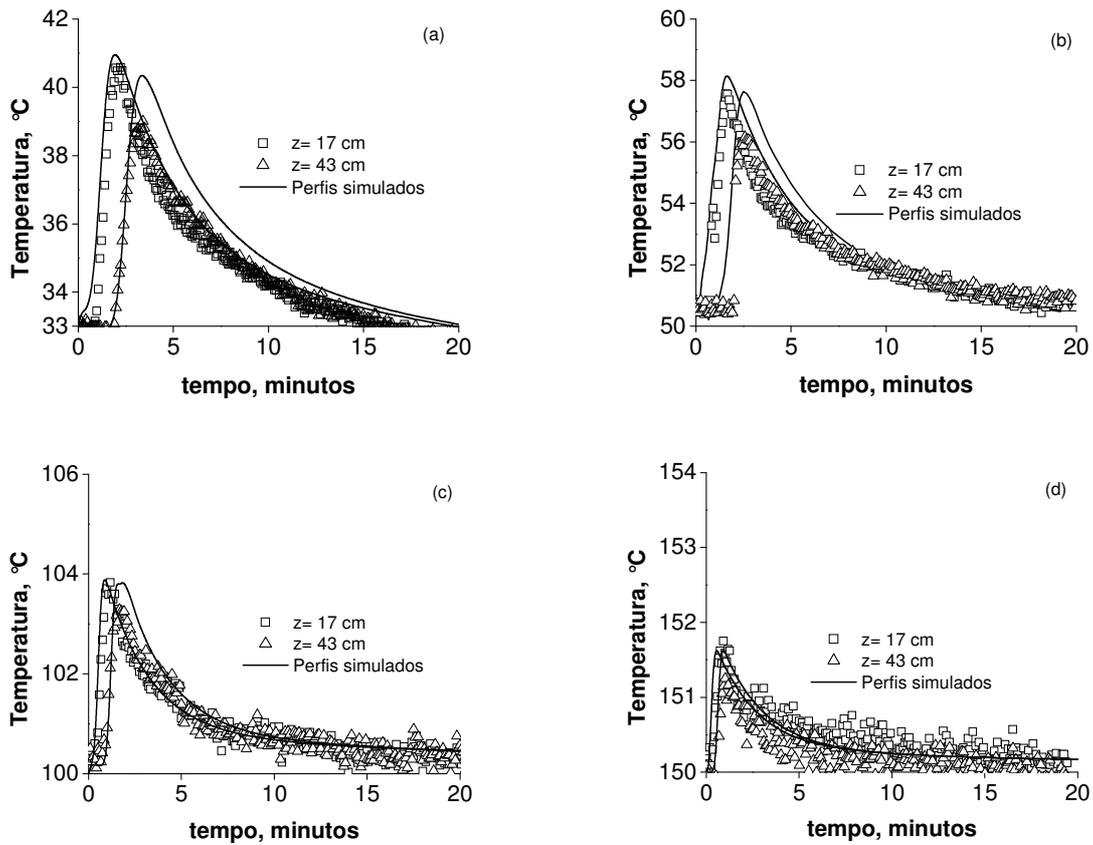
que, nestes casos, há a dessorção de  $N_2$ . As capacidades máximas de adsorção e os calores de adsorção de ambos os gases em carvão ativado são bastante próximos; sendo assim, a dessorção de  $N_2$  considerada tem grande participação nos perfis de temperatura observados.



**Figura 4.29.** Curvas de ruptura de adsorção de  $CO_2$  a partir de misturas  $CO_2/N_2$  em leito fixo de carvão ativado saturado com  $N_2$ . Símbolos: experimentais;  $\square$   $CO_2$ . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8.



**Figura 4.30.** Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de  $\text{CO}_2$  a partir de mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo de carvão ativado saturado com  $\text{N}_2$ . Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. Posição no leito:  $\square$  17 cm e  $\triangle$  43 cm.



**Figura 4.31.** Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de  $\text{CO}_2$  a partir de mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo de carvão ativado saturado com  $\text{N}_2$ . Condições experimentais: (a) Experimental 5; (b) Experimental 6; (c) Experimental 7 e (d) Experimental 8. Posição no leito:  $\square$  17 cm e  $\triangle$  43 cm.

### 7.2. Adsorção de $\text{CO}_2$ em leito fixo de zeólita 13X saturado de $\text{N}_2$ .

O coeficiente de dispersão axial mássico foi obtido através da correlação proposta por Wakao e coautores (1978); Eq. (4.13).

$$\varepsilon \frac{D_L}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,5Sc Re \quad (4.13)$$

em que  $D_m$  é a difusividade molecular,  $Sc$  é o número de Schmidt. O valor do termo estagnante ( $\varepsilon_0$ ) utilizado foi igual 20.

O valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ), para cada componente, foi estimado utilizando a correlação proposta por Arvind *et al.* (2002) que

considera a difusividade efetiva controlada pela difusão molecular nos macroporos; conforme equação (4.14) da seção 5.2 do Capítulo IV.

As condições experimentais e os coeficientes globais de transferência de massa estimados para a adsorção de CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>, em leito fixo zeólita 13X saturado de N<sub>2</sub>, estão presentes na Tabela 4.19. A Tabela 4.20 traz parâmetros necessários ao balanço de energia.

**Tabela 4.19. Condições experimentais e coeficientes globais de transferência de massa para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	Re	D <sub>L</sub> , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> , s <sup>-1</sup>	
					CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	0,10	<b>33</b>	21,65	7,33	0,067	2,792
2		<b>50</b>	19,52	7,81	0,106	5,014
3		<b>100</b>	15,18	9,31	0,344	9,324
4		<b>150</b>	12,27	10,93	0,726	30,52
5	0,22	<b>33</b>	23,71	7,32	0,067	2,792
6		<b>50</b>	21,37	7,81	0,106	5,014
7		<b>100</b>	16,45	9,28	0,344	9,324
8		<b>150</b>	13,40	10,93	0,726	30,52

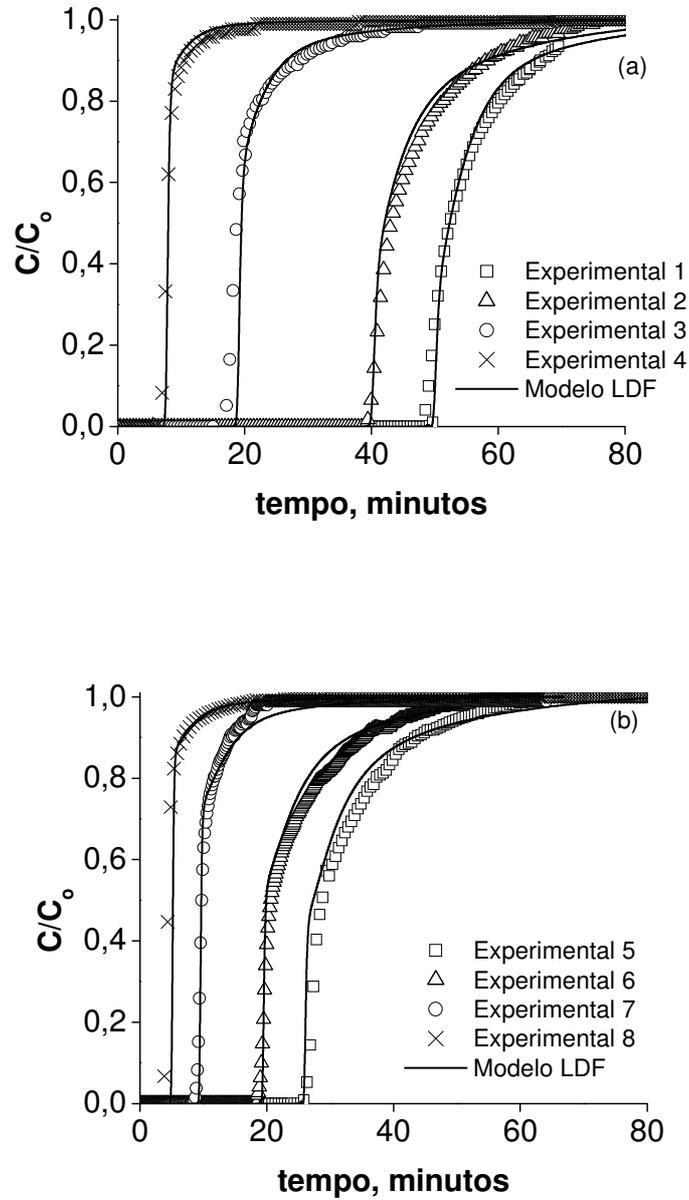
**Tabela 4.20. Parâmetros de balanço de energia para as condições experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>.**

Experimental	y CO <sub>2</sub>	T, °C	$\lambda_L,$ Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$h_f,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	$h_w,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>	$U,$ Wcm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
1	0,10	28	3,77E-03	7,34E-03	1,60E-03	6,64E-04
2		50	3,74E-03	7,33E-03	1,67E-03	7,89E-04
3		100	3,73E-03	7,38E-03	1,85E-03	9,50E-04
4		150	3,78E-03	7,48E-03	2,03E-03	1,06E-03
5	0,22	28	3,78E-03	7,29E-03	1,53E-03	6,52E-04
6		50	3,75E-03	7,32E-03	1,60E-03	7,74E-04
7		100	3,74E-03	7,39E-03	1,79E-03	9,36E-04
8		150	3,78E-03	7,50E-03	1,97E-03	1,04E-03

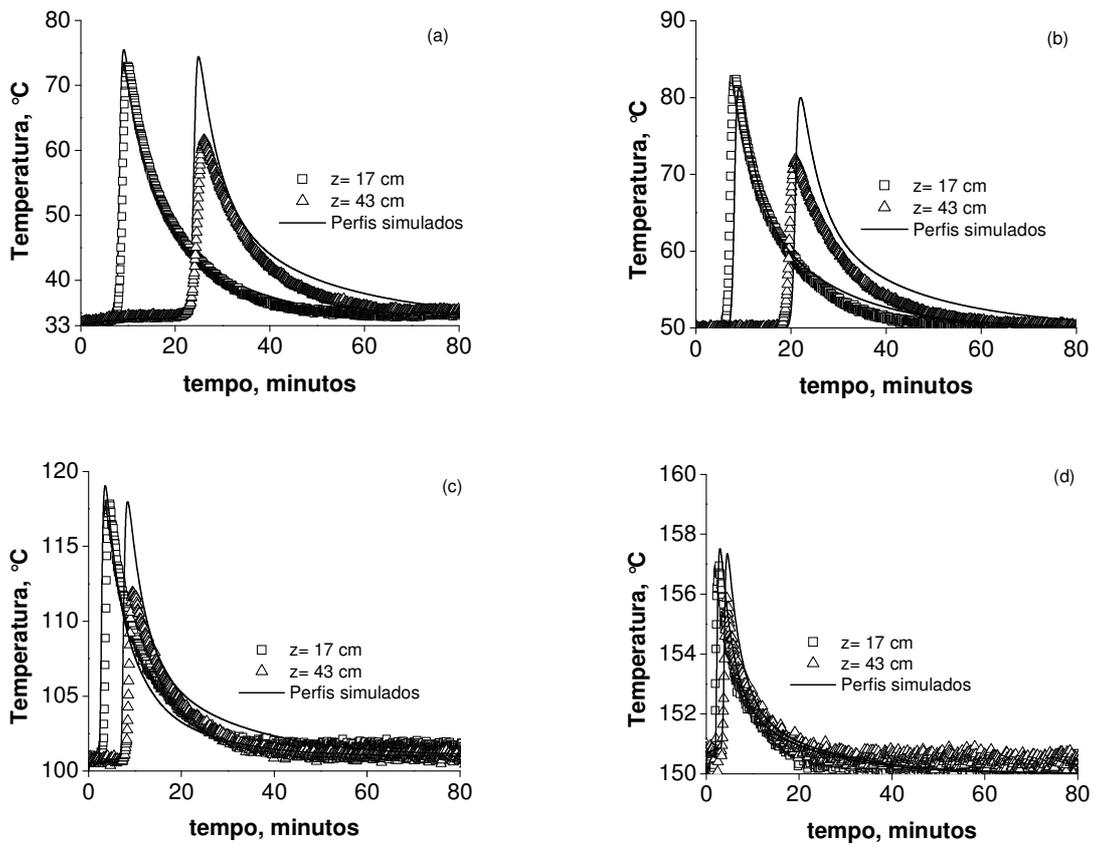
A Figura 4.32 traz uma comparação entre as curvas experimentais e teóricas obtidas para adsorção de CO<sub>2</sub>, a partir de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>. Pode-se observar que também para zeólita 13X, o modelo reproduz adequadamente as curvas de ruptura obtidas para todas as diferentes condições experimentais.

A variação da temperatura da fase fluida foi acompanhada durante a adsorção. As Figuras 4.33 e 4.34 trazem esta variação, para dois pontos dentro do leito, bem como os perfis simulados para cada condição experimental. Na Figura 4.33 estão os perfis de temperatura obtidos para os experimentos com menor fração de CO<sub>2</sub> – y= 0,10; já na Figura 4.34, os perfis de temperatura obtidos com a maior fração de CO<sub>2</sub> – y= 0,22.

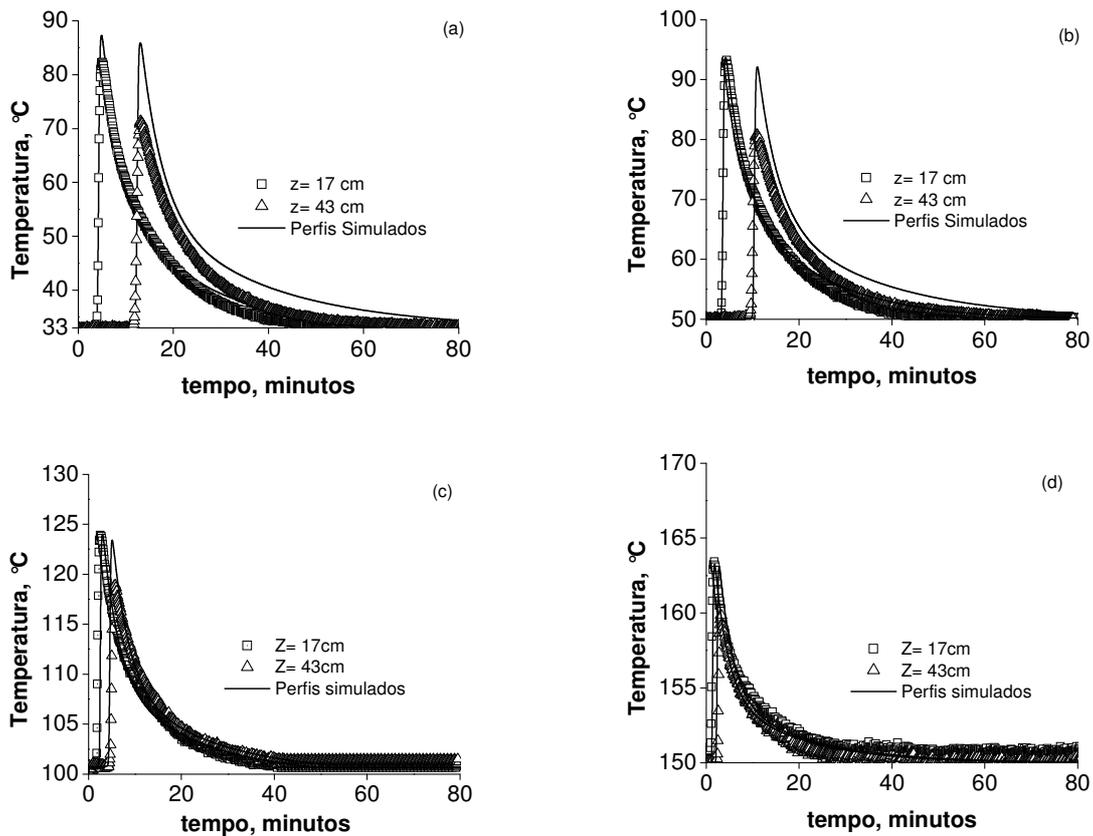
Os picos de temperatura são elevados. Mesmo na condição em que é esperado o menor pico de temperatura, Figura 4.33(d), o seu valor é de cerca de 7°C. Em virtude da alta seletividade da zeólita ao dióxido de carbono e diferenças apreciáveis entre os calores de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em zeólita 13X, os picos de temperatura aqui observados, mesmo considerando-se a dessorção do N<sub>2</sub>, são tão elevados quanto os picos de temperatura observados na adsorção de CO<sub>2</sub> puro.



**Figura 4.32.** Curvas de ruptura de adsorção de  $\text{CO}_2$  a partir de misturas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  em leito fixo de zeólita 13X saturado com  $\text{N}_2$ . Símbolos: experimentais;  $\square$   $\text{CO}_2$ . Linhas: modelo LDF. Condições: (a) Experimental 1 a 4 e (b) Experimental 5 a 8.



**Figura 4.33.** Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO<sub>2</sub> a partir de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>. Condições experimentais: (a) Experimental 1; (b) Experimental 2; (c) Experimental 3 e (d) Experimental 4. Posição no leito: □ 17 cm e △ 43 cm.



**Figura 4.34.** Perfis de temperatura experimental e simulados para adsorção de CO<sub>2</sub> a partir de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X saturado com N<sub>2</sub>. Condições experimentais: (a) Experimental 5; (b) Experimental 6; (c) Experimental 7 e (d) Experimental 8. Posição no leito: □ 17 cm e Δ 43 cm.

## 8. ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA PRESENÇA DE N<sub>2</sub>/CO/SO<sub>2</sub>.

Os experimentos de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo e na presença de nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de enxofre foram realizados por algumas vezes e, em todas as vezes, a curva-resposta não apresentou aspecto de curva de ruptura, sendo que o SO<sub>2</sub> alimentado não era detectado a saída da coluna mesmo após longos tempos.

Adsorção de SO<sub>2</sub> em carvões ativados é determinada pela estrutura porosa e pela presença de grupos oxigenados na superfície que podem conferir propriedades básicas ou ácidas aos carvões (Davini, 1989; Moreno-Castilla *et al.*, 1993). No entanto, de acordo com alguns autores (Davini, 1990; Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1992), a basicidade é considerada o fator de maior influência na adsorção/dessorção de SO<sub>2</sub>. Um aumento da basicidade pode levar a um aumento da adsorção e de fortes ligações com a

superfície do sólido (Lisovskii *et al.*, 1997a e 1997b). Rodriguez-Reinoso e co-autores (1992) relataram que a estrutura porosa influencia a adsorção de moléculas não-polares; enquanto a adsorção de compostos não polares, como exemplo SO<sub>2</sub>, é fortemente dependente da basicidade da superfície.

Dióxido de enxofre pode ser fisicamente adsorvido ou quimissorvido mesmo a baixas temperaturas (T < 180°C) formando complexos na superfície de carvão ativado (Davini, 1991; Moreira, 1994). Dióxido de enxofre pode ser irreversivelmente adsorvido como resultado da interação com grupos oxigenados, que determinam as propriedades ácidas do carvão, com a formação de complexos oxigenados (Lisovskii *et al.*, 1997b).

A possibilidade do SO<sub>2</sub> adsorver irreversivelmente na superfície dos sólidos adsorventes foi então averiguada realizando análises de caracterização química por XPS e FTIR.

A Tabela 4.21 mostra a relação atômica C:O, bem como o conteúdo de enxofre elementar, obtida pela análise de XPS, dos adsorventes. A Tabela 4.20 também mostra os resultados das análises de conteúdo de enxofre realizados em equipamento LECO *sulfur determinator*. Nos resultados tabelados, nota-se que a relação C:O diminui significativamente após o uso dos adsorventes com a mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO/SO<sub>2</sub>. Também se pode ressaltar o fato de que enxofre, que antes não existia, passa a existir nos sólidos.

**Tabela 4.21. Relação C:O e conteúdo de enxofre atômico.**

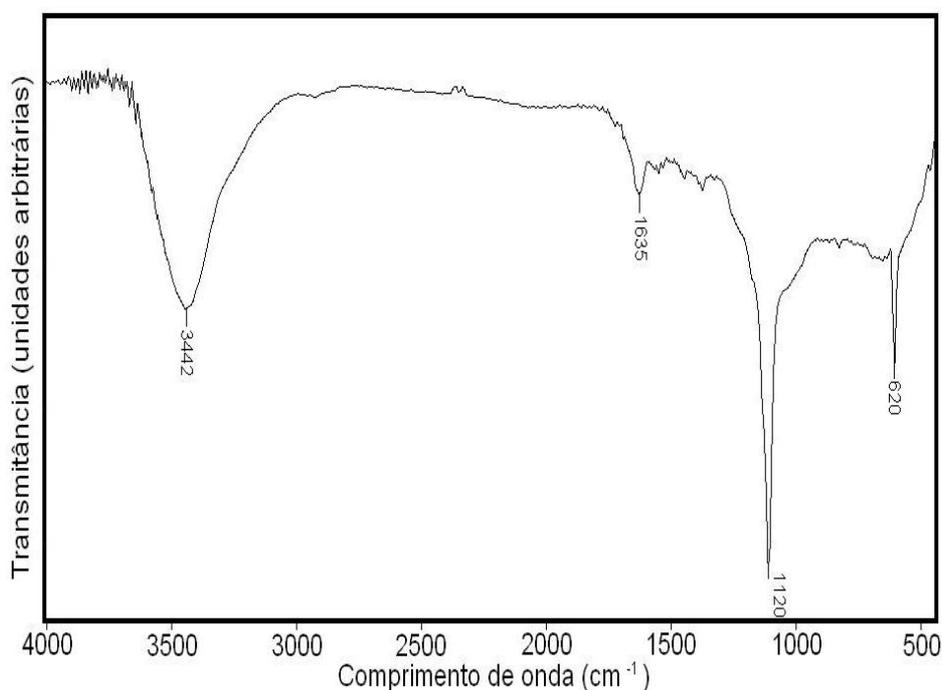
	relação C:O		Conteúdo de S, %		
			XPS		Leco
	Virgem	Após Uso	Virgem	Após Uso	
<b>carvão ativado</b>	19,2	8,8	—	1,1	2-3
<b>CPHCL-2</b>	33,7	11,15	—	0,3	0-3
<b>Zeólita 13X</b>	—	—	—	—	0-9

Os resultados também mostram que o conteúdo de enxofre nas amostras, após o uso, varia bastante; isto pode ser explicado em virtude da heterogeneidade das amostras que precisam ser trituradas antes da análise. É bom salientar também que após uso, a

zeólita 13X passou a ter uma coloração amarelada intensa; além do odor próprio de enxofre que os sólidos passaram a ter.

Espectro de FTIR para o carvão ativado, após o uso com mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{SO}_2$ , é mostrado na Figura 4.35. Na figura, estiramentos vibracionais C-O podem ser observados a  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ; sob esta região um pico a  $1120\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a ligações C=S. Banda a  $620\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-S.

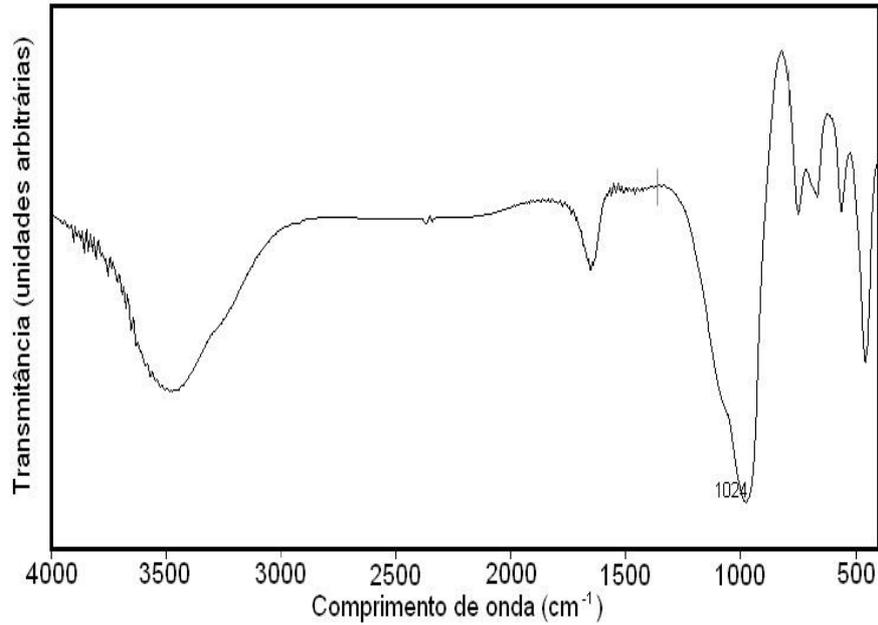
Estes resultados indicam que a presença de  $\text{SO}_2$  na mistura gasosa provoca a constante reação superficial, modificando as características de adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .



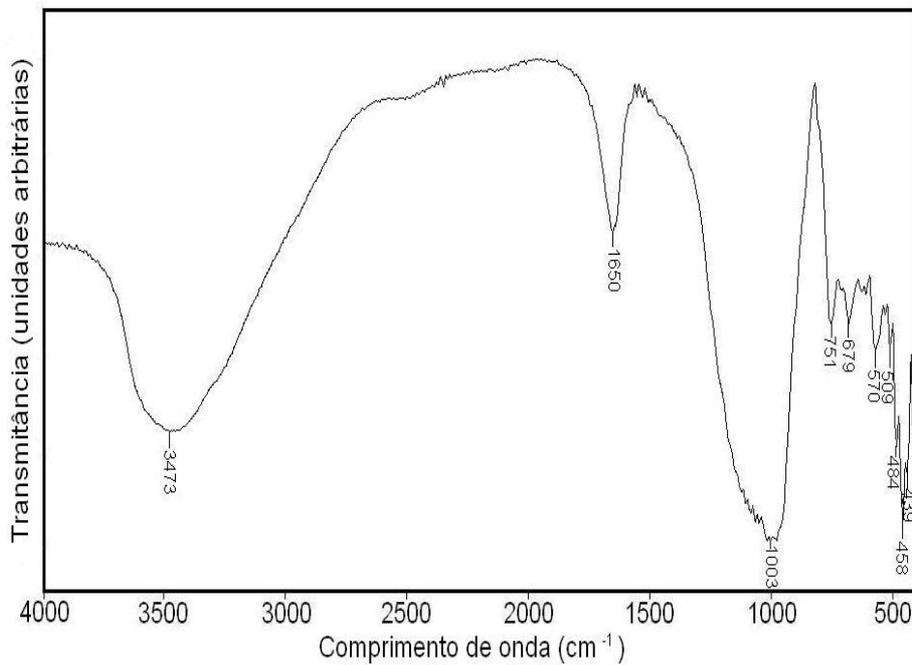
**Figura 4.35.** Espectros de FTIR para o carvão ativado após seu uso com mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{SO}_2$ .

Espectros de FTIR para a zeólita 13X, antes e após o uso com mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{SO}_2$ , são mostrados nas Figuras 4.36 e 4.37; respectivamente. Na Figura 4.36, a banda a  $1024\text{ cm}^{-1}$  deve ser atribuída a ligações Si-O; e o seu deslocamento e alargamento para a região de  $1150\text{ a }1165\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.37) pode ser atribuído a ligações S=O.

Estes resultados indicam também que o  $\text{SO}_2$  reage ou é quimissorvido na superfície da zeólita modificando constantemente a adsorção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .



**Figura 4.36.** Espectros de FTIR para a zeólita a 13X virgem.



**Figura 4.37.** Espectros de FTIR para a zeólita a 13X após seu uso com mistura  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CO}/\text{SO}_2$ .

A presença de dióxido de enxofre na mistura gasosa e sua influência sobre a adsorção de dióxido de carbono não foi posteriormente investigada, mas merece destaque no processo de separação e seqüestro de  $\text{CO}_2$ , pois este contaminante está comumente presente nos gases de exaustão.

## 9. PRESURE SWING ADSORPTION.

Como demonstrado anteriormente, efeitos térmicos são esperados na adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> e o balanço de energia deve ser incluído em modelos que descrevam esta dinâmica. Assim como em processos PSA, existe a variação de velocidade ao longo do leito e o balanço de quantidade de movimento deve ser levado em conta.

Sendo assim, os experimentos de PSA foram teoricamente tratadas pelo modelo exposto na secção 3 do Capítulo III. Nenhuma simplificação ao modelo foi proposta.

As condições iniciais são:

$$t = 0: \quad T_w = T_g = T_s = T_o; \quad P = P_0 \quad \text{e} \quad C_i(z,0) = \bar{q}_i(z,0) = 0 \quad (4.16)$$

As condições iniciais só são consideradas para o leito limpo, antes de o processo cíclico começar, pois a condição inicial de cada novo ciclo corresponde a condição final do ciclo anterior

As condições de contorno para cada etapa de cada ciclo se encontram a seguir.

### 1. Etapa de pressurização.

- Entrada do leito,  $z=0$

$$\varepsilon D_L \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^+} = -u(C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.2)$$

$$\varepsilon \lambda_L \cdot \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.4)$$

$$P_{z^+} = P_{\text{alimentação}} \quad (4.22)$$

- $z=L$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$u|_{z^-} = 0 \quad (4.23)$$

## 2. Etapa de alimentação

- Entrada do leito,  $z=0$

$$\varepsilon D_L \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^+} = -u(C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.2)$$

$$\varepsilon \lambda_L \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.4)$$

$$uC|_{z^-} = uC|_{z^+} \quad (4.15)$$

- Saída do leito,  $z=L$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$P|_{z^-} = P|_{z^+} \quad (4.24)$$

## 3. Etapa de despressurização contracorrente

- $z=L$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$u|_{z^-} = 0 \quad (4.23)$$

- Saída do leito,  $z=0$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$P|_{z^-} = P_{purga} \quad (4.25)$$

#### 4. Etapa de purga contracorrente

- Entrada do leito,  $z=L$

$$\varepsilon D_L \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u(C_i|_{z^-} - C_i|_{z^+}) \quad (4.3)$$

$$\varepsilon \lambda_L \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^+} = -u C C_{p,g} (T_g|_{z^-} - T_g|_{z^+}) \quad (4.5)$$

$$uC|_{z^-} = uC|_{z^+} \quad (4.11)$$

- Saída do leito,  $z=0$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^-} = 0 \quad (4.5)$$

$$P|_{z^-} = P_{purga} \quad (4.25)$$

Nas figuras a seguir, Figuras 4.38 a 4.45, estão representadas todas as variáveis experimentais medidas e também simuladas pelo modelo proposto para o processo PSA: vazões molares de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>, pressão e temperatura, ao longo do tempo.

Nas Figuras 4.38 a 4.41 encontramos os resultados para os experimentos realizados em leito de carvão ativado; já nas Figuras 4.43 a 4.45, experimentos realizados em leito de zeólita 13X (Tabela 2.4 da Seção 2.7 do Capítulo II).

As simulações mostram razoável acordo com os resultados experimentais.

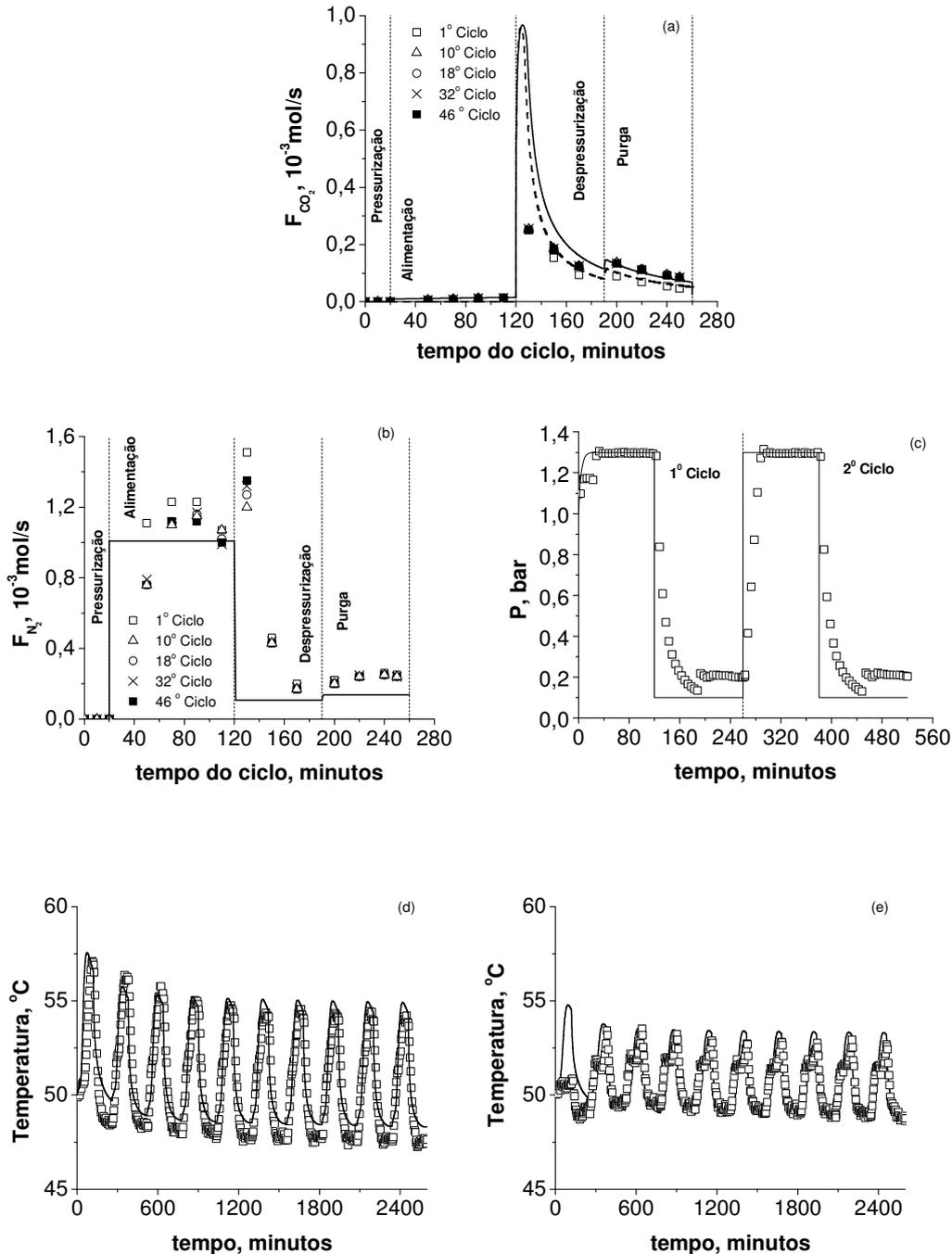
Não foi encontrada uma função para descrever com mais acuidade a queda de pressão durante a etapa de despressurização e, portanto, o modelo não consegue prever com muita exatidão esta etapa do processo. Durante as simulações, no ponto em que há mudança de alimentação para a despressurização, um grande pico de fluxo foi observado e, assim, foi necessário impor um fluxo máximo.

Nas Figuras 4.38(a) a 4.45(a) temos representadas as simulações das vazões molares de CO<sub>2</sub> no primeiro ciclo e no estado estacionário, ou seja, quando o processo cíclico passa a não sofrer mais alteração. É o chamado *Cyclic Steady State* (CCS) que

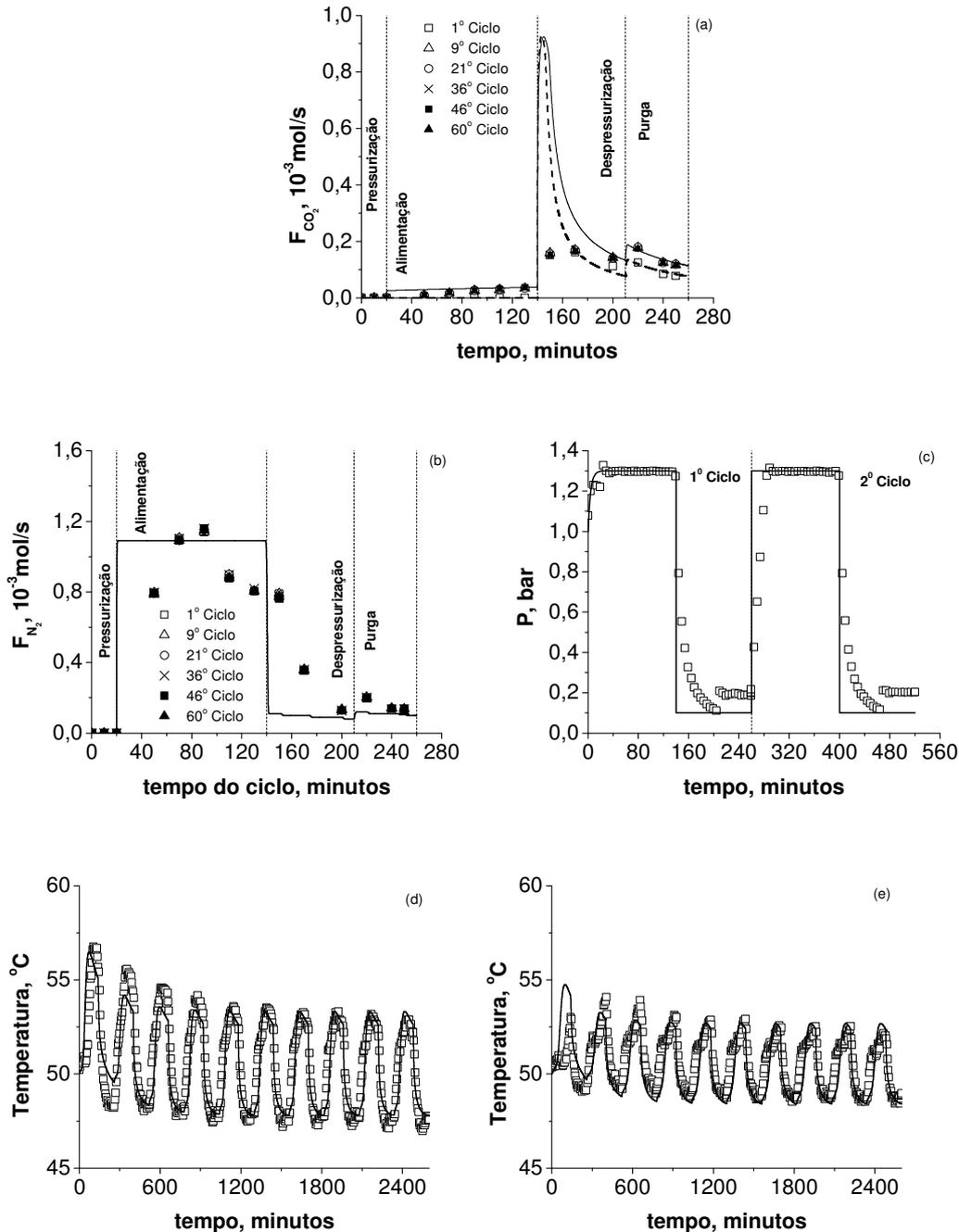
foi definido para a situação na qual a quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> atinge um valor constante em função do tempo. Também nas Figuras 4.38(b) a 4.45(b) temos representadas as simulações s vazões molares de N<sub>2</sub> no primeiro ciclo e no estado estacionário. No caso da adsorção em leito de carvão ativado, o CCS foi atingido no 4º ciclo (experimentalmente, observa-se que em todas as situações, após o 9º ciclo não há mais mudança nas taxas de CO<sub>2</sub>). No caso da adsorção em leito de zeólita 13X, o CCS foi atingido no 10º ciclo (experimentalmente, observa-se que em todas as situações, após o 9º ciclo não há mais mudança nas taxas de CO<sub>2</sub>). Gomes e Yee (2002) estudaram a separação de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/He em leito de zeólita 13X e observaram que o estado estacionário é atingido no terceiro ciclo.

Em virtude da não alteração da taxa de N<sub>2</sub> em todos os ciclos do processo, supõe-se que nitrogênio não é adsorvido o que é representado pelas simulações.

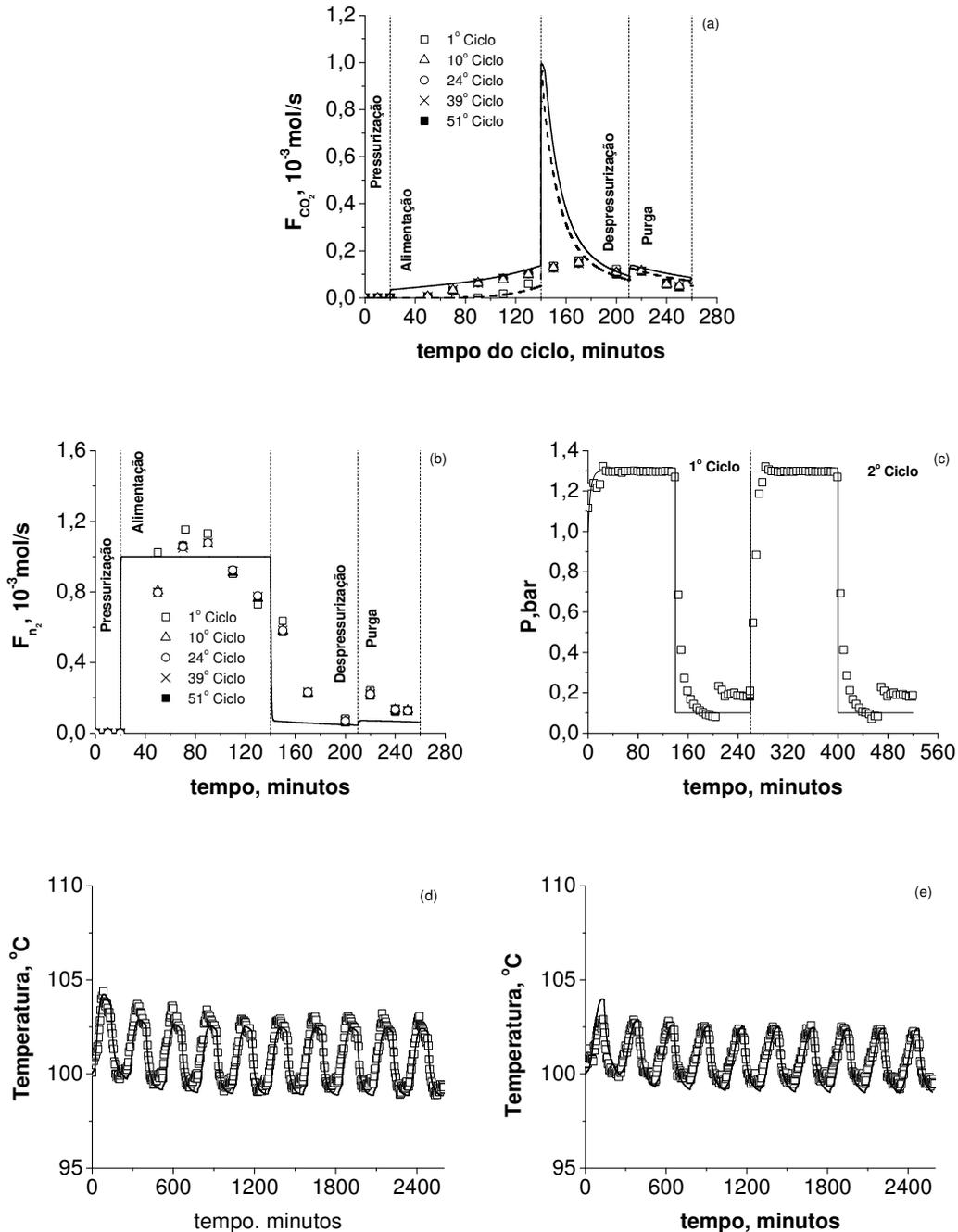
Grandes diferenças comportamentais dos picos de temperatura, experimentais e simulados, são observadas no leito de zeólita 13 X. Acredita-se que sejam em virtude dos grandes efeitos térmicos no sistema CO<sub>2</sub>-zeólita 13X.



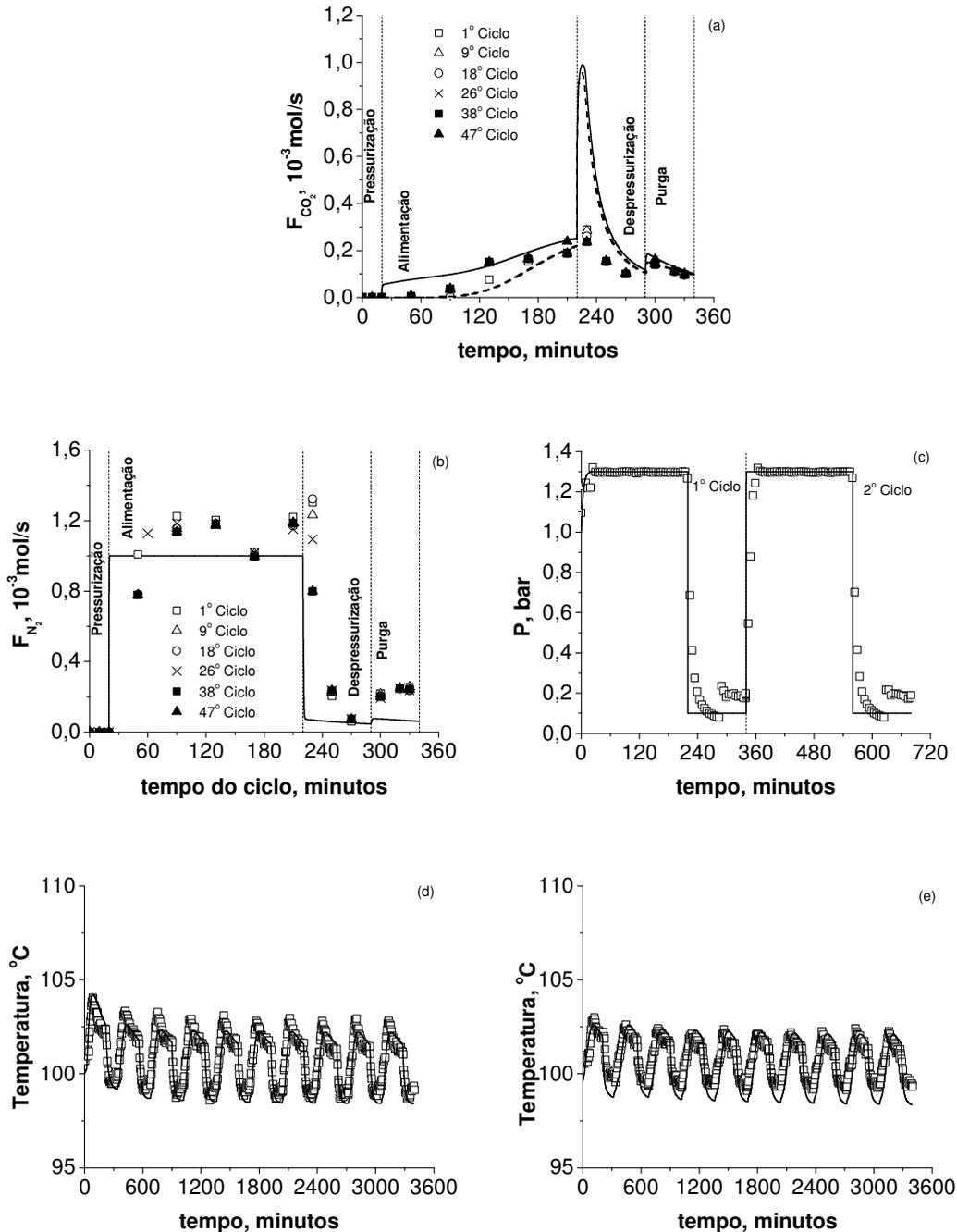
**Figura 4.38.** Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 1 (Ver Tabela 2.4).



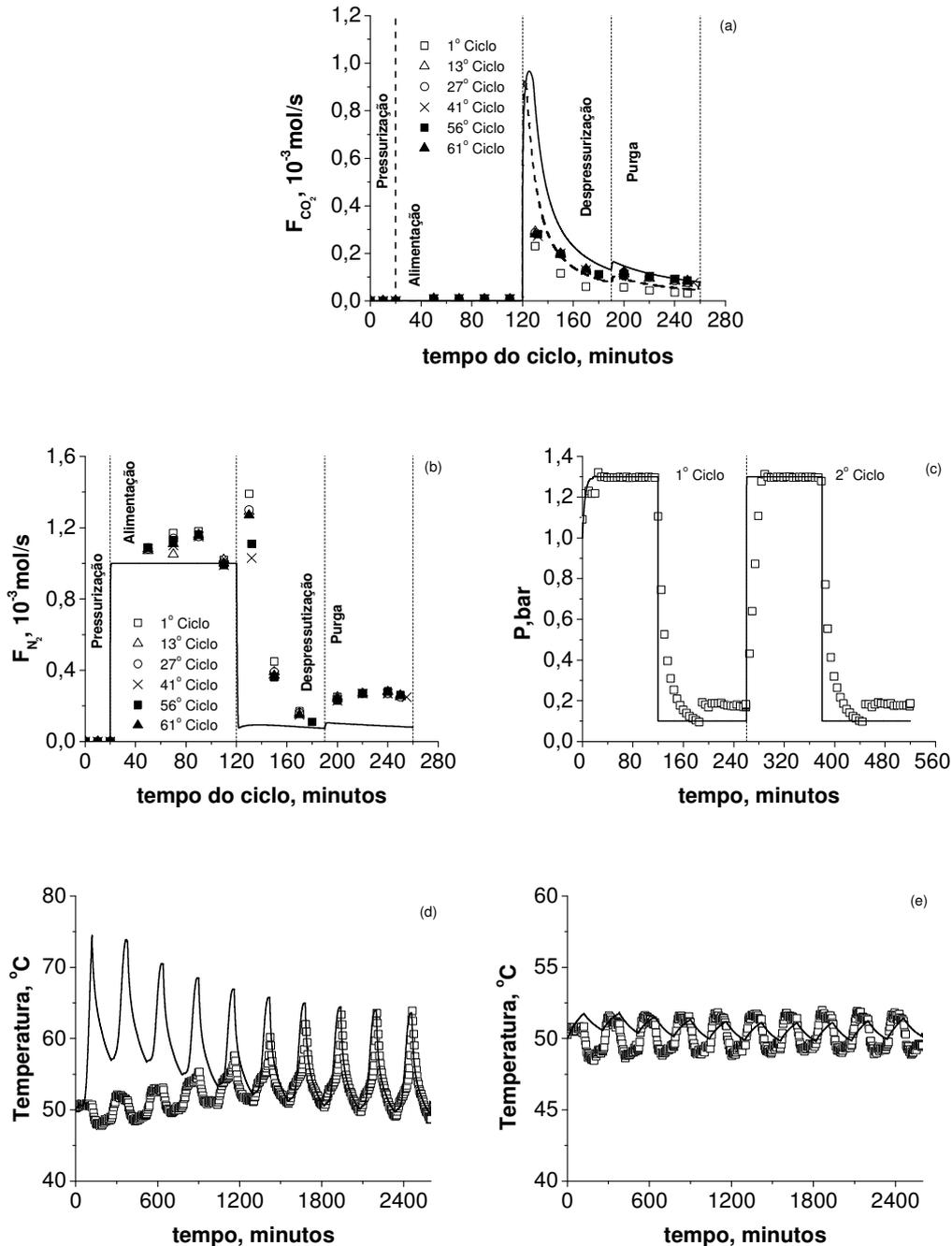
**Figura 4.39.** Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1° ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 2 (Ver Tabela 2.4).



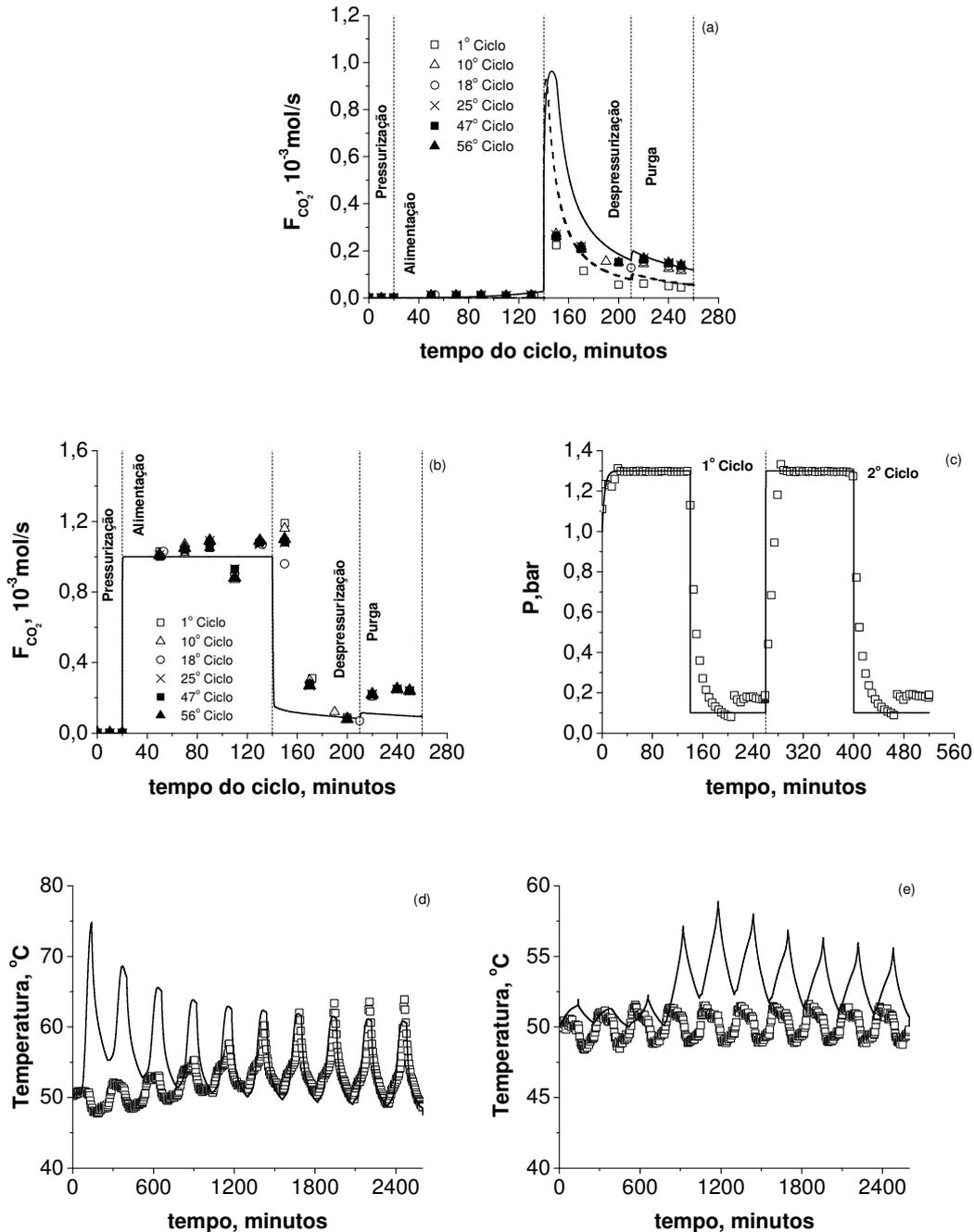
**Figura 4.40.** Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 3 (Ver Tabela 2.4).



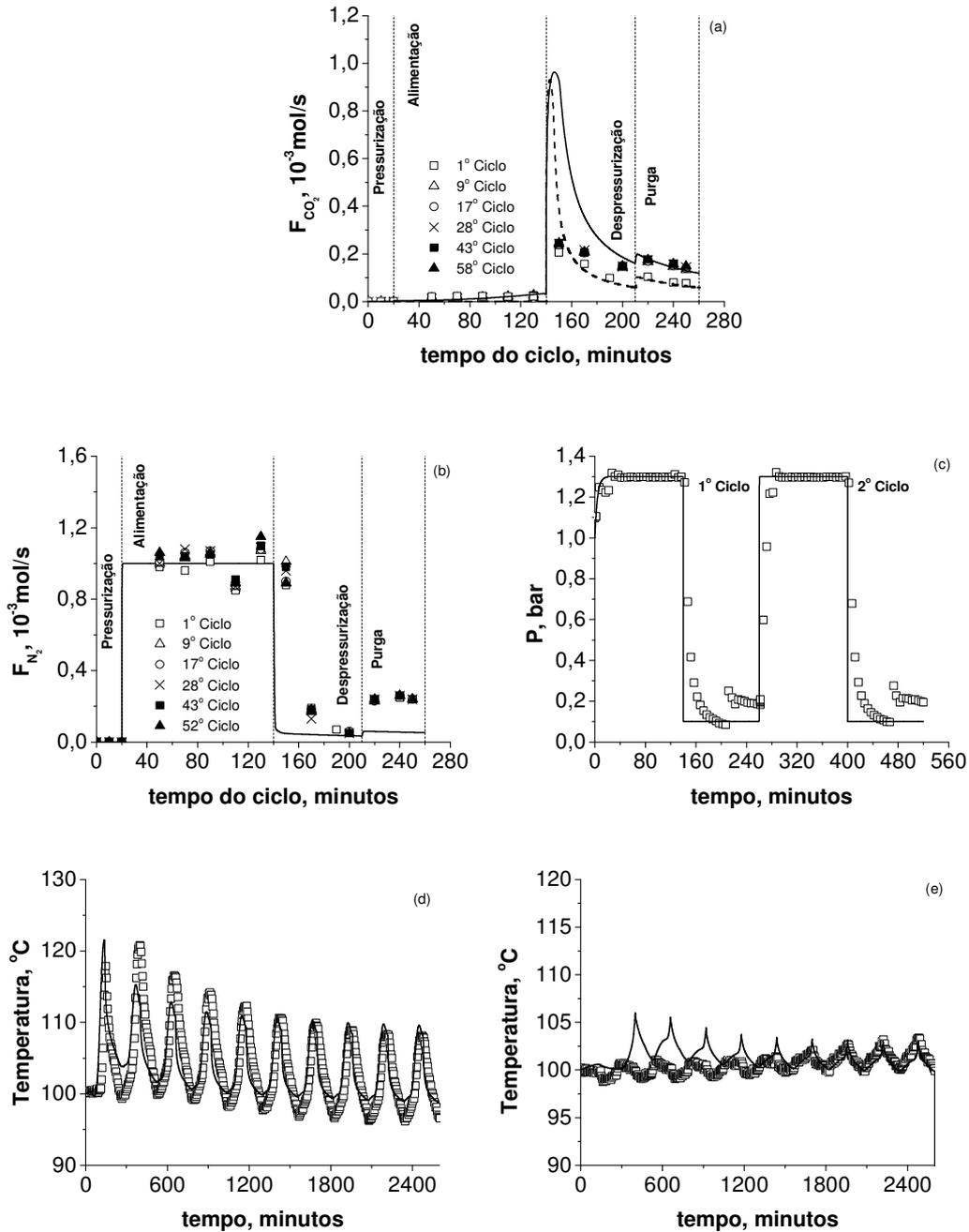
**Figura 4.41.** Experimento de PSA em leito de carvão ativado: (a) Vazão molar de  $CO_2$  em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de  $N_2$  em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1° ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 4 (Ver Tabela 2.4).



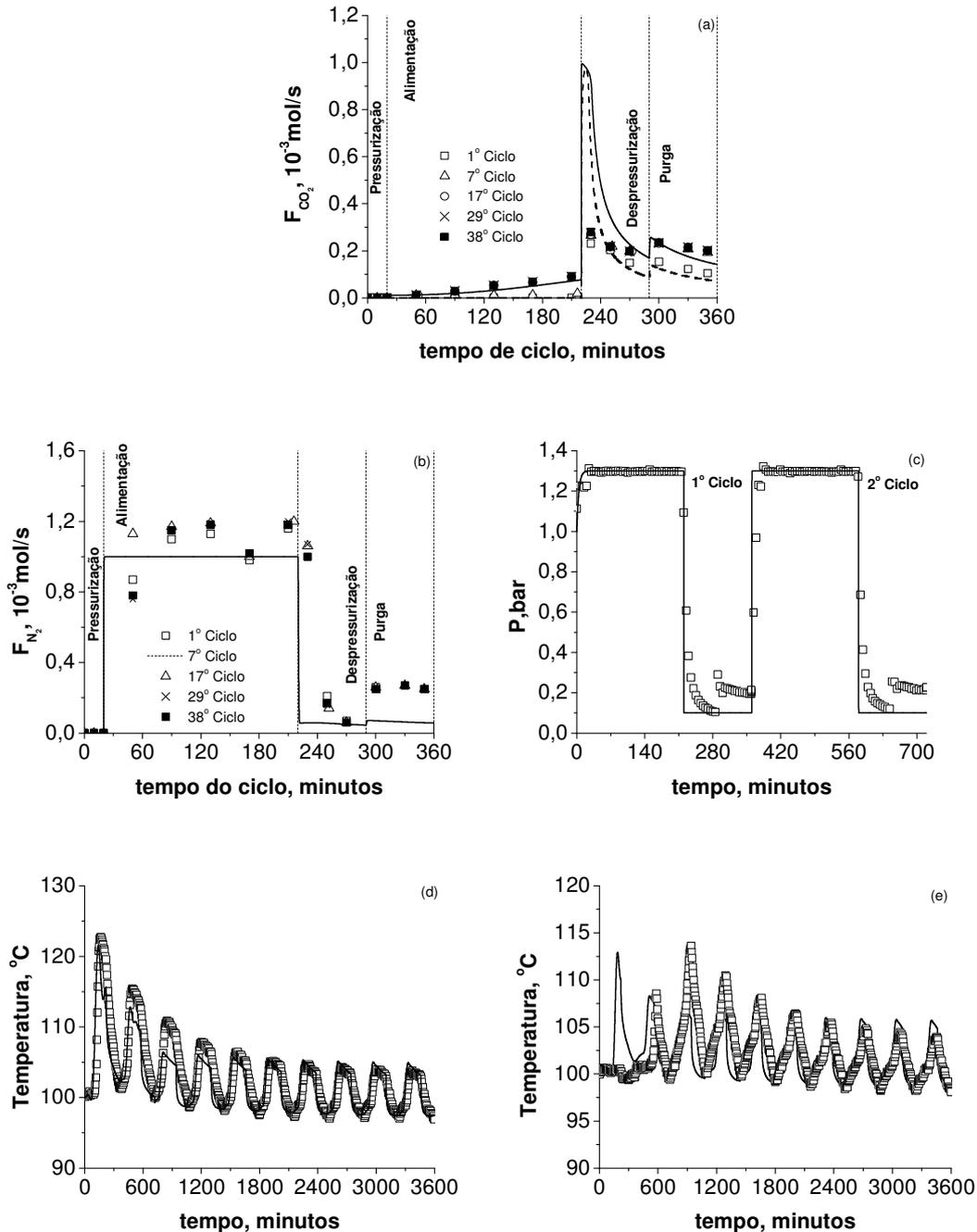
**Figura 4.42.** Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 1 (Ver Tabela 2.4).



**Figura 4.43.** Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1° ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 2 (Ver Tabela 2.4).



**Figura 4.44.** Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de  $\text{CO}_2$  em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de  $\text{N}_2$  em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1º ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 3 (Ver Tabela 2.4).



**Figura 4.45.** Experimento de PSA em leito de zeólita 13X: (a) Vazão molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (b) Vazão molar de N<sub>2</sub> em função do tempo do ciclo; (c) variação da pressão no leito em função do tempo do processo; (d) temperatura em função do tempo do processo a 17 cm do início do leito e (e) temperatura em função do tempo do processo a 43 cm do início do leito. Símbolos: Pontos experimentais. Linhas: simulados (linhas pontilhada, 1<sup>o</sup> ciclo e linhas sólidas, CCS). Condições: Experimental 4 (Ver Tabela 2.4).

A Tabela 4.22 traz a avaliação da performance do processo PSA através da avaliação da pureza de nitrogênio e dióxido de carbono, bem como da recuperação de dióxido de carbono.

**Tabela 4.22. Avaliação do PSA em leito de carvão ativado e em leito de zeólita 13X.**

	Exp.	T, °C	t <sub>alimentação</sub> , s	t <sub>purga</sub> , s	Pureza N <sub>2</sub> , %	Pureza CO <sub>2</sub> , %	Recuperação, %
	<b>Carvão ativado</b>	1	50	100	70	87,1	25,7
2		50	120	50	87,5	31,3	85,4
3		100	120	50	87,1	32,3	73,7
4		100	200	50	78,9	49,7	66,8
	Exp.	T, °C	t <sub>alimentação</sub> , s	t <sub>purga</sub> , s	Pureza N <sub>2</sub> , %	Pureza CO <sub>2</sub> , %	Recuperação, %
	<b>Zeólita 13X</b>	1	50	100	70	87,3	26,8
2		50	120	50	86,5	33,3	91,8
3		100	120	50	85,4	36,8	90,0
4		100	200	70	85,7	40,3	76,5

Analisando-se a Tabela 4.22, percebe-se que há um aumento na pureza de CO<sub>2</sub> com o aumento de tempo de alimentação (compare-se Experimental 1 com 2 e Experimental 3 com 4). Isto indica que a separação é mais fortemente controlada pelo equilíbrio do que pela cinética (Ruthven, 1984; Gomes & Yee, 2000). Para a zeólita 13X, observa-se que ao se aumentar temperatura do processo (compare-se Experimental 2 com 3), há um aumento da pureza e isto se deve a alta seletividade da zeólita 13X e a sua alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> mesmo em temperaturas mais elevadas. No entanto, ao se aumentar o tempo de alimentação e diminuir o tempo de purga (compare-se Experimental 1 com 2 e Experimental 3 com 4), a recuperação é levemente prejudicada.

## CONCLUSÕES.

Dióxido de carbono é um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa. Sua emissão para a atmosfera é dada, majoritariamente, pela atividade humana: através da queima de combustíveis fósseis. A adsorção é uma das mais promissoras técnicas de captura de dióxido de carbono. No entanto, o adsorvente ideal para utilização em larga escala deve ser seletivo para CO<sub>2</sub> e possuir grande capacidade adsortiva, mas ao mesmo tempo deve ser fácil de regenerar.

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de dois adsorventes comerciais – zeólita 13X e carvão ativado NORIT R2030 – e em um adsorvente sintetizados em laboratório – carvão ativado funcionalizado com amina cloridrato de 3-cloropropilamina. Foram estudados o equilíbrio de adsorção bem como um modelo de adsorção em leito fixo foi proposto.

- Equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> sobre carvão ativado e zeólita 13X foram medidos gravimetricamente e o correto tratamento aos resultados experimentais foi dado podendo-se proceder ao tratamento termodinâmico das isotermas que foram bem ajustadas aos modelos de Toth e de multisítio-Langmuir. As diferenças entre os valores do calor de adsorção indicam uma forte afinidade do dióxido de carbono com ambos os adsorventes; no entanto, a zeólita 13X mostrou-se mais seletiva ao CO<sub>2</sub>. Apesar da mais alta máxima capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre carvão ativado, prevista pelos modelos ajustados, isotermas de CO<sub>2</sub> sobre zeólita 13X mostraram-se mais abruptas o que indica uma mais alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em mais baixas pressões (menores que 1 bar). Ambos os adsorventes são adequados para separação de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e para captura de CO<sub>2</sub>.

- O enriquecimento de carvão ativado com uma amina primária, cloridrato de 3-cloropropilamina, levou a uma diminuição da área superficial do sólido e esta diminuição foi atribuída ao parcial bloqueio dos poros do carvão ativado pela amina. As análises de XPS e FTIR demonstraram que amina não foi destruída após o pré-tratamento e que a superfície do sólido é levemente oxidada com o pré-tratamento. No entanto, o aumento da basicidade da superfície no sólido não foi suficiente para se sobrepor à diminuição da área superficial do sólido o que acarretou a diminuição da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o sólido funcionalizado com amina. Portanto, a diminuição da capacidade de CO<sub>2</sub> deve estar ligada a fonte de N utilizada para a funcionalização.

- Dinâmica de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado, CPHCL-2 e zeólita 13X foi estudada e um modelo utilizando a aproximação LDF para o balanço de

massa, levando em conta o balanço de energia, descreveu adequadamente as curvas de ruptura obtidas. Para os adsorventes carvão ativado e CPHCL-2, o coeficiente global de transferência de massa considerou a resistência nos micro e macroporos e a resistência externa no filme. No entanto, para a zeólita 13X, a resistência a transferência de massa foi descrita pela difusão molecular nos macroporos. Esta diferença comportamental entre os dois tipos de sólidos adsorventes é atribuída a diferenças estruturais. Os sólidos carbonosos possuem uma maior área superficial atribuída as mais altas áreas de microporos acarretando maiores capacidade de adsorção total. Os efeitos térmicos são altamente dependentes do par adsorvato-adsorvente. Para adsorção de CO<sub>2</sub> em leito de carvão ativado e de CPHCL-2 e em temperaturas de adsorção mais elevadas (maior que 150°C) os efeitos térmicos podem ser negligenciados pois os picos de temperaturas, para misturas 20% CO<sub>2</sub> em hélio ou mais diluída, são menores que 2°C. Em virtude da alta afinidade da zeólita 13X com o dióxido e carbono, os efeitos térmicos observados são muito importantes em todas as situações estudadas.

- A presença de nitrogênio não afeta a capacidade de adsorção para dióxido de carbono dos sólidos estudados e o equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> presente em mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi bem descrito pelo equilíbrio de componente puro.

- Dinâmica de adsorção de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado e zeólita 13X foi estudada e um modelo utilizando a aproximação LDF para o balanço de massa, levando em conta o balanço de energia e, também o balanço da quantidade de movimento, descreveu adequadamente as curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>. A introdução da Equação de Ergun para relacionar a queda de pressão com a variação da velocidade superficial foi importante. Nitrogênio é um componente que, apesar de ser fracamente adsorvido, é 80% da mistura estudada fazendo com que, em momentos iniciais, a vazão na saída do leito seja zero. A resistência interna a transferência de massa mostrou-se não ser muito importante e o tamanho da zona de transferência de massa é devida a dispersão axial. O modelo proposto pode ser utilizado para o design de um ciclo de PSA para separação de misturas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em que efeitos térmicos e de temperatura são muito importantes.

- Dinâmica de adsorção de mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em leito fixo, previamente saturado com nitrogênio, foi estudada e um modelo utilizando a aproximação LDF para o balanço de massa, levando em conta o balanço de energia e o balanço da quantidade de movimento, descreveu adequadamente as curvas de ruptura de CO<sub>2</sub>. O desacordo entre as estimativas dos coeficientes globais de transferência de massa para a adsorção de CO<sub>2</sub>

em leito fixo de carvão ativado, não-saturado e saturado com nitrogênio, foi atribuído a diferenças dos números de Reynolds. Números de Reynolds mais elevados aumentam a contribuição da importância da dispersão axial no sistema.

- A presença de  $\text{SO}_2$  em mistura de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  fez com que enxofre reagisse na superfície dos sólidos adsorventes, mesmo a baixas temperaturas, impossibilitando a adsorção de  $\text{CO}_2$ .
- É possível recuperar  $\text{CO}_2$  a partir de misturas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  pelo processo PSA. Um aumento no tempo de ciclo, em especial da alimentação, permite um aumento na pureza do  $\text{CO}_2$  indicando a separação é controlada pelo equilíbrio.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T.J. Adsorption/Oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons. *Langmuir*, 16, p. 980-1986, **2000**.
- Anderson, S.; Newell, R, Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies, Discussion paper 02-68, Resources for the Future, Washington DC, January, **2003**.
- Arenillas, A.; Drage, T.C.; Smith, K.M; Snape, C.E. CO<sub>2</sub> removal potential of carbons prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, p. 298-306, **2005a**.
- Arenillas, A.; Rubiera, F; Parra, J.B.; Ania, C.O.; Pis, J.J. Surface modification of low costs carbons for their application in the environmental protection. *Applied Surface Science*, 252, p. 619-624, **2005b**.
- Arenillas, A.; Smith, K.M.; Drage, T.C.; Snape, C.E. CO<sub>2</sub> capture using fly ash-derived carbon materials. *Fuel*, 84, p. 2204-2210, **2005c**.
- Arvind, R.; Farooq, S.; Ruthven, D.M. Analysis of a piston PSA process for air separation. *Chemical Engineering Science*, 57, p. 419-433, **2002**.
- Bagreev, A.; Menendez, J.A.; Dukhno, I.; Tarasenko, Y.; Bandosz, T.J. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon*, 42, p. 469-476, **2004**.
- Birbara, P. J. Regenerable solid amine sorbent. US Patent, 5876488, **2002**.
- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.H. Transport Phenomena. Wiley, New York, **1960**.
- Boonamnuyvitaya, V.; Sae-ung, S.; Tanthapanichakoon, W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, 42, p. 159-168, **2005**.
- Brandani, S.; Ruthven, D.M. Analysis of ZLC Desorption Curves for gaseous systems. *Adsorption*, 2, p. 133-143, **1996**.

- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, p. 309-319, **1938**
- Brunauer, S.; Demin, L.S.; Emmett, P.H.; Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemical Society*, 60, p. 1723-1732, **1940**.
- Burchel, T.D.; Judkins, M.R.; Rogers, M.R.; Williams, A.M. A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. *Carbon*, 35, p. 1279-1294, **1997**.
- Carmo, M. J.; Gubulin, J.C. Separação Etanol-água via adsorção através de um processo PSA. In: 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, Brasil, **1998**.
- Carmo, M. J. Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo PSA. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, **1999**.
- Castellan, G.W. Adsorção sobre sólidos: in Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, **1978**.
- Cavalcante Jr., C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **1998**.
- Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption Equilibrium of Methane Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolita 13X. *Journal of Chemical Engineering Data*, 49, p. 1095-1101, **2004**.
- Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Separation CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for upgrade of natural gases. *Chemical Engineering Science*, 61, p. 3893-3906, **2006**.
- Chou, C-T.; Chen, C-Y. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 39, p. 51-65, **2004**.

- Comiti, J.; Mauret, E.; Renaud, M. Mass transfer in fixed-beds: proposition of a generalized correlation based on an energetic criterion. *Chemical Engineering Science*, 55, p. 5545-5554, **2000**.
- Costa, D.M. Análise do Desvio de comportamento entre gás real e gás ideal. *Holos*, 22, **2006**.
- Cranck, J. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford, London, **1975**.
- Davini, P. Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon. *Fuel*, 68, p. 145-148, **1989**.
- Davini, P. Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon: The effect of surface basic groups. *Carbon*, 28, p. 565-57, **1990**.
- Davini, P. Investigation on the adsorption and desorption of sulphur dioxide on active carbon in the temperature range between 130°C and 170°C. *Carbon*, 29, p. 321-327, **1991**.
- Da Silva, F. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, p. 2051-2057, **1999**.
- Da Silva, F.A. Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation. PhD Tese, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, **1999**.
- Da Silva, F. A.; Rodrigues, A.E. Propylene/Propane separation by pressure swing adsorption using 13X zeolite. *AIChE Journal*, 47, 341-355, **2001**.
- De Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Lippens, B.G.; Broekhoff, J.C.P.; Van den Heuvel, A.; Osinga, Th. J. The T-Curve of Multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, p. 405-411, **1966**.

- Delgado, J.A.; Uguina, M.A.; Gómez, J.M; Ortega, L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. *Separation and Purification Technology*, 48, p. 223-2228, **2006a**.
- Delgado, J.A.; Uguina, M.A.; Gómez, J.M; Sotelo, J.L.; Ruíz, B. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets. *Separation and Purification Technology*, 49, p. 91-100, **2006b**.
- Delgado, J.A.; Uguina, M.A.; Gómez, J.M; Sotelo, J.L.; Ruíz, B. Modelling of the fixed-bed adsorption of methane-nitrogen on silicalite pellets. *Separation and Purification Technology*, 59, p. 192-203, **2006c**.
- Ding, Y.; Alpay, E. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chemical Engineering Science*, 55, p. 3461-3474, **2000**.
- Do, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, vol. 2, London, **1998**.
- Drage, T.C.; Arenillas, A.; Smith, K.M.; Pevida, C.; Piipo, S.; Snape, C.E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*, 86, p. 22-31, **2007**.
- Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J.U. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen and Carbon Dioxide and their Binary and ternary mixtures on activated Carbon. *Adsorption*, 5, p. 215-227, **1999**.
- Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V. Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sec. USSR, 55, 331, **1947**.
- Duncan, W.L.; Möller, K.P. A Zerolenght criterion for ZLC chromatography. *Chemical Engineering Science*, 55, p. 5415-5420, **2000**.
- Dwivedi, P. N.; Upadhyay, S. N. Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16, p. 157-1965, **1977**.

- EIA. International Energy Outlook 2007. [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html), **2007**.
- Fanning, P.E.; Vannice M.A. A drift study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, 31, p. 721-730, **1993**.
- Farooq, S.; Ruthven, D.M. Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-dimensional Model. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 29, p. 1084-1090, **1990**.
- Fatchi, A. I.; Loughlin, H.F.; Hassan, M.M. Separation of methane-nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbon molecular sieve. *Gas Separation Purification*, 9, p. 199-204, **1995**.
- Feron, P.H.M.; Hendriks, C.A. CO<sub>2</sub> capture process principles and costs. *Oil & Gas, Science and Technology*, 86, p. 451-459, **2005**.
- Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, **1987**.
- Fomenko, I.; Durst, M.; Balaban, D. Robust regression for high throughput drug screening. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 82, p. 31-37, **2006**.
- Fujioka, Y.; Ozaki, M.; Takeuchi, K.; Shindo, Y.; Herzog, H.J. Cost comparisons of various carbon dioxide ocean disposal options. *Energy Conversion Manage*, 38, p. 273-279, **1997**.
- Galeoti, M.; Lanza, A. Richer and Cleaner? A study on carbon dioxide emission in developing countries. *Energy Policy*, 27, p. 565-573, **1999**.
- Geankopolis, C.J. *Transport processes and Unit Operations*, 3<sup>a</sup> edição, New Jersey: Prentice-Hall, **1993**.
- Goj, A.; Sholl, D. S.; Akten, E. D.; Kohen, D. Atomistic Simulations of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption in Silica Zeolites: The Impact of Pore Size and Shape. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, p. 8367-8375, **2002**.

- Gomes, V. G.; Yee, K.W.K. Pressure Swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology*, 28, p. 161-171, **2002**.
- Gray, M.L.; Soong, Y.; Champagne, K.J.; Baltrus, J.; Stevens Jr, R.W.; Toochinda, P.; Chuang, S.S.C. CO<sub>2</sub> capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Separation and Purification Technology*, 35, p. 31-36, **2004**.
- Gray, M.L.; Champagne, K.J.; Fauth, D.; Baltrus J.P.; Pennline, H. Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, p. 3-8, **2008**.
- Grande, C.A.; Cavenati, S.; Rodrigues, A.E. Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration. *Latin American Applied Research*, 36, **2006**.
- Grande, C.A. Propane/Propylene Separation by Adsorption Process. PhD Tese, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, **2004**.
- Grande, C. A.; Gicola, C.; Rodrigues, A. E. Adsorption of propane and propylene in pellets and crystals of 5A zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, p. 85-92, **2002**.
- Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption equilibria and kinetics of propane and propylene in silica gel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, p. 686-1693, **2001**.
- Gray, M.L.; Soong, Y.; Champagne, K.J.; Pennline, H.; Baltrus, J.P.; Stevens Jr, R.W.; Khatri, R.; Chuang, S.S.C.; Filburn, T. Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1449-1455, **2005**.
- Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed., London, Academic Press, **1982**.
- Grimston, M. C.; Fouquet, R.; Vorst, R. Van der; Pearson, P.; Leach, M. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy*, 1, p. 155-171, **2001**.

- Gunter, W.D.; Wong, S.; Cheel, D.B.; Sjostrom, G. Large carbon dioxide sinks: their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canada) and provincial (Alberta) perspective. *Applied Energy*, 61, p. 209-227, **1998**.
- Han, M.; Yin, X.; Jin, Y.; Chen, S. Diffusion of aromatic hydrocarbon in ZSM-5 studied by the improved zero length column method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, p. 3172-3175, 1999.
- Harlick, P.J.E.; Tezel, F.H. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 280. *Separation and Purification Technology*, 33, p. 199-210, **2003**.
- Hayashi, K. Fixation of Carbon Dioxide by Living Things. *Techno Japan*, 26, p. 17-25, **1993**.
- Herzog, H.; Drake, E.; Adams, E. CO<sub>2</sub> Capture, Reuse and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change. Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, Energy Laboratory, A White Paper, **1997**.
- Horváth, G.; Kawazoe, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, p. 470-475, **1983**.
- IEA. CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion, 1971-2001. OECD/IEA, Paris, **2003**.
- IEA. Energy Balances of Non-OECD Countries, 2001-2002. OECD/IEA, Paris, **2004**.
- Incropera, F.P.; De Witt, D.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Wiley, New York, 1996.
- IPCC. Climate Change 2001: The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2001**.
- IPCC. Climate Change 1995: Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific- Technical Analyses. Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report, **1995**.

- IPCC. Technologies, Policies and Measures for Mitigating Climate Change- IPCC Technical Paper I, **1996**.
- IUPAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II. Pure Applied Chemistry, 31, p. 577-638, **1972**.
- IUPAC. Chemical Data Series: International Thermodynamic Tables of Fluid States-3 Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford, **1976**.
- IUPAC, Chemical Data Series: International Thermodynamic Tables of Fluid States-6 Nitrogen. Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters*, 21, p. 485-487, **2002**.
- Leitão, A.; Rodrigues, A.E. The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of intraparticle kinetic parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments. *The Chemical Engineering Journal*, 58, p. 239-244, **1995**.
- Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, M.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, p. 207-219, **1998**.
- Lewis, W.K.; Gilliland, E.R.; Chertow, B.; Cadogan, W.P. Adsorption Equilibria Hydrocarbon Gas Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42, p. 1319-1326, **1950a**.
- Lewis, W.K.; Gilliland, E.R.; Chertow, B.; Cadogan, W.P. Adsorption Equilibria Pure Gas Isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42, p. 1326-1332, **1950b**.
- Lipens, B.C; De Boer, J.H. Studies on pore systems in catalysts V. The t-Method. *Journal of Catalysis*, 4, p. 319-323, **1965**.
- Lisovskii, A.; Semiat, R.; Aharoni, C. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed. *Carbon*, 35, p. 1639-1643, **1997a**.

- Lisovskii, A.; Shter, G. E.; Semiat, R.; Aharoni, C. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties. *Carbon*, 35, p. 1645-1648, **1997b**.
- Liu, Y.; Subramanian, D.; Ritter, J.A. Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, Elsevier Science, Amsterdam, **1999**.
- Maroto-Valer, M.M.; Fauth, D.J.; Kuchta, M.E.; Zhang, Y.; Andresen, J.M. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1627-1645, **2005**.
- Matlab 7.0 Release 14. Help Documentation Set, The Mathworks, Inc., 2004.
- Meehl, G.A.; Warren, M.W.; Collins, W.D. How much more global warming and sea level rise? *Science*, p. 1769-1772, **2005**.
- Mochida, I.; Koraiya, Y.; Shirahama, M.; Kawano, S.; Hada, T.; Seo, Y.; Yoshikawa, M.; Yasutake, A. Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers. *Carbon*, 38, p. 227-239, **2000**.
- Moreira, R.F.P.M. Estudos sobre a formação de carbono e redução de dióxido de enxofre em matrizes carbonáceas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **1994**.
- Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J. Activated carbons as adsorbents of sulfur dioxide in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity. *Langmuir*, 9, p. 1378-1383, **1993**.
- Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Mueden, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Carbon*, 35, p. 1619-1626, **1997**.
- Morrison, R.; Boyd, R. Química Orgânica. Fundação Galouste Gulbenkian, 7ª edição, Portugal, **1970**.
- Murata, K.; Kaneko, K. Nano-range interfacial layer upon high-pressure adsorption of supercritical gases. *Chemical Physics Letters*, 321, p. 342-348, **2000**.

- Murata, K.; Kaneko, K. The General Equation on Supercritical Gas Adsorption Isotherm. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, p. 8498-8503, **2001**.
- Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE Journal*, 11, p. 121-130, **1965**.
- Nitta, T.; Shigetomi, T.; Kuro-Oka, M.; Katayama, T. An Adsorption isotherm of multisite occupancy model for homogeneous surface. *Journal of Chemical Engineering Japan*, 17, p. 39-45, **1984**.
- Orlando, L.; Bolivar, C.; Ovalles, C.; Garcia, J.J., Espidel, Y. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel. *Inorganica Chimica Acta*, 204, p. 183-189, **1995**.
- Ozawa, S.; Kusumi, S.; Ogino, Y. Physical adsorption of gases at high pressure. IV. An improvement of the Dubinin-Astakhov adsorption equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56, p. 83-91, **1976**.
- Payne, H.K.; Sturdevant, G.A.; Leland, T.W. Improved two-dimensional equation of state to predict the adsorption of pure and mixed hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 7, p. 363-374, **1968**.
- Pereira, P.R.; Pires, J.; Carvalho, M.B. Zirconium Pillared Clays for Carbon Dioxide/Methane Separation. 1. Preparation of Adsorbent Materials and Pure Gas Adsorption. *Langmuir*, 14, p. 4584-4588, **1998**.
- Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; PIS, J.J. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science*, 254, p. 7165-7172, **2008**.
- Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuels*, 86, p. 2204-2212, **2007**.
- Przepiórski, J.; Skrodzewicz, M.; Morawsk, A.W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption. *Applied Surface Science* 225, p. 235-242, **2004**.

- Quirke, N.; Tennison, S.R.R. The interpretation of pore size distributions of microporous carbons. *Carbon*, 34, p. 1281-1286, **1996**.
- Rao, A.B.; Rubin, E.S. A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 4467-4475, **2002**.
- Relch, R.; Ziegler, W.T.; Rogers, K.A. Adsorption of Methane, Ethane and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 19, p. 336- 344, **1980**.
- Riahi, K.; Rubin, E. S.; Schratzenholzer, L. Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning. *Energy*, 29, p. 1309-1318, **2004**.
- Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Munecas, M.A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *Journal of Physical Chemistry*, 96, p. 2707-2713, **1992**.
- Rouquerol, J.; Rouquerol, L.; Sing, K.S. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles: Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, **1999**.
- Russel, J.B. Química Geral, Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2<sup>a</sup> ed., **1994**.
- Rutherford, S.W.; Do, D.D. Adsorption dynamics of carbon dioxide on a carbon molecular sieve 5A. *Carbon*, 38, p. 1339-1350, **2000**.
- Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- Ruthven, D. M.; Xu, Z. Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets. *Chemical Engineering Science*, 48, p. 3307-3312, **1993**.
- Ruthven, D. M.; Xu, Z.; Farooq, S. Sorption kinetics in PSA systems. *Gas Separation and Purification*, 7, p. 75-81, **1993**.

- Seguin, D.; Montillet, A.; Brunjail, D. Comiti, J. Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: experiments and model. *The Chemical Engineering Journal*, 63, p. 1-9, **1996**.
- Shin, S.; Jang, J.; Yoon, S-H.; Mochida, L. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, 35, p. 1739-1743, **1997**.
- Sircar, S. Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST. *AIChE Journal*, 41, p. 1135-1145, **1995**.
- Sircar, S. Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption-Revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, p. 3670-3682, **1999**.
- Sircar, S. Measurement of Gibbsian Surface Excess. *AIChE Journal*, 47, p. 1169-1176, **2001**.
- Sircar, S.; Rao, M.B.; Golden, T.C. Fractionation of air by zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 120, Part 1 (p. 395-423), New York: Elsevier Science, **1999**.
- Siriwardane, R.V.; Shen, M-S; Fisher, E.P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels*, 15, p. 279-284, **2001**.
- Skarstrom, C.W. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixture by Adsorption. U.S. Patent 2,944,627, **1960**.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 5<sup>a</sup> edição, **2000**.
- Soares, J.L.; Casarin, G.L.; José, H.J.; Moreira, R.,P.M.; Rodrigues, A.E. Experimental and Theoretical Analysis for the CO<sub>2</sub> Adsorption on Hydrotalcite. *Adsorption*, 11, p. 237-241, **2005**.
- Song, H. K.; Lee, K.H. Adsorption of Carbon Dioxide on Chemically Modified Carbon Adsorbents. *Separation Science Technology*, 33, p. 2039-2057, **1998**.

- Steihaug, T. The Conjugate Gradient Method and Trust Regions in Large Scale Optimization. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 20, p. 626-637, **1983**.
- Stewart, C.; Hessami, M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration – the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 46, p. 403-420, **2005**.
- Swiatkowski, A.; Pakula, M.; Biniak, S.; Walczyk, M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead(II) ions. *Carbon*, 42, p. 3057-3069, **2004**.
- Tezel, F. H.; Apolonatos, G. Chromatographic study of adsorption for N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in molecular sieve zeolites. *Gas Separation and Purification*, 7, p. 11-17, **1993**.
- Triebel, R.W.; Tezel, F.H. Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves. *Gas Separation and Purification*, 9, p. 223-230, **1995**.
- Toth, J. State equations of the solid-gas interface layers. *Acta Chimica Academiae Scientinum Hungaricae*, 69, p. 311-328, **1971**.
- Ustinov, E.A.; Do, D.D.; Herbst, A. Staudt, R., Harting, P. Modeling of Gas Adsorption Equilibrium over a wide range of pressure: a Thermodynamic Approach Based on Equation of State. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, p. 49-62, **2002**.
- Valenzula, D.P., Myers, A.L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1989**.
- Vlasov, V.M.; Os'kina, I.A. Basicity and Nucleophilicity of Aryl-Containing N-Anions. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 38, p. 1705-1718, **2002**.
- Vinu, A.; Hartmann, M. Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption. *Catalysis Today*, p. 102-103, 189, **2005**.

- Wakao, N.; Funazkri, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers. *Chemical Engineering Science*, 33, p. 1375-1384, **1978**.
- Wakao, N.; Kaguei, S.; Nagai, H. Effective diffusion coefficients for fluid species reacting with first order kinetics in packed bed reactors and discussion on evaluation of catalyst effectiveness factors. *Chemical Engineering Science*, 33, p. 183-187, **1978**.
- Wigley, T.M.L. The Climate Change Commitment. *Science*, 307, p. 1766-1772, **2005**.
- Wong, S.; Bioletti, R. Carbon dioxide Separation Technologies. *Carbon & Energy Management*, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canadá, **2002**.
- Xu, X.; Song, C.; Andrésen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-4. *Microporous and Mesoporous Materials*, 62, p. 29-45, **2003**.
- Xu, X.; Song, C.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1457-1472, **2005**.
- Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A.E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review. *Separation and Purification Technology*, 26, p. 195-205, **2002**.
- Yong, Z.; Rodrigues, A.E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 43, p. 1865-1876, **2002**.
- Zhang, X.; Schubert, S.; Gruenewald, M.; Agar, D.W. Studies on the kinetics of carbon dioxide absorption with immobilised amines (IA). *The Chemical Engineering Journal*, 107, p. 97-102, **2005**.