



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

HUGO ROCHA PEIXOTO

ADSORÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS CO₂/CH₄ EM CARBONO ATIVADO

FORTALEZA

2013

HUGO ROCHA PEIXOTO

ADSORÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS CO₂/CH₄ EM CARBONO ATIVADO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Co-orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

FORTALEZA

2013

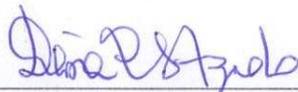
HUGO ROCHA PEIXOTO

ADSORÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS CO₂/CH₄ EM CARBONO ATIVADO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 30/01/2013.

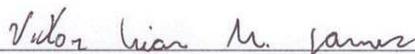
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Sebastião Márdonio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Eng^o. Victor Aias Martins Gomes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Francisco Peixoto e Aélia
Rocha,

Aos meus irmãos, Laerte Neto e Thaís
Peixoto,

À minha namorada, Tainá Josino.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Francisco Peixoto e Aélia Maria por todas as horas dedicadas a mim, à minha irmã, Thaís Peixoto e ao meu irmão Laerte Neto. Todos vocês sempre estiveram comigo.

A minha namorada, Tainá Josino, que sempre esteve presente em todos os momentos, por todas as palavras que serviram de estímulo e por todo amor e confiança.

A professora Diana de Azevedo, por acreditar no meu potencial e por seus ensinamentos com didática única, contribuindo de forma indispensável para a minha formação profissional.

Ao professor Eurico Torres, por toda paciência e dedicação no dia a dia do laboratório.

Ao professor Moisés Neto, pelas cobranças nos momentos corretos e por toda a ajuda no embasamento teórico, sempre disponibilizando material de estudo.

Aos doutorandos Rafael Rios e Wilton Miranda pelos ensinamentos e orientações na pesquisa e na academia.

Aos meus amigos, Nathan Sombra, Ronan Sousa, Fernando Stragliotto, Victor Aias, PJ, Artur Colares, Breno Braga, Allyson Sousa, Francisco Sílvia, Guilherme Brito e Jamile Holanda pela convivência e auxílio mútuo durante essa caminhada.

Aos outros professores do Departamento de Engenharia que souberam compartilhar seus conhecimentos e experiências, indispensáveis à minha formação acadêmica e humana. Em especial aos professores Sebastião Mardonio, Samuel Cartaxo, Hosiberto Sant'Ana e Ivanildo Júnior.

Ao Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, por todo apoio e estrutura.

Ao setor de Otimização (OT) da Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (LUBNOR), por todos os conhecimentos repassados e pela oportunidade única de experiência na área industrial de Engenharia Química.

“Research is to see what everybody else sees
and to think what nobody else has thought.”

(Albert Szent-Gyorgyi)

RESUMO

Processos de adsorção com fins de captura e separação de dióxido de carbono vêm se tornando objeto de estudo de muitos trabalhos. Entre os casos típicos em que o estudo da adsorção de misturas gasosas binárias é fundamental, destacam-se: a separação do CO₂ emitido de fontes localizadas de emissão, de modo a diminuir os efeitos do aquecimento global, bem como a adsorção seletiva do CO₂ na purificação do gás natural, como forma de aumentar significativamente o poder calorífico do gás e evitar corrosões em linhas de gasodutos. Neste contexto, foi projetado e montado no Departamento de Engenharia Química da UFC um aparato volumétrico-cromatográfico para a medição de dados de equilíbrio de adsorção dessas duas misturas gasosas em carbono ativado a 293K. Esses dados foram comparados com a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST – da sigla em inglês) e com o modelo de Langmuir Estendido (EL – da sigla em inglês). A adsorção preferencial de CO₂ foi observada para composições molares acima de aproximadamente 20% de CO₂ para a mistura CO₂/CH₄. A precisão das predições dos modelos foi inferior ao necessário para aplicações de engenharia.

Palavras-chave: adsorção; volumétrico-cromatográfico; carbono ativado; IAST.

ABSTRACT

Adsorption processes for purposes of carbon dioxide separation and capture are becoming studied by many works. Among typical cases where the adsorption study of binary gas mixtures is critical, include: the separation of CO₂ emitted from emission sources in order to reduce the global warming effects and the selective adsorption of CO₂ in natural gas purification system as a way to significantly increase the calorific value of the gas and prevent corrosion in pipelines. In this context, was designed and assembled in the Department of Chemical Engineering at UFC a chromatographic-volumetric apparatus for measuring adsorption equilibrium data of these two gas mixtures on activated carbon at 293K. These data were compared with the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) and the Extended Langmuir model (EL). The preferential adsorption of CO₂ was observed for compositions above about 20 molar% CO₂ for CO₂/CH₄ mixture. The predictions accuracy of the models was less than that required for engineering applications.

Keywords: adsorption; chromatographic-volumetric; activated carbon; IAST.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 – Tipos de isoterma de equilíbrio de adsorção	19
----------------------------------------------------------------	----

Capítulo 3

Figura 3.1 – Unidade Volumétrica Multicomponente	28
Figura 3.2 – Detalhamento de secção volumétrica da unidade de adsorção multicomponente	29

Capítulo 4

Figura 4.1 – Isotermas de adsorção dos componentes puros em WV 1050 a 298K	37
Figura 4.2 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de dióxido de carbono a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações	39
Figura 4.3 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de metano a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações	40
Figura 4.4 – Comparativo entre as isotermas de adsorção de CO ₂ e CH ₄ a 293 K no CA WV 1050, obtidas na unidade volumétrica e na balança de suspensão magnética	41
Figura 4.5 – Isoterma de adsorção da mistura binária CO ₂ /CH ₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV 1050	42
Figura 4.6 – Isoterma de adsorção da mistura binária CO ₂ /CH ₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV 1050	42
Figura 4.7 – Isoterma de adsorção da mistura binária CO ₂ /CH ₄ a 0,5 MPa e 293 K no CA WV 1050	43
Figura 4.8 – Isoterma de adsorção da mistura binária CO ₂ /CH ₄ a 1,0 MPa e 293 K no CA WV 1050	43
Figura 4.9 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO ₂ /CH ₄ a 0,1 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL	44

Figura 4.10 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO ₂ /CH ₄ a 0,25 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL	45
Figura 4.11 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO ₂ /CH ₄ a 0,50 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL	45
Figura 4.12 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO ₂ /CH ₄ a 1,0 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL	46

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Comparação entre adsorção física e química	19
Tabela 2.2 – Modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção	20

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Especificação dos gases utilizados nos experimentos	27
------------------------------------------------------------------------	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Sumário das propriedades texturais da amostra carbono ativado WV1050 ..	36
Tabela 4.2 – Volumes das zonas de dosagem e de adsorção da unidade	38
Tabela 4.3 – Média, Erro Padrão e Desvio Padrão para cada zona e para cada sensor de pressão.....	38
Tabela 4.4 – Parâmetros das Equações de Langmuir e de Toth ajustadas às isotermas de CO ₂ e de CH ₄ obtidas na unidade volumétrica a 293 K no CA WV 1050....	41

NOMENCLATURA

a_{20}	parâmetro não-linear da Equação de Bender	-
A	área superficial do adsorvente	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
b	parâmetro das isotermas de Langmuir e Toth	-
b, c, d, e, f, g e h	parâmetros da Equação de Bender	-
M	massa molar do gás	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_{amostra}$	massa de adsorvente regenerado	kg
m_{ex}	massa adsorvida em excesso	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
m	parâmetro da isotermas de Freundlich	-
m_T	massa total do porta-amostra	g
Δm	variação de massa registrada pela balança	g, kg
n	número de moles	mol
N	número total de pontos	-
$n_i(P_i)$	número de moles adsorvidos do componente i na pressão parcial do componente i	mol
n_i^o	número de moles iniciais do componente i	mol
n_i^f	número de moles para cada componente após equilíbrio	mol
n_{total}^o	número de moles totais na dosagem	mol
n_{total}^f	número de moles total após equilíbrio	mol
K_{eq}	parâmetro de afinidade de isotermas	-
P	pressão parcial do sorbato na fase fluida	MPa
P_0	pressão de saturação do sorbato	MPa
P_{mist}^o	pressão inicial da mistura de gases	MPa
$P_i^o(\pi)$	pressão hipotética do componente puro i na mesma pressão de espalhamento da mistura	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
P_i	pressão parcial do componente i	MPa
q_{eq}	concentração da fase adsorvida	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$q_{eq,i}$	concentração do componente i na fase adsorvida	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_i	quantidade adsorvida do componente i na mistura	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_j	quantidade adsorvida do componente j na mistura	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$q_{máx}$	quantidade máxima que pode ser adsorvida	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
q_{total}	quantidade adsorvida total	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

R	constante universal dos gases ideais	MPa.cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹ , J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
t	parâmetro de heterogeneidade do sistema da equação de Toth	-
T	temperatura	K
T°_{mist}	temperatura inicial da mistura de gases	K
V_a	volume de sólido adsorvente	cm ³
V_b	volume dos componentes suspensos da balança	cm ³ .g ⁻¹
$V_{dosagem}$	volume da zona de dosagem	cm ³
V_s	volume específico de sólidos	cm ³ .g ⁻¹
$V_{zonadsorção}$	volume da zona de adsorção	cm ³
x_i	composição da fase adsorvida	-
y_i	fração molar do componente i na mistura	-
Z	fator de compressibilidade	-
Z°_{mist}	fator de compressibilidade inicial da mistura de gases	-
Z_i	fator de compressibilidade do componente i na pressão e temperatura do ensaio	-
Z^f_{mist}	fator de compressibilidade da mistura após o equilíbrio	-
$\gamma_i(\pi)$	coeficiente de atividade da fase adsorvida	-
π	pressão de espalhamento	J.m ⁻²
π_i	pressão de espalhamento do componente i	J.m ⁻²
π^*	pressão de espalhamento reduzida	J.m ⁻²
π^*L	pressão de espalhamento reduzida utilizando a Equação de Langmuir	J.m ⁻²
π^*T	pressão de espalhamento reduzida utilizando a Equação de Toth	J.m ⁻²
ρ	densidade do fluido	g.cm ⁻³

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carbônio Ativado
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
DEA	Dietanolamina
DR	Dubinin-Radushkevich
EL	Langmuir Estendido
GN	Gás Natural
IAST	Teoria da Solução Adsorvida Ideal
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
MEA	Monoetanolamina
MDEA	Metildietanolamina
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFIA	18
2.1	Adsorção	18
2.2	Gás Natural	23
2.2.1	<i>Purificação do Gás Natural</i>	23
2.3	Carbon Capture and Storage	24
2.3.1	<i>Captura de CO₂ pós-combustão</i>	25
2.4	Adsorventes para a Separação de CO₂	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Materiais	27
3.1.1	<i>Adsorventes</i>	27
3.1.2	<i>Adsorbatos</i>	27
3.2	Aparato Experimental	27
3.2.1	<i>Unidade Volumétrica Multicomponente</i>	27
3.2.2	<i>Balança de Suspensão Magnética</i>	29
3.2.3	<i>Analisador Textural de Adsorventes</i>	29
3.3	Métodos e Modelos	30
3.3.1	<i>Isotermas de Adsorção de Componentes Puros em Balança de Suspensão Magnética</i>	30
3.3.2	<i>Adsorção de Misturas Binárias em Carbono Ativado pelo Método Volumétrico-Cromatográfico</i>	31
3.3.2.1	<i>Calibração da Unidade Volumétrica</i>	31
3.3.2.2	<i>Ensaio de Equilíbrio de Adsorção</i>	32
3.3.3	<i>Predição de Isotermas de Adsorção Binárias</i>	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Determinação das Propriedades do Adsorvente	36
4.2	Estudo da Adsorção em Carbono Ativado	36
4.2.1	<i>Isotermas de Adsorção de CO₂ e de CH₄ em WV 1050 a partir da Balança Rubotherm</i>	37
4.2.2	<i>Calibração da Unidade Volumétrica</i>	37
4.2.3	<i>Volume e Massa de Sólido Adsorvente</i>	38

4.2.4	<i>Isotermas de Adsorção dos Componentes Puros em WV 1050 a partir da Unidade Volumétrica</i>	39
4.2.5	<i>Isotermas de Adsorção das Misturas Binárias em WV 1050 a partir da Unidade Volumétrico-Cromatográfica</i>	42
4.2.6	<i>Predição das Isotermas de Adsorção das Misturas Binárias em WV 1050 a partir de Modelos de Adsorção</i>	44
5	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 – INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é um combustível ecologicamente correto que vem se tornando uma alternativa importante para a difusão da matriz energética mundial, sendo preferível frente aos demais combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, uma vez que apresenta queima mais limpa, emitindo baixas quantidades de dióxido de enxofre (SO₂) e de material particulado, residuais do processo de combustão (Rios et al. 2011).

Contudo, parte do GN produzido necessita de tratamento para remoção de dióxido de carbono (CO₂) em diferentes concentrações (Iarikov et al., 2011). A presença do CO₂ no gás natural bruto diminui consideravelmente o poder calorífico do GN e afeta negativamente as linhas de gasodutos e a vida útil dos equipamentos devido às suas propriedades corrosivas quando em contato com a água (Cavenati et al., 2006; Ghoufi et al., 2009).

O dióxido de carbono tem sido apontado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global devido a sua presença em concentrações crescentes na atmosfera, o que vem contribuindo para o aumento do efeito estufa e com possibilidade de estar levando a mudanças climáticas desconhecidas (Cavenati et al., 2006). O CO₂ é emitido principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis, sendo gerado tanto em grandes unidades de combustão, como em pequenas plantas de geração de energia. Numa alternativa de mitigar os efeitos decorrentes da emissão de CO₂, os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) encontram-se em desenvolvimento e são considerados como uma das principais opções para reduzir as emissões desse gás na atmosfera. Os processos CCS envolvem a captura, o transporte e o armazenamento do CO₂, geralmente em reservatórios geológicos subterrâneos (Rackley, 2010).

A etapa de captura envolve a separação do CO₂ a partir de outros gases presentes em diversos cenários de emissão localizada e é considerada a etapa de maior custo de um processo CCS como um todo. Dessa forma, muitos estudos têm sido conduzidos para a remoção do CO₂, tais como absorção, destilação criogênica, separação por membrana e adsorção (Bae et al., 2008). Entre essas diversas tecnologias, métodos baseados em adsorção vêm sendo considerados como uma tecnologia bastante promissora, especialmente, em sistemas de separação como *Pressure Swing Adsorption* (PSA). O conhecimento das relações de equilíbrio de adsorção e a avaliação de potenciais adsorventes para essa separação, tais como carbono ativado (CA), são de grande interesse para a concepção e para a otimização dessas unidades PSA.

No presente trabalho, são apresentadas isotermas de equilíbrio de adsorção binária para misturas de CO₂-CH₄ @ 293K em CA. São apresentadas também comparações com tais dados preditos a partir da IAST ([Myers e Prausnitz, 1956](#)) em conjunto com a equação de Langmuir e de Toth, além da predição a partir do modelo de Langmuir Estendido.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Adsorção

A adsorção é fundamentalmente um fenômeno termodinâmico espontâneo e exotérmico, no qual moléculas de um fluido são aderidas a uma superfície, geralmente de um sólido, sem a necessidade de uma reação química. Dessa forma, a adsorção consiste no enriquecimento de um ou mais componentes na região da interface sólido-fluido ou no aumento da densidade de um determinado fluido nas vizinhanças dessa interface, ocorrendo a princípio a qualquer temperatura e pressão e para uma infinidade de espécies químicas. Este fenômeno depende de toda a extensão da zona interfacial, ou seja, é diretamente proporcional a área específica do sólido. As moléculas adsorvidas podem ter seu lugar na superfície do sólido e retornar para a fase gasosa, fenômeno conhecido como dessorção (Rouquerol *et al.*, 1999; Keller e Staudt, 2005).

Os adsorventes podem apresentar distintas áreas superficiais, volumes e tamanhos de poros, além de diferentes distribuições de tamanhos de poros. Tais poros podem ser classificados em três categorias segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC): microporo (diâmetro interno menor que 2nm), mesoporo (diâmetro interno entre 2nm e 50nm) e macroporo (diâmetro interno maior que 50nm) (Sing *et al.*, 1985).

A adsorção é amplamente utilizada em catálise, em purificação de águas e de ar, em dessalinização, em remoção de odores e em vários processos de separação de misturas. Além disso, fenômenos de adsorção desempenham papel vital em mecanismos biológicos e em reações de estado sólido. A técnica de adsorção é de grande importância para o armazenamento de gases e para a caracterização de sólidos porosos, como determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros (Rouquerol *et al.*, 1999; Bastos-Neto, 2005; Keller e Staudt, 2005).

A adsorção física e a adsorção química são diferenciadas pela natureza da interação entre o fluido e o sólido. Na fisissorção, as moléculas são adsorvidas por interações intermoleculares de menor intensidade, basicamente forças de van der Waals e por forças eletrostáticas. Já na quimissorção, ocorre formação de ligações químicas entre o adsorbato (molécula do fluido) e o adsorvente. A Tabela 2.1 compara os tipos de adsorção.

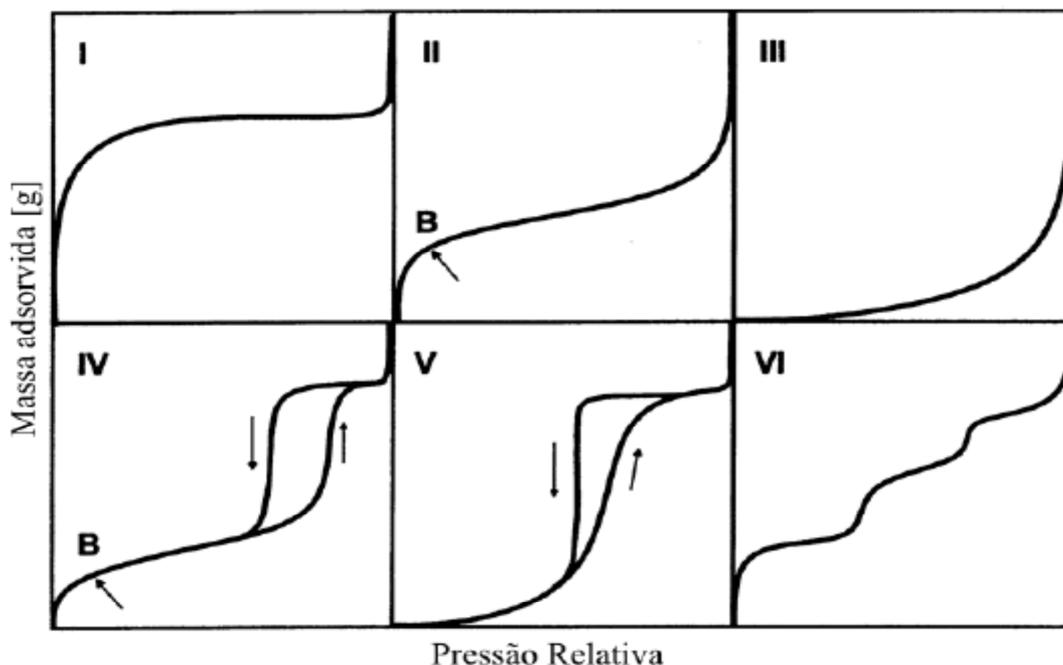
Tabela 2.1 – Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono e multicamadas	Monocamada
Baixas temperaturas	Grande faixa de temperaturas
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de eletros e formação de ligação química

Fonte: Gonçalves (2011).

Os dados de equilíbrio de adsorção são fundamentais para a determinação da quantidade adsorvida, ou seja, a quantidade em massa ou em moles de um determinado fluido retido na superfície de um sólido adsorvente. A relação entre a quantidade adsorvida e a pressão ou a concentração de equilíbrio, à temperatura constante, é conhecida como isoterma de adsorção (Do, 1998; Rouquerol *et al.*, 1999). A Figura 2.1 mostra a classificação atual da IUPAC, segundo Brunauer, Deming, Teller (Brunauer, *et al.*, 1940) e Sing (1982).

Figura 2.1 – Tipos de isoterma de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes.

As isotermas do tipo I ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, características de sistemas que apresentam microporos. As isotermas II e IV resultam de adsorventes com poros no intervalo de meso ou macroporos. Para esses tipos de isotermas, o ponto de inflexão representado pelo ponto B indica a formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Efeitos de histerese (representados pelas setas em sentidos contrários) são usualmente encontrados nas isotermas do tipo IV e estão relacionados à condensação capilar em mesoporos (Araújo, 2004; Dantas, 2009). As isotermas do tipo III e V são raras e ocorrem quando as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações adsorbato-superfície. Essas isotermas são características de sólidos não-porosos ou macroporosos (Araújo, 2004). Finalmente, as isotermas do tipo VI representam a adsorção em multicamadas de gases nobres em sólidos altamente uniformes, sendo, portanto, raras. Cada camada é adsorvida em uma determinada faixa de pressão relativa.

Equações representativas de isotermas foram sendo propostas com embasamento termodinâmico, utilizando-se considerações e simplificações matemáticas. Diversas publicações tem demonstrado que a maioria dos modelos de isotermas apresentam inconsistências termodinâmicas, sendo isso motivação para a transformação de modelos existentes e para a busca de modelos empíricos, como o de Toth e o de Freundlich (Bastos-Neto, 2005). A Tabela 2.2 apresenta alguns dos principais modelos de equilíbrio de adsorção para componentes puros.

Tabela 2.2 – Modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção.

Modelo de Isoterma	Equação de Modelo
Linear (Lei de Henry)	$q_{eq} = H \cdot P$
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$
Freundlich	$q_{eq} = K_{eq} \cdot P^{1/m}$
BET	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{eq} \cdot (P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 - P/P_0 + K_{eq} \cdot P/P_0)}$
Toth	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot P}{(1 + (b \cdot P)^t)^{1/t}}$

Nas isotermas, q_{eq} é a concentração da fase adsorvida a uma pressão P ; $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima dos sítios ativos do adsorvente; b é um parâmetro de afinidade

adsorvente-adsorbato; H e K_{eq} são constantes de equilíbrio e m e t são parâmetros empíricos de cada modelo. P/P_0 é a pressão relativa, enquanto P_0 é a pressão de saturação do adsorbato (Rios, 2011).

Geralmente, para a adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas pressões relativas, a isoterma toma uma forma linear, podendo a relação ser expressa pela Lei de Henry. O modelo de Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I, considerando: superfície do sólido adsorvente homogênea, adsorção em monocamadas e cada sítio de adsorção só acomoda uma única molécula de adsorbato, onde a adsorção de um sítio não afeta a adsorção do sítio adjacente. A teoria de Langmuir é baseada no princípio de que a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção. Este modelo é ideal e não pode ser considerado em todos os casos, como em altas concentrações e em altas pressões (Do, 1998; Dantas, 2009).

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas, considerando que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida. O parâmetro m , geralmente, depende da temperatura e, normalmente, é maior do que 1 (um). O modelo BET desenvolvido por Brunauer *et al.* (1938), considera que a superfície do sólido adsorvente é homogênea energeticamente e que inexiste um limite no número de camadas que podem ser acomodadas nessa superfície, levando em consideração, então, a adsorção em multicamadas (Do, 1998; Dantas, 2009).

O outro modelo empírico, o de Toth, leva em conta a heterogeneidade do sólido e tem-se mostrado adequado na descrição de vários sistemas, já que sua equação tem bom ajuste em grande faixa de pressão, desde baixas a altas. O parâmetro t caracteriza a heterogeneidade da superfície (Toth, 2002).

A principal operação para o projeto de um processo de separação baseado em mecanismos de adsorção é o equilíbrio de adsorção multicomponente (Qiao *et al.*, 2000; Zhou *et al.*, 2005). Várias teorias e modelos foram desenvolvidos a fim de prever a adsorção multicomponente, baseados nos dados de adsorção de cada componente puro. Entre os modelos mais utilizados estão: Langmuir Estendido (EL) (Ruthven, 1984; Yang, 1987; Do, 1998) e a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) (Myers e Prausnitz, 1965).

Na equação de EL (3.1), $q_{eq,i}$ representa a concentração do componente i na fase adsorvida em equilíbrio com a fase gás a uma pressão parcial P_i , $q_{máx,i}$ é o limite de saturação

do componente i e b_j é um parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato relacionado à constante de Henry para o componente i .

$$q_{eq,i} = \frac{q_{máx,i} \cdot b_i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot P_j} \quad (2.1)$$

Essa extensão do modelo de Langmuir mostra que a adsorção do componente i é reduzida na presença do componente j , devido à competição pelos sítios ativos de adsorção (Rios, 2011).

Na IAST, o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás possui analogia com o equilíbrio líquido-vapor expresso pela Lei de Raoult, na forma:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0(\pi) \gamma_i(\pi) \quad (2.2)$$

Na equação 3.2, $\gamma_i(\pi)$ é o coeficiente de atividade da fase adsorvida, que é considerado 1, uma vez que trata-se de solução ideal. $P_i^0(\pi)$ é a pressão hipotética do componente puro i na pressão de espalhamento (π) da mistura.

Integrando a isoterma de adsorção de Gibbs, calcula-se a pressão de espalhamento reduzida (π^*), como mostrado a seguir, onde A é a área da superfície do adsorvente e π_i é a pressão de espalhamento do componente i :

$$\pi^* = \frac{\pi_i \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{P_i^0(\pi)} \frac{n_i(P_i)}{P_i} dP_i \quad (2.3)$$

A pressão de espalhamento reduzida pode ser considerada igual a $P_i^0(\pi)$ e é a mesma para todos os componentes e $n_i(P_i)$ pode ser expresso por uma equação de equilíbrio de adsorção, como Langmuir e Toth.

A relação entre a fração molar na fase gás e a fração molar na fase adsorvida também é descrita pela Lei de Raoult para soluções ideais, como é mostrado a seguir:

$$\sum x_i = 1, \sum y_i = 1 \quad (2.4, 2.5)$$

Para solução ideal, a quantidade adsorvida total de gás na mistura é dada por:

$$\frac{1}{q} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i} \quad (2.6)$$

Finalmente, resolvendo esse sistema de equações por método iterativo, a quantidade adsorvida de cada componente na mistura pode ser determinada, em conjunto com uma equação de equilíbrio de adsorção.

2.2 Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, originados da decomposição de matéria orgânica fossilizada ao longo de milhões de anos. Em seu estado bruto, o gás natural é composto principalmente por metano, com proporções variadas de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também CO₂, N₂, H₂S, água, ácido clorídrico, metanol e outras impurezas (GASNET, 1999).

Outras características intrínsecas importantes são os baixos índices de emissão de poluentes, em comparação a outros combustíveis fósseis, rápida dispersão em caso de vazamentos, os baixos índices de odor e de contaminantes. Ainda, em relação a outros combustíveis fósseis, o gás natural apresenta maior flexibilidade, tanto em termos de transporte como de aproveitamento (ANEEL, 2000).

Todas essas propriedades justificam o potencial interesse e estímulo a sua difusão, o que impulsiona seu crescimento no cenário mundial, na busca pela diversificação de fontes de energias alternativas ao petróleo e pela vontade de se implementar combustíveis capazes de minimizar os efeitos prejudiciais ao meio ambiente (Rios, 2011).

2.2.1 Purificação do Gás Natural

Normalmente presente no gás natural bruto, o dióxido de carbono é a maior impureza encontrada nessa fonte de energia e no biogás (Bae *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). O CO₂ diminui fortemente o teor energético do GN, e, em virtude de suas propriedades corrosivas em presença de água, afeta significativamente as linhas de gasodutos e a vida útil de equipamentos que operam sob pressão de gás natural (Cavenati *et al.*, 2006; Finsy *et al.*, 2009; Ghoufi *et al.*, 2009).

A proporção média de dióxido de carbono como contaminante do GN é de 0,5-10% em volume, com picos de até 70% em volume (Tagliabue *et al.*, 2009). Em geral, é

necessário que o CO₂ seja removido do gás natural de tal forma que apresente concentrações finais de 2% para distribuição em gasodutos e de cerca de 150ppm para transporte na forma de GNL (Golombok e Bil, 2005; Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). No Brasil, a Portaria nº 104, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), emitida em 8 de Julho de 2002, estabelece, dentre outras coisas, que o teor de inertes (CO₂ + N₂) deve ser menor que 5% em volume para o gás natural (Rios, 2011).

O processo de absorção/esgotamento usando soluções de amina, como monoetanolamina (MEA), por exemplo, é o mais utilizado para a separação do CO₂ do GN e tem sido amplamente aplicado na indústria de GN há mais de 60 anos (Cavenati, 2005; Yang *et al.*, 2008). As desvantagens desse processo são: baixa capacidade de carregamento de CO₂, degradação de amina por SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂ (gases de queima), fora o alto consumo de energia durante a regeneração do adsorvente (Yang *et al.*, 2008).

Outra tecnologia bastante empregada para essa separação é a separação por membrana, onde são utilizadas membranas porosas com suporte de amina (Yamasaki, 2003). Outras membranas com alta seletividade para CO₂ tem sido desenvolvidas, incluindo materiais poliméricos e inorgânicos. Contudo, esse processo possui a desvantagem de não ser eficiente para fluxos de gás elevados (Yang *et al.*, 2008).

Métodos baseados em adsorção são considerados como um dos mais promissores, eficientes e acessíveis para este propósito (Bae *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). Destacam-se nesse ramo as unidades de *Pressure Swing Adsorption* (PSA), consideradas com uma das formas mais eficientes e econômicas de separação de CO₂ (Ghoufi *et al.*, 2009). Os processos de PSA são simples e de fácil controle, apresentam baixos custos de operação e de investimento de capital, fora a superioridade em relação à eficiência energética (Bae *et al.*, 2008). A tecnologia PSA baseia-se na adsorção física e a regeneração do adsorvente não requer aquecimento, portanto, a intensidade energética do processo é baixa (Rios, 2011).

2.3 Carbon Capture and Storage (CCS)

Não é difícil perceber que o aquecimento global está numa crescente e que o mesmo é de responsabilidade dos gases do efeito estufa, em especial, o dióxido de carbono. Existem algumas opções para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, que são:

1. Redução do consumo de energia pelo aumento da eficiência da conversão energética e/ou diminuição da demanda, por exemplo;

2. Preferência por combustíveis mais pobres em carbono, por exemplo, trocando o petróleo por gás natural ou biodiesel;
3. Aumentar o uso de fontes renováveis de energia ou de energia nuclear;
4. Separar, capturar e armazenar de dióxido de carbono, sequestrando o CO₂.

Ganhos na eficiência, provavelmente, são insuficientes ou economicamente inviáveis para atingir grandes reduções nas emissões dos gases do efeito estufa (Dantas, 2009). Os combustíveis fósseis contribuem atualmente com aproximadamente 86% das necessidades energéticas mundiais (IPCC, 2001)

A troca de carvão por gás natural na geração de eletricidade reduziria em 50% as emissões de CO₂ (IPCC, 1996), no entanto, esta alternativa é restrita a plantas em que o suprimento de combustíveis com menos carbono está disponível (Dantas, 2009).

O uso da biomassa possui vantagens como, por exemplo: baixas emissões de SO₂ durante a combustão, as emissões de CO₂ podem ser consideradas nulas, uma vez que o gás produzido é reabsorvido durante o ciclo vital da planta. Por isso, países como o Brasil tem investido nos combustíveis líquidos provenientes da biomassa, como álcool e biodiesel (Dantas, 2009).

Os custos e os problemas de intermitência de fornecimento e de variâncias de potencial ainda são fortes empecilhos na utilização em larga escala das fontes de energias renováveis (IPCC, 2011)

A captura e o sequestro de CO₂ é um dos candidatos fortes e prioritários de políticas tecnológicas de proteção dos seres humanos aos riscos associados aos impactos ambientais ocasionados pela mudança climática, mesmo que a difusão do CCS requiera décadas (Riahi *et al.*, 2004). Uma forma indireta da utilização do CCS é a estimulação de reflorestamentos (baixo custo, longo prazo e efeito reduzido). A forma direta de sequestro ainda possui elevado custo, sendo mais eficiente: CO₂ é separado dos outros componentes, capturado, transportado e armazenado, sendo a separação a etapa mais importante (Dantas, 2009).

2.3.1 Captura de CO₂ pós-combustão

Grande parte do dióxido de carbono advindo de processos industriais é liberada para a atmosfera. Exemplos de captura de CO₂ são: purificação do gás natural e a produção do

gás de síntese para a obtenção da amônia, do álcool e de combustíveis líquidos sintéticos (IPCC, 2001).

Captura na pós-combustão é a captura de dióxido de carbono de gases produzidos pela combustão de combustíveis fósseis e de biomassa com ar. Sem ser descarregado diretamente na atmosfera, o gás de exaustão é processado e grande parte do CO₂ é separada.

As tecnologias identificadas para a captura de CO₂ em sistemas de pós-combustão são semelhantes aos de purificação do gás natural, com adição alguns outros processos, como fixação do carbono por seres vivos ou por rochas.

Mais uma vez, a adsorção tem uma atenção especial, principalmente devido à simples e eficiente operação energética, com regeneração podendo ser atingida com mudanças de pressão e/ou de temperatura (Wong & Bioleti, 2002).

Processos de adsorção vem sendo empregados na remoção de dióxido de carbono de gases sintetizados para a produção de hidrogênio. Ainda não foi atingido um estágio comercial de recuperação de CO₂ a partir de gases de exaustão. Portanto, é necessário o conhecimento e o desenvolvimento de uma nova geração de adsorventes específicos para a separação deste gás.

2.4 Adsorventes para a Separação de CO₂

A fim de se obter um processo PSA eficiente para a separação e purificação de dióxido de carbono, o passo chave é selecionar um adsorvente com alta seletividade e capacidade para o CO₂, uma vez que a eficiência desse sistema depende fortemente do desempenho do adsorvente (Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). Portanto, uma variedade de materiais microporosos, como carbono ativado, zeólitas e MOFs tem sido avaliados, examinados e desenvolvidos para separar esse gás (Bae *et al.*, 2008; Belmabkhout & Sayari, 2009).

Os adsorventes devem apresentar características cruciais para a aplicação em PSA, como alta seletividade, alta capacidade de adsorção, alta taxa de cinética de adsorção, facilidade de regeneração, boa resistência mecânica e baixo custo (Deng, 2004).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Adsorventes

Os experimentos que compõem este trabalho foram conduzidos com a utilização do carbono ativado WV 1050 (*Mead-Westvaco, EUA*), na forma de grãos 10x50 *mesh*.

3.1.2 Adsorbatos

Nos ensaios realizados para medição das isotermas de adsorção binária e de componentes puros, foram utilizados os gases: hélio, metano e dióxido de carbono (*White Martins Praxair Inc., Brasil*). O hélio foi utilizado para a determinação do volume específico de vazios do adsorvente, do volume de sólidos e para a calibração do aparato volumétrico para determinação de equilíbrio de adsorção. Os demais gases foram utilizados nos experimentos de equilíbrio de adsorção. As especificações dos gases cedidas pelos fornecedores seguem abaixo:

Tabela 3.1 – Especificação dos gases utilizados nos experimentos.

Gases	Pureza (%)
Hélio	99,999
Metano	99,995
Dióxido de Carbono	99,8

3.2 Aparato Experimental

3.2.1 Unidade Volumétrica Multicomponente

As isotermas de adsorção binárias CO₂/CH₄ foram obtidas com a aplicação de técnicas volumétricas e do uso da cromatografia gasosa. A unidade projetada e construída (Figura 3.1) é composta por uma parte volumétrica, com zona de dosagem e com zona de

adsorção, por um sistema de circulação e outro de regeneração, por um multímetro digital, por um CLP e por um barômetro.

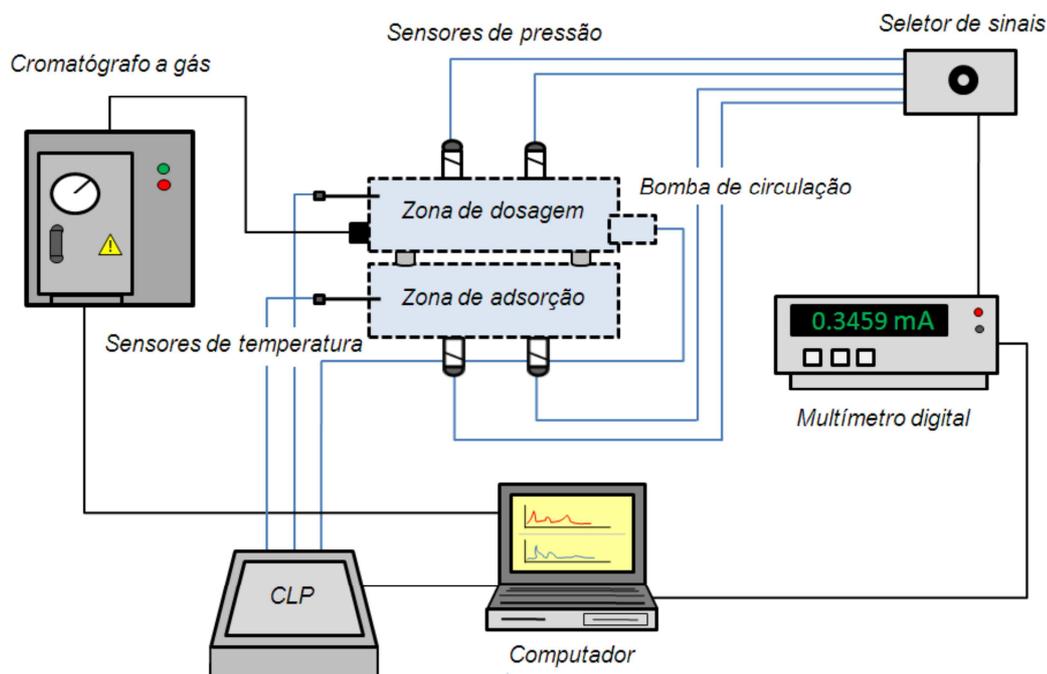


Figura 3.1 – Unidade Volumétrica Multicomponente.

A secção volumétrica está conectada a quatro transdutores de pressão modelo P-10 (*WIKA*, Alemanha) com precisão $\leq 0,1\%$, sendo dois com faixa de indicação de -1 a 2 bar e dois de 0 a 40 bar (pressão relativa). Há ainda dois sensores de temperatura PT-100 (*Garlock*, Brasil) e um compressor de circulação modelo GK-M 24/02 (*Rietschle Thomas*, Alemanha). A Figura 3.2 mostra a secção volumétrica de forma detalhada.

Para as análises cromatográficas, utilizou-se o cromatógrafo gasoso CP4900 (*Varian*, EUA). As regenerações do adsorvente foram realizadas por meio de uma fita de aquecimento modelo 5 (*Fisatom*, Brasil), de um regulador de potência modelo 407 (*Fisatom*, Brasil) e de uma bomba de vácuo modelo E2M5 (*Edwards*, Reino Unido).

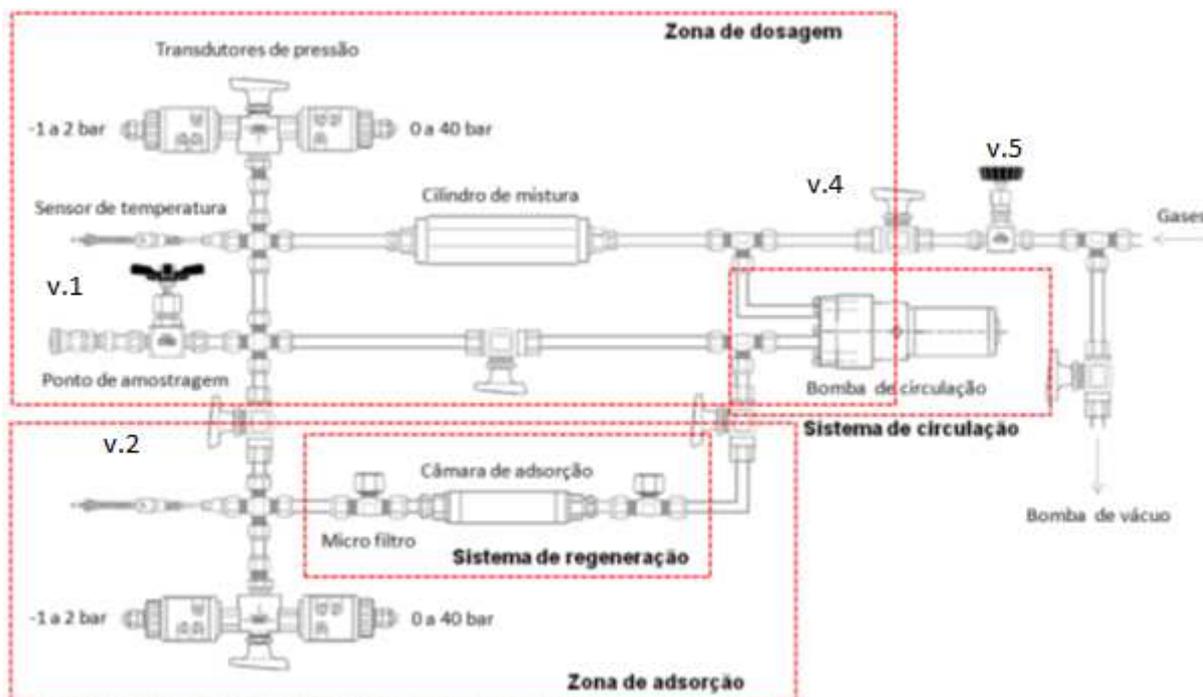


Figura 3.2 – Detalhamento de secção volumétrica da unidade de adsorção multicomponente.

3.2.2 Balança de Suspensão Magnética

A obtenção das isotermas de adsorção do dióxido de carbono e do metano puros em WV 1050, juntamente com a determinação do volume específico (cm^3/g) do próprio adsorvente foram conduzidos em uma balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha). A balança tem resolução de 0,01 mg e os experimentos podem ser realizados desde alto vácuo até 15MPa, com temperaturas de até 773K.

O sistema possui também uma camisa termostática em aço inoxidável, que possibilita a manutenção da temperatura com a conexão a um banho termostático, um forno de aquecimento elétrico para regeneração do adsorvente e para ensaios com elevada temperatura.

3.2.3 Analisador Textural de Adsorventes

O adsorvente carbono ativado WV 1050 foi caracterizado por isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, através do equipamento Autosorb-1 MP (*Quantachrome*, EUA). A partir dessa isoterma, foi possível a determinação da área superficial específica aplicando o modelo Brunauer-Emmet-Teller – BET – ([Rouquerol et al., 1999](#)), do volume de

microporos com a aplicação do método Dubinin-Radushkevich (DR), baseado na teoria do potencial de Polanyi (Rouquerol *et al.*, 1999), do volume total de poros (Rios, 2011) e do tamanho médio de poros da amostra do CA (Rios, 2011). O equipamento é baseado no método volumétrico e é acompanhado por um *software* que gera relatórios e gráficos dos experimentos.

3.3 Métodos e Modelos

3.3.1 Isotermas de Adsorção de Componentes Puros em Balança de Suspensão Magnética

O procedimento é constituído pelas seguintes etapas:

1. *Regeneração da amostra e preparação para os ensaios de adsorção*

A amostra de adsorvente é colocada no interior da célula de medidas e, então, é aquecida até 393K, que é a temperatura de regeneração dos carbonos ativados (Azevedo *et al.*, 2007). A bomba de vácuo auxilia na desgaseificação da amostra. A regeneração acontece até que não seja mais observada variação de massa. Em seguida, ajusta-se a temperatura para as condições do experimento.

2. *Ensaio de equilíbrio de adsorção*

Após ser atingida a temperatura do ensaio, a célula de medida é pressurizada com adsorbato, registrando a pressão, a temperatura e o ganho de massa sofrido pela amostra após o equilíbrio ser atingido. Este procedimento é repetido para cada incremento de pressão. À medida que a pressão aumenta, os efeitos do empuxo devem passar a ser descontados.

3. *Tratamento dos dados de adsorção*

Com a balança, são medidos: a massa total suspensa (m_t), a variação de massa (Δm), a pressão (P), e a temperatura (T). A variação de massa por unidade de massa de adsorvente é dada pela equação 3.1, onde m_{ex} é a massa adsorvida em excesso por massa de amostra, V_s é o volume de sólido adsorvente por massa de amostra, V_b é o volume

característico dos componentes em suspensão da própria balança que sustentam o sólido adsorvente (volume de branco) por massa de amostra e ρ é a densidade do gás:

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad (3.1)$$

Realizando uma corrida experimental sem adsorvente e utilizando um determinado gás que não é adsorvido, não há massa adsorvida nem volume de sólido adsorvente, portanto, é possível obter V_b . Com corridas realizadas com hélio (que não adsorve) e com adsorvente, pode-se, então obter V_s . Mais detalhes do método gravimétrico podem ser encontrados em [Bastos-Neto \(2005\)](#).

3.3.2 Adsorção de Misturas Binárias em Carbono Ativado pelo Método Volumétrico-Cromatográfico

3.3.2.1 Calibração da Unidade Volumétrica

Para a calibração do sistema volumétrico, foi conectado um cilindro de calibração em aço inox 316 de 50 cm³ (*Swagelok*, EUA) à unidade de adsorção a partir da válvula v.1 (ver Figura 3.2). Com o sistema sem adsorvente, é feito vácuo em todas as partes e a zona de adsorção é isolada da zona de dosagem fechando-se as válvulas v.2 e v.3. Com a válvula v.1 aberta, coloca-se Hélio a partir das válvulas v.4 e v.5 no volume de calibração e na zona de dosagem, registrando-se a pressão em seguida. Fecha-se a válvula v.1 e faz-se vácuo na zona de dosagem. O gás armazenado no volume de calibração é expandido para a zona de dosagem abrindo-se a válvula v.1, anotando-se a pressão e a temperatura, e, então, o gás é expandido para a zona de adsorção, anotando-se novamente a pressão e a temperatura. As expansões são conduzidas com Hélio a pressões menores que a atmosférica, portanto, a equação de Gás Ideal pode ser usada sem nenhuma correção. A zona de dosagem e a zona de adsorção possuem uma válvula de três vias cada, que conecta os sensores de pressão de -1 a 2 bar e de 0 a 40 bar. Dependendo das posições dessas válvulas, os volumes internos podem ser obtidos com cada sensor. Para cada sensor, esse procedimento foi repetido 10 vezes e foi calculada uma média aritmética entre os valores de volumes determinados para cada secção, juntamente com os desvios e erros padrões.

3.3.2.1 Ensaios de Equilíbrio de Adsorção

O procedimento para a determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção dos componentes puros (CO_2 e CH_4) e de suas misturas binárias (CO_2/CH_4) seguiu as seguintes etapas:

1. *Regeneração da amostra e determinação da massa de adsorvente*

A câmara de adsorção foi empacotada com uma massa previamente pesada de adsorvente. Com todas as válvulas aberta, para regenerar o adsorvente, fez-se vácuo em todo o sistema e aqueceu-se a zona de adsorção através da manta até uma temperatura de 373K até que a pressão torne-se constante. Todo o procedimento para o carbono ativado WV 1050 leva em torno de 4h.

Com a amostra regenerada, foram realizadas expansões a baixas pressões com hélio para determinar o volume de adsorvente (V_a). Esse procedimento é análogo ao utilizado para a calibração dos volumes internos, no entanto, as expansões para determinar o volume do adsorvente foram realizadas da zona de dosagem, já calibrada, para a zona de adsorção, que agora possui um valor alterado de volume devido à presença do adsorvente. A diferença entre o volume da zona de adsorção e o novo volume da zona de adsorção é o volume de adsorvente. Foram feitas dez medições para V_a e a média aritmética dessas medidas foi utilizada nos cálculos. A massa de adsorvente regenerado $m_{amostra}$ é o quociente entre o volume de adsorvente (cm^3) e o volume específico do adsorvente (cm^3/g).

2. *Determinação das isotermas de adsorção de componentes binários*

Regenerado o adsorvente, aguarda-se a temperatura do sistema atingir a temperatura ambiente para a realização dos ensaios a $293\text{K} \pm 1\text{K}$ com o sistema ainda sobre vácuo. Após atingir a temperatura, todas as válvulas do sistema são fechadas. O primeiro gás é inserido na zona de dosagem pelas válvulas v.4 e v5, que são fechadas em seguida. Faz-se vácuo em toda linha de gás e o segundo gás é inserido dosando sua passagem a pela válvula agulha v.5, com a válvula v.4 permitindo sua passagem para a zona de dosagem. A circulação é acionada por 1h a fim de homogeneizar a mistura. Então, pela válvula v.1, colhe-se uma alíquota da mistura para análise no cromatógrafo gasoso. Fechando-se v.1, mede-se a

temperatura e a pressão de dosagem. A Equação 3.2 calcula o número de mols iniciais da mistura, onde P_{mist}^0 , T_{mist}^0 e Z_{mist}^0 são, respectivamente, a pressão, a temperatura e o fator de compressibilidade iniciais da mistura.

$$n_{total}^0 = \frac{P_{mist}^0 \cdot V_{dosagem}}{R \cdot T_{mist}^0 \cdot Z_{mist}^0} \quad (3.2)$$

O fator de compressibilidade da mistura (Z_{mist}), tanto inicial quanto final, é determinado seguindo a Lei de Aagat (Yu *et al.*, 2008) pela equação 3.3, onde y_i é a fração molar do componente i na mistura e Z_i é o fator de compressibilidade do componente i na sua pressão parcial e na temperatura do sistema.

$$Z_{mist} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot Z_i \quad (3.3)$$

Para cada componente, Z_i foi estimado a partir da equação de estado de Bender (consultar Ghazouni *et al.*, 2005 para mais detalhes), expressa pela equação 3.4.

$$Z = \frac{P \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho} = 1 + b \cdot \frac{\rho}{R} + c \cdot \frac{\rho^2}{R} + d \cdot \frac{\rho^3}{R} + e \cdot \frac{\rho^4}{R} + f \cdot \frac{\rho^5}{R} + (g + h \cdot \rho^2) \cdot \frac{\rho^2}{R \cdot e^{\frac{\rho^2}{a_{20}^2}}} \quad (3.4)$$

O número de mols iniciais de cada componente i (n_i^0) pode ser expresso por:

$$n_i^0 = y_i \cdot n_{total}^0 \quad (3.5)$$

A fim de determinar a quantidade adsorvida, expande-se a mistura gasosa inicial para a zona de adsorção abrindo as válvulas v.2 e v.3. O compressor de circulação continua em operação durante todo o procedimento, como forma de minimizar os efeitos da resistência à transferência de massa (Goetz *et al.*, 2006). Para as condições dos experimentos, o tempo de adsorção fica em torno de 3h. Após esse tempo, fecham-se as válvulas v.2 e v.3, e mede-se a pressão e a temperatura. Retira-se uma amostra a partir da válvula v.1 para análise cromatográfica, definindo a composição da mistura após a adsorção, calculando-se o número de mols total final (n_{total}^f) e o número de mols final de cada componente (n_i^f).

$$n_{total}^f = \frac{P_{mist}^f \cdot (V_{dosagem} + V_{zonaadsorção} - V_a)}{R \cdot T_{mist}^f \cdot Z_{mist}^f} \quad (3.6)$$

$$n_i^f = y_i \cdot n_{total}^f \quad (3.7)$$

A quantidade adsorvida total (mols/kg) e a quantidade adsorvida do componente i (mols/kg) são dadas, respectivamente, por:

$$q_{total} = \frac{n_{total}^0 - n_{total}^f}{m_{amostra}} \quad (3.8)$$

$$q_i = \frac{n_i^0 - n_i^f}{m_{amostra}} \quad (3.9)$$

O procedimento de aquisição de dados de adsorção para componente puro é análogo ao descrito acima, sem a necessidade do uso da cromatografia e da circulação.

3.3.3 Predição das Isotermas de Adsorção Binárias

Foram utilizados os modelos de Langmuir Estendido (EL) – ver equação 2.1 – e de IAST em conjunto com as equações de equilíbrio de adsorção de Langmuir (IAST-L) e de Toth (IAST-T) para a avaliação da precisão dessas predições quando comparadas aos resultados experimentais multicomponentes. Aplicando as equações de Langmuir e de Toth na pressão reduzida de espalhamento (equação 2.3), temos, respectivamente, para os componentes i e j :

$$\pi_L^* = \frac{\pi \cdot A}{R \cdot T} = q_{máx,i} \cdot \ln(1 + b_i \cdot P_i) = q_{máx,j} \cdot \ln(1 + b_j \cdot P_j) \quad (3.12)$$

$$\pi_T^* = \frac{\pi \cdot A}{R \cdot T} = n_i \int_0^{P_i} \frac{b_i}{(1 + (b_i \cdot P_i)^{t_i})^{1/t_i}} dP_i = n_j \int_0^{P_j} \frac{b_j}{(1 + (b_j \cdot P_j)^{t_j})^{1/t_j}} dP_j \quad (3.13)$$

A partir dos ajustes das equações de Langmuir e de Toth com os dados das isotermas de componentes puros, pode-se determinar os parâmetros de cada equação para cada gás.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo, inicialmente, são apresentados os resultados de caracterização do adsorvente utilizado nos experimentos deste trabalho. Em seguida, os resultados da adsorção dos componentes CO₂ e CH₄ e de suas misturas binárias em carbono ativado são abordados, mostrando quantidades adsorvidas dos gases puros e das misturas.

4.1 Determinação das Propriedades do Adsorvente

A tabela a seguir sumariza os dados de propriedades texturais obtidos para a amostra de carbono ativado WV 1050 de acordo com o explicado nas seções 3.2.3 e 3.3.1.

Tabela 4.1 – Sumário das propriedades texturais da amostra carbono ativado WV 1050.

Propriedades do Adsovente	CA WV 1050
Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)	1615
Volume Total de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	1,038
Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,761
Tamanho Médio de Poros (Å)	12,85
Volume Específico de Sólidos (cm ³ .g ⁻¹)	0,586

4.2 Estudo da Adsorção em Carbono Ativado

A seção tem início com a apresentação dos dados obtidos para os gases CO₂ e CH₄ puros a 298K na balança de suspensão magnética. Então, são apresentados os resultados obtidos de calibração da unidade volumétrica, de obtenção do volume específico do adsorvente a partir da balança de suspensão magnética e do volume de amostra de carbono ativado WV 1050 contido na zona de adsorção da unidade volumétrica. Em seguida, são apresentadas as isotermas de equilíbrio de adsorção dos componentes puros CO₂ e CH₄ à 293K obtidos na unidade volumétrica, com seus ajustes por Langmuir e por Toth, e com uma comparação com os dados obtidos para os mesmos gases puros pela balança *Rubotherm* a 293K. Os dados das misturas binárias envolvendo esses gases a 293 K no adsorvente citado, obtidas na unidade volumétrica são mostrados em seguida. Por fim, é apresentado um comparativo entre os resultados experimentais de adsorção dos binários CO₂/CH₄ e os

resultados preditos a partir dos dois modelos clássicos de adsorção: Langmuir Estendido e IAST, juntamente com a avaliação da escolha do tipo de equação de adsorção dos componentes puros nos cálculos da última predição.

4.2.1 Isotermas de Adsorção de CO_2 e de CH_4 em WV 1050 a partir da Balança Rubotherm

A figura a seguir mostra as isotermas de adsorção para os gases puros a 298K obtidos pela balança de suspensão magnética. É fácil perceber que o dióxido de carbono é o gás mais fortemente adsorvido pelo carbono nessas condições, seguido pelo metano.

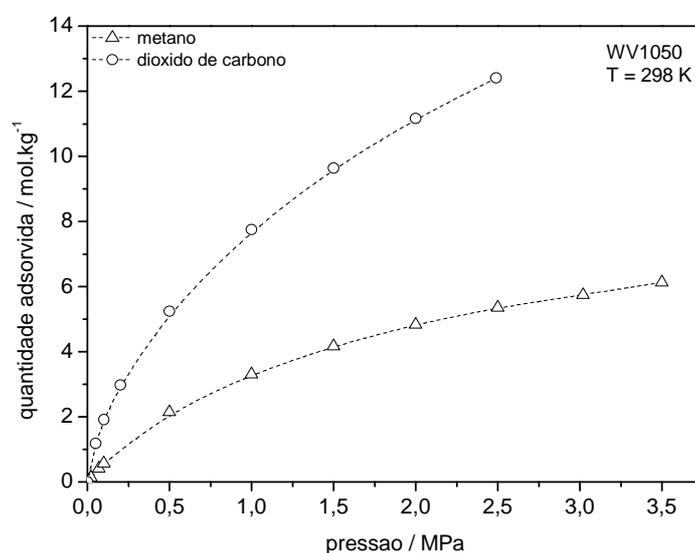


Figura 4.1 – Isotermas de adsorção dos componentes puros em WV 1050 a 298K.

4.2.2 Calibração da Unidade Volumétrica

O procedimento de calibração dessa unidade foi descrito na secção 3.3.2.1. Os resultados foram divididos em: volume da zona de dosagem e volume da zona de adsorção. Cada um desses volumes pode ser calculado pelos sensores de pressões baixas (-1 a 2 bar) ou pelos sensores de pressões moderadas (0 a 40 bar), totalizando quatro medidas de volume. Os volumes foram medidos dez vezes cada, calculando uma média desses valores. Os dados são sumarizados na tabela 4.2, enquanto a média, o desvio padrão (D.P) e o erro padrão (E.P) constam na tabela 4.3.

Tabela 4.2 – Volumes das zonas de dosagem e de adsorção da unidade volumétrica.

Volume da zona de dosagem (cm ³)		Volume da zona de adsorção (cm ³)	
Sensor -1 a 2 bar	Sensor 0 a 40 bar	Sensor -1 a 2 bar	Sensor 0 a 40 bar
48,33842	48,14080	28,08986	28,03861
48,32261	48,25689	28,10902	27,84074
48,18265	48,40776	28,13356	27,93678
48,18210	48,43929	28,14705	28,00820
48,22230	48,42127	28,22189	28,00370
48,25029	48,41740	28,22598	27,91849
48,29819	48,49532	28,32688	27,90694
48,11560	48,39258	28,24106	27,96928
48,17235	48,48819	28,31745	27,81939
48,10950	48,44009	28,32952	27,93622

Tabela 4.3 – Média, Erro Padrão e Desvio Padrão para cada zona e cada sensor de pressão.

Zona	Sensor de Pressão	Média (cm ³)	E. P. (cm ³)	D. P. (cm ³)
Dosagem	-1 a 2 bar	48,219	0,020	0,078
	0 a 40 bar	48,390	0,023	0,077
Adsorção	-1 a 2 bar	28,228	0,028	0,085
	0 a 40 bar	27,938	0,022	0,071

Observa-se pela Tabela 4.3 que os valores dos desvios padrões ficaram em torno de 0,078 cm³. Quanto menor esse valor, menor é a dispersão das medidas dos volumes de uma distribuição normal em relação à média dos volumes. Os valores de erro padrão não superaram 0,029 cm³. Portanto, há uma baixa variabilidade entre as médias dos valores medidos para os quatro volumes.

4.2.3 Volume e Massa de Sólido Adsorvente

Após a avaliação dos volumes internos da unidade volumétrica, a câmara de adsorção foi preenchida com o sólido adsorvente e uma regeneração *in situ* a 393K sob vácuo foi realizada. A partir de 10 expansões com hélio a baixas pressões, foi determinado o volume da zona de adsorção preenchida com a amostra. A diferença entre a média do volume da zona de adsorção mostrado na secção 4.2.1 e o seu novo volume corresponde ao volume de

adsorvente dentro da câmara de adsorção. A média do novo volume de adsorção utilizando o sensor de pressão de -1 a 2 bar foi de $26,777 \text{ cm}^3$ e o volume de sólido determinado foi $1,451 \text{ cm}^3$.

Como o volume específico do carbono ativado WV 1050 obtido na balança de suspensão magnética é $0,586 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a massa de adsorvente regenerado corresponde a $2,467 \text{ g}$.

4.2.4 Isotermas de Adsorção dos Componentes Puros em WV 1050 a partir da Unidade Volumétrica

As isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 puros em carbono ativado WV 1050 foram obtidas por ensaios na unidade volumétrica, utilizando os sensores de pressão de -1 a 2 bar e de 0 a 40 bar. A partir de $0,1 \text{ MPa}$ de pressão, muda-se o transdutor de baixas pressões para o de altas pressões.

É mostrada nessa secção a comparação entre essas isotermas de adsorção com as obtidas a partir da balança de suspensão magnética. Em seguida, os parâmetros de ajuste das equações de Langmuir e de Toth são mostrados para essas isotermas.

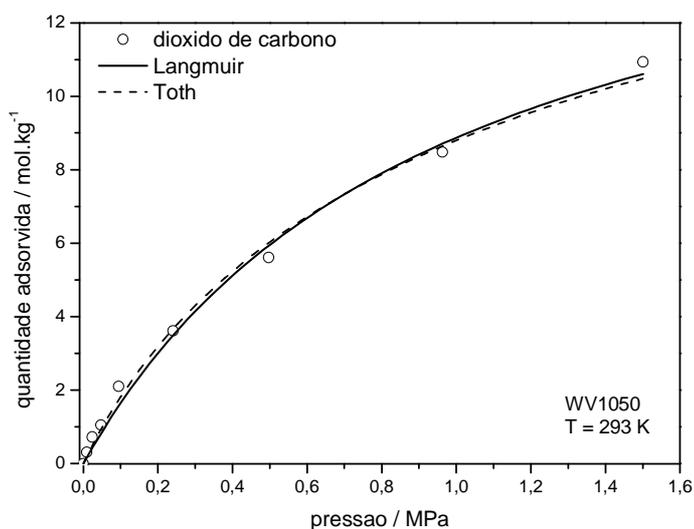


Figura 4.2 - Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de dióxido de carbono a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações.

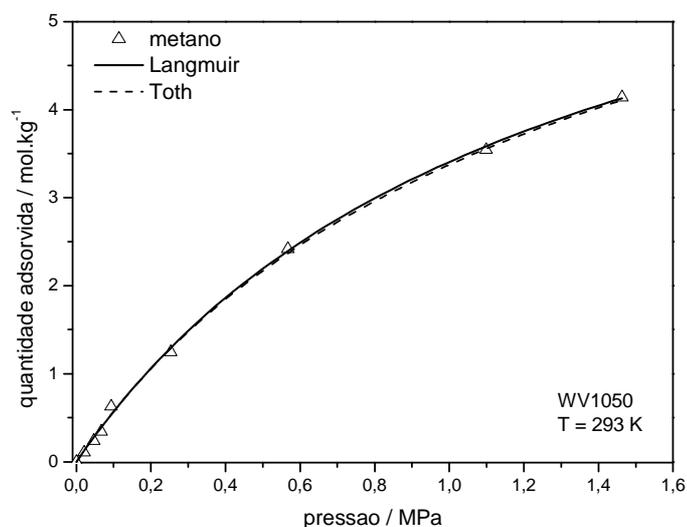


Figura 4.3 - Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de metano a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as isotermas de adsorção dos gases puros na unidade volumétrica a 293K, juntamente com seus ajustes pelas Equações de Langmuir e de Toth. Como esperado, o dióxido de carbono é o gás mais fortemente adsorvido pelo WV 1050, seguido pelo metano. O momento quadrupolo do CO₂ leva a uma interação mais forte com o sólido, contrastando com o CH₄, que é retido apenas por forças de Van der Waals, sendo, portanto, mais fracamente adsorvido (Finsy *et al.*, 2009; Buss, 1995). Nota-se que, segundo a classificação da IUPAC, as isotermas são do tipo I, portanto. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos microporosos, o que justifica o bom ajuste da Equação de Langmuir, uma vez que esse modelo, que considera apenas a adsorção em monocamada, geralmente, representa bem esses casos. A Equação de Toth também apresenta bons ajustes, visto que descreve bem o preenchimento em submonocamadas, levando em conta a heterogeneidade do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (Do, 1998).

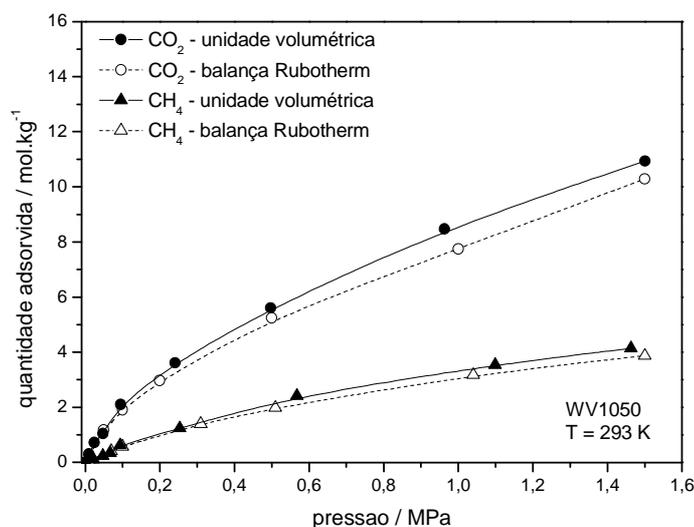


Figura 4.4 - Comparativo entre as isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ a 293 K no CA WV 1050, obtidas na unidade volumétrica e na balança de suspensão magnética.

A comparação entre os dados de adsorção dos componentes puros a 293K em WV 1050 obtidos pela unidade volumétrica e pela balança de suspensão magnética é mostrada na Figura 4.4. As medidas gravimétrica apresentam resolução de 0,01 mg, reprodutibilidade de $\pm 0,02$ mg e incerteza $< 0,002\%$. A pequena diferença entre as isotermas pode ser explicada pela imprecisão mais elevada da unidade volumétrica, devido aos erros presentes na determinação dos volumes internos e na escolha de uma determinada equação de estado.

A Tabela 4.4 traz os parâmetros de ajuste das Equações de Langmuir e de Toth aos dados experimentais citados.

Tabela 4.4- Parâmetros das Equações de Langmuir e de Toth ajustadas às isotermas de CO₂ e de CH₄ obtidas na unidade volumétrica a 293 K no CA WV 1050.

Isoterma	Langmuir		Toth		
	$q_{máx}$	b	$q_{máx}$	b	t
CO ₂	17,39588	1,04073	19,10731	1,13491	0,82782
CH ₄	7,61614	0,80916	8,19274	0,76914	0,92678

4.2.5 Isotermas de Adsorção das Misturas Binárias em WV 1050 a partir da Unidade Volumétrico-Cromatográfica

As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 trazem as isotermas de adsorção de CO₂/CH₄ em carbono ativado a 293K nas pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0MPa, respectivamente.

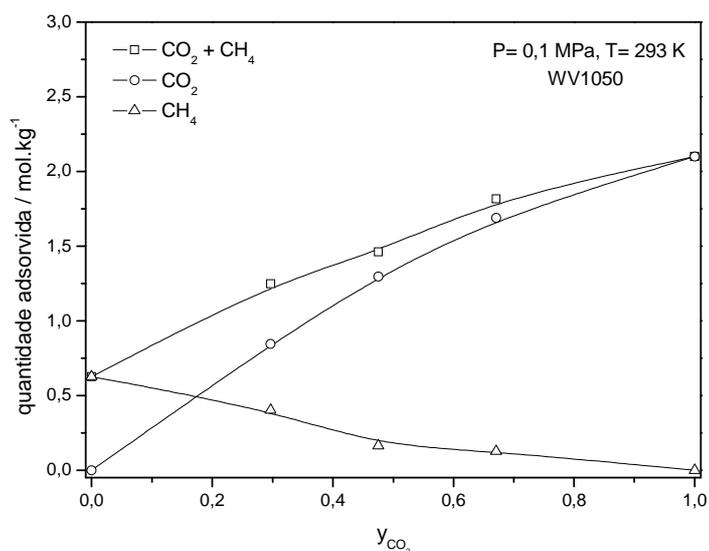


Figura 4.5 - Isoterma de adsorção da mistura binária CO₂/CH₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV 1050.

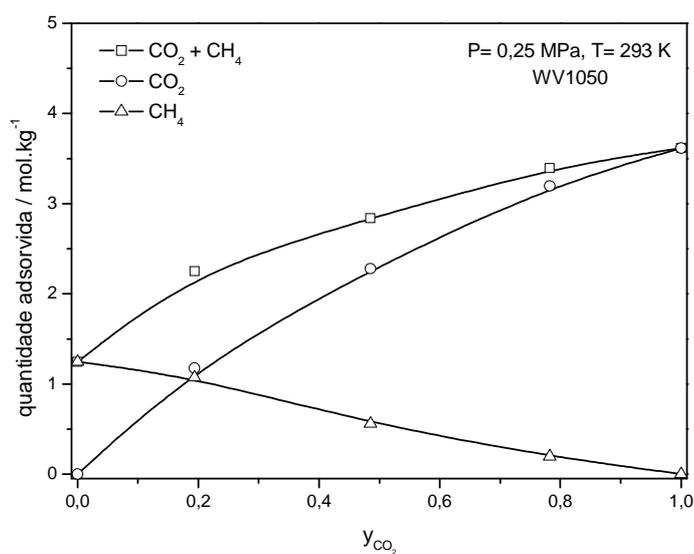
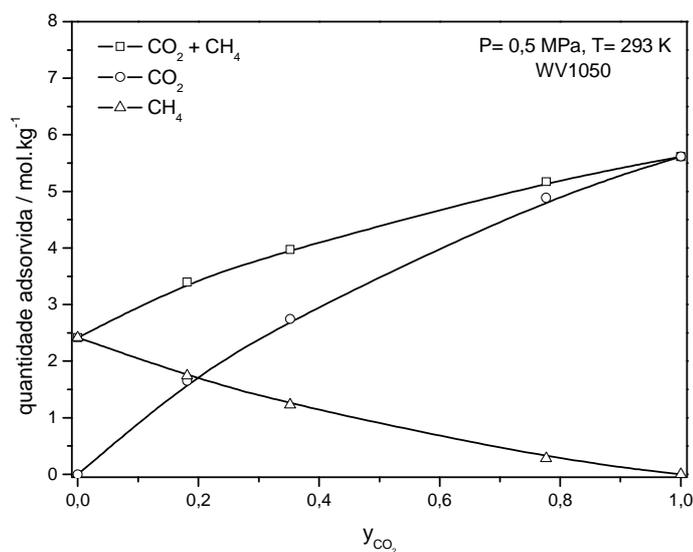
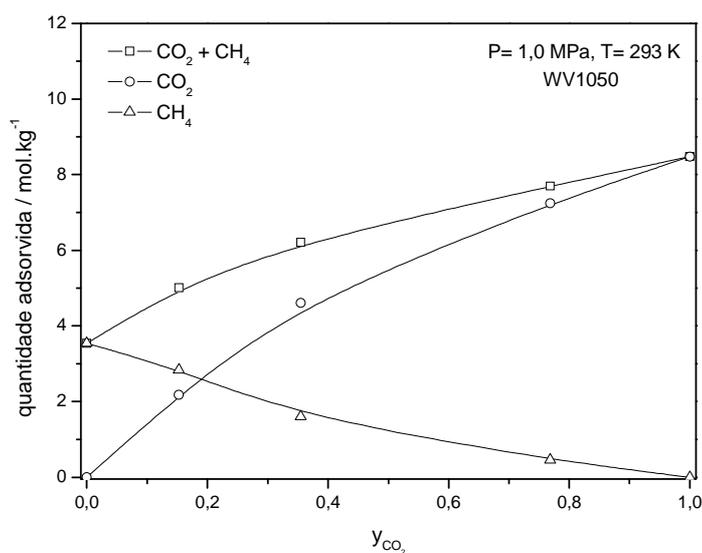


Figura 4.6 - Isoterma de adsorção da mistura binária CO₂/CH₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV 1050.

Figura 4.7 - Isoterma de adsorção da mistura binária CO_2/CH_4 a 0,5 MPa e 293 K no CA WV 1050.Figura 4.8 - Isoterma de adsorção da mistura binária CO_2/CH_4 a 1,0 MPa e 293 K no CA WV 1050.

Observa-se que, à medida que a composição de CO_2 parte do zero (CH_4 puro) e aumenta, a quantidade adsorvida de metano diminui, enquanto que a de dióxido de carbono aumenta. Esse comportamento é explicado pela existência de competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do adsorvente, sendo o CO_2 preferencialmente adsorvido em relação ao metano. Apesar de o metano estar em maior quantidade (maior pressão parcial) nas composições de CO_2 de 17,08% (0,1MPa), 19,46% (0,25MPa), 19,69%

(0,5MPa) e 18,92% (1,0MPa), o dióxido de carbono já começa a apresentar uma maior quantidade adsorvida em relação ao primeiro gás.

4.2.6 Predição de Isotermas de Adsorção das Misturas Binárias em WV 1050 a partir de Modelos de Adsorção

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste das Equações de Langmuir e de Toth às isotermas de CO_2 e de CH_4 puros, representados pela Tabela 4.4, foram utilizados nos cálculos dos modelos de Langmuir Estendido, IAST-L e IAST-T.

Para comparar os dados previstos por esses modelos com as isotermas experimentais, algumas figuras são utilizadas: as Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostram o comparativo para CO_2/CH_4 a 293K em carbono ativado WV 1050.

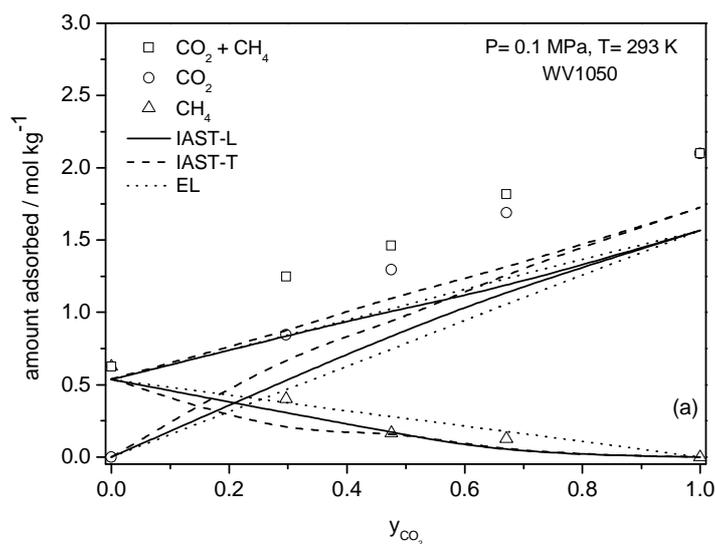


Figura 4.9 - Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO_2/CH_4 a 0,1 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

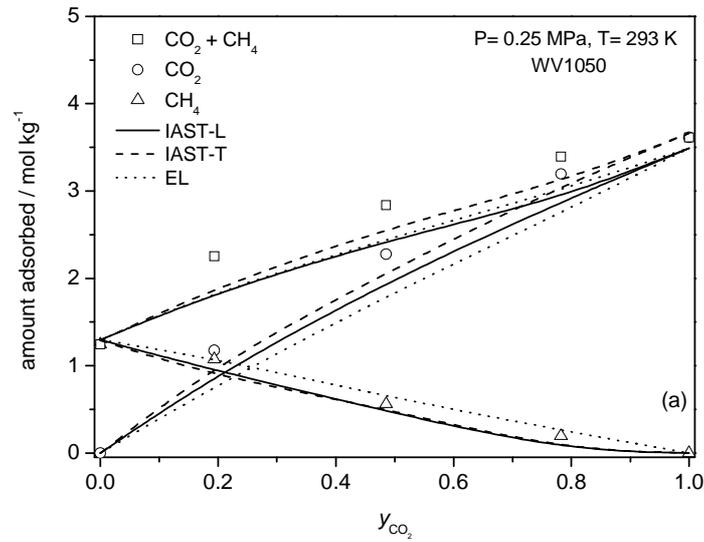


Figura 4.10 - Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO_2/CH_4 a 0,25 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

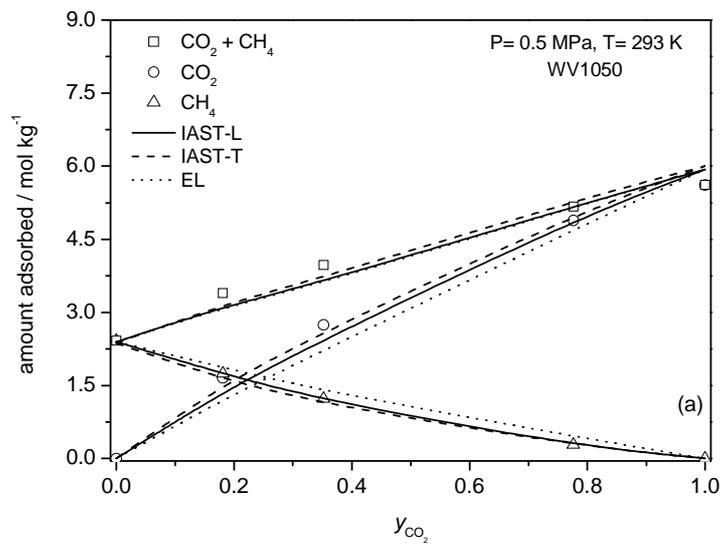


Figura 4.11 - Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO_2/CH_4 a 0,5 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

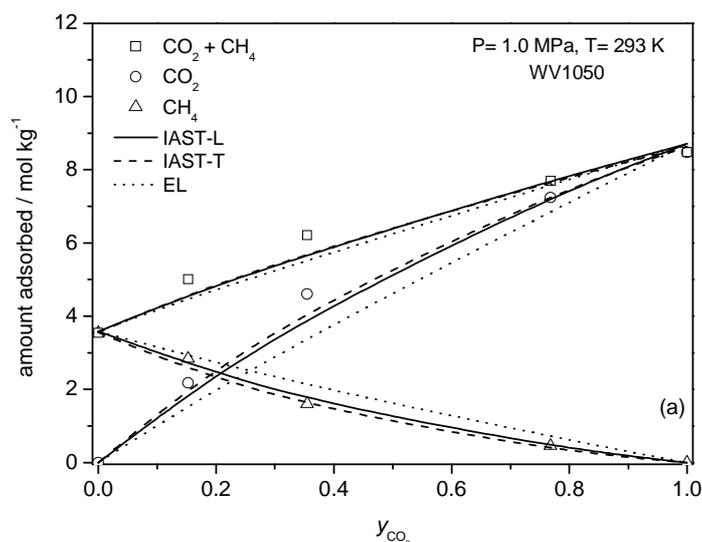


Figura 4.12 - Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura CO_2/CH_4 a 1,0 MPa e 293K no CA WV 1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

Normalmente, o método IAST é capaz de alcançar predições satisfatórias de adsorção de misturas de gases para condições em que as interações entre as moléculas adsorvidas são insignificantes e a heterogeneidade do adsorvente não é consideravelmente elevada. A pressões mais elevadas, onde há um elevado preenchimento da superfície do adsorvente por adsorbato, se as interações na fase adsorvida tornam-se predominantes, a aplicabilidade do modelo IAST pode ser reduzida (Rios, 2011).

Tal comportamento não foi observado para a mistura CO_2/CH_4 , uma vez que o modelo IAST apresentou melhores resultados para as pressões mais altas do estudo (0,5 e 1,0 MPa). Isso pode ser explicado a partir dos ajustes das equações de Langmuir e de Toth às isotermas dos gases puros, que mostram melhores valores para pressões mais altas (de 0,25 a 1,5 MPa). Para as isotermas de 0,25 MPa, os modelos IAST mostraram bons valores para as quantidades adsorvidas do CO_2 , mas não predisse bem a adsorção do CH_4 . Nenhum modelo apresentou bons resultados para a predição na pressão de 0,1MPa, região onde há maior erro no ajuste as isotermas de componentes puros. O modelo IAST-T mostrou-se melhor para prever a adsorção de CO_2 e a adsorção total, enquanto o modelo IAST-L foi o melhor para a predição de CH_4 , de um modo geral.

Harlick e Tezel (2003) observaram que quando um componente é fortemente adsorvido, enquanto o outro o é fracamente, os modelos IAST e EL não preveem com

precisão o comportamento do componente mais fracamente adsorvido. Isso foi verificado no estudo, que mostrou maiores erros para as predições de CH₄.

5 – CONCLUSÕES

A análise textural da amostra de carbono ativado WV 1050 forneceu: área superficial específica de $1615 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; volume total de poros de $1,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de microporos de $0,761 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, caracterizando esse adsorvente como sendo essencialmente microporoso. O diâmetro médio de poros foi de $12,85 \text{ \AA}$. Estas características são bem típicas de carbonos ativados referenciados na literatura para finalidades de adsorção de GN.

Isotermas de adsorção da mistura de gases de dióxido de carbono e metano foram determinadas a 293 K e nas pressões de $0,1$, $0,25$, $0,5$ e $1,0 \text{ MPa}$ para o carbono ativado WV 1050. Os resultados tornaram evidente a competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do adsorvente e a preferência de adsorção pelo CO_2 em relação ao CH_4 . Nessas condições de temperatura e de pressão, para composições de dióxido de carbono na mistura entre 17 e 19% , aproximadamente, o CO_2 começa a ser preferencialmente adsorvido em relação ao CH_4 , mesmo estando em menor quantidade.

Os modelos IAST-L e IAST-T apresentaram de um modo geral, predições melhores em relação às do simples modelo de Langmuir Estendido no que diz respeito à adsorção de CO_2 e de CH_4 em mistura. Porém, esses modelos dependem essencialmente de quão bom é o ajuste de suas respectivas equações de gases puros às isotermas experimentais monocomponentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMADPOUR, A.; WANG, K.; DO, D.D.;** "Comparison of Models on the Prediction of Binary Equilibrium Data of Activated Carbons", *AIChE Journal*, **44**, 3, 740-752 (1998).
- ANEEL;** "Atlas de Energia Elétrica do Brasil 2002", 2ª edição, Brasília (2002). Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/Gas_Natural%282%29.pdf. Acessado em: 04/01/2012.
- ANEEL;** "Atlas de Energia Elétrica do Brasil 2008", 3ª edição, Brasília (2008). Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf. Acessado em: 04/01/2012.
- AZEVEDO, D.C.S.; ARAÚJO, J.C.S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A.E.B.; JAGUARIBE, E.F.; CAVALCANTE JR., C.L.;** "Microporous Activated Carbon Prepared from Coconut Shells Using Chemical Activation with Zinc Chloride", *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 361-364 (2007).
- BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.;** "Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, **24**, 8592-8598 (2008).
- BAKER, F.S.; WANDO, S.C.; BECKLER, R.B.; MILLER, J.R.; YAN, Z.Q.;** "Highly Microporous Carbon and Process of Manufacture", *US Patent 5965483* (1999).
- BASTIN, L.; BÁRCIA, P.S.; HURTADO, E.J.; SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E.; CHEN, B.;** "A Microporous Metal-Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-bed Adsorption", *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 1571-1581 (2008).
- BASTOS-NETO, M.;** "Estudos de Ciclos de Carga e Descarga de Reservatórios para Armazenamento de Gás Natural Adsorvido", *Dissertação de Mestrado*, Fortaleza-CE (2005).
- BASTOS-NETO, M.; CANABRAVA, D.V.; TORRES, A.E.B.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.;** "Effects of Textural and Surface Characteristics of Microporous Activated Carbons on the Methane Adsorption Capacity at High Pressures", *Applied Surface Science*, **253**, 5721-5725 (2007).

- BAZAN, R.E.; BASTOS-NETO, M.; STAUDT, R.; PAPP, H.; AZEVEDO, D.; CAVALCANTE Jr., C.L.;** “Adsorption Equilibria of Natural Gas Components on Activated Carbon: Pure and Mixed Gas Isotherms”, *Adsorption Science & Technology*, **26**, 5, 323-332 (2008).
- BILOÉ, S.; GOETZ, V.; GUILLOT, A.;** “Optimal Design of an Activated Carbon for an Adsorbed Natural Gas Storage System”, *Carbon*, **40**, 1295-1308 (2002).
- BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S.;** “Characterization of Adsorbent Composite Blocks for Methane Storage”, *Carbon*, **39**, 1653-1662 (2001).
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.;** “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, *Journal of American Chemical Society*, **62**, 1723-1732, (1940).
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.;** “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of American Chemical Society*, **60**, 309-319 (1938).
- BUSS, E.;** “Gravimetric Measurement of Binary Gas Adsorption Equilibria of Methane-Carbon Dioxide Mixtures on Activated Carbon”, *Gas Separation & Purification*, **9**, 3, 189-197 (1995).
- CAVENATI, S.;** “Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos”, *Tese de Doutorado*, Universidade do Porto (2005).
- CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.;** "Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas", *Chemical Engineering Science*, **61**, 3893-3906 (2006).
- CHANG, K.J.; TALU, O.;** “Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge”, *Applied Thermal Engineering*, **16**, 359-374 (1996).
- CHEN, H.; SHOLL, D.S.;** "Examining the Accuracy of Ideal Adsorbed Solution Theory without Curve-Fitting Using Transition Matrix Monte Carlo Simulations", *Langmuir*, **23**, 11, 6431-6437 (2007).
- DANTAS, T.L.P.;** “Separação de Dióxido de Carbono por Adsorção a partir de Misturas Sintéticas do Tipo Gás de Exaustão”, *Tese de Doutorado*, Florianópolis-SC (2009).
- DENG, S.G.;** “Sorbent Technology,” submitted to *Encyclopedia of Chemical Processing* Ed. by S. Lee, Marcel Dekker, Inc. New York, NY (2004).

- DO, D.D.**, “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering”, Vol. 2, *Imperial College Press*, London (1998).
- FINSY, V.; MA, L.; ALAERTS, L.; De VOS, D.E.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.**; “Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal–organic Framework”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **120**, 221-227 (2009).
- GARCIA-MARTINEZ, J.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.**; “Characterization of Porous Solids V, *Elsevier*, Amsterdam (2000).
- GHAZOUANI, J.; CHOUAIEB, O.; BELLAGI, A.**; “Evaluation of the Parameters of the Bender Equation of State for Low Acentric Factor Fluids and Carbon Dioxide”, *Thermochimica Acta*, **432**, 10-19 (2005).
- GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.**; “Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 117-128 (2009).
- GOETZ, V.; PUPIER, O.; GUILLOT, A.**; “Carbon Dioxide-Methane Mixture Adsorption on Activated Carbon”, *Adsorption*, **12**, 55-63 (2006).
- GUBBINS, K.E.**; “Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application”, *J. Fraissard* (E.D.), Kluwer: Dordrecht (1997).
- HARLICK, J.E.; TEZEL, F.H.**; “Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ Ratio of 280, *Separation and Purification Technology*, **33**, 199-210 (2003).
- HERBST, A.; HARTING, P.**; “Thermodynamic Description of Excess Isotherms in High-Pressure Adsorption of Methane, Argon and Nitrogen. Adsorption”, *Journal of the International Adsorption Society*, **8**, 111-123 (2002).
- HEUCHEL, M.; DAVIES, G.M.; BUSS, E.; SEATON, N.A.**; “Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment”, *Langmuir*, **15**, 25, 8695-8705 (1999).
- HU, X.J.**; “Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gases in Zeolite: Effect of Pore Size Distribution”, *Chemical Engineering Communications*, **174**, 201-214 (1999).

- KELLER, J.U.; DREISBACH, F.; RAVE, H.; STAUDT, R.; TOMALLA, M.;** "Measurement of Gas Mixture Adsorption Equilibria of Natural Gas Compounds on Microporous Sorbents", *Adsorption*, **5**, 199-214 (1999).
- KELLER, J.U.; STAUDT, R.;** "Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms", *Springer*, Boston (2005).
- LOZANO-CASTELLO, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M.A.; CARZOLA-AMARÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.;** "Advances in the Study of Methane Storage in Porous Carbonaceous", *Fuel*, **81**, 1777-1803 (2002a).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D.F.;** "Activated Carbon Monoliths for Methane Storage: Influence of Binder", *Carbon*, **40**, 2817-2825 (2002b).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D.F.;** "Influence of Pore Size Distribution on Methane Storage at Relatively Low Pressure: Preparation of Activated Carbon with Optimum Pore Size", *Carbon*, **40**, 6, 989-1002 (2002c).
- MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J.M.; COLLIER, C.D.; YUAN, D.; ZHOU, H.;** "Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake", *Journal of The American Chemical Society*, **130**, 3, 1012-1016 (2008).
- MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.;** "Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones", *Universidad de Alicante*, Alicante (1988).
- MYERS, A.L.; GLANDT, E.D.;** "Adsorbed Natural Gas (ANG)", *Adsorption News*, Quantachrome Corp., **4**, 1, 3-4 (1993).
- MYERS, A.L.; PRAUSNITZ, J.M.;** "Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption", *AIChE Journal*, **11**, 121-127 (1965).
- PARKYNS, N.D.; QUINN, D.F.;** "Porosity in Carbons", *J.W. Patrick*, Editor, Edward Arnold, London, 293-325 (1995).
- PEIXOTO, H. R. ; RIOS, R. B. ; MOURA, G. M. ; CAVALCANTE JR., C. L. ; AZEVEDO, D. C. S.;** Adsorção Binária de CO₂-N₂ em Carbono Ativado. In: 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA 9) e 1º Simpósio Ibero-Americana sobre

- Adsorção (IBA 1), 2012, Recife. IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção (2012).
- PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R.;** “Effect of Cycling Operations on an Adsorbed Natural Gas Storage”, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 71-79 (2005).
- QIAO, S.; WANG, K.; Hu, X.;** “Using Local IAST with Micropore Size Distribution to Predict Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gases in Activated Carbon”, *Langmuir*, **16**, 1292-1298 (2000).
- QUINN, D.F.;** **MACDONALD, J.A.;** “Natural Gas Storage”, *Carbon*, **30**, 7, 1097-1103 (1992).
- RAO, A.B., RUBIN, E.S.;** “A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control”, *Environmental Science Technology*, **36**, 4467-4475 (2002).
- REMICK, R.J.; TILLER, A.J.;** “Heat Generation in Natural Gas Adsorption Storage System”, *The Proceeding of the Gaseous Fuel for Transportation-I*, IGT, Vancouver (1986).
- RIDHA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.;** “Dynamic Delivery Analysis of Adsorptive Natural Gas Storages at Room Temperature”, *Fuel Processing Technology*, **88**, 349-357 (2007a).
- RIDHA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.;** “Thermal Analysis of Adsorptive Natural Gas Storages During Dynamic Charge Phase at Room Temperature”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **32**, 14-22 (2007b).
- RIOS, R.B.;** “Estudos em Adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE (2011).
- RIOS, R.B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M.R.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** “Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption”, *Fuel*, **90**, 1, 113-119 (2011).
- RIOS, R.B.; SILVA, F.W.M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** Adsorption of Methane in Activated Carbons Obtained from Coconut Shells Using H₃PO₄ Chemical Activation”, *Adsorption*, **15**, 271-277 (2009).

- RIOS, R.B.; STRAGLIOTTO, F.M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** "Seletividade de Adsorção em Ciclos de Carga e Descarga de Gás Natural Adsorvido", *Anais do COBEQ/EBA/CBTERMO 2010*, vol. 1., 1848-1856 (2010).
- RIOS, R. B. ; PEIXOTO, H. R. ; OLIVEIRA, J. C. A. ; LOPEZ, R. H. ; TORRES, A. E. B ; CAVALCANTE JR., C. L. ; AZEVEDO, D. C. S. ; ZGRABLICH, G.;** A Comparison Between Experimental and Simulation Studies of the Adsorption of CO₂-CH₄ Mixtures on Activated Carbons. In: 1º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro (2011).
- RIOS, R. B. ; STRAGLIOTTO, F. M. ; PEIXOTO, H. R. ; TORRES, A. E. B ; BASTOS NETO, M. ; AZEVEDO, D. C. S. ; CAVALCANTE JR., C. L.;** Studies on the Adsorption Behavior of CO₂-CH₄ Mixtures using Activated Carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering JCR* (2012).
- RODRIGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A.;** "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 21, *Marcel Dekker*, New York (1988).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.;** "Adsorption by Powders & Porous Solids", *Academic Press*, Vol.1, San Diego, CA (1999).
- RUTHVEN, D.M.;** "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", *Wiley*, New York (1984).
- SING, K.S.W.;** "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure and Applied Chemistry*, **54**, 11, 2201-218 (1982).
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.;** "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 603-619 (1985).
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M.;** "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química", 5ª Ed., *LTC*, Rio de Janeiro (2000).
- STELLA A.; MYERS, A.L.;** "Adsorption of Methane on Activated Carbon: Comparison of Molecular Simulation with Experiment", *Annual AIChE Meeting*, Los Angeles, 587-592 (1991).

- TALU, O.; “Needs, Status, Techniques and Problems with Binary Gas Adsorption Experiments”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **76-77**, 227-269 (1998).
- TORRES, A. EURICO B. ; ZGRABLICH, GIORGIO ; PEIXOTO, HUGO R. ; CAVALCANTE, CÉLIO L. ; RIOS, RAFAEL B. ; LÓPEZ, RAÚL H. ; DE OLIVEIRA, JOSÉ C. A. ; AZEVEDO, DIANA C. S.; Monte Carlo Simulation Strategies for Predicting CO₂/CH₄ Adsorption onto Activated Carbons from Pure Gas Isotherms. *Adsorption Science & Technology* **JCR**, v. 29, p. 651-662 (2011).
- TÓTH, J.; “Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis”, *Marcel Dekker*, New York (2002).
- TÓTH, J.; “On Thermodynamical Inconsistency of Isotherm Equations: Gibbs’s Thermodynamics”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 25-31 (2003).
- USTINOV, E.A.; DO, D.D.; “Mixed Gas Equilibrium Adsorption on Zeolites and Energetic Heterogeneity of Adsorption Volume”, *Langmuir*, **18**, 3567-3577 (2002).
- USTINOV, E.A.; STAUDT, R.; DO, D.D.; HERBST, A.; HARTING, P.; “Multicomponent Adsorption on Activated Carbons under Supercritical Conditions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 376-385 (2004).
- VALENZUELA, D.P.; MYERS, A.L.; TALU, O.; ZWIEBEL, I.; “Adsorption of Gas Mixtures: Effect of Energetic Heterogeneity”, *AIChE Journal*, **34**, 397-402 (1988).
- WALTON, K.S.; CAVALCANTE, C.L.; LEVAN, M.D.; “Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells”, *Adsorption*, **11**, 107–111 (2005).
- YANG, R.T.; “Gas Separation by Adsorption Processes”, Vol.1, *Butterworths*, Boston (1987).
- YANG, X.D.; ZHENG, Q.R.; GU, A.Z.; LU, X.S.; “Experimental Studies of the Performance of Adsorbed Natural Gas Storage System during Discharge”, *Applied Thermal Engineering*, **25**, 591–601 (2005).
- YANG, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R.B.; Bland, A.E.; Wright, I.; “Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A review”, *Journal of Environmental Sciences – China*, **20**, 1, 14-27 (2008).

-
- YU, H.; ZHOU, L.; CHENG, J.; HU, Q.;** “Predictions of the Adsorption Equilibrium of Methane/Carbon Dioxide Binary Gas on Coals Using Langmuir and Ideal Adsorbed Solution”, *International Journal of Coal Geology*, **73**, 115-129 (2008).
- ZHOU, L.; WU, J.; LI, M.; WU, Q.; ZHOU, Y.;** “Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gas Mixtures Including Supercritical Components”, *Chemical Engineering Science*, **60**, 2833-2844 (2005).