

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA O CALOR
ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO APLICADOS EM COMPONENTES
DO GÁS NATURAL**

PAOLA DOS SANTOS GASCHI

Maringá – PR – Brasil
Junho, 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA O CALOR
ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO APLICADOS EM COMPONENTES
DO GÁS NATURAL**

Paola dos Santos Gaschi

Eng^o Química, UEM, 2010

Mestre Eng^a Química, UFPR, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Tese de doutorado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do Grau de Doutor em Engenharia
Química, área de Desenvolvimento de
Processos

Maringá – PR - Brasil

Junho de 2018

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

G246a Gaschi, Paola dos Santos
Avaliação de métodos de cálculo para o calor isostérico de adsorção aplicados em componentes do gás natural / Paola dos Santos Gaschi. -- Maringá, 2018.
105 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo orientador.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

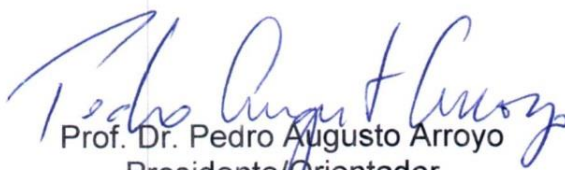
1. Gás natural. 2. Zéolita. 3. Carvão ativado. 4. CO₂. 5. Isotermas de adsorção. 5. Calor isostérico. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed.665.7


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Paola dos Santos Gaschi perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 26 de junho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Presidente/Orientador


Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
Membro


Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Membro


Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Membro


Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro

A minha família, marido pelo companheirismo e amor!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente por me conduzir no meu caminho, me sustentando para continuar sempre que pensei que não capaz, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais Rosangela e Hermenegildo e minhas irmãs Priscilla e Patricia que, com muito amor e carinho, sempre estiveram ao meu lado quando foi preciso e me motivaram quando eu não sabia como continuar. Obrigada pelo incentivo que me motivou a continuar para chegar aqui, com a força de vocês os dias difíceis ficaram mais leves!

Ao meu marido, Jean, pelo carinho, amor e paciência, durante todo o processo da Tese, e por estar ao meu lado me incentivando nos momentos difíceis, sendo meu porto seguro. Obrigada por cada gesto de companheirismo.

Ao Professor Pedro Augusto Arroyo, que sempre me orientou com muita dedicação, confiança, pois sem ele, não seria possível a realização deste trabalho. Muito obrigada por ser um exemplo para mim de conduta de um excelente profissional.

Ao Professor Edson Antônio da Silva, por todas as sugestões dadas, pelo auxílio, confiança e envolvimento durante o trabalho. Muito obrigada pelo empenho árduo neste trabalho, mesmo sendo muito ativo em várias tarefas.

Aos meus amigos que muitas vezes de longe me incentivaram, de uma forma ou de outra, obrigada pela amizade sincera, apoio, companheirismo e por dividir alegrias e dificuldades.

Aos amigos do laboratório, LATI e LCHBio, que permitiram que essa caminhada fosse mais divertida, em especial a Jozi, à Regi, à Dayane, à Monique, ao Arthur, ao Osório, ao Thiago e ao Leonardo que foram fundamentais durante todo o desenvolvimento do doutorado, sempre dispostos em me ajudar.

Ao departamento de Engenharia Química da UEM que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Aos funcionários do DEQ pelos diversos auxílios e informações, em especial ao Fernando.

Ao CnPq pelos recursos disponibilizados para a pesquisa e pela bolsa cedida.

A todos o meu muito obrigada!

*“A ciência sem a religião é manca, a
religião sem a ciência é cega.”*

(Albert Einstein)

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA O CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO APLICADOS EM COMPONENTES DO GÁS NATURAL

AUTOR: PAOLA DOS SANTOS GASCHI

ORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO AUGUSTO ARROYO

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de junho de 2018.

RESUMO

Atualmente, o gás natural desempenha papel fundamental no fornecimento energético no Brasil e no mundo. O gás natural bruto deve ser submetido a um tratamento extensivo para remover os contaminantes, destacando o processo de adsorção, devido as vantagens do seu desempenho, como, por exemplo, a alta eficiência, baixo impacto ambiental, possibilidade de regeneração do material adsorvente, baixo custo do processo quando comparado a outros processos como a absorção, dentre outros. Este processo de separação requer o conhecimento do equilíbrio de adsorção e do calor isostérico de adsorção, que é um parâmetro fundamental para medir a interação adsorvente/gás, presente no balanço energético, servindo como indicador para seleção de adsorventes. Muitas pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de estimar e determinar o calor isostérico de adsorção. Portanto, o objetivo deste trabalho de tese foi obter experimentalmente dados de equilíbrio de adsorção de CO₂ puro, em diferentes temperaturas, para zeólita (NaY) e carvão ativado (CA), a pressões baixas, e realizar o cálculo do calor de adsorção por meio de métodos indiretos dos modelos clássicos de cálculo do calor isostérico de adsorção, com a finalidade de obter um modelo consistente termodinamicamente. Neste trabalho foram realizados experimentos de calorimetria de adsorção 298 K, utilizando um microcalorímetro da marca Setaram, e, também, isotermas a baixas pressões e temperatura entre 283 a 363 K para os sistemas CO₂ /NaYe CO₂/CA, cujos dados obtidos são necessários para o estudo do calor isostérico de adsorção. Assim, foram testadas quatro metodologias diferentes para o cálculo do calor isostérico de adsorção: a) pela equação de van't Hoff aplicada diretamente aos dados de adsorção; b) pela equação de Clausius-Clapeyron aplicada

diretamente aos dados de adsorção; c) pelos ajustes dos modelos isotermas de Sips e Tóth aplicados na equação de Clausius-Clapeyron e d) considerando que o volume da fase adsorvida pode ser descrito por diferentes modelos aplicados na equação de Dubinin-Astakhov (DA), juntamente com a equação de Clausius-Clapeyron. Essas metodologias foram utilizadas para avaliação dos sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA deste trabalho e também para os sistemas CH₄/CA e C₂H₆/CA, cujos dados experimentais foram obtidos da literatura. Os resultados mostraram que as metodologias se ajustaram de forma adequada aos dados de microcalorimetria para os sistemas. Isto sugere que modelos mais robustos que consideram o ajuste das isotermas e, também, o volume da fase adsorvida no ajuste da isoterma de DA foram melhores que a utilização direta da equação de Clausius-Clapeyron e van't Hoff, que são muito utilizadas na literatura, porém estão sujeitas a desvios devido a ser desenvolvida para gases ideais. Portanto, foi possível estudar e propor uma nova metodologia de cálculo do calor isostérico de adsorção que corrige os desvios de Clausius-Clapeyron com relação a sistemas não ideais apresentados.

PALAVRAS-CHAVE: gás natural, zeólita, carvão ativado; CO₂; isotermas de adsorção; calor isostérico.

EVALUATION OF CALCULATION METHODS FOR THE ISOTHERMIC HEAT OF ADSORPTION APPLIED TO NATURAL GAS COMPONENTS

AUTHOR: PAOLA DOS SANTOS GASCHI

SUPERVISOR: PROF. DR. PEDRO AUGUSTO ARROYO

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 26th June 2018.

ABSTRACT

Currently, natural gas plays a fundamental role in energy supply in Brazil and in the world. The raw natural gas must be subjected to extensive treatment to remove the contaminants, highlighting the adsorption process, due to the advantages of its performance, such as high efficiency, low environmental impact, and possibility of adsorbent material regeneration, low cost of the process when compared to other processes such as absorption, among others. This method requires the knowledge of the adsorption equilibrium and the interaction energy of the systems involved, such as the isothermal adsorption heat, which is a fundamental parameter to measure the adsorbent / gas interaction present in the energy balance, serving as an indicator for selection of adsorbents. Many researches have been carried out with the purpose of obtaining exact values for the isosteric adsorption heat. Therefore, the objective of this work was to experimentally obtain equilibrium adsorption data of pure CO₂, at different temperatures, for zeolite (NaY) and activated carbon (AC) at low pressures, and calculate the adsorption heat of improvements in the classical models of isothermal adsorption heat calculation, in order to obtain a thermodynamically consistent model. In this work, adsorption calorimetry experiments using a Setaram microcalorimeter were performed, as well as isotherms at low pressures and different temperatures for CO₂/NaY and CO₂/CA systems, whose data are required for the study of isosteric heat of adsorption. Thus, four different methodologies for the calculation of the isosteric adsorption heat were tested: a) by the van't Hoff equation applied directly to the adsorption data; b) by the Clausius-Clapeyron equation applied directly to the adsorption data; c) by the adjustments of the isotherms of Sips and Tóth applied in the Clausius-Clapeyron equation and d) considering that the volume of the adsorbed phase can be described by different models applied in the Dubinin-Astakhov equation, together with the Clausius-Clapeyron equation. These methodologies were used to evaluate the CO₂/NaY and CO₂/CA systems of this work and also for the CH₄/CA and C₂H₆/CA systems, whose experimental data were obtained from the literature. The results showed that the methodologies were adjusted appropriately to the microcalorimetry data for the systems. This suggests that more robust models considering the isotherm adjustment and also the volume of the adsorbed phase in the

AD isotherm adjustment were better than the direct use of the Clausius-Clapeyron and van't Hoff equation, which are widely used in the literature, but are subject to deviations because their use is limited to ideal gases. Therefore, it was possible to study and propose a new methodology for the calculation of isosteric adsorption heat that corrects Clausius-Clapeyron deviations in relation to non-ideal systems presented.

KEYWORDS: natural gas, zeolite, activated carbon; CO₂; adsorption isotherms; isosteric heat.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1-Historico da produção de gás natural no Brasil entre Abril de 2017 a Abril de 2018, sendo que GASA significa Gás Natural Associado e GASN significa Gás Natural Não Associado.....	5
Figura II.2-Processos para remoção dos gases ácidos do gás natural.	7
Figura II.3-Seletividade de H ₂ S em um sistema de CH ₄ +CO ₂ +H ₂ S (y _{CH₄} =0,7 e y _{H₂S} =0,002) nos diferentes materiais adsorventes.	11
Figura II.4-Estrutura cristalina das zeólitas X e Y: a) representação da célula unitária; b) cavidade sodalita (β).	13
Figura II.5-Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.	16
Figura II.6-Coluna da esquerda: calor de adsorção experimental (símbolos) e calculado (linha) para o sistema isobutano em BAX 1500. Coluna da direita: desvio no cálculo do calor para o sistema.	28
Figura II.7-Coluna da esquerda: calor de adsorção experimental (símbolos) e calculado (linha) para o sistema n-butano em BAX 1500. Coluna da direita: desvio no cálculo do calor para o sistema.	29
Figura II.8-Calor isostérico de adsorção em relação a quantidade adsorvida	31
Figura II.9-Comparação dos <i>q_{st}</i> de dados experimentais com estimativas para os sistemas: (a) éter dimetílico/Zn(bcd)dabco, dados de Lee et al. (2007); (b) propeno/FeMOF-74; dados de Bloch et al. (2012); (c) benzeno/MFI, dados de Lee e Chiang (1996); (d) CFC-115/MFI, dados de Peng et al. (2010).....	33
Figura II.10-Calor isostérico de a) metano e b) etano em carvão ativado a 297 K.	35
Figura III.1-Analisador de adsorção gasosa da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica: Módulo 1- Ativação; Módulo 2- Adsorção/Dessorção (LATI/UEM)	41
Figura III.2-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de van't Hoff.....	45
Figura III.3-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron.	46
Figura III.4-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron com o ajuste da isoterma de Sips.	48
Figura III.5-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron com o ajuste da isoterma de Tóth.	49
Figura III.6-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando equações para o volume da fase adsorvida na isoterma de Dubinin-Astakhov acoplada à equação de Clausius-Clapeyron.	54
Figura IV.1-Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K, para a) zeólita NaY e b) carvão ativado.....	55
Figura IV. 2- Distribuição de tamanho de poros, para a) NaY e b) CA.	56

Figura IV. 3- Resultados das análises de microcalorimetria obtidos a 298 K para os sistemas estudados: a) isotermas de adsorção de CO ₂ em NaY (■) e CA (●); b) calor isostérico diferencial para CO ₂ /NaY (■) e CO ₂ /CA (●).....	58
Figura IV. 4- Isotermas de adsorção de CO ₂ em zeólita NaY determinadas em diferentes temperaturas.....	60
Figura IV. 5- Isotermas de adsorção de CO ₂ em carvão ativado determinadas em diferentes temperaturas.....	61
Figura IV. 6- Isotermas de adsorção estudadas neste trabalho na região de Henry, para: a) CO ₂ /NaY; b) CO ₂ /CA, c) CH ₄ /CA (He et al., 2004); d) C ₂ H ₆ /CA (He et al., 2004); símbolos, pontos experimentais; linhas, ajuste pela isoterma de Henry.	62
Figura IV. 7- ln(<i>H</i>) ao longo do inverso da temperatura para os sistemas estudados neste trabalho: a) CO ₂ /NaY e b) CO ₂ /CA, c) CH ₄ /CA (He et al., 2004); d) C ₂ H ₆ /CA (He et al., 2004).....	64
Figura IV. 8- ln (<i>P/P</i> ₀) ao longo do inverso da temperatura para os sistemas estudados neste trabalho: a) CO ₂ /NaY e b) CO ₂ /CA, c) CH ₄ /CA (He et al., 2004); d) C ₂ H ₆ /CA (He et al., 2004).....	67
Figura IV. 9- Calor isostérico de adsorção ao longo da quantidade adsorvida, para a) CO ₂ /NaY, b) CO ₂ /CA, c) CH ₄ /CA e d) C ₂ H ₆ /CA.....	68
Figura IV. 10- Calor isostérico de adsorção variando com a quantidade adsorvida a) CO ₂ /NaY e b) CO ₂ /CA obtidos neste trabalho, c) CH ₄ /CA e d) C ₂ H ₆ /CA obtidos a partir do trabalho de He et. al. (2004): (▲) experimental; (■) modelo de Clausius-Clapeyron.	69
Figura IV.11-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO ₂ /NaY: (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.....	73
Figura IV.12-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO ₂ /CA: (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2, (e,f) Sips 3, (g,h) Tóth 1, (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.....	74
Figura IV. 13- Parâmetros variando com a temperatura: esquerda CO ₂ /NaY e direita CO ₂ /CA a) e b) <i>qm</i> , c) e d) <i>ks</i> , e) e f) <i>m</i>	77
Figura IV. 14- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CH ₄ /CA: (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.....	81
Figura IV. 15-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para C ₂ H ₆ /CA: (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.....	82
Figura IV. 16- Parâmetros variando com a temperatura: esquerda CH ₄ /CA e direita C ₂ H ₆ /CA a) e b) <i>qm</i> , c) e d) <i>ks</i> , e) e f) <i>m</i>	84
Figura IV. 17-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO ₂ /NaY: (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.....	86
Figura IV. 18- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO ₂ /CA: (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.....	87
Figura IV. 19- Volume da fase adsorvida variando com a temperatura a) CO ₂ /NaY e b) CO ₂ /CA.....	90

Figura IV. 20-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direira) para CH ₄ /CA: (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.....	92
Figura IV. 21- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direira) para C ₂ H ₆ /CA(a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.....	93
Figura IV. 22-Volume da fase adsorvida variando com a temperatura a) CO ₂ /NaY e b) CO ₂ /CA.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1-Especificação do gás natural para comercialização em território brasileiro..	6
Tabela II.2-Equações para estimar o volume da fase adsorvida.....	36
Tabela III. 1-Parâmetros para o cálculo da pressão de vapor	50
Tabela III. 2- Equações utilizadas para estimar o volume da fase adsorvida	53
Tabela IV. 1-Propriedades texturais para a zeólita NaY e carvão ativado.	57
Tabela IV. 2- Constante de Henry e desvios médios obtidos para os sistemas estudados neste trabalho.*	63
Tabela IV. 3- Calor isostérico de adsorção calculado por van't Hoff e obtido experimentalmente por medidas de calorimetria.....	65
Tabela IV. 4- Calor isotérico e desvio médio relativo.....	70
Tabela IV. 5-Parâmetros para o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CO ₂ /NaY e CO ₂ /CA. ...	75
Tabela IV. 6-Desvio médio obtido a partir do ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CO ₂ /NaY e CO ₂ /CA.....	75
Tabela IV. 7- Parâmetros para o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CH ₄ /CA e C ₂ H ₆ /CA.....	83
Tabela IV. 8-Desvio médio obtido a partir do ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CH ₄ /CA e C ₂ H ₆ /CA.	83
Tabela IV. 9- Parâmetros ajustados do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CO ₂ /NaY e CO ₂ /CA.....	88
Tabela IV. 10- Desvio médio obtido a partir do ajuste do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CO ₂ /NaY e CO ₂ /CA.	88
Tabela IV. 11- Parâmetros ajustados do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para os sistemas CH ₄ /CA e C ₂ H ₆ /CA.	94
Tabela IV. 12- Desvio médio obtido a partir do ajuste do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CH ₄ /CA e C ₂ H ₆ /CA.....	94

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS	xv
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II.....	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Gás Natural	4
II.2. Remoção de Gases Ácidos	6
II.3. Adsorção	9
II.4. Adsorvente.....	10
II.5. Zeólitas.....	12
II.5.1. Zeólita Y.....	13
II.6. Carvão Ativado	14
II.7. Isotermas	16
II.8. Modelos de Isotermas	18
II.8.1. Isoterma Linear (<i>Lei de Henry</i>).....	18
II.8.2. Isoterma de Langmuir.....	18
II.8.3. Isoterma de Freundlich.....	19
II.8.4. Isoterma de BET.....	19
II.8.5. Isoterma de Tóth.....	20
II.8.6. Isoterma de Sips	20
II.8.7. Isoterma de Dubinin-Astakhov	21
II.9. Formalismo Termodinâmico para o Calor Isostérico	22
II.10. Determinação do Calor Isostérico de Adsorção.....	24
II.11. Considerações Finais da Revisão Bibliográfica	37
CAPÍTULO III	39
MATERIAIS E MÉTODOS	39
III.1. Adsorventes.....	39
III.2. Caracterização dos Adsorventes por Fisissorção de N ₂	39
III.3. Microcalorimetria de Adsorção	40
III.4. Isotermas de Adsorção a baixa pressão	41
III.5. Cálculo do Calor Isostérico de Adsorção	43
IV.5.1. Equação de van't Hoff.....	44
IV.5.2. Equação de Clausius-Clapeyron	45

<i>IV.5.3. Modelos de isoterma acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron</i>	46
<i>IV.5.3.1. Modelo de Sips</i>	46
<i>IV.5.3.2. Modelo de Tóth</i>	48
<i>IV.5.4. Modelo de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida</i>	50
CAPÍTULO IV	55
RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
IV.1. Caracterização dos Adsorventes por Fisissorção de N₂	55
IV.2. Microcalorimetria de adsorção	57
IV.3. Isotermas de adsorção a baixa pressão	59
IV.4. Cálculo do calor isostérico de adsorção	61
<i>IV.4.1. Calor isostérico obtido pela Equação de van't Hoff</i>	61
<i>IV.4.2. Calor isostérico obtido pela Equação de Clausius-Clapeyron</i>	66
<i>IV.4.3. Calor isotérico obtido pelos Modelos de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron</i>	70
<i>IV.4.3.1 Adsorção de CO₂ em NaY e CA</i>	70
<i>IV.4.3.2. Adsorção de CH₄ e C₂H₆ em CA</i>	78
<i>IV.4.4. Calor isostérico obtido pelo Modelo de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida</i>	85
<i>IV.4.4.1. Adsorção de CO₂ em NaY e CA</i>	85
<i>IV.4.4.2. Adsorção de CH₄ e C₂H₆ em CA</i>	90
CAPÍTULO V	97
CONCLUSÕES	97
CAPÍTULO VII	99
REFERÊNCIAS	99

LISTA DE SÍMBOLOS

A_0	parâmetro de ajuste (g/cm^3)
a_0	parâmetros de ajuste
b	constante de van der Waals (cm^3/mol)
B	parâmetro ajustável
B_0	parâmetro de ajuste ($\text{g K}/\text{cm}^3$) e/ou ($\text{g}/\text{K cm}^3$)
b_0	parâmetros de ajuste
C	capacidade adsorvida mássica (g/g)
E	parâmetro de energia do modelo de Dubinin-Astakhov (kJ/mol)
G_a	energia livre de Gibbs da fase adsorvida (kJ/mol)
G_g	energia livre de Gibbs da fase gasosa (kJ/mol)
H	constante de Henry (mol/g)
H_∞	constante de Henry a T_∞ (mol/g)
K	módulo volumétrico (Pa)
k_B	constante de equilíbrio de adsorção de BET
k_F	constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich ($\text{mol}/\text{g}/\text{Pa}$)
k_L	constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir ($1/\text{Pa}$)
k_S	constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($1/\text{Pa}$)
k_T	constante de equilíbrio de adsorção de Tóth ($1/\text{Pa}$)
k_{T0}	constante de afinidade numa temperatura de referência ($1/\text{Pa}$)
M	cátion de valência ν
T_∞	temperatura de referência que tende ao infinito (K)
m	fator de heterogeneidade da superfície
m_{T0}	parâmetro de heterogeneidade numa temperatura de referência
M_s	massa de adsorvente (g)
n	número de mols adsorvidos por incremento de pressão (mol); parâmetro de heterogeneidade na Equação III.25
n_a	massa da fase adsorvida (mol)
n_{ad}	número de mols total de gás adicionado à célula de adsorção (mol)

n_{ads}	número de mols adsorvidos a uma pressão pré-estabelecida na célula de adsorção (mol);
n_{es}	número de mols de gás no espaço livre da célula de adsorção (mol)
n_g	massa da fase gasosa (mol)
n_g	número de mols da fase gasosa (kJ/mol)
P	pressão (Pa)
P_0	pressão atmosférica (Pa)
P_c	pressão crítica (Pa)
P_s	pressão de saturação (Pa)
Q	energia total (kJ)
q	quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g)
q_m	representa a quantidade máxima adsorvida (mol/g)
$q_{m,0}$	quantidade máxima adsorvida na temperatura de referência T_0 (mol/g)
q_{st}	calor isostérico diferencial de adsorção (kJ/mol)
Q_{rev}	calor medido diretamente pelo microcalorímetro (kJ)
q_{st}	calor isostérico diferencial de adsorção (kJ/mol)
R	constante dos gases (kJ/mol/K)
S_a	entropia da fase adsorvida (kJ/mol/K)
S_g	entropia da fase gasosa (kJ/mol/K)
T	temperatura do sistema (K)
T_b	temperatura no ponto de ebulição (K)
T_c	temperatura crítica (K)
T_r	temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$)
T_0	temperatura de referência (K).
T_{STD}	temperatura padrão (273,15 K)
V	volume da célula de adsorção (mol)
V_a	volume molar da fase adsorvida (cm ³ /mol)
V_{ABT}	volume do espaço livre da célula de adsorção, na temperatura a ser realizada no experimento, usado para correção da não-idealidade (cm ³)
v_b	volume molar na temperatura de ebulição (cm ³ /mol)
v_c	volume crítico (cm ³ /mol)

V_{cal}	volume acessível do calorímetro (m^3)
V_{es}	volume do espaço livre da célula de adsorção na temperatura padrão (cm^3)
V_g	volume molar da fase gasosa (cm^3/mol)
v_s	volume molar da fase sólida (cm^3/mol)
W	quantidade volumétrica adsorvida (cm^3/g)
W_0	capacidade máxima de adsorção volumétrica (cm^3/g)
x	número de AlO_2^- na célula unitária da faujasita
y	número de SiO_2 na célula unitária da faujasita
Z	fator de compressibilidade do gás
Z_c	fator de compressibilidade crítico
$\Delta\lambda$	Potencial de Tóth (kJ/mol)
ΔH	entalpia característica (kJ/mol)
ΔH^{ga}	calor latente de transição de fase (kJ/mol)
ΔH^{vap}	calor latente de vaporização (kJ/mol)
ΔS^{ga}	entropia da transição de fase (kJ/mol/K)
ΔV^{ga}	diferença de volume entre a fase gasosa e a fase adsorvida (cm^3/mol)
α	coeficiente de expansão térmica em (1/K); parâmetro ajustável nas Equações de Sips 1, 2 e 3
α_g	coeficiente de expansão térmica na fase gasosa (1/K)
γ	coeficiente de Weber, igual a 0,033
Δv_a	variação de volume na fase adsorvida (cm^3/g)
Δv_g	variação de volume na fase gasosa (cm^3/g)
χ	parâmetro da Equação III.10
ε	Potencial de Polanyi (kJ/mol)
θ	fração de cobertura
λ_p	calor latente de condensação (kJ/mol)
μ_a	potencial químico da fase adsorvida (kJ/mol)
μ_g	potencial químico da fase gasosa (kJ/mol)
ψ	fator termodinâmico do potencial de Tóth
ω	número de moléculas de água

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A questão energética vem sendo abordada mundialmente devido ao consumo de energia que cresceu de forma acelerada com a expansão econômica e populacional. Conseqüentemente, fez-se necessário expandir as reservas energéticas e buscar novas fontes para suprir a demanda atual e futura (KUMAR et al., 2014), assim, pode-se destacar a importância do uso do gás natural na matriz energética mundial, por suas vantagens em relação a outras fontes de energia oriundas do petróleo. O principal benefício está na forma de combustão do gás natural, que é mais limpa e completa, gerando menos poluentes. O gás natural é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, sendo o metano o componente principal, podendo conter outros gases, como etano, butano, pentano e alguns componentes que são considerados contaminantes, dentre estes, dióxido de carbono e ácido sulfídrico (KHAN et al., 2016).

Antes de ser utilizado como combustível, o gás natural requer um tratamento para remoção de contaminantes. Dentre os processos empregados para o tratamento do gás natural, pode-se destacar a adsorção gasosa como um método eficiente e promissor (SONG et al., 2014). Esta metodologia requer uma maior compreensão sobre o equilíbrio de adsorção, medidas de calor isostérico de adsorção e da constante de Henry, que são fundamentais para entender o comportamento da fase adsorvida com a variação de temperatura (SIRCAR, 2005) e a força das interações entre adsorvato e adsorvente, para ser utilizado com maior eficiência na purificação do gás natural.

A escolha do material adsorvente é fundamental para os processos de adsorção, sendo que um dos utilizados é zeólitas, devido às propriedades estruturais com a alta estabilidade térmica e química, mesmo quando desidratada e alta seletividade a gases e vapores. Destaca-se, também, o carvão ativado, por apresentar custo baixo e ser menos

sensível à umidade, além de apresentar elevada área específica e capacidade de adsorção de CO₂ e estabilidade térmica. Considerando as propriedades dos adsorventes, cabe ressaltar que estes podem ser selecionados de acordo com o tipo de interação gás/adsorvente utilizando medidas do calor isostérico de adsorção.

Assim, a determinação do calor isostérico de adsorção é essencial para os processos de adsorção, pois está presente no balanço de energia e, conseqüentemente, na modelagem de colunas de adsorção em leito fixo. Portanto, com o conhecimento exato das medidas de calor de adsorção torna-se possível projetar, operar e otimizar sistemas que utilizam os fenômenos de adsorção em fase gasosa (SUNDARAM et al., 1998). Além disso, com os valores de calor isostérico de adsorção é possível realizar uma avaliação do desempenho dos sistemas no processo de dessorção de gases dos materiais adsorventes, possibilitando a seleção do melhor sistema adsorvato/adsorvente a ser empregado nos processos de separação seletiva.

O calor isostérico de adsorção pode ser obtido de forma direta por meio da calorimetria de adsorção, porém, bastante complexo, ou indiretamente, utilizando dados de isoterma de adsorção, em que os parâmetros possuem dependência com a temperatura e esta precisa ser investigada para ser aplicada na equação de Clausius-Clapeyron. Atualmente, muitos autores têm direcionado suas pesquisas para obter novas metodologias de cálculo do calor isostérico que visam a melhorar a metodologia de Clausius-Clapeyron, que é limitada a sistemas ideais, e esta propensa a desvios (WHITTAKER et al., 2013).

Uma metodologia bastante usual é utilizar os parâmetros ajustados dos modelos de isotermas aplicados na equação de Clausius-Clapeyron, para melhorar os resultados obtidos, além de identificar sistemas homogêneos e heterogêneos. Assim, cada modelo de isoterma irá contemplar uma hipótese diferente ao cálculo do calor. A isoterma de Tóth é bastante utilizada por não possuir nenhuma limitação com relação à pressão, além de descrever os sistemas heterogêneos, assim como o modelo de Sips, que pode ser reduzido à equação de Langmuir para sistemas homogêneos (TÓTH, 1971). Outro modelo que tem sido investigado é o de Dubinin-Astakhov, que é utilizado para materiais microporosos, por ser capaz de prever mudanças de volume de fase adsorvida, sendo utilizado recentemente no cálculo do calor isostérico, com a finalidade de corrigir a não idealidade da fase adsorvida, tornando-se mais consistente com os valores de calor medidos experimentalmente.

Deste modo, é esperado que utilizar a dependência dos parâmetros com a temperatura dos modelos isotermas de Sips, Tóth e Dubinin-Astakhov na equação de Clapeyron e também considerar que o volume da fase adsorvida descrito por diferentes modelos acoplados na equação de Clausius-Clapeyron, seja possível melhorar o cálculo do calor isostérico, apesar da limitação dos modelos de Sips e Dubinin-Astakhov para a região de baixas pressões.

Portanto, o objetivo deste trabalho consistiu em obter experimentalmente dados de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas, a pressões baixas, para obter o calor isostérico de adsorção por meio de melhorias nos modelos clássicos, visando corrigir a não idealidade da fase adsorvida, com a finalidade de obter um modelo consistente termodinamicamente.

Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Obter os dados de calorimetria de adsorção e, também, de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita NaY e carvão ativado;
- Ajustar os modelos de isoterma de Sips, Dubinin-Astakhov e Tóth aos dados experimentais obtidos para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA deste trabalho e CH₄/CA e C₂H₆/CA da literatura;
- Obter o calor isostérico de adsorção utilizando as equações de Clausius-Clapeyron e van't Hoff, para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA deste trabalho e CH₄/CA e C₂H₆/CA da literatura;
- Obter o calor isostérico de adsorção utilizando os modelos das isotermas de Sips e Tóth acopladas ao modelo de Clausius-Clapeyron;
- Obter o calor isostérico de adsorção utilizando o modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov, com diferentes equações para estimar o volume da fase adsorvida, acoplado ao modelo de Clausius-Clapeyron;
- Avaliar os valores obtidos para o calor isostérico, por meio das metodologias citadas, para os sistemas estudados CO₂/NaY e CO₂/CA deste trabalho e CH₄/CA e C₂H₆/CA da literatura, com a finalidade de determinar o melhor método utilizado para o cálculo do calor isostérico de adsorção.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Gás Natural

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, a qual contém de 70 a 90% de metano, 0 a 30% de outros gases, como etano, propano, butano e pentano (SCHROOTS et al., 2011). Além disso, segundo Marzouk et al. (2012), uma composição típica de gás natural pode conter aproximadamente 5% de CO₂ e 2% de H₂S, que são considerados contaminantes, quando presentes numa corrente de gás natural. Segundo a ANP (2010), no Brasil os segmentos que mais consomem gás natural são o industrial, o de geração elétrica e o automotivo, seguidos pelo residencial e comercial, que possuem um consumo bastante similar.

O aumento do preço do petróleo e os regulamentos ambientais cada vez mais rigorosos nos últimos anos, promoveram um aumento significativo na produção de gás natural (MOFARAHI e GHOLIPOUR, 2014). A vantagem do uso do gás natural está no fato deste ser considerado uma das fontes de energia mais limpas, segura e útil, quando comparado a outras derivadas de combustíveis fósseis. Por esses motivos, o gás natural representará um papel fundamental no cenário energético mundial nas próximas décadas (FAIZ e AL-MARZOUQI, 2011).

O desenvolvimento econômico da China, Índia e Rússia, em 2010, resultou num aumento do consumo do gás natural em 7,4%, em relação ao ano anterior, e supriu 23,81% da demanda energética mundial. Esse motivo promoveu uma reavaliação do potencial de desenvolvimento de reservas de gás não convencional, contaminados, que anteriormente foram considerados economicamente inviáveis (RUFFORD et al., 2012).

As reservas de gás natural de pouca qualidade, incluindo reservas de gás ácido são significativas e se definem como campos que contenham mais do que 2% de CO₂, 4% de N₂ e 4 ppm de sulfeto de hidrogênio (H₂S) (KIDNAY e PARRISH, 2006).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado (ABEGÁS), o consumo de gás natural em abril de 2018 apresentou crescimento de 6,0% frente abril de 2017 e uma alta de 1,7% ante os dados de março do mesmo ano. O histórico na produção recente de gás natural revela este crescimento, como é apresentado na Figura II.1.

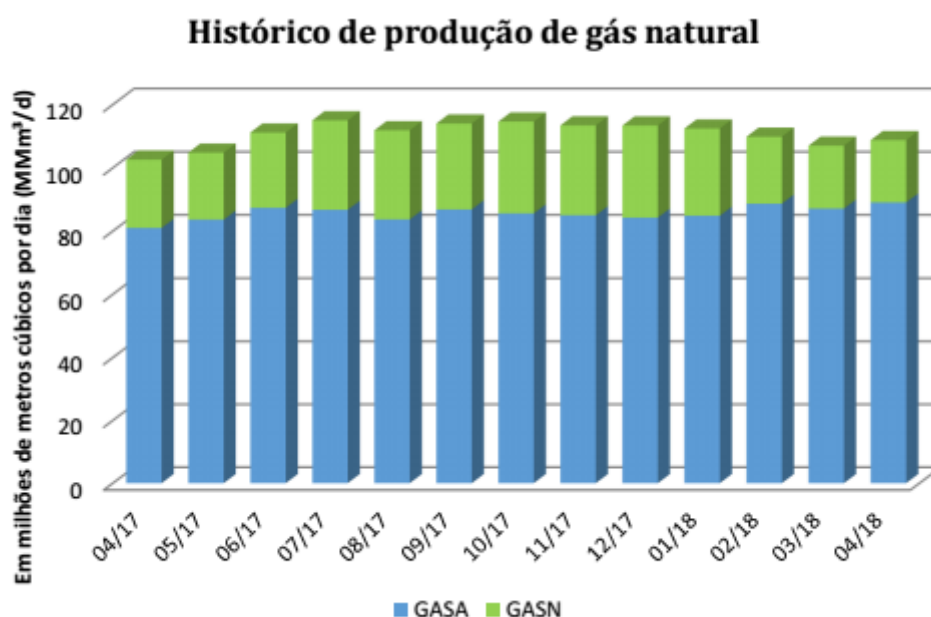


Figura II.1-Histórico da produção de gás natural no Brasil entre Abril de 2017 a Abril de 2018, sendo que GASA significa Gás Natural Associado e GASN significa Gás Natural Não Associado.

Fonte: ANP (2018)

Com o aumento da produção de gás natural no Brasil ao longo dos anos fez-se necessário estabelecer algumas diretrizes visando a melhorias no processo de comercialização do gás natural em todo país.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão do governo federal que está diretamente integrado ao Ministério das Minas e Energia, é responsável pela regulação das atividades que envolvem as indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis no Brasil. Por meio da Resolução ANP nº 16 de 17/06/2008 ANP (2008), a ANP define a composição e características físico-químicas dos produtos para comercialização em território brasileiro, conforme é apresentado na Tabela II.1.

Como a composição do gás natural bruto não atende as especificações exigidas pela ANP com relação a alguns componentes, como CO₂ e H₂S, que são contaminantes do gás natural, é necessário submetê-lo a um tratamento para remoção destes gases até que a composição especificada atenda às normas apresentadas na Tabela II.1, para sua comercialização no Brasil. A remoção dos gases ácidos do gás natural bruto se faz necessária, pois o H₂S é muito tóxico e corrosivo e o CO₂ reduz a eficiência de vários processos industriais, como a produção, transporte e armazenamento (FAIZ e ALMARZOUQI, 2011).

Tabela II.1-Especificação do gás natural para comercialização em território brasileiro.

Componente	Limite (% mol/mol)		
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Metano, min	68,0	85,0	85,0
Etano, máx	12,0	12,0	12,0
Proprano, máx	3,0	6,0	6,0
Butanos e mais pesados, máx	1,5	3,0	3,0
Oxigênio, máx	0,8	0,5	0,5
CO ₂ , máx	3,0	3,0	3,0
H ₂ S*, máx	10	13	10

*Expresso em mg/m³

Fonte: ANP (2008).

Atualmente, as pesquisas com gás natural têm direcionado seu foco em: i) desenvolvimento de novas tecnologias para a purificação do gás natural bruto; ii) economia do processo com o aumento da eficiência do transporte de gás natural processado para consumo; e iii) uso de energias mais “limpas”, que causem menos impactos ambientais (KOYUN et al., 2012; SCHOOTS et al., 2011).

II.2. Remoção de Gases Ácidos

Na presença de água, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio podem formar ácidos que corroem dutos e outros equipamentos (RUFFORD et al., 2012). Existe uma

gama de processos utilizados na remoção dos gases ácidos, como é ilustrado na Figura II. 2.

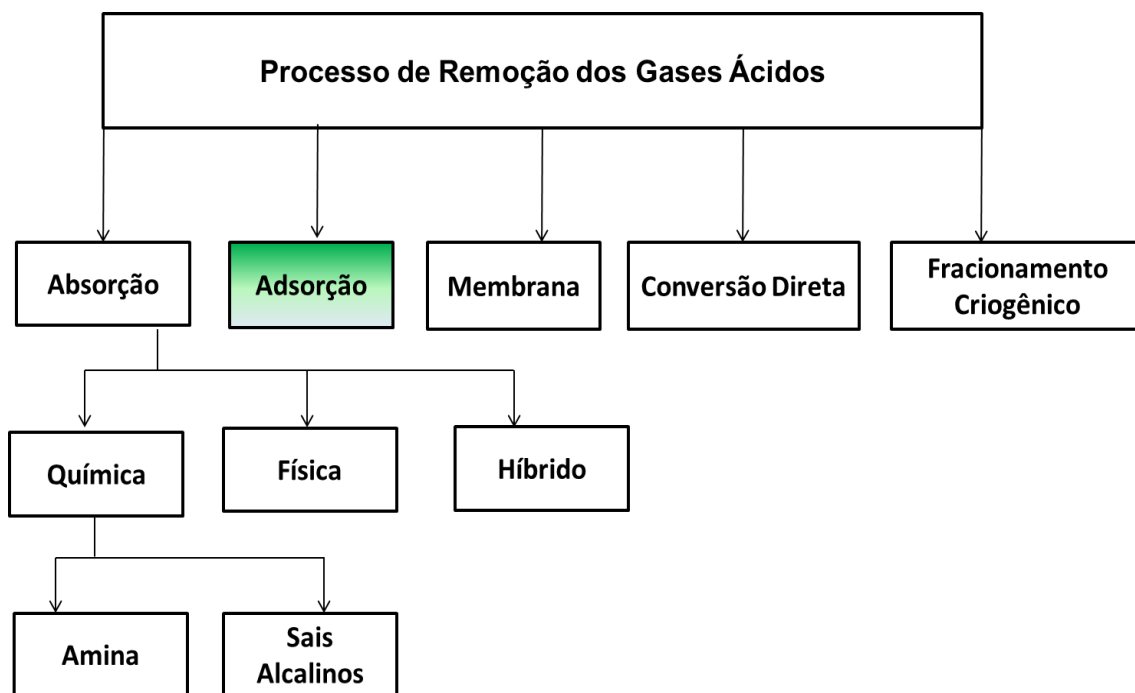


Figura II.2-Processos para remoção dos gases ácidos do gás natural.

Fonte: Kidnay e Parrish (2006).

A separação criogênica é uma tecnologia madura utilizada para liquefazer e purificar o CO₂ a partir de fontes de alta pureza (>90%) (LEUNG et al., 2014), tendo como vantagem a produção de CO₂ pronta para o transporte em tubulações. Em gases de exaustão, é necessária a separação de impurezas, tais como NO_x e SO_x, que são geradas a pressões próximas da atmosférica. Isto torna a separação criogênica um dos processos menos econômicos devido à energia gasta na refrigeração para separação de CO₂ a partir de gases de combustão (WONG e BIOLETI, 2002).

Os processos de absorção podem ser físicos ou químicos, ambos em fases líquida, diferindo apenas na força motriz que os rege. Na absorção física, os gases são absorvidos pelo solvente na proporção de suas pressões parciais, sendo mais eficientes quando a pressão parcial dos componentes ácidos é elevada (KIDNAY e PARRISH, 2006), e na química, e que os gases ácidos são absorvidos por meio de reações químicas, em qualquer pressão de operação (VAZ et al., 2008). Segundo Rufford et al. (2012), as tecnologias de absorção utilizando aminas na remoção de CO₂ e H₂S são bem estabelecidas na indústria. Porém, algumas desvantagens na utilização deste processo

incluem: i) requer grande quantidade de energia para regenerar a amina; ii) altas taxas de circulação de solvente, colunas de absorção com um diâmetro grande e alta pressão para absorção de CO₂ por aminas; iii) corrosão em equipamentos devido ao uso de amina; iv) aminas podem ser degradadas em ácidos orgânicos; v) coabsorção de compostos de hidrocarbonetos, como benzeno e tolueno, sendo emitidos posteriormente na corrente de gás ácido, entre outras desvantagens.

A técnica de separação por membranas consiste numa barreira que permitem a permeabilidade seletiva de certos gases. Comparando com o processo por absorção, a separação por membranas possui as seguintes vantagens: i) não é necessário um agente de separação; ii) os sistemas são compactos, sendo permitida operação multi-estágio; iii) há um baixo custo de manutenção; e iv) alta eficiência de separação (>80%) (WONG e BIOLETI, 2002; LEUNG et al., 2014). Entretanto, este procedimento apresenta alguns inconvenientes como grandes vazões, baixa pressão da fonte, alta temperatura, assim, muitas pesquisas são necessárias para o desenvolvimento de um processo de captura de CO₂ por membranas, em larga escala, economicamente viável (WONG e BIOLETI, 2002). Outra desvantagem, de acordo com Leung et al. (2014), são os problemas operacionais que incluem baixos fluxos e incrustação.

Embora as técnicas citadas anteriormente possam ser empregadas para a remoção dos gases ácidos, o processo de adsorção é reconhecido como uma tecnologia eficiente energeticamente, sendo utilizada na remoção de gases ácidos em baixas temperaturas e pressões e, também, altas pressões. A principal vantagem deste processo segundo Leung et al. (2014), são: i) alta eficiência (>85%); ii) o processo pode ser reversível. Outro aspecto importante da adsorção sobre outras técnicas de separação está no fato de possuir uma maior seletividade na remoção dos gases em baixas concentrações (MOFARAHI e GHOLIPOUR, 2014). Além disso, a separação e purificação de misturas gasosas por adsorção é uma opção potencial devido à sua facilidade de operação, mínimo impacto ambiental e baixo custo em comparação com absorção convencional com solventes líquidos. (SHAFEEYAN e DAUD, 2015).

Para obter uma boa eficiência no processo de separação de gases com base na adsorção, são necessários dados de equilíbrio de adsorção precisos tanto para sistemas puros quanto para as misturas multicomponente dos gases presentes (MOFARAHI e GHOLIPOUR, 2014).

II.3. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida (McCABE et al., 2001), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido.

Devido à natureza das forças de interação envolvidas, o processo de adsorção pode ser físico ou químico (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). A adsorção física envolve forças não específicas, como, por exemplo, forças de van der Waals. Pode formar camadas moleculares sobrepostas, na qual a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). A força das interações entre o sólido e o adsorvato podem ser estimadas pela energia de adsorção, ou calor isotérico de adsorção, que na fisisorção (adsorção física) é compreendida entre 10 e 80 kJ/mol, possibilitando o processo de dessorção. A dessorção dos compostos pode ser obtida a mesma temperatura em que foi realizada a adsorção. O aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para dessorver as moléculas adsorvidas (SOMASUNDARAN, 2006; ZHOU et al., 2012).

Na adsorção química ocorrem interações covalentes entre o sólido adsorvente e o adsorvato (GEANKOPLIS, 1993). Uma das principais características da quimissorção é a necessidade de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química), entre 80 e 200 kJ/mol, tornando o processo de dessorção mais complexo. É um processo praticamente irreversível, devido à alteração da natureza química do adsorvato (GEANKOPLIS, 1993; ZHOU et al., 2012).

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

Cabe ressaltar que 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 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 e BIOLETI, 2002). Assim, a escolha do material adsorvente é fundamental nos processos de adsorção e precisam ser investigados.

II.4. Adsorvente

Dentre os fatores que influenciam na escolha dos adsorventes, estão: presença de grupos superficiais; porosidade; área específica; quantidade de macro, meso e microporos, que definem a capacidade adsorvida do sólido para determinado contaminante. Contudo, a área específica é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação da capacidade de adsorção, pois, geralmente, quanto maior seu valor, maior será a capacidade de adsorção (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

A porosidade do adsorvente é outro fator fundamental na adsorção, assim, uma adequada estrutura de poros dá ao adsorvente uma grande área específica e um volume médio de poros apropriado. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: Macroporos: maior que 50 nm; Mesoporos: entre 2 e 50 nm; e Microporos: menor que 2 nm.

O processo de adsorção é diretamente influenciado pelas propriedades do adsorvente e adsorvato e as condições de operação do processo, como temperatura e pressão. Assim, a escolha do adsorvente adequado deve ser realizada cuidadosamente.

A adsorção é considerada bastante eficiente para a remoção ou captura de gases ácidos, como o H_2S e CO_2 , mas é necessário ter um material adsorvente estável, com alta capacidade de adsorção e seletividade, de acordo com Huang et al. (2003).

Peng e Cao (2013) selecionaram 18 tipos de materiais porosos, das classes dos carvões (NOTT-103, SWNT(6,6), CIG), zeólitas (Na-13X, Na-5A, Na-4A) e MOFs (MOF-5, HKUST-1, MIL-47(V), ZIF-3, ZIF-96, COF-102, MOF-177, MOF-74-Zn, MOF-74-Co, MOF-74-Ni, socMOF, e zMOF). Os autores adotaram composições de H_2S típicas no gás natural em uma mistura de $H_2S+CO_2+CH_4$ e investigaram, por meio de simulação molecular, o efeito da temperatura e o comportamento de adsorção nos materiais adsorventes selecionados. Foi observado que a seletividade do H_2S no sistema

$\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ foi maior, pois o H_2S é preferencialmente adsorvido, enquanto que o CH_4 é mais desfavoravelmente adsorvido. Além disso, as formas das curvas de seletividade apresentam comportamento diferente para cada adsorvente avaliado, como monotônico, ascendente ou descendente, com o aumento de pressão, o qual é fortemente dependente dos tipos de materiais. Para a remoção de H_2S , os materiais zMOF, socMOF e todas as três zeólitas apresentaram os melhores resultados para seletividade, conforme é apresentado na Figura II.3, pois todos os cinco adsorventes têm características iônicas intrínsecas que podem melhorar a afinidade.

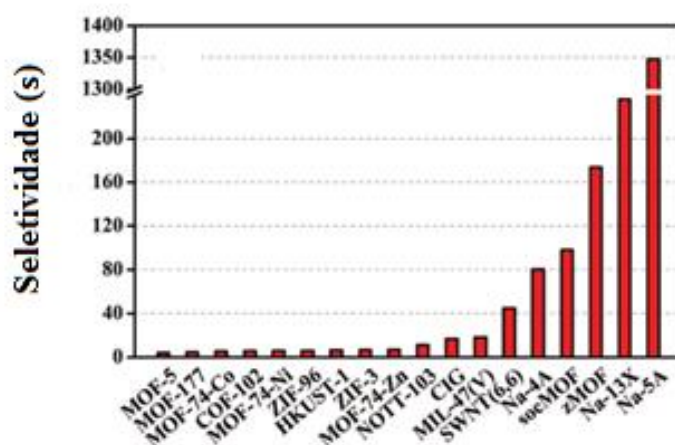


Figura II.3-Seletividade de H_2S em um sistema de $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ ($y_{\text{CH}_4}=0,7$ e $y_{\text{H}_2\text{S}}=0,002$) nos diferentes materiais adsorventes.

Fonte: Peng e Cao (2013).

As zeólitas, os MoFs, os carvões ativados, as peneiras moleculares e as argilas têm atraído muito interesse como materiais adsorventes para a separação de misturas de gás CO_2 e CH_4 . As zeólitas têm se destacado por possuir capacidade de separação superior e relativamente baixo custo (Li et al., 2013).

As zeólitas e os carvões ativados tem um enorme sucesso em adsorção devido às propriedades particulares. As zeólitas destacam-se pela seletividade de forma, a elevada capacidade de adsorção a baixa pressão (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987) e, os carvões ativados pela alta área específica e capacidade de adsorção de CO_2 , estabilidade térmica e baixo custo (SINGH e KUMAR, 2015).

II.5. Zeólitas

A história da zeólita começa em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Crönstedt descobriu a primeira zeólita mineral, “stilbite” (CRÖNSTEDT, 1756, citado por VAN BEKKUM et al., 1991, BRECK, 1974). Por causa dos cristais exibirem intumescência quando aquecido em uma chama, Crönstedt chamou o mineral de “zeólita”, que é derivado de duas palavras gregas, “zeo” e “lithos” que significam “ferver” e “pedra”, respectivamente (BEKKUM et al., 1991). A zeólita é um aluminossilicato microporoso que possui canais e cavidades ocupadas por cátions e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível (BRECK, 1974).

Os elementos estruturais das zeólitas são os tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices, por dois oxigênios comuns, originando assim uma estrutura microporosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). As aberturas, canais e cavidades, são de dimensão molecular de 3 a 13 Å. A classificação do tamanho das zeólitas pode ser conforme a abertura de seus poros, sendo esta dividida em zeólitas de poros extragrande (quando o diâmetro de poro for maior que 9 Å), de poro grande (entre 6 e 9 Å), de poro mediano (5 a 6 Å) e zeólitas de poros pequenos (de 3 a 5 Å). As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. A fórmula molar por célula unitária das zeólitas é representada por (GIANNETO, 1990):

$$M_{\frac{x}{v}}[(AlO_2^-)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot \omega H_2O \quad (II.1)$$

sendo que: M é o cátion de valência v ; ω é o número de moléculas de água; $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; e adsorção seletiva de gases e vapores (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

De acordo com Giannetto et al. (1990), há inúmeras zeólitas sintéticas e naturais, porém, apenas um pequeno número delas tem sido utilizado comercialmente. Dentre estas destaca-se as zeólitas faujasitas (X e Y) e a zeólita A.

II.5.1. Zeólita Y

As zeólitas sintéticas X e Y possuem a mesma estrutura cristalina, como ilustrado na Figura II.4. A diferença está na relação Si/Al, que é maior para a zeólita Y, com uma razão entre 1,5 a 3, sendo que a zeólita X possui uma razão entre 1 a 1,5 (GIANETTO et al., 2000).

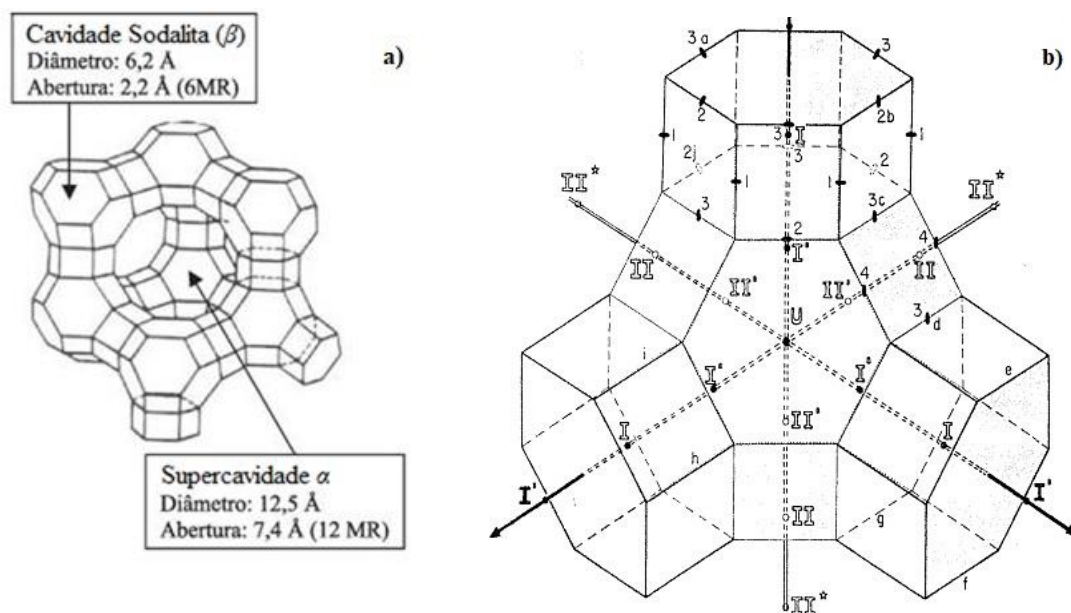


Figura II.4-Estrutura cristalina das zeólitas X e Y: a) representação da célula unitária; b) cavidade sodalita (β).

Fonte: Gianetto et al. (2000); Ruthven (1984).

A estrutura cristalina da zeólita Y pode ser descrita por meio da união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal, formado pela união de dois anéis com seis tetraedros (D6R); e um octaedro truncado, denominado cavidade β ou sodalita. As cavidades β são unidas por quatro das suas faces hexagonais, pelos anéis duplos de seis membros (D6R), originando uma estrutura que encerra uma supercavidade, ou cavidade α, com aproximadamente 12,5 Å. O acesso à supercavidade é feito por aberturas ou poros delimitados por doze átomos de oxigênio (12 MR) com uma abertura de 7,4 Å (GIANNETTO et al., 2000).

Ghoufi et al. (2009) estudaram a adsorção de CO₂ e CH₄ em zeólita NaY, a partir de uma mistura equimolar em zeólita NaY, combinando dados obtidos experimentalmente e simulações de Monte Carlo. Foram utilizados os métodos gravimétrico, para determinação das isotermas de gás puro e mistura equimolar, e microcalorimétrico, para determinação das entalpias de adsorção. O interesse de utilizar zeólita NaY teve dois motivos: (i) NaY possui composição química, estrutura cristalográfica e localização catiônica bem conhecida; (ii) NaY é em grande parte envolvida em aplicações industriais, porém, não são observados relatos claros do mecanismo de nível molecular. As simulações mostraram uma alta seletividade do CO₂ em relação a CH₄ em NaY para toda a faixa de pressão. A originalidade deste trabalho foi combinar ferramentas experimentais e novos modelos realistas para fornecer um retrato detalhado da adsorção em NaY. Então, foi demonstrado que as moléculas de CO₂ interagiram fortemente com os cátions Na⁺ no sítio SII, enquanto que as moléculas de CH₄ são distribuídos de tal maneira que pouco interagem com o oxigênio da estrutura da faujasita.

Shao et al. (2009) sintetizaram zeólita NaY com área específica de 723 m² g⁻¹ e observaram que a capacidade de adsorção de CO₂ sobre a zeólita sintetizada foi mais elevada do que em outros materiais porosos relatados na literatura: tais como zeólitas naturais, óxidos de metais e materiais baseados em de carbono. Além disto, foi observado que a natureza das interações entre CO₂/zeólita, pode ser considerada heterogênea, devido à diferentes energias na adsorção.

A adsorção do CO₂ em zeólitas apresenta-se mais favorável do que metano e nitrogênio, sendo que as isotermas de adsorção apresentam valores de capacidade adsorvida na sequência CO₂ >> CH₄ > N₂ (DELGADO et al., 2006a); isso ocorre devido às moléculas de CO₂ possuem momento quadrupolo, ou seja, apresenta uma sequência de conformação de cargas eletrônicas, o que faz com estas interajam mais fortemente com as superfícies heterogêneas das zeólitas (LI e TEZEL, 2007). Este fato também foi constatado por Hernández-Huesca et al. (1999) e Xu et al. (2008), que observaram que a adsorção do dióxido de carbono em zeólitas não sofre impedimento estérico, mas é dependente da composição das zeólitas (razão Si/Al).

II.6. Carvão Ativado

O carvão ativado é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. (GUILARDUCI et al., 2006).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresenta como grupos funcionais (SNOEYINK e WEBER, 1967; citado por GUILARDUCI et al., 2006). A fim de aumentar a porosidade interna, o carvão pode sofrer um tratamento de ativação.

A superfície de carvão apresenta cargas negativas (aniônicas) e cargas positivas (catiônicas), que podem atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com ânions e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (JANKOWSKA, 1991).

De acordo com Singh e Kumar (2015), carvões ativados são baratos e insensíveis à umidade, os quais apresentam alta área específica, elevada capacidade de adsorção de CO₂ e estabilidade térmica. A adsorção física em carvões ativados tem sido amplamente utilizada para a aplicações de separação e purificação de gases e sistemas de armazenamento.

O uso de carvão ativado também tem sido amplamente investigado devido à sua grande área específica, alto volume de microporos, distribuição adequada do tamanho dos poros e caráter hidrofóbico. Um dos principais desafios na fabricação comercial de carvões ativados é identificar novos precursores que sejam de baixo custo, acessíveis e disponível em quantidades abundantes. Subprodutos agrícolas, tais como caroços de frutas, são por estas razões particularmente atraentes e podem se constituir em uma fonte economicamente viável (ALVAREZ GUTIERREZ, 2016)

Pini et al. (2009) também utilizaram carvão ativado para estudar a adsorção dos gases CO₂, CH₄ e N₂, puros e também de suas misturas binários e ternárias. Os testes foram realizados em batelada, utilizando uma balança de suspensão magnética a alta pressão acoplada a um cromatógrafo, para temperaturas de 318,7 e 333,15 K e pressão de até 2×10^6 Pa. Foi observado que as isotermas de adsorção apresentam valores de capacidade adsorvida na sequência CO₂ >> CH₄ > N₂, ou seja, a interação entre o carvão ativado/CO₂ é mais favorável que para os outros gases.

Nos trabalhos citados anteriormente, os pesquisadores investigaram parâmetros da adsorção como a capacidade de adsorção do adsorvente. Estes ensaios são conhecidos

como isoterma. Obter as 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

II.7. Isotermas

Isoterma de adsorção é uma relação, a temperatura constante, entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão, ou pressão relativa, do sistema no equilíbrio. Assim, para obter experimentalmente uma isoterma de adsorção a temperatura deve ser mantida constante e apenas a pressão (em sistema gás-sólido) ou a concentração (sistema líquido-sólido) deve variar. Os estudos de interpretação de isotermas de adsorção para equilíbrio gás-sólido foram introduzidos por Brunauer, Deming, Emmett e Teller (BDET), em 1940. Atualmente, as isotermas de adsorção em sistemas gasosos são classificadas em seis tipos, conforme apresentado na Figura II.5:

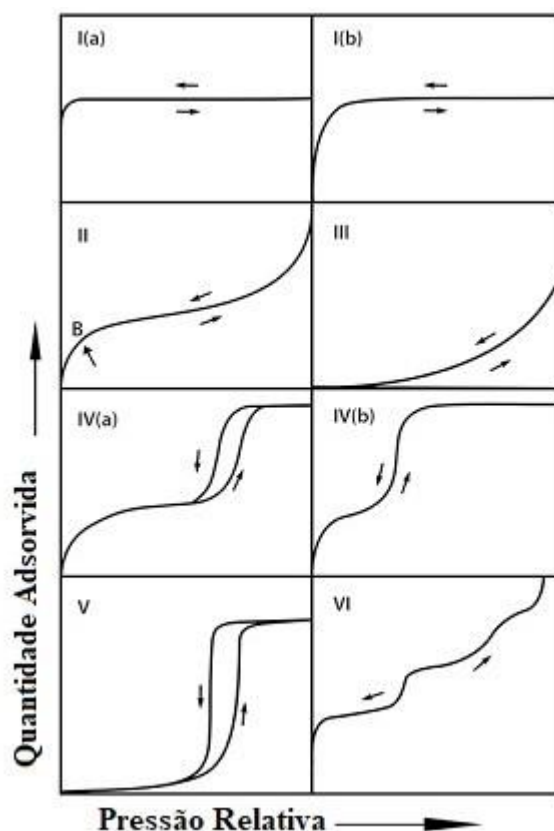


Figura II.5-Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.

Fonte: THOMMES et al. (2015).

A isoterma do tipo **I** é a mais comum, sendo característica de sólidos microporosos. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p_0 > 1$, dependente do volume de microporos, sendo que (a) as isotermas são dadas por materiais microporosos que têm principalmente microporos estreitos (de largura < 1 nm); as isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuição do tamanho dos poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm), (THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo **II** é característica de sólidos macroporosos ou não porosos, correspondente à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. A isoterma do tipo **III** ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é baixa. A isoterma do tipo **IV** é característica de sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Uma característica típica das isotermas do Tipo **IV** é a platô de saturação final, de comprimento variável (às vezes reduzido a um mero ponto de inflexão). No caso de uma isoterma do tipo **IVa**, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. Em princípio, as isotermas do tipo **IVb** também são dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica. A isoterma do tipo **V**, assim como a isoterma do tipo **III**, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas. Ocorre histerese associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A isoterma do tipo **VI** é pouco frequente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme. Com esta classificação fica claro que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção, (THOMMES et al., 2015).

A isoterma reversível de Tipo **VI** é representativa da adsorção camada a camada em uma superfície não porosa uniforme. Entre os melhores exemplos das isotermas do Tipo **VI** são aquelas obtidas com argônio ou criptônio a baixa temperatura em carbono grafitado negros (THOMMES et al., 2015).

Vários modelos de isoterma de adsorção estão disponíveis na literatura, sendo que, as mais utilizadas, tanto para gás quanto para líquido, são as isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Sips (SIPS, 1948).

II.8. Modelos de Isotermas

Serão apresentados alguns dos modelos de isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes, que possibilitaria uma comparação entre os que representam sistemas homogêneos e os que representam sistemas heterogêneos de adsorção.

II.8.1. *Isoterma Linear (Lei de Henry)*

Neste tipo de isoterma, a relação de equilíbrio entre a fase fluida e a fase adsorvida é linear. A quantidade adsorvida é proporcional à pressão parcial ou à concentração do fluido. O modelo de isoterma de Henry é dado pela Equação (II.2). A Lei de Henry é bastante útil para baixas concentrações de adsorvato. No entanto, 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 geralmente possuem formas mais complexa (RUTHVEN, 1984).

$$q = H \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

sendo que: q representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g); H é a constante de Henry (mol/g); P é a pressão (Pa); P_0 é a pressão atmosférica (Pa).

II.8.2. *Isoterma de Langmuir*

O modelo proposto por Langmuir, em 1916, considera que a superfície do sólido é adsorvente homogênea, a adsorção ocorre em monocamada e cada sítio de adsorção só pode acomodar uma única molécula do adsorvato. O modelo também considera as seguintes hipóteses: as moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados; a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos (CIOLA, 1981). A equação geral do modelo é dada por:

$$q = \frac{q_m \cdot k_L \cdot P}{1 + k_L \cdot P} \quad (\text{II.3})$$

sendo que: q_m representa a quantidade máxima adsorvida (mol/g); k_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (1/Pa).

II.8.3. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea e formação de multicamadas pelo adsorvato. O modelo de Freundlich possui a seguinte forma (FREUNDLICH, 1906):

$$q = k_F \cdot P^{\frac{1}{m}} \quad (\text{II.4})$$

sendo que: k_F é uma constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich (mol/g/Pa); m representa um fator de heterogeneidade da superfície.

II.8.4. Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) desenvolveram em 1938 um modelo simples de isoterma que representa 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 (RUTHVEN, 1984). O modelo de BET é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_B \left(\frac{P}{P_s}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 - \frac{P}{P_s} + k_B \cdot \frac{P}{P_s}\right)} \quad (\text{II.5})$$

sendo que: k_B é uma constante de equilíbrio de adsorção de BET; P_s é a pressão de saturação (Pa).

II.8.5. Isoterma de Tóth

A isoterma de Tóth (TÓTH, 1971) é originalmente derivada do estudo de equilíbrio gás-sólido, sendo utilizada para avaliar dados de equilíbrio experimentais obtidos em adsorventes não homogêneos. Este modelo descreve uma série de sistemas, pois não possui limitações nos ajustes de dados realizados em faixas de baixas a altas pressões, sendo representado como:

$$q = \frac{q_m \cdot k_T \cdot P}{[1 + (k_T \cdot P)^m]^{\frac{1}{m}}} \quad (\text{II.6})$$

sendo que: k_T é uma constante de equilíbrio de adsorção de Tóth (1/Pa). No modelo de Tóth, para $m = 1$, a isoterma de Tóth se torna idêntica à de Langmuir.

II.8.6. Isoterma de Sips

De acordo com Do (1998), este modelo apresenta uma afinidade limite quando a pressão é suficientemente alta, sendo representada pela equação:

$$q = \frac{q_m (k_S P)^m}{(1 + (k_S P)^m)} \quad (\text{II.7})$$

sendo que: k_S é uma constante de equilíbrio de adsorção de Sips (1/Pa).

Se este parâmetro m é unitário, o modelo se reduz ao a de Langmuir, aplicável para superfícies homogêneas. Assim, o parâmetro m pode ser considerado como o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema. A heterogeneidade do sistema provém do sólido ou do adsorbato ou uma combinação de ambos. O parâmetro m é geralmente maior que a unidade e, portanto, quanto maior este parâmetro, mais heterogêneo é o adsorvente (Do, 1998).

II.8.7. Isoterma de Dubinin-Astakhov

O modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov é baseado no preenchimento volumétrico de microporos. A teoria baseia-se no conceito de invariância da temperatura da equação característica de adsorção, expressando a distribuição do grau de enchimento do volume do espaço de adsorção, isto é, o volume dos microporos, de acordo com o trabalho diferencial molar de adsorção A - um fato experimental essencialmente observado por Polanyi de acordo com Dubinin e Astakhov (1971)

O trabalho máximo A ou Potencial de Polanyi de transporte de um mol da adsorção da fase fluída para uma quantidade infinitamente do adsorvente é expressa por:

$$A = -\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (\text{II.8})$$

Substituindo o potencial de Polanyi na equação característica, obtemos a expressão geral para adsorção em microporos:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^m \right] \quad (\text{II.9})$$

sendo que: W é a quantidade volumétrica adsorvida (cm^3/g); W_0 é a capacidade máxima de adsorção volumétrica (cm^3/g); E é o fator de heterogeneidade da superfície; m é o parâmetro de energia do modelo de Dubinin-Astakhov (kJ/mol).

O parâmetro W também pode ser representado pela seguinte equação:

$$W = q V_a \quad (\text{II.10})$$

sendo que: V_a é o volume molar da fase adsorvida (cm^3/mol).

E o parâmetro W_0 pode ser representado por:

$$W_0 = q_m \quad (\text{II.11})$$

sendo que: q_m é a quantidade máxima adsorvida (mol/g).

Substituindo as Equações (II.10) e (II.11) na Equação (II.9), tem-se:

$$q = \frac{q_m}{V_a} \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^m \right] \quad (\text{II.12})$$

Substituindo a Equação de Polanyi (II.8) na Equação (III.12), tem-se a equação de Dubinin-Astakov, desenvolvida para sólidos microporosos:

$$q = \frac{q_m}{V_a} \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right)^m \right] \quad (\text{II.13})$$

Os modelos de isotermas quando ajustados para diferentes temperaturas podem ser utilizados pela equação de Clapeyron e Clausius-Clapeyron.

II.9. Formalismo Termodinâmico para o Calor Isostérico

Na condição de equilíbrio na interface entre fase gasosa (g) e fase adsorvida (a), tem-se a igualdade dos potenciais químicos de cada fase, para sistema monocomponente. A variação de energia de Gibbs para a fase gasosa (G_g) e para a fase adsorvida (G_a) é equivalente (SMITH et al., 1996):

$$dG_g = dG_a \quad (\text{II.14})$$

Com a mudança na temperatura de um sistema de duas fases, então, a pressão também deve mudar de acordo com a relação entre pressão de vapor e temperatura para que as duas fases continuem a coexistir em equilíbrio. Uma vez que a Equação (II.14), que é a energia de Gibbs, aplicada ao longo desta alteração, tem-se que:

$$V_g dP - S_g dT = V_a dP - S_a dT \quad (\text{II.15})$$

Sendo que: V_g e V_a são os volumes da fase gasosa e adsorvida, respectivamente (cm^3/mol); e S_g e S_a são as entropias da fase gasosa e adsorvida, respectivamente ($\text{kJ}/\text{mol}/\text{K}$).

Rearranjando a Equação (II.15), tem-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_a - S_g}{V_a - V_g} \quad (\text{II.16})$$

O calor latente de transição de fase é representado pela mudança que ocorre quando uma quantidade unitária de uma espécie química pura é transferida da fase gasosa para a fase adsorvida, na temperatura e pressão de equilíbrio:

$$\Delta H^{ga} = T \Delta S^{ga} \quad (\text{II.17})$$

sendo que: ΔH^{ga} é o calor latente de transição de fase (kJ/mol) e ΔS^{ga} é a entropia da transição de fase (kJ/mol/K).

Substituindo a Equação (II.17) na Equação (II.16), tem-se a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\Delta H^{ga}}{T \Delta V^{ga}} \right)_q \quad (\text{II.18})$$

No caso da vaporização em baixas pressões, é possível estabelecer algumas aproximações na equação de Clapeyron, em que se admite que a fase vapor comporta-se como gás ideal e que o volume molar do líquido seja desprezível comparado ao volume molar do vapor. Assim, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{dP^{vap}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{\frac{RT^2}{P_s}} \quad (\text{II.19})$$

Ou

$$\Delta H^{vap} = -R \left[\frac{d(\ln P_s)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_q \quad (\text{II.20})$$

sendo que: ΔV^{ga} é a diferença de volume entre a fase gasosa e a fase adsorvida (cm³/mol); ΔH^{vap} é o calor latente de vaporização (kJ/mol).

Sendo esta última equação denominada Clausius-Clapeyron, que é uma aproximação da equação de Clapeyron, a qual relaciona o calor latente de vaporização com a curva da pressão de vapor contra a temperatura. Esta relação é comumente aplicada para obter o calor isostérico de adsorção, mesmo quando a adsorção ocorre da fase líquida, pois, no equilíbrio, os potenciais químicos das espécies adsorvidas nas duas fases devem ser iguais. Porém, esta equação é válida somente para sistemas ideais (SMITH et al., 1996).

II.10. Determinação do Calor Isostérico de Adsorção

Para avaliar o desempenho de um material adsorvente em um processo de adsorção é necessário realizar um balanço de energia, o qual está diretamente relacionado com a entalpia de adsorção, determinada pelo calor isostérico de adsorção. Esta medida é comumente reportada na literatura, a fim de se realizar o cálculo da quantidade de calor liberado por unidade de massa de adsorvente (DO et al., 2008).

Com o conhecimento exato das medidas de calor isostérico de adsorção torna-se possível projetar, operar e otimizar sistemas que utilizam os fenômenos de adsorção gasosa (SUNDARAM e YANG, 1998), tais como tanques de armazenamento de gás adsorvido e unidades de separação por adsorção, como, por exemplo, um processo a modulação de pressão (PSA) e com modulação de temperatura (TSA), fornecendo informações valiosas se o processo de adsorção é de natureza exotérmica ou endotérmica (SINGH e KUMAR, 2015). Além disso, segundo Wu et al. (2014), o calor isostérico de adsorção representa a força das interações e a afinidade entre as moléculas do adsorvato e os átomos da estrutura adsorvente, possibilitando a seleção dos adsorventes e também uma medida da heterogeneidade energética de uma superfície sólida de interesse.

Existem dois métodos estabelecidos para determinar o calor isostérico de adsorção, sendo estes o indireto e o direto. O primeiro utiliza dados de isoterma de adsorção a diferentes temperaturas, com a quantidade adsorvida constante, obtidos a partir das isotermas e aproximando-se do diferencial da equação de Clausius-Clapeyron por uma diferença finita. Este método é considerado propenso a erros na determinação do cálculo, pois foi desenvolvido para gases ideais e o volume da fase adsorvida é desprezado. No segundo método, o calor isostérico é diretamente medido por meio da

calorimetria de adsorção utilizando um microcalorímetro acoplado a um sistema gasoso, o que torna o método bastante complexo. A simulação molecular também é um método para prever o calor isostérico de adsorção, porém, ainda requer dados experimentais para o modelo calibração e verificação, ou seja, necessita de dados obtidos pelos métodos anteriores. (WHITTAKER et al., 2013).

Conforme mencionado anteriormente, o calor isostérico de adsorção é comumente determinado pela equação de Clausius-Clapeyron, (DO et al., 2008):

$$q_{st} = \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_q \quad (\text{II.21})$$

sendo que: q_{st} é o calor isostérico diferencial de adsorção (kJ/mol); R é a constante dos gases (kJ/mol/K).

No entanto, esta equação possui duas aproximações: (i) a fase gasosa é considerada ideal, e (ii) na fase adsorvida, o volume é desprezado, ou seja, $V_g \gg V_a$. Essas duas premissas são razoáveis em baixas pressões, mas não são verdadeiras em pressões relativamente maiores. (CHAKRABORTY et al., 2007), ou seja, é realizada uma aproximação da fase gasosa, quando esta é ideal, desprezando o volume da fase adsorvida, sendo inválida a pressões mais elevadas. Segundo Whittaker et al. (2013), o erro causado por este pressuposto é considerável para experimentos de equilíbrio na condição de 1 MPa e 300 K.

Diante da dificuldade mencionada anteriormente em se obter dados confiáveis de calor isostérico de adsorção pelo método indireto e pela complexidade experimental de sua obtenção pelo método direto, muitos autores (WHITTAKER et al., 2013; WHITTAKER et al., 2014; KRISNA, 2015; ASKALANY e SAHA, 2017; CHACKRABORTY et al., 2007) têm direcionado suas pesquisas em obter melhorias com relação ao método indireto, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron.

Whittaker et al. (2013) desenvolveram um método para obter o calor isostérico de adsorção de gases em adsorventes sólidos utilizando dados de apenas uma isoterma, ao invés da abordagem de Clausius-Clapeyron, que exige múltiplas isotermas ou por meio da calorimetria de adsorção. Para empregar este método, os autores utilizaram um fator termodinâmico do potencial de Tóth (ψ), representado por:

$$\psi = \frac{q}{P} \left(\frac{dP}{dq} \right)_T - 1 \quad (\text{II.22})$$

A Equação (II.22) foi utilizada para corrigir o termo P_s/P na equação do Potencial de Polanyi (ε), que é dada por:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) \quad (\text{II.8})$$

O potencial de Tóth (ψ) Equação (II.22) foi inserido na para corrigir o na equação do Potencial de Polanyi (ε) Equação (II.8), assim, a equação corrigida torna-se:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left(\psi \frac{P_s}{P} \right) \quad (\text{II.23})$$

Ainda foi adicionado a Equação (II.23) o termo do calor de vaporização e o fator de compressibilidade, para obter a equação geral do calor isostérico de adsorção, dado pela seguinte expressão:

$$q_{st} = \Delta\lambda + \lambda_p + ZRT \quad (\text{II.24})$$

sendo que: $\Delta\lambda$ é o Potencial de Tóth (kJ/mol); $\lambda_p = \Delta H^{vap}$ (kJ/mol); Z é o fator de compressibilidade do gás.

Também podem ser utilizadas equações específicas para prever o calor isostérico com base nos modelos de isotermas de Langmuir e Tóth, representadas, respectivamente, como:

$$q_{st} = RT \ln \left(\frac{P_s}{k_L} \right) + \lambda_p + RT \quad (\text{II.25})$$

$$q_{st} = RT \ln \left\{ \left(\frac{P_s}{k_T \frac{1}{m}} \right) \left[\frac{\theta^m}{(1 - \theta^m)} \right]^{\frac{(m-1)}{m}} \right\} + \lambda_p + RT \quad (\text{II.26})$$

sendo que: θ^m é a fração de cobertura

Os autores revelaram que os resultados obtidos com as equações de calor isostérico desenvolvidas podem ser confiáveis para prever o calor isostérico de adsorção, utilizando apenas parâmetros derivados de uma única isoterma.

Whittaker et al. (2014) desenvolveram mais dois métodos para estimar o calor de adsorção baseado no modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov aplicado nas equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron. Foram utilizados três pares adsorvato/adsorvente (n-butano/carvão ativado BAX 1500, isobutano/carvão ativado BAX 1500 e amônia/sílica gel tipo RD Fuji Davison). As isotermas e o calor de adsorção foram medidos entre 298 e 348 K.

Isolando a pressão na equação de Dubinin-Astakhov tem-se que:

$$P = P_s + \exp \left[-\frac{E}{RT} \left(\ln \left(\frac{q}{q_m} \right) \right)^{\frac{1}{m}} \right] \quad (\text{II.27})$$

E substituindo na equação de Clausius-Clapeyron:

$$q_{st} = \lambda_p + E \ln \left(\frac{q}{q_m} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{II.28})$$

Considerando a fase gasosa como um gás real:

$$q_{st} = \lambda_p \frac{P}{P_s} \frac{v_g}{\Delta V^{ga}} Z[p(q, T), T] E \ln \left(\frac{q}{q_m} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{II.29})$$

sendo que: ΔV^{ga} é a diferença de volume entre a fase gasosa e a fase adsorvida (cm^3/mol).

Ainda, de acordo Whittaker et al. (2014), o modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov aplicada nas equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron subestimou os dados medidos para todos os três pares que trabalham em cada temperatura medida. Isto é significativo porque a utilização de Clausius-Clapeyron é muito comum na literatura e

ambos os modelos para estimativa do calor de adsorção, modelo Potencial de Tóth e modelo de Clapeyron modificado, oferecem uma melhoria considerável. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras II.6 e II.7. Pode-se observar que o modelo Potencial de Tóth foi o mais robusto, mas ambos apresentaram melhorias significativas com relação à equação de Clausius-Clapeyron.

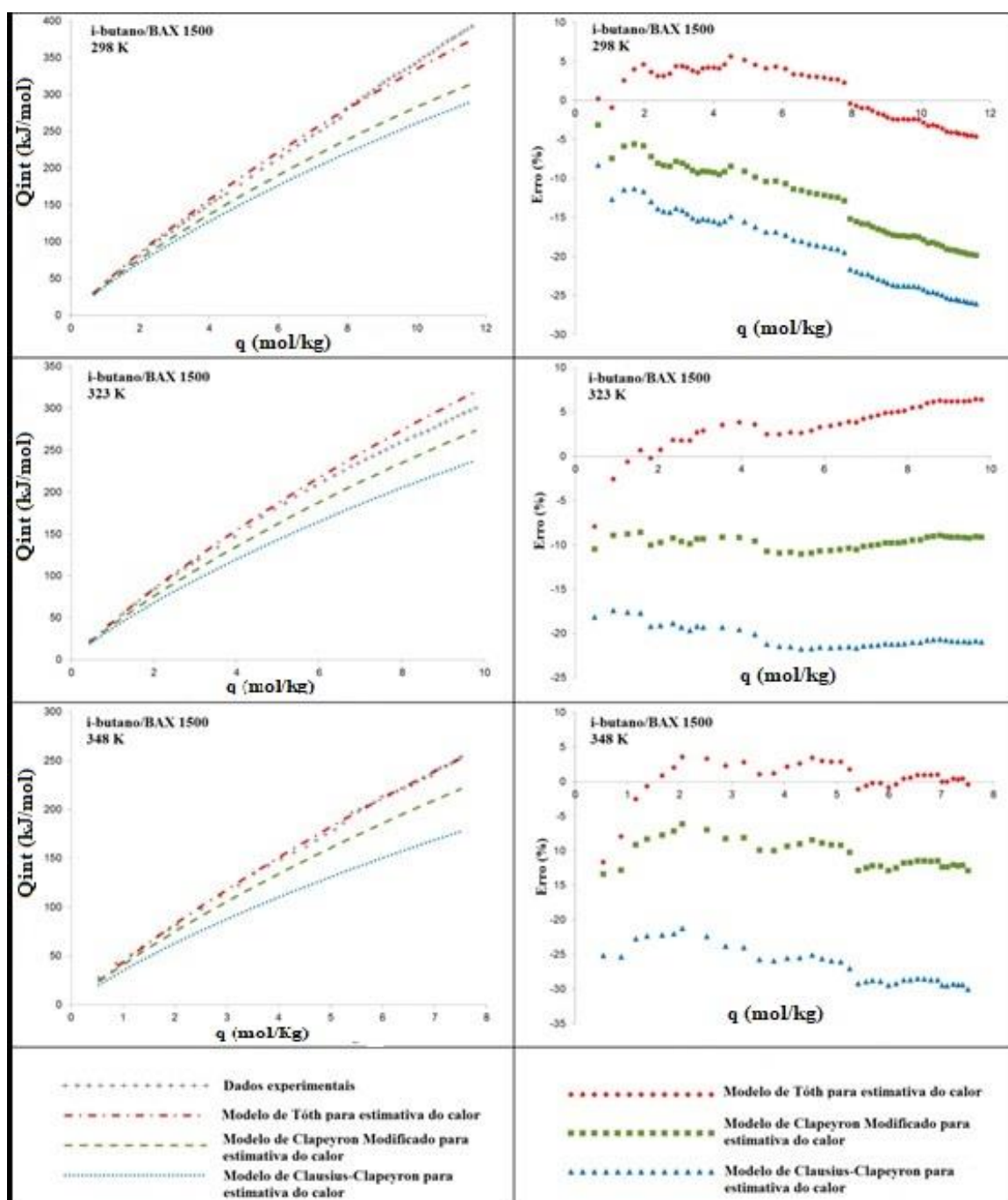


Figura II.6-Coluna da esquerda: calor de adsorção experimental (símbolos) e calculado (linha) para o sistema isobutano em BAX 1500. Coluna da direita: desvio no cálculo do calor para o sistema.

Fonte: Whittaker et al.(2014).

O balanço de energia realizado por Chakraborty et al. (2007) para obtenção do calor isostérico pode ser descrito como:

$$q_{st} = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_a} \right)_{P,T,M_s} \quad (\text{II.30})$$

sendo que: Q é a energia total (kJ), M_s é a massa de adsorvente (g), e n_a é a massa da fase adsorvida (mol).

Realizando um balanço material para o sistema, tem-se que:

$$dn_a = -dn_g \quad (\text{II.31})$$

A forma diferencial da energia livre Gibbs na fase adsorvida é dada pela equação de Gibbs-Duhem:

$$dG_a = -S_a dT + V_a dP + \mu_a dn_a \quad (\text{II.32})$$

O potencial químico na fase adsorvida e gasosa, é definido por:

$$d\mu_a = - \left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} dP \quad (\text{II.33})$$

$$d\mu_g = - \left(\frac{\partial S_g}{\partial n_g} \right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial v_g}{\partial n_g} \right)_{T,P} dP \quad (\text{II.34})$$

Assim, substituindo as Equações (II.32), (II.33) e (II.34) na Equação (II.30), tem-se o calor isostérico de adsorção definido pela equação de Clapeyron:

$$q_{st} = T \left[\left(\frac{\partial v_g}{\partial n_g} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} \right] \frac{dP}{dT} = T(v_g - V_a) \frac{dP}{dT} \quad (\text{II.35})$$

Desprezando-se o volume molar de fase adsorvida, a Equação (II.35) pode ser reescrita como:

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q + T v_g \left(\frac{dP}{dP} \right)_q \quad (\text{II.36})$$

Os resultados obtidos por Chakraborty et al. (2007) são mostrados na Figura II.8.

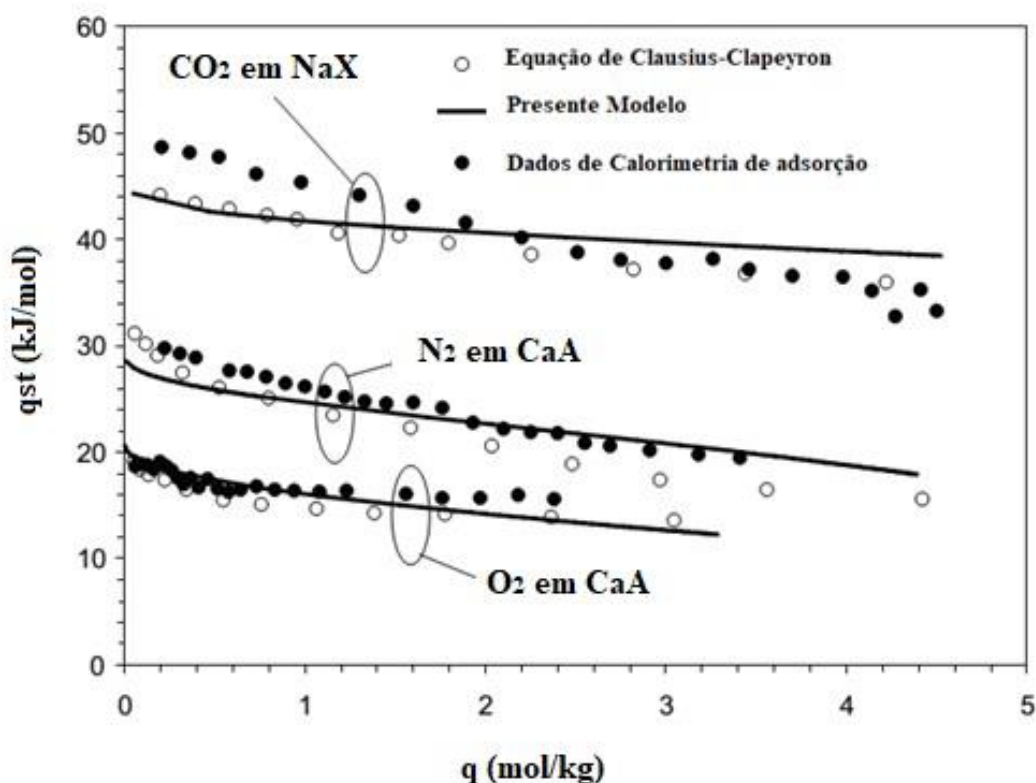


Figura II.8-Calor isostérico de adsorção em relação a quantidade adsorvida

Fonte: Chakraborty et al. (2007).

Na Figura II.8 pode ser observado uma excelente concordância entre o modelo atual e os dados experimentais de microcalorimetria para os sistemas CaA/N₂ e CaA/O₂. Para o sistema CaA/N₂, com a quantidade adsorvida elevada, o modelo estudado por Chakraborty et al. (2007), apresentou melhor concordância com os dados experimentais do que a equação de Clausius-Clapeyron. Então, os autores concluíram que a proposta de modelo apresenta resultados promissores.

Krishna (2015) avaliou procedimentos para a estimativa do calor isostérico de adsorção, Q_{st} , utilizando algumas orientações propostas no trabalho de Whittaker et al. (2014) e, também o pressuposto que a entalpia associada com interações molécula-molécula é o calor latente de vaporização. Para isto, analisou cuidadosamente dados experimentais publicados sobre isotermas de adsorção a diferentes temperaturas, para uma variedade de moléculas, tais como água, metanol, etanol, éter-dimetílico, ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, etino, propeno, propano, isobutano, buteno-1 e n-hexano, em vários adsorventes. De acordo com o autor, a hipótese $Q_{st} \approx \Delta H^{vap}$ tem aplicabilidade limitada. Geralmente, $Q_{st} > \Delta H^{vap}$ e pode ser estimado pela adição do Potencial de Tóth para o ΔH^{vap} . Então, a partir da hipótese proposta, a equação de Clausius Clapeyron torna-se:

$$\left(\frac{d \ln \left(\frac{P}{P_s} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) = - \frac{\Delta H^{vap}}{R} \quad (\text{II.37})$$

Outro método utilizado, no trabalho de Krishna (2015), teve como base o trabalho de Whittaker et al. (2104), que sugeriu um procedimento simples para relizar a estimativa do calor isostérico. O procedimento de estimação consistiu na adição do Potencial de Tóth (com a fator termodinâmico descrito pela Equação (II.22) (TÓTH, 1962) ao ΔH^{vap} , qual seja:

$$q_{st} = \Delta H^{vap} + RT \ln \left((\psi - 1) \frac{P}{P_s} \right) + RT \quad (\text{II.38})$$

Para adsorventes homogêneos, obtém-se uma fórmula simplificada substituindo o Potencial de Tóth pelo Potencial de Polanyi:

$$q_{st} = \Delta H^{vap} + RT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) + RT \quad (\text{II.39})$$

Como explicado por Whittaker et al. (2013), a adição de RT dado em kJ/mol é necessária para contabilizar a diferença entra q_{st} e o calor diferencial de adsorção. O

objetivo do trabalho de Krishna (2015) foi avaliar a mais ampla aplicabilidade da hipótese $q_{st} \approx \Delta H^{vap}$. Na Figura II.9 são apresentados alguns resultados obtidos, comparando o valor de q_{st} a partir da isothermas experimentais com a estimativa para os sistemas éter dimetílico/Zn(bcd)dabco, propeno/FeMOF-74, benzeno/MFI, e CFC-115/MFI. Para esses quatro exemplos, tanto estimativas utilizando as Equações (II.29) e (II.31) não estão de acordo com os valores determinados a partir de ajustes de isothermas experimentais.

Ainda, de acordo com Krishna (2015), as estimativas usando as Equações (II.29) e (II.31) foram significativamente melhores do que a suposição $q_{st} \approx \Delta H^{vap}$. Porém, não resultaram em estimativas para valores de q_{st} com precisão adequada para todas os sistemas. O desenvolvimento de procedimentos melhores para estimar o q_{st} continua a ser um desafio para futuras pesquisas (KRISHNA, 2015).

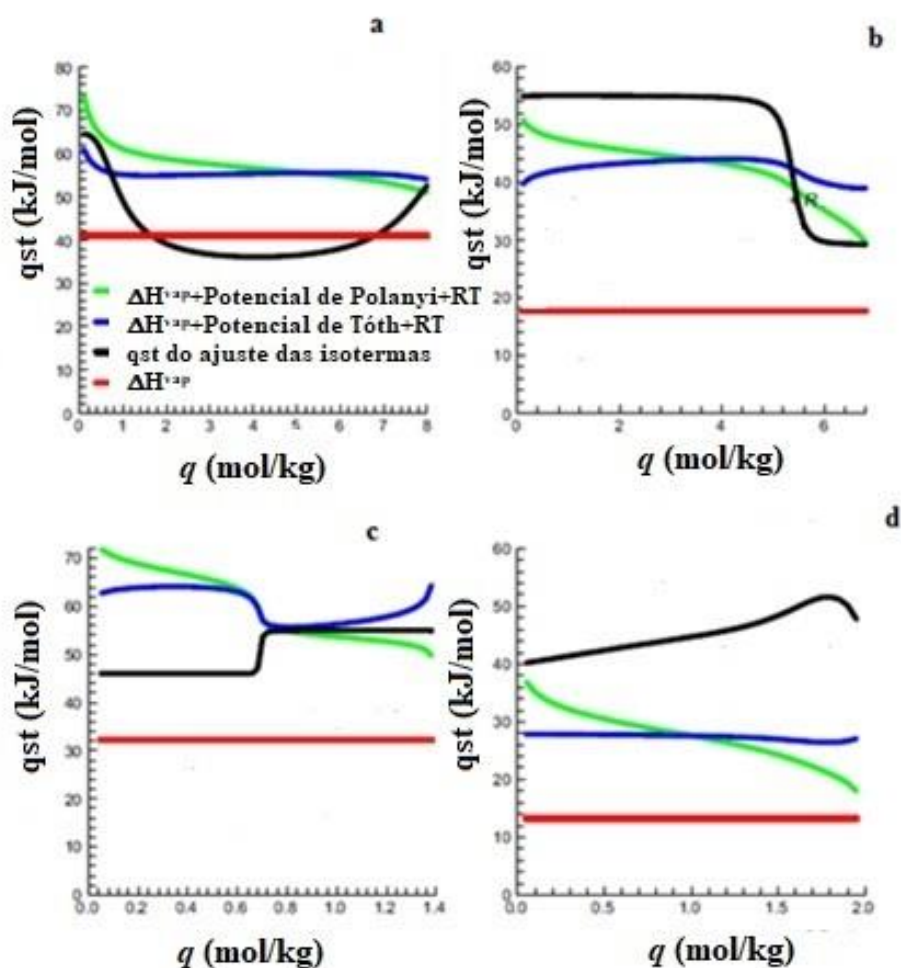


Figura II.9- Comparação dos q_{st} de dados experimentais com estimativas para os sistemas: (a) éter dimetílico/Zn(bcd)dabco, dados de Lee et al. (2007); (b) propeno/FeMOF-74; dados de Bloch et al. (2012); (c) benzeno/MFI, dados de Lee e Chiang (1996); (d) CFC-115/MFI, dados de Peng et al. (2010).

Fonte: Krishna (2015).

Askalany e Saha (2017) desenvolveram um formalismo termodinâmico sobre o volume de fase adsorvida, que é função da pressão e temperatura, para a estimativa do calor isostérico de adsorção. A expansão térmica (α) foi correlacionada com base no volume específico da fase adsorvida, sendo descrita como:

$$\alpha = \frac{BPv_a}{T(T - KBv_a)} \quad (\text{II.40})$$

sendo que: B é um parâmetro ajustável; K é o módulo volumétrico (Pa); α é o coeficiente de expansão térmica em (1/K).

A equação para estimar o volume da fase adsorvida foi aplicada na equação de Clapeyron para corrigir sistemas não ideais, como está descrito a seguir:

$$q_{st} = \frac{P \Delta v_a}{P_s \Delta v_g} \Delta H^{vap} + P \Delta v_a \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \left\{ 1 + \left[\frac{\alpha T}{m \ln \left(\frac{W_0}{C v_a} \right)} \right] \right\} \quad (\text{II.41})$$

sendo que: Δv_a é a variação de volume na fase adsorvida (cm^3/g); Δv_g é a variação de volume na fase gasosa em (cm^3/g); W_0 é a capacidade máxima de adsorção volumétrica (cm^3/g); C é a capacidade adsorvida mássica (g/g).

A Equação (II.42) que utiliza a equação de Clausius-Clapeyron, no entanto, foi relatado que não se ajusta ao calor isostérico de adsorção com precisão.

$$q_{st} = \Delta H^{vap} + E \left[\ln \left(\frac{W_0}{C v_a} \right) \right]^{\frac{1}{m}} + \frac{E T \alpha}{m} \left[\ln \left(\frac{W_0}{C v_a} \right) \right]^{\frac{1-m}{m}} \quad (\text{II.42})$$

Os resultados obtidos por Askalany e Saha (2017) mostraram que o calor de isostérico proposto na nova correlação utilizando Clapeyron com uma correção para gases não ideais se adequa melhor aos valores medidos experimentalmente do que a Equação (II.42), que utiliza Dubinin-Astakhov aplicada em Clausius-Clapeyron (DA+CC), como pode ser observado na Figura II.10.

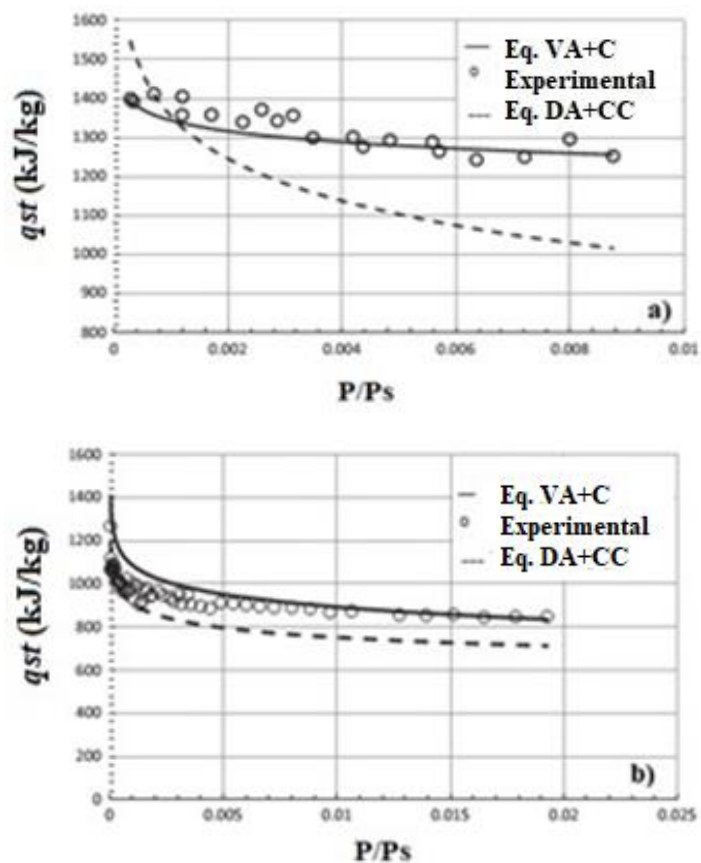


Figura II.10-Calor isostérico de a) metano e b) etano em carvão ativado a 297 K.

Fonte: Askalany e Saha (2017).

Conforme já mencionado anteriormente, alguns pesquisadores têm investigado uma forma aproximada de determinar o volume da fase adsorvida. Em todas essas aproximações, a dependência da temperatura foi proposta e, então, os valores correspondentes para o volume molar da fase adsorvida são calculados. Um resumo de destas equações é apresentado na Tabela II.2.

Tabela II.2-Equações para estimar o volume da fase adsorvida.

Equações para fase adsorvida*	Referência	Equação
$V_a = v_c Z_c^{1.0+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}}$	Rackett (1970)	II.43
$V_a = v_s(T_b)$	Rogers (1972)	II.44
$V_a = v_b(T_b) \exp \left[\ln \left(\frac{b}{\frac{v_s(T_b)}{(T_c T_b)}} \right) (-T_b) \right]$	Dubinin (1975)	II.45
$V_a = v_s(T_b) \exp[0,0025(T - T_b)]$	Ozawa et al. (1976)	II.46
$V_a = v_s(T_b) + \frac{[b - v_s(T_b)]}{(T_c - T_b)}(T - T_b) = b$	Findenegg (1984)	II.47
$V_a = A_0 - \frac{B_0}{T}$	Ming et al. (2003)	II.48
$V_a = v_b \exp[\alpha(T - T_b)]$	Akkimardi et al. (2009)	II.49
$V_a = \left[A_0 - B_0 T - \frac{1}{v_g} \right]^{-1}$	Srinivasan et al. (2011)	II.50

*Nas Equações desta tabela: v_s é o volume da fase sólida (cm³/mol); T_b é a temperatura no ponto de ebulição (K); b constante de van der Walls (cm³/mol); v_b é o volume na temperatura de ebulição (cm³/mol); v_c é o volume crítico (cm³/mol); α_g é o coeficiente de expansão térmica na fase gasosa (1/K); P_c é a pressão crítica (Pa); T_r é a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$); T_c é a temperatura crítica (K); Z_c é o fator de compressibilidade crítico; B_0 é um parâmetro de ajuste (g K/cm³); A_0 é um parâmetro de ajuste (g/cm³); B_0 é um parâmetro de ajuste (g K/cm³).

Conforme apresentado na Tabela II.2, há equações para o volume da fase adsorvida que podem ser utilizadas mantendo o volume constante empregando equações de líquidos e também no ajuste dos parâmetros da isoterma de Dubinin-Astakhov, uma vez que esta é uma das poucas equações que contempla mudança de volume da fase adsorvida, que também pode ser ajustado (SRINIVASAN et. al., 2011). Assim, é possível realizar o cálculo do calor isostérico de adsorção considerando o volume da fase adsorvida, com a finalidade de obter um modelo mais robusto.

II.11. Considerações Finais da Revisão Bibliográfica

Para projetar, operar e otimizar processos em adsorção em fase gasosa, tais como colunas de leito fixo, é fundamental o conhecimento do equilíbrio de adsorção. Um parâmetro muito importante é o calor isostérico de adsorção, que é uma medida que relaciona a força de interação e a afinidade entre as moléculas do adsorvato e os átomos da estrutura do adsorvente. O calor isostérico de adsorção, além de estar presente no balanço energético de processos envolvendo adsorção, é um parâmetro de caracterização muito relevante para se conhecer o tipo de adsorção envolvida, que pode ser utilizado para seleção de adsorventes para diferentes processos.

Os métodos estabelecidos para obter o calor isostérico de adsorção podem ser diretos ou indiretos, sendo que o primeiro é considerado bastante complexo do ponto de vista experimental. Já os métodos indiretos apresentam muita dificuldade em se obter dados confiáveis. O desenvolvimento de procedimentos melhores para estimar este parâmetro continua a ser um desafio para futuras pesquisas, pois ainda há poucos estudos na literatura, mostrando que é utilizada apenas uma metodologia clássica de forma ampla para todos os casos ideais e não ideais.

A equação de Clausius-Clapeyron tem sido amplamente utilizada na literatura para o cálculo do calor isostérico de adsorção, porém, está sujeita a desvios devido seu uso estar restrito a gases ideais. Em vista disso, muitos autores têm pesquisado formas de melhorar a metodologia de Clausius-Clapeyron, visando a corrigir os desvios com relação a sistemas não ideais.

Uma correlação bastante utilizada na literatura para melhorar os cálculos do calor isostérico de adsorção foi derivada com base nos modelos de isotermas aplicados na equação de Clausius-Clapeyron. Esta modificação adiciona as hipóteses dos modelos das isotermas ao cálculo do calor, sendo bastante relevante para identificar sistemas homogêneos e heterogêneos, por exemplo. No entanto, somente este tipo de modificação, para alguns sistemas mais complexos, não resulta em um ajuste preciso para o calor isostérico de adsorção.

Recentemente, alguns autores verificaram que considerar o volume da fase adsorvida aos cálculos do calor isostérico resultava numa abordagem mais consistente com os valores de calor medidos experimentalmente. Foram investigadas várias equações para estimar o volume da fase adsorvida, que consideram diferentes hipóteses.

Deste modo, é de fundamental importância avaliar equações para determinar o volume da fase adsorvida que tenham alguma consideração para gases não ideais, como, por exemplo, a equação de Rackett, (Tabela II.2) que é utilizada para líquidos saturados, prevendo com precisão a variação da densidade do líquido saturado em toda a faixa de temperatura do ponto triplo para o ponto crítico. Assim, essa equação considera a hipótese da fase adsorvida se comportar como líquido saturado, conforme especificado por Talu et al. (1995), sendo uma informação bastante relevante, já que não é possível definir a fase adsorvida de forma exata.

Portanto, nota-se que, apesar de haver trabalhos na literatura que estudaram uma nova abordagem para obter o calor isostérico de adsorção, são poucos os trabalhos que consideraram o volume da fase adsorvida no cálculo do calor isostérico de adsorção. Além disso, não foram encontrados estudos utilizando a equação de Rackett (Tabela II.2) para estimar o volume da fase adsorvida. Portanto, um estudo sobre este assunto se torna bastante relevante, visto que permite obter uma avaliação para o desempenho de uma equação utilizada para prever o efeito da temperatura em líquidos saturados no cálculo do calor isostérico, para posterior comparação com outras equações já utilizadas.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Adsorventes

Os materiais utilizados neste trabalho foram zeólita NaY comercial, gentilmente cedida pelo Cenpes-Petrobras-RJ, e carvão ativado da casca do coco de babaçu, BIOCARBON CS2040, obtido empresa Tobasa. A zeólita NaY apresenta razão Si/Al de 2,8, a qual foi determinada anteriormente a este trabalho pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI/DEQ/UEM).

III.2. Caracterização dos Adsorventes por Fisissorção de N₂

As análises dos adsorventes NaY e carvão ativado por fisissorção de nitrogênio foram realizadas utilizando um analisador de adsorção gasosa da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, pertencente ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI/DEQ/UEM). Antes da análise, as amostras dos materiais adsorventes foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo de 0,3 Pa e temperatura fixa, com a finalidade de retirar impurezas do material. Após o pré-tratamento, as etapas de adsorção e dessorção foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (77 K) e pressões relativas (P/P_0) entre 0,0001 e 1.

Os principais parâmetros obtidos a partir das isotermas foram a área específica, o volume total de poros e de microporos, o diâmetro médio do poro e a distribuição de tamanho de poros. A área específica total foi determinada por meio dos métodos BET e DR, enquanto que os dados de volume e de área de microporos foram obtidos por meio

do método “*t-plot*”. Já a determinação do diâmetro médio de poro método utilizou o do BJH, assim como a distribuição de tamanho de poros.

III.3. Microcalorimetria de Adsorção

Os ensaios microcalorimétricos para determinação experimental do calor diferencial de adsorção foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA da Universidade Federal do Ceará – UFC), utilizando um microcalorímetro Tian-Calvet 3D. O equipamento é constituído de um microcalorímetro, modelo Setaram C80, acoplado a um sistema manométrico que permite a medição simultânea da isoterma e do calor diferencial de adsorção.

As amostras foram previamente desgaseificadas sob vácuo de 10^{-2} Pa e aquecidas antes de cada ensaio experimental, a 573,15 K por 12 h, no caso da zeólita e a 423,15 K, por 6 h, no caso do carvão ativado, com a finalidade de eliminar contaminantes e a umidade presente na amostra. Os experimentos de adsorção de CO_2 foram realizados a 298 K. O procedimento consistiu na injeção do gás a ser estudado (pressão, volume e temperatura estabelecidos) na célula contendo a amostra pré-tratada, cujo processo de adsorção de gás pela amostra acarreta a liberação de uma quantidade de calor, que é captada pelas termopilhas que rodeiam a célula, sendo registrada pelo equipamento a variação de potencial representada por um pico. A área desse pico, o qual é multiplicado por uma constante de calibração, correspondendo ao calor liberado em Joules, para cada incremento realizado de pressão (o “software Calisto” da empresa Setaram, já proporciona a multiplicação da área do pico pela constante de calibração e fornece o valor do calor em Joules). A quantidade adsorvida foi calculada a partir de balanços de massa na fase gás. Simultaneamente, foram recolhidos dados de equilíbrio, que permitirá obter uma isoterma de adsorção a 298 K.

Assim, o calor diferencial de adsorção foi calculado utilizando a relação proposta por Rouquerol et al. (2014), como:

$$q_{st} = \left(\frac{dQ_{rev}}{dq} \right) + V_{cal} \left(\frac{dP}{dq} \right) \quad (\text{III.1})$$

sendo que: Q_{rev} é o calor medido diretamente pelo microcalorímetro (kJ); n é o número de mols adsorvidos por incremento de pressão (mol); V_{cat} é o volume acessível do calorímetro (m^3).

III.4. Isotermas de Adsorção a baixa pressão

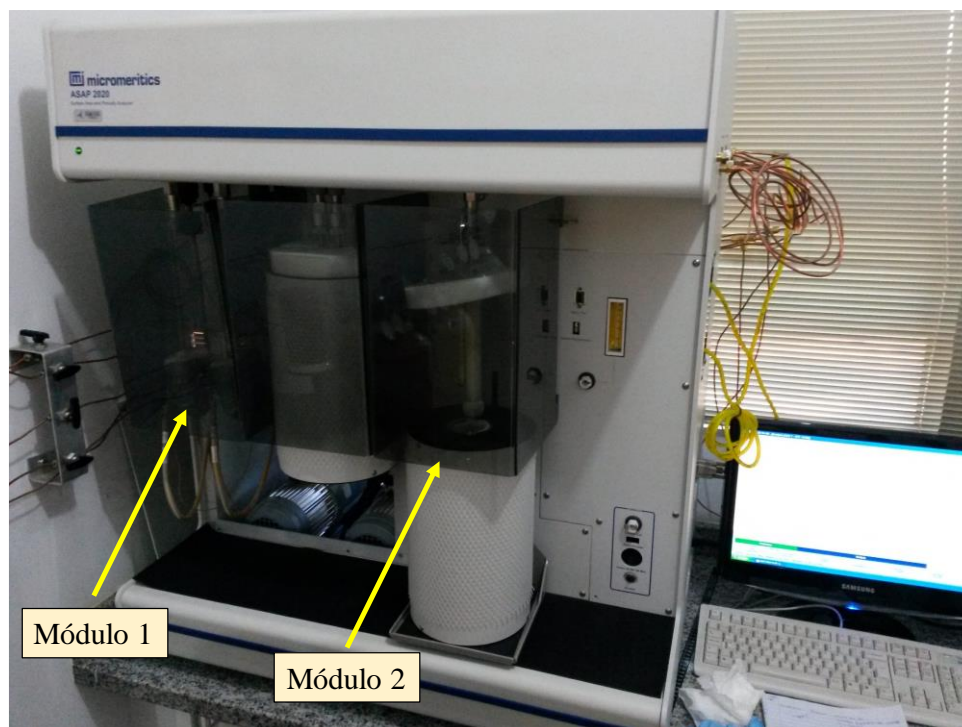


Figura III.1- Analisador de adsorção gasosa da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica: Módulo 1- Ativação; Módulo 2- Adsorção/Dessorção (LATI/UEM)

As análises consistiram em duas etapas, para cada adsorvente estudado (NaY, carvão ativado). Primeiro, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (desgaseificação), sob vácuo de 0,3 Pa e temperatura de 423 K, a fim de eliminar as impurezas e umidade na superfície do sólido. A temperatura de pré-tratamento escolhida é usualmente a maior possível, sem que ocorra o comprometimento da estrutura física da amostra, com o objetivo de se encurtar o tempo de desgaseificação. Em seguida, foram levantadas as isotermas de adsorção monocomponente de CO_2 nas temperaturas de 283,15, 303,15, 323,15, 343,15 e 363,15 K e pressões entre 0,3 e 10^5 Pa.

O procedimento experimental iniciou com a adição do adsorvente a um porta amostra, cuja massa foi pesada em uma balança analítica de precisão Bell modelo.

Conforme as instruções dadas pelo manual do equipamento, foram pesados aproximadamente 0,2 g de adsorvente, para cada experimento de adsorção em baixas pressões.

Após esta etapa inicial, o conjunto amostra+porta amostra foi acoplado ao equipamento, sendo realizada a etapa de pré-tratamento (Módulo 1), a pressão de vácuo (0,3 Pa) e 423,15 K durante 10 horas para a zeólita NaY e 3 horas para o carvão ativado, com a finalidade de desgaseificar a amostra e retirar impurezas (etapa de ativação). Em seguida, o conjunto amostra + porta amostra foi transferido para o Módulo 2, para a realização da etapa de adsorção/dessorção, na qual foram levantadas as isotermas de adsorção monocomponente de CO₂, com variação de pressão entre 0,3 e 10⁵ Pa.

Entretanto, uma adaptação da seção de ativação foi realizada, de maneira que esta ocorresse no Módulo 2, juntamente com a etapa de adsorção/dessorção. Isto pode eliminar o risco de contaminação da amostra de adsorvente. O cálculo para determinar a perda de massa que a amostra apresentou após a etapa de ativação foi estimado a partir de uma média de vários experimentos de ativação realizados para cada adsorvente, nas mesmas condições de temperatura e pressão da etapa de ativação, além de se considerar a perda por ignição (% LOI) das amostras de zeólitas, que determina o teor de umidade total. Para o carvão ativado a umidade foi determinada por experimento em estufa.

As temperaturas de 283,15 a 363,15 K na célula de medição foram controladas por um banho termostaticado e com isolamento térmico. A aquisição dos dados de equilíbrio e automação da medição foram por meio do pacote computacional ASAP 2020 system 4.0. Deste modo, a isoterma de adsorção foi obtida a partir da determinação da quantidade adsorvida. Para isto, foi utilizada a seguinte equação:

$$n_{ads} = n_{ad} - n_{es} \quad (\text{III.2})$$

sendo que: n_{ads} é o número de mols adsorvidos a uma pressão pré-estabelecida na célula de adsorção (mol); n_{ad} é o número de mols total de gás adicionado à célula de adsorção (mol); n_{es} é o número de mols de gás no espaço livre da célula de adsorção (mol).

O número de mols de gás no espaço livre n_{es} é determinado como:

$$n_{es} = \frac{P}{RT_{STD}} (V_{es} + \gamma PV_{ABT}) \quad (\text{III.3})$$

sendo que: T_{STD} é a temperatura padrão (273,15 K); V_{es} é o volume do espaço livre da célula de adsorção na temperatura padrão (cm^3); γ é o coeficiente de Weber, igual a 0,033; V_{ABT} é o volume do espaço livre da célula de adsorção, na temperatura a ser realizada no experimento, usado para correção da não-idealidade (cm^3).

Desta forma, a quantidade adsorvida para cada incremento de pressão na célula de adsorção é dada por:

$$q = \frac{n_{ads}}{M_S} \quad (\text{III.4})$$

Para calcular n_{ad} e n_{es} foi utilizada uma equação considerando o gás real, para a correção da não idealidade, levando em conta o fator de compressibilidade:

$$n_{ads} = \frac{PV}{ZRT} \quad (\text{III.5})$$

sendo que: V é o volume da célula de adsorção (cm^3); Z é o fator de compressibilidade.

Deste modo, foram obtidas experimentalmente os dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas estudados e, com isto, é possível obter alguns parâmetros relevantes para avaliação do equilíbrio de adsorção. Assim, pode-se obter informações sobre o tipo de interação nas superfícies sólidas, em função de temperatura, como, por exemplo, a medida do calor isostérico de adsorção.

III.5. Cálculo do Calor Isostérico de Adsorção

Para obter o calor isostérico de adsorção por meio do método indireto foram utilizadas diferentes metodologias. Estas metodologias foram comparadas com os dados experimentais de microcalorimetria para avaliar qual delas representa os dados

experimentais obtidos neste trabalho e reportados na literatura por He et al. (2004). Nas subseções seguintes estão descritas as metodologias utilizadas neste trabalho.

IV.5.1. Equação de van't Hoff

A equação de van't Hoff foi utilizada para determinar o calor de adsorção a zero de cobertura, isto é, com pressão e a quantidade adsorvida próximas de zero, e nestas condições pode-se considerar a relação linear entre a quantidade adsorvida com a pressão, representada pela Lei de Henry (WU et al., 2014).

Para determinar o calor de adsorção por esta metodologia, foi, então, necessário obter os valores para a constante de Henry para cada isoterma obtida experimentalmente, na faixa de pressão em que a quantidade adsorvida varia linearmente com a mesma, mostrada da seguinte forma:

$$q = H \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

Após a determinação dos valores da constante de Henry, o calor isostérico diferencial de adsorção, a zero de cobertura, pode ser determinada pela equação de van't Hoff, conforme mostrado na equação:

$$\frac{d \ln(H)}{dT} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (\text{III.6})$$

sendo que: q_{st} é o calor isostérico de adsorção (kJ/mol).

Após integrar a Equação (III.6), tem-se:

$$\ln H = \ln H_{\infty} + \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\infty}} \right) \quad (\text{III.7})$$

sendo que: H_{∞} é a constante de Henry (mol/g) tomada a uma temperatura de referência que tende ao infinito T_{∞} (K).

Assim, o valor do calor isostérico de adsorção foi obtido por meio do ajuste linear de $\ln(H)$ versus $(1/T)$, conforme é apresentado no algoritmo da Figura III.2.

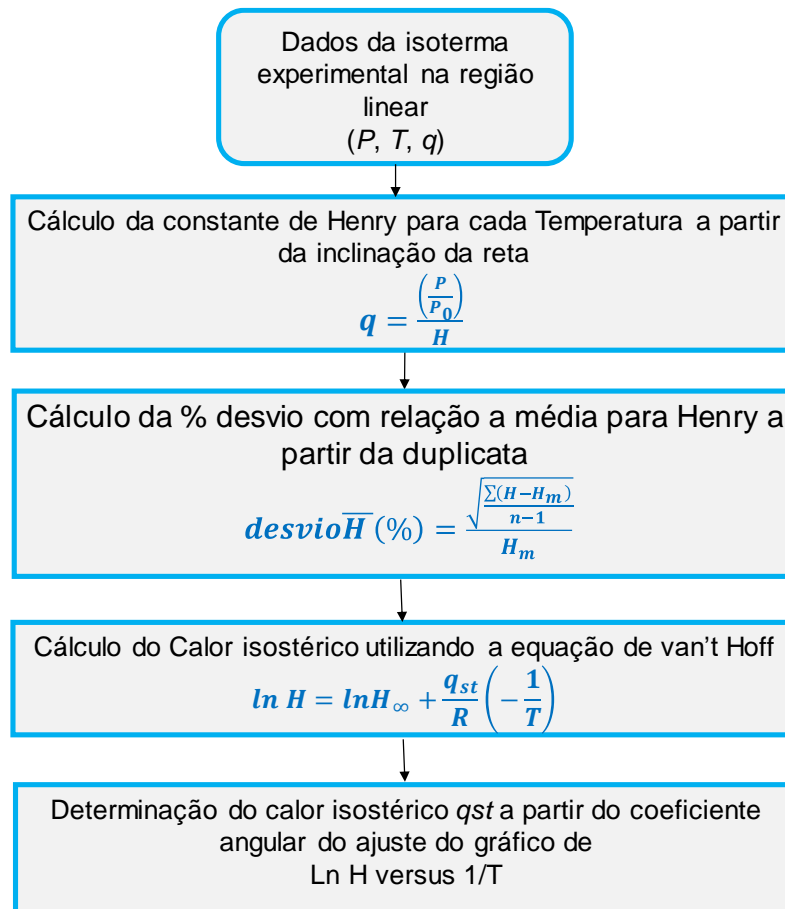


Figura III.2-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de van't Hoff

IV.5.2. Equação de Clausius-Clapeyron

Para a mesma região de baixas pressões utilizada pela equação de van't Hoff, foi realizado o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, representada como.

$$q_{st} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (\text{III.8})$$

Integrando a Equação (III.8) com q constante temos Equação (III.9), que foi utilizada para o cálculo do calor isostérico de adsorção:

$$\left(\ln \frac{P}{P_0}\right)_{q=cte} = \frac{q_{st}}{RT} + C \quad (\text{III.9})$$

Desta forma, o valor do calor de adsorção foi obtido por meio do ajuste linear de $\ln P/P_0$ versus $(1/T)$, conforme é apresentado na Figura III.3.

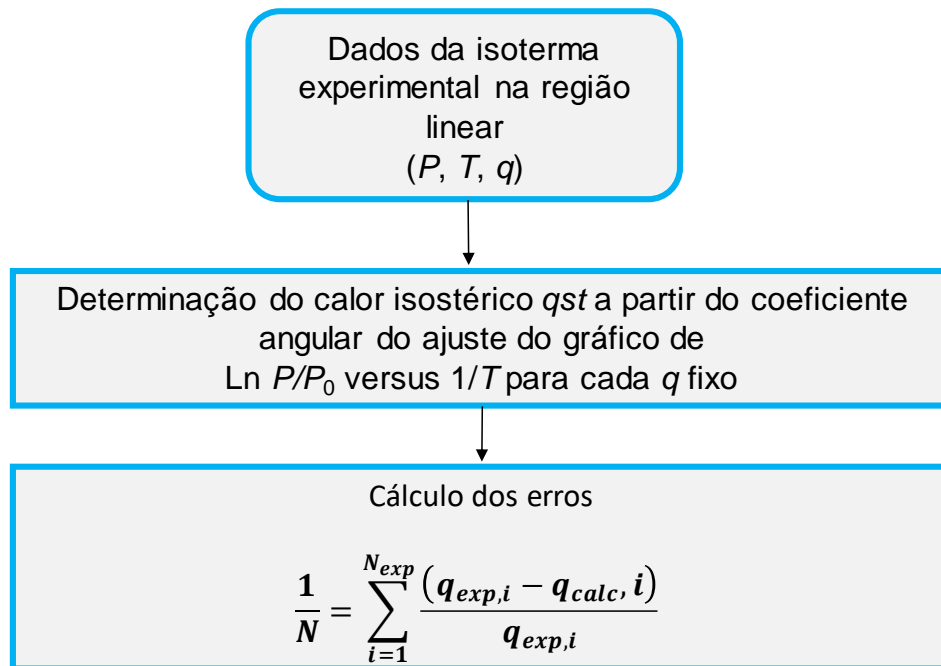


Figura III.3-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron.

IV.5.3. Modelos de isoterma acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron

IV.5.3.1. Modelo de Sips

O modelo da isoterma de Sips (1948) é representada pela equação, conforme já descrita:

$$q = \frac{q_m (k_S P)^m}{1 + (k_S P)^m} \quad (\text{II.7})$$

Para a mesma isoterma foram testadas diferentes equações para a dependência dos parâmetros com a temperatura, descritas por três maneiras distintas (SHAFFEYAN e DAUD, 2015; RASOOLZADEH et al., 2008; DO, 1998):

Método de Sips 1: A quantidade máxima adsorvida é dada pela equação:

$$q_m = q_{m,0} \exp \left[-\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (\text{III.10})$$

sendo que: $q_{m,0}$ é quantidade máxima adsorvida na temperatura de referência (mol/g), χ é um parâmetro, e T_0 é uma temperatura de referência (K).

A constante de afinidade do modelo de Sips é representada por:

$$k_s = k_{T_0} \exp \left[-\frac{\Delta H}{RT_0} \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \right] \quad (\text{III.11})$$

sendo que: k_{T_0} é a constante de afinidade numa temperatura de referência (1/Pa), ΔH é a entalpia característica (kJ/mol).

O parâmetro de heterogeneidade do modelo de Sips é dado por:

$$m = m_{T_0} + \alpha \left[\frac{(T - T_0)}{T_0} \right] \quad (\text{III.12})$$

sendo que: m_{T_0} é o parâmetro de heterogeneidade numa temperatura de referência, α é uma constante.

Método de Sips 2: Este método é similar ao Método de Sips 1, porém o parâmetro de heterogeneidade é dado pela equação:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{T_0}} + \alpha \left[\frac{(T - T_0)}{T_0} \right] \quad (\text{III.13})$$

Método de Sips 3: Este método é similar ao Método de Sips 2, porém a quantidade máxima adsorvida é dada pela equação:

$$q_m = q_{m,0} \quad (\text{III.14})$$

Inicialmente foi realizado uma estimativa inicial para o ajuste dos modelos das isotermas aos dados experimentais de equilíbrio para cada temperatura e, em seguida, os

parâmetros obtidos foram aplicados na equação de Clausius-Clapeyron, para obter o calor isostérico de adsorção utilizando-se o pacote computacional Maple18®. O método de otimização para a minimização da função objetivo considera a quantidade adsorvida e o calor isostérico obtidos experimentalmente, de maneira simultânea. Na Figura III.4 é apresentado um diagrama que descreve a metodologia deste cálculo.

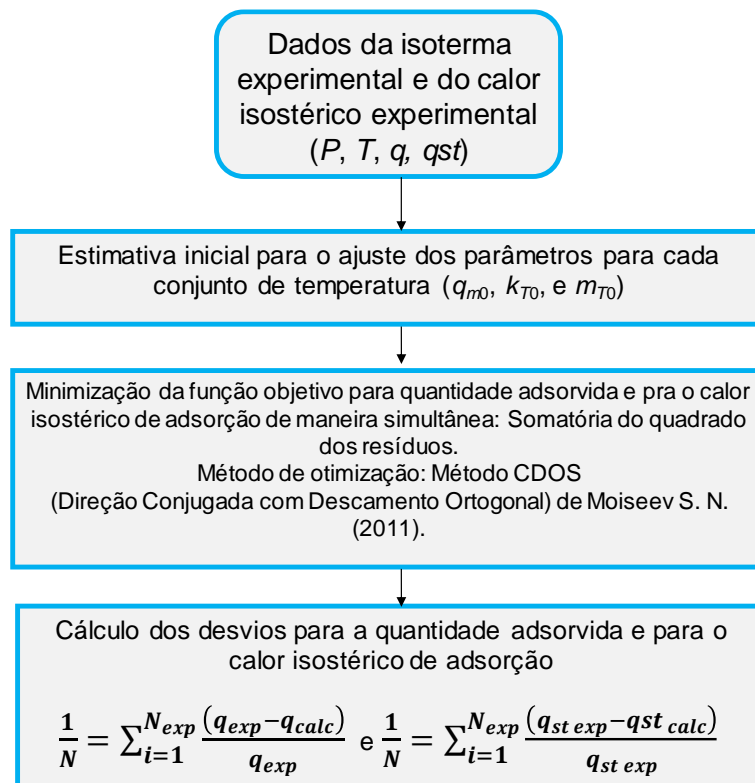


Figura III.4-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron com o ajuste da isoterma de Sips.

IV.5.3.2. Modelo de Tóth

A isoterma de Tóth (TÓTH, 1971) é representada como:

$$q = \frac{q_m k_T P}{(1 + (k_T P)^m)^{\frac{1}{m}}} \quad (\text{III.15})$$

Para a mesma isoterma foram testadas diferentes equações para a dependência dos parâmetros com a temperatura, as quais foram descritas por dois métodos diferentes (SHAFFEYAN e DAUD, 2015; DO, 1998):

Método de Tóth 1: A quantidade máxima adsorvida é dada pela Equação (III.10), a constante de afinidade é representada pela Equação (III.11) e o parâmetro de heterogeneidade é dado pela Equação (III.12).

Método de Tóth 2: Neste método, a quantidade máxima adsorvida é dada pela Equação (III.14), a constante de afinidade é representada pela Equação (III.11) e o parâmetro de heterogeneidade é dado pela Equação (III.12).

Assim como nos Métodos de Sips, inicialmente foi realizado uma estimativa inicial para o ajuste dos modelos das isotermas aos dados experimentais de equilíbrio para cada temperatura e, em seguida, os parâmetros obtidos foram aplicados na equação de Clausius-Clapeyron, para obter o calor isostérico de adsorção utilizando-se o pacote computacional Maple18[®]. O método de otimização para a minimização da função objetivo considera a quantidade adsorvida e o calor isostérico obtidos experimentalmente, de maneira simultânea. Na Figura III.5 é apresentado um diagrama que descreve a metodologia deste cálculo.

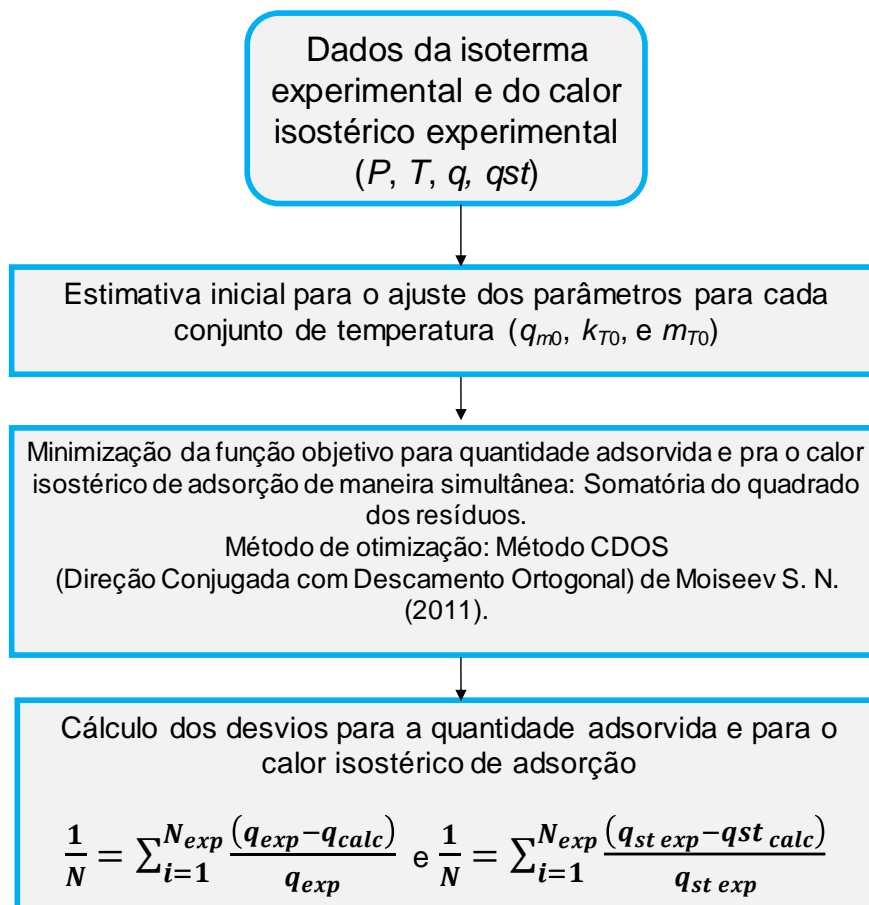


Figura III.5-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron com o ajuste da isoterma de Tóth.

IV.5.4. Modelo de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida

Este método aplicado à determinação do calor isostérico de adsorção tem a finalidade de corrigir a não idealidade da fase adsorvida, utilizando diferentes equações aplicadas na isoterma de Dubinin-Astakhov, para calcular o calor utilizando a equação de Clausius-Clapeyron.

A isoterma de Dubinin-Astakhov (Dubinin-Astakhov, 1971) foi desenvolvida para materiais microporosos, como, por exemplo, o carvão ativado e a zeólita. A teoria é baseada no conceito de invariância da temperatura da equação característica da adsorção, expressando a distribuição do grau de enchimento do volume do espaço de adsorção, isto é, o volume dos microporos, de acordo com o trabalho diferencial molar de adsorção, dado pela equação de Polanyi:

$$\varepsilon = -RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (\text{II.8})$$

A pressão de saturação para temperatura abaixo da temperatura crítica foi determinada por meio da equação de Antoine:

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{III.16})$$

Os parâmetros A, B e C foram adquiridos por meio de dados para cálculo de pressão de vapor fornecidos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná para cada composto utilizado, conforme apresentado na Tabela III.1:

Tabela III. 1-Parâmetros para o cálculo da pressão de vapor

Gás	Parâmetros		
	A	B	C
CO ₂	22,58	3103,39	-0,16
CH ₄	15,22	597,84	-7,16
C ₂ H ₆	15,66	1511,44	-17,16

Para temperatura acima da temperatura crítica foi utilizada a equação de Ozawa et al. (1976), para o cálculo da pressão de vapor:

$$P_s = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (\text{III.17})$$

A equação característica pode ser representada da seguinte forma:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^m \right] \quad (\text{II.9})$$

sendo que W pode ser representado pela seguinte equação:

$$W = q V_a \quad (\text{II.10})$$

Substituindo a Equação (II.10) na Equação (II.9), tem-se:

$$q = \frac{W}{V_a} \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^m \right] \quad (\text{III.18})$$

Linearizando e rearranjando, temos:

$$\ln \left(\frac{q V_a}{W} \right) = \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^m \right] \quad (\text{III.19})$$

Rearranjando novamente, tem-se:

$$\left[\ln \left(\frac{W}{q V_a} \right) \right]^{\frac{1}{m}} = \frac{\varepsilon}{E} \quad (\text{III.20})$$

Substituindo a Equação de Polanyi (II.8) na Equação (III.20), tem-se;

$$\left[\ln \left(\frac{W}{q V_a} \right) \right]^{\frac{1}{m}} = \frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (\text{III.21})$$

Rearranjando, temos:

$$\ln \frac{P}{P_s} = -\frac{E}{RT} \left[\ln \left(\frac{W}{qV_a} \right) \right]^{\frac{1}{m}} \quad (\text{III.22})$$

Tomando a exponencial e isolando a pressão no equilíbrio, tem-se a equação de Dubinin-Astakhov:

$$P = P_s + \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \left[\ln \left(\frac{W}{qV_a} \right) \right]^{\frac{1}{m}} \right\} \quad (\text{II.27})$$

O volume da fase adsorvida não é diretamente mensurável, por isso, seu valor é estimado. Desta forma, vários métodos empíricos foram utilizados por diferentes pesquisadores para estimar o volume molar da fase adsorvida conforme apresentado no capítulo anterior. As equações utilizadas no presente trabalho para o cálculo do volume da fase adsorvida estão descritas na Tabela III.2. A seleção das equações baseou-se na revisão da literatura e testes preliminares. Foi observado que as equações que apresentavam a variação do volume adsorvido igual a uma constante não apresentavam bons resultados e, as equações que apresentavam a variação do volume com a temperatura de forma linear e inversa obtinham bons resultados. Além disso, a equação de Rackett (II. 37), que não havia sido empregada para esta finalidade, irá atribuir a hipótese da fase adsorvida se comportar como líquido saturado, para sistemas gás/adsorvente que possuem temperaturas próximas ou acima da crítica o que é bastante relevante, pois não se conhece a fase adsorvida exatamente. (AGARWAL e SCHAWARZ, 1988; RACKETT, 1970).

Tabela III. 2- Equações utilizadas para estimar o volume da fase adsorvida

Modelo	Equação	Referência
Linear	$V_a = A_0 - B_0 T$	Srinivasan et al. (2011)
Racional	$V_a = A_0 + \frac{B_0}{T}$	Ming et al. (2003)
Racional inversa	$V_a = \left(A_0 - \frac{B_0}{T} \right)^{-1}$	Askalany e Saha (2017)
Rackett modificado	$V_a = V_c Z_c^{1.0 - (1 - b_0 T_r)^{a_0}}$	Rackett (1970)

*Nas Equações desta tabela: V_c é o volume crítico (cm³/mol); T_r é a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$); T_c é a temperatura crítica (K); Z_c é o fator de compressibilidade crítico; A_0 é um parâmetro de ajuste (g/cm³); B_0 é um parâmetro de ajuste (g K/cm³); B_0 é um parâmetro de ajuste (g /K cm³) e a_0 e b_0 são parâmetros de ajuste.

Com isso, é possível calcular o calor isostérico de adsorção utilizando a equação de Clapeyron, dada por (SMITH et. al., 2000):

$$\Delta H^{vap} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_q \Delta V \quad (\text{III.23})$$

Substituindo a equação, temos a equação para o cálculo do calor isostérico:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP_s}{dT} + \exp[f(u)] \cdot f'(u) \quad (\text{III.24})$$

sendo que a função $f(u)$ é dada por:

$$f(u) = -\frac{E}{RT} \cdot [\ln(\theta)]^{\frac{1}{m}} \quad (\text{III.25})$$

E sua derivada por:

$$f'(u) = +\frac{E}{RT^2} \cdot [\ln(\theta)]^{\frac{1}{m}} - \frac{E}{RT} \cdot \frac{1}{n} (\ln\theta)^{\frac{1}{m}-1} \cdot \frac{d\theta}{dT} \quad (\text{III.26})$$

A fração de cobertura θ é dada por:

$$\theta = \frac{W}{q V_a} \quad (\text{III.27})$$

Inicialmente foi realizado o ajuste da isoterma de Dubinin-Astakhov, com diferentes equações para o volume da fase adsorvida, aos dados experimentais de equilíbrio a baixas pressões e, em seguida, os parâmetros obtidos foram aplicados na equação de Clausius-Clapeyron para obter o calor isostérico de adsorção, utilizando-se o pacote computacional Maple18[®]. Na Figura III.6 é apresentado um diagrama que descreve a metodologia deste cálculo.

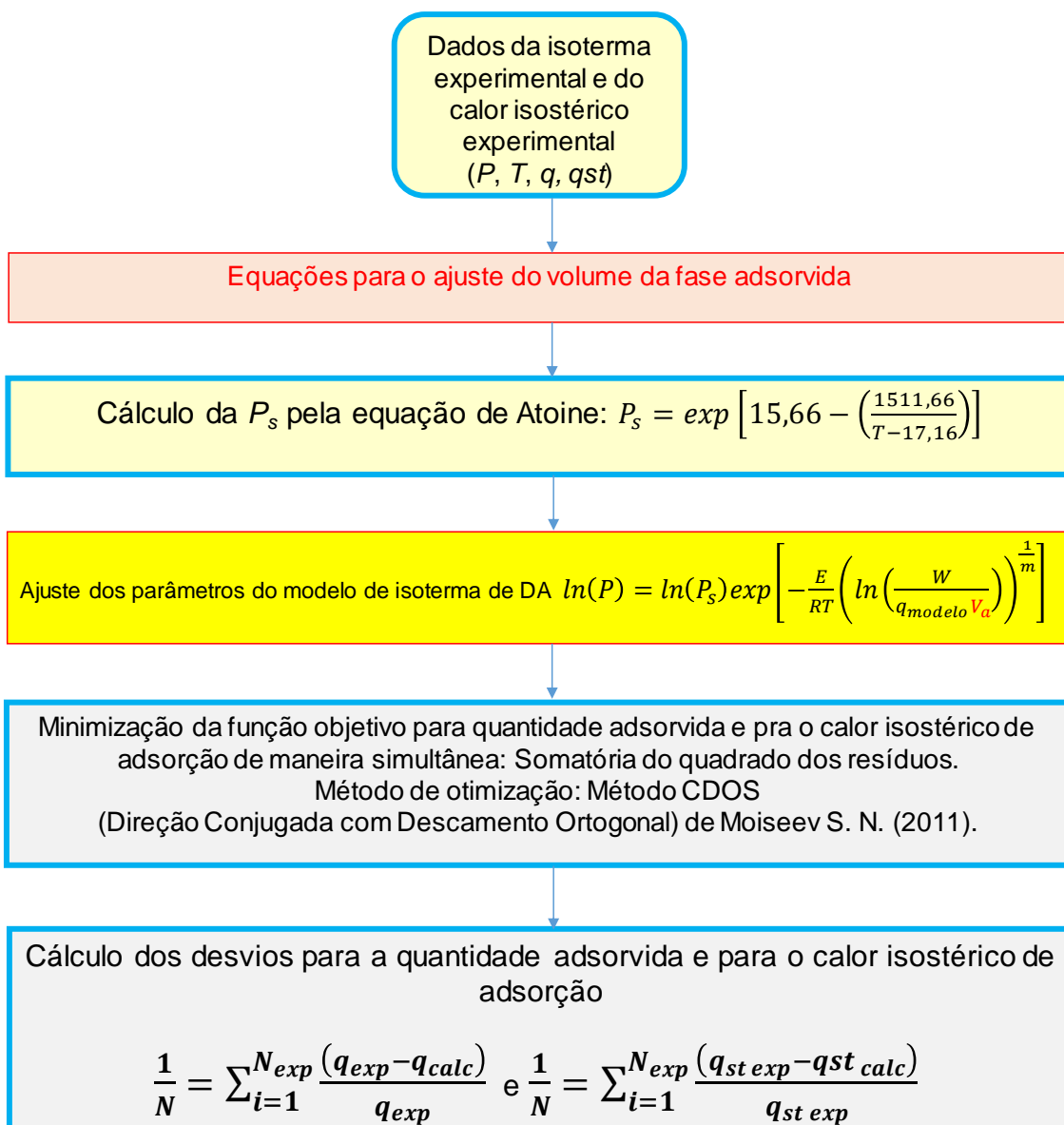


Figura III.6-Diagrama para o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando equações para o volume da fase adsorvida na isoterma de Dubinin-Astakhov acoplada à equação de Clausius-Clapeyron.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização dos Adsorventes por Fisissorção de N₂

Para obter a caracterização dos materiais utilizados foi utilizado o método de fisissorção de N₂, com a finalidade de determinar os parâmetros texturais de todos os adsorventes estudados, tais como área específica, volume de poros total e volume de microporos.

As isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂), determinadas a 77 K para os adsorventes NaY e CA estão apresentadas na Figura IV.1.

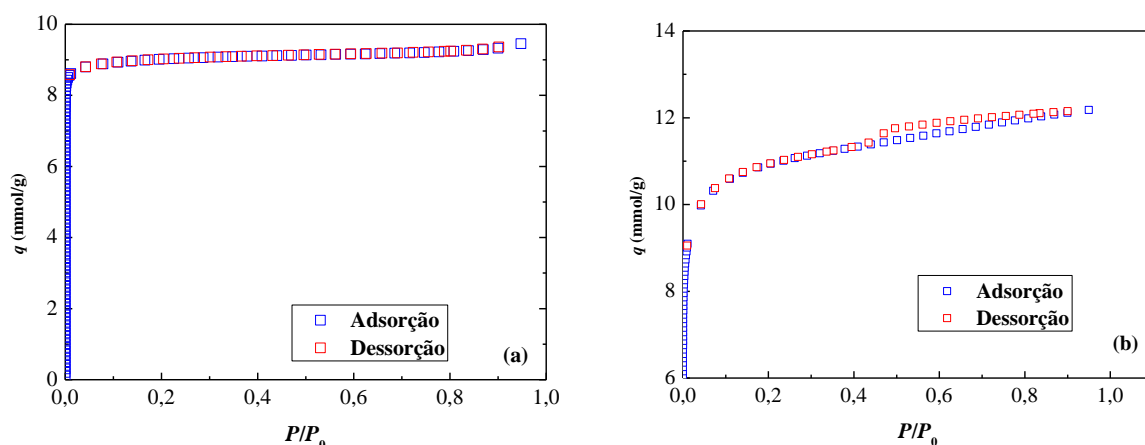


Figura IV.1-Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K, para a) zeólita NaY e b) carvão ativado.

De acordo com a IUPAC, a isoterma de fisissorção de nitrogênio a 77 K para a zeólita NaY é classificada como do Tipo I, que é típico de materiais microporosos. Para carvão ativado, a isoterma de adsorção de nitrogênio determinada a 77 K também é classificada como o Tipo I com histerese do Tipo H4, associada a poros tipo fenda,

comumente encontrada para adsorção de N_2 em materiais predominantemente microporosos com contribuição de mesoporos (SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015).

Na Figura IV.2 encontra-se a distribuição de tamanho de poros para os materiais estudados neste trabalho, determinada diretamente pelo software do ASAP 2020, utilizando o modelo de BJH.

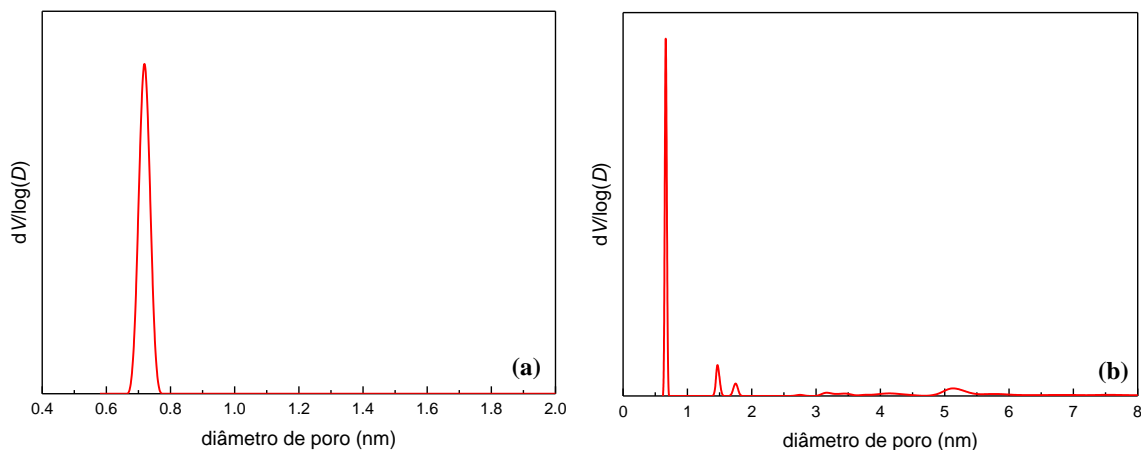


Figura IV. 2- Distribuição de tamanho de poros, para a) NaY e b) CA.

Verifica-se que a zeólita NaY apresenta ultramicroporos (Brinker et al., 1993) de tamanho bem definido e igual a 0,7 nm (7 Å), o que está de acordo com o trabalho de Saito e Foley (1991), os quais indicam um valor de 7,4 Å. Para o carvão ativado, verifica-se igualmente a presença de microporos de 0,7, 1,5, e 1,7 nm de diâmetro, como também há mesoporos de diâmetro aproximadamente igual a 50 nm, considerando que a faixa mesoporos ocorre de 2 a 150 nm (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

Na Tabela IV.1 são apresentadas as propriedades texturais para a zeólita NaY e para o carvão ativado, obtidas a partir de isotermas de nitrogênio a 77 K mostradas na Figura IV.1.

Tabela IV. 1-Propriedades texturais para a zeólita NaY e carvão ativado.

Adsorvente	Área específica (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de microporos (nm)
NaY	811	0,31	0,02	0,33	0,71
CA	929	0,37	0,05	0,42	0,66

Pode-se observar que a zeólita NaY possui uma área específica menor que a obtida para carvão ativado. Por outro lado, este valor de área específica encontra-se próximo dos valores para zeólita NaY encontrados na literatura, que estão dentro na faixa de 500 a 800 m²/g (Shao et al.; 2009; Musa et al., 2011; YANG, 2003).

A área específica do carvão ativado determinada neste trabalho se encontra similar às de carvões obtidos a partir de casca de arroz (927 m²/g) e casca do amendoim (956 m²/g), conforme descrito por Rashidi e Yusup (2016).

Os valores encontrados de volume de microporos e para NaY e CA estão pouco superiores aos reportados na literatura para faujasita (Musa et al., 2011) e carvão ativado comercial (RASHIDI e YUSUP, 2016), que são iguais a 0,27 cm³/g e 0,358 cm³/g, respectivamente.

IV.2. Microcalorimetria de adsorção

Os resultados das análises de equilíbrio e calor de adsorção, realizadas para se a conhecer a energia de adsorção envolvida nos sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA, estudados a 298 K, estão mostrados na Figura IV.3.

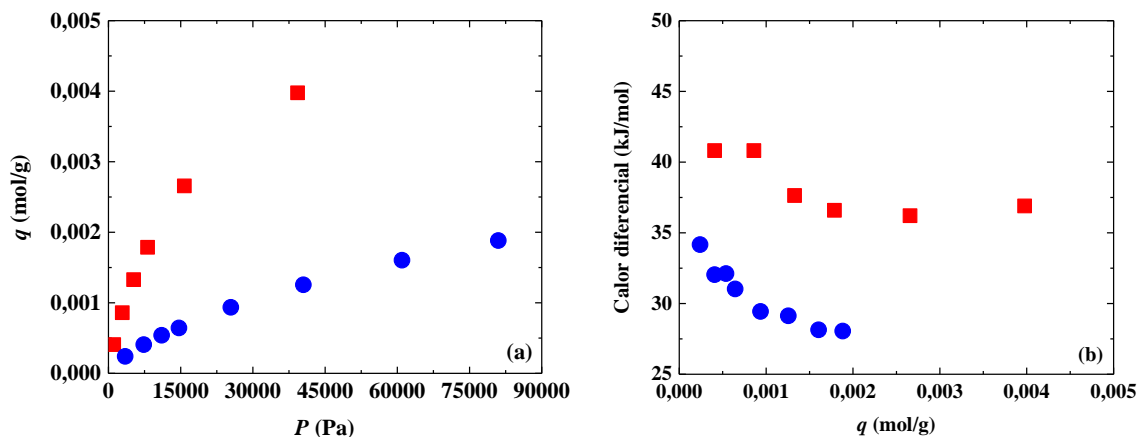


Figura IV. 3- Resultados das análises de microcalorimetria obtidos a 298 K para os sistemas estudados: a) isotermas de adsorção de CO₂ em NaY (■) e CA (●); b) calor isostérico diferencial para CO₂/NaY (■) e CO₂/CA (●).

Verifica-se, na Figura IV.3a, que a zeólita NaY adsorve mais CO₂ que o carvão ativado na temperatura de 298 K e, na Figura IV.3b, que para o sistema CO₂/NaY o calor isostérico diferencial é maior que para CO₂/CA.

O calor isostérico pode ser utilizado como um parâmetro que indica a interação gás-adsorvente. Desta forma, de acordo com o observado na Figura IV.3b, isto sugere que há uma maior interação entre a superfície da zeólita e a molécula de CO₂, o que também pode ser observado pelos maiores valores de capacidade de adsorção apresentados pela NaY na Figura IV.3a. Por conseguinte, este adsorvente pode ser mais indicado que o carvão ativado estudado para purificação do gás natural, considerando que esta escolha seja baseada somente na isoterma de adsorção, sem levar em conta os efeitos cinéticos.

Observa-se também, para ambos os materiais estudados, que o calor isostérico de adsorção diminui com a quantidade adsorvida. Isto é devido à ocupação dos sítios de adsorção, presentes na superfície dos poros e ao preenchimento do volume de poros do material pelas moléculas de adsorvato, com possível formação de multicamada, de maneira que este fenômeno diminui o contato gás-sítio e as forças de van der Waals envolvidas. Decorrente disso, o valor do calor isostérico de adsorção é máximo em baixas pressões e, com o aumento da pressão, e conseqüentemente da quantidade adsorvida, os poros do adsorvente são ocupados, acarretando forças do tipo Van der Waals entre adsorvato-adsorvente, e a diminuição do calor isostérico de adsorção, aproximando-se do calor latente de vaporização.

Cabe ressaltar que os valores de calor isostérico obtidos para os sistemas estudados foram inferiores a 80 kJ/mol, conforme os dados experimentais apresentados na Figura IV.3, indicando que a adsorção para ambos os sistemas é dominada pela adsorção física (Zhou et al., 2012).

IV.3. Isotermas de adsorção a baixa pressão

Nas Figuras IV.4 e IV.5 são apresentadas as isotermas de adsorção de CO₂ nos materiais estudados, obtidas nas temperaturas entre 283,15 e 363,15 K e pressões entre 0,3 e 10⁵ Pa. As isotermas de adsorção obtidas para cada temperatura praticamente se sobrepõem, o que sugere que o processo de adsorção é reversível e as moléculas adsorvidas podem ser totalmente recuperadas durante um processo de adsorção modulada (PSA, TSA etc.). Portanto, não há formação de histerese. Pode-se observar, também, que quanto maior a temperatura, menor é a quantidade adsorvida, o que sugere que este é um processo exotérmico. As isotermas observadas são consideradas isotermas favoráveis e do Tipo I de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015).

As isotermas de adsorção de CO₂ utilizando a zeólita NaY, apresentadas na Figura IV.4, mostram que o comportamento deste sistema se assemelha ao obtido por meio da microcalorimetria experimental, apresentada na Seção IV.2, indicando que os diferentes métodos utilizados para a obtenção dos dados de adsorção são compatíveis.

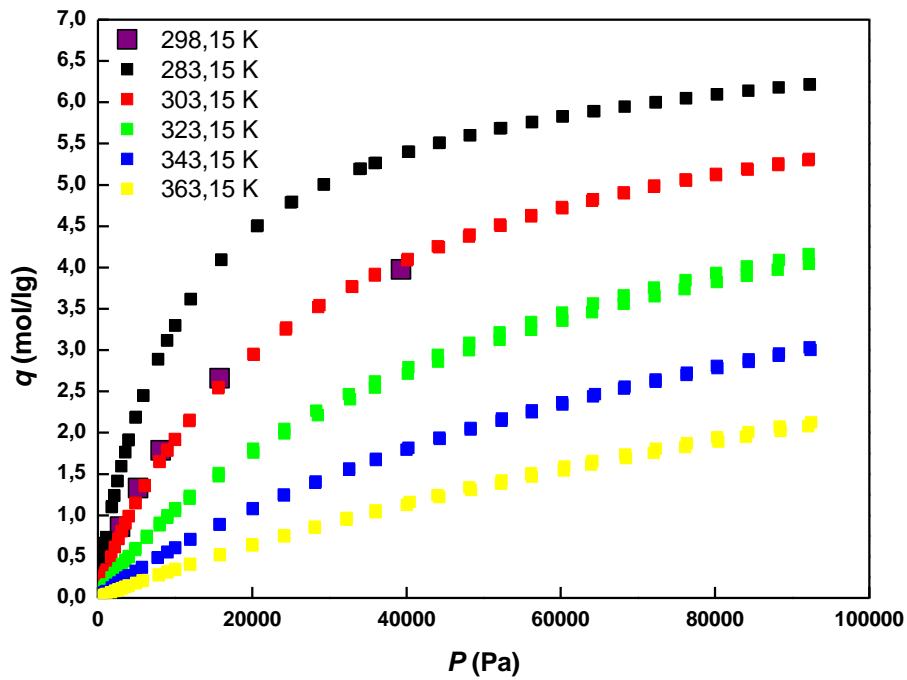


Figura IV. 4- Isotermas de adsorção de CO₂ em zeólita NaY determinadas em diferentes temperaturas.

Na Figura IV.5 são apresentadas as isotermas utilizando carvão ativado. O comportamento destas isotermas também está de acordo com o obtido por meio da microcalorimetria apresentada anteriormente para este sistema, corroborando os diferentes métodos utilizados para a obtenção dos dados das isotermas de adsorção.

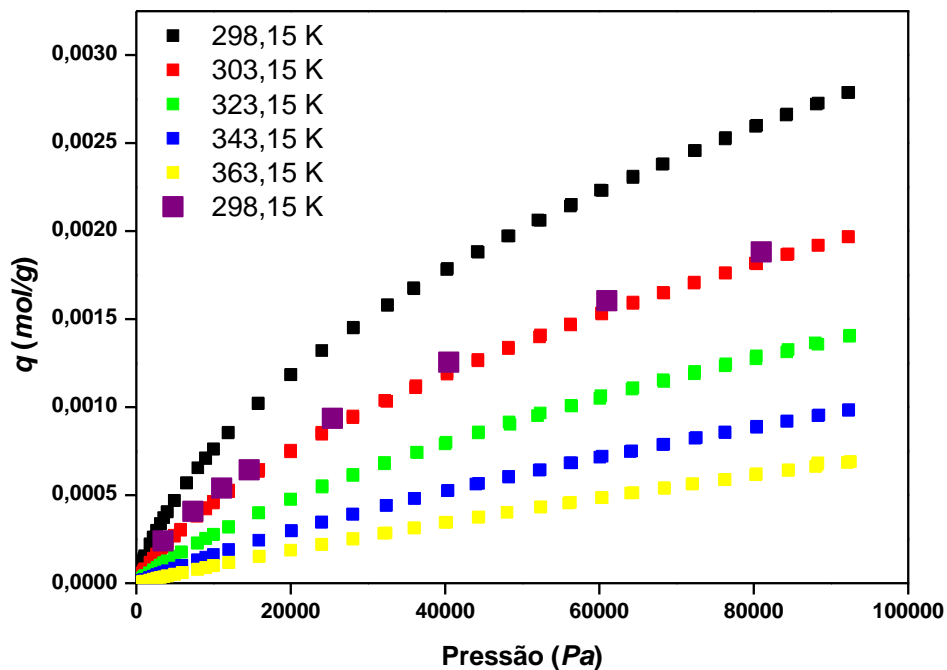


Figura IV. 5- Isotermas de adsorção de CO₂ em carvão ativado determinadas em diferentes temperaturas.

Pode-se verificar nas Figuras IV.4 e IV.5 que o sistema utilizando a zeólita NaY apresenta isotermas com maiores capacidades de adsorção deste composto comparados aos sistemas com carvão ativado. Segundo Singh e Kumar (2014), isto pode ser devido às forças de interações entre o adsorvente e o gás, que são maiores no sistema com NaY.

Comparando os dados de equilíbrio com a literatura, Walton et al. (2006) reportaram isotermas de adsorção de CO₂ em diversas zeólitas, incluindo NaY, obtiveram capacidade de remoção de 5×10^{-3} mol/g a 10^5 Pa e 298,15 K, valor próximo ao encontrado neste trabalho para o sistema CO₂/NaY, o qual está entre $5,3 \times 10^{-3}$ (a 303,15 K) e $6,2 \times 10^{-3}$ (a 283,15 K) – valores estimados com base em extrapolação dos pontos na Figura IV.4. Este comportamento pode estar relacionado com a diferença que existe entre a razão Si/Al das zeólitas NaY, igual a 2,8 neste trabalho e 2,35 no dos autores. Cabe ressaltar que os mesmos não reportam a área específica, o volume de poros do seu material e o processo de ativação do material.

Para o sistema CO₂/CA, os valores de capacidade de adsorção encontrados neste trabalho são similares aos reportados para outros carvões ativados obtidos de madeira e café moído, com a capacidade adsorvida no valor de $2,9 \times 10^{-3}$ mol/g e $2,8 \times 10^{-3}$ mol/g, respectivamente, conforme descrito por Rashidi et al. (2016).

IV.4. Cálculo do calor isostérico de adsorção

Nesta seção serão apresentados os resultados de calor isostérico diferencial de adsorção empregando diferentes metodologias, para os sistemas realizados neste trabalho, isto é, para CO₂/NaY e CO₂/CA utilizando-se as isotermas de adsorção de CO₂ mostradas nas Figuras IV.4 e IV.5 e, também, para os sistemas CH₄/CA e C₂H₆/CA, a partir de dados disponíveis na literatura (HE et al., 2004). As diferentes metodologias foram comparadas entre si com o objetivo de determinar a melhor estratégia para o cálculo do calor isostérico de adsorção, de forma a minimizar o desvio com relação aos dados experimentais.

IV.4.1. Calor isostérico obtido pela Equação de van't Hoff

Na Figura IV.6 são apresentados os resultados obtidos para as isotermas de adsorção no equilíbrio em baixas pressões, em que se observa a região de Henry, na qual as isotermas se comportam linearmente, para os sistemas estudados neste trabalho CO_2/NaY e CO_2/CA e para os sistemas CH_4/CA e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$, reportados por He et al. (2004). As isotermas determinadas por He et al. (2004), em toda a faixa de pressão utilizada pelos autores não foi contemplada na Figura IV.6. Os dados apresentados na Figura IV.6 foram ajustados à isoterma de Henry, uma vez que se situam na região em que é possível obter o coeficiente angular de uma reta que passa pela origem.

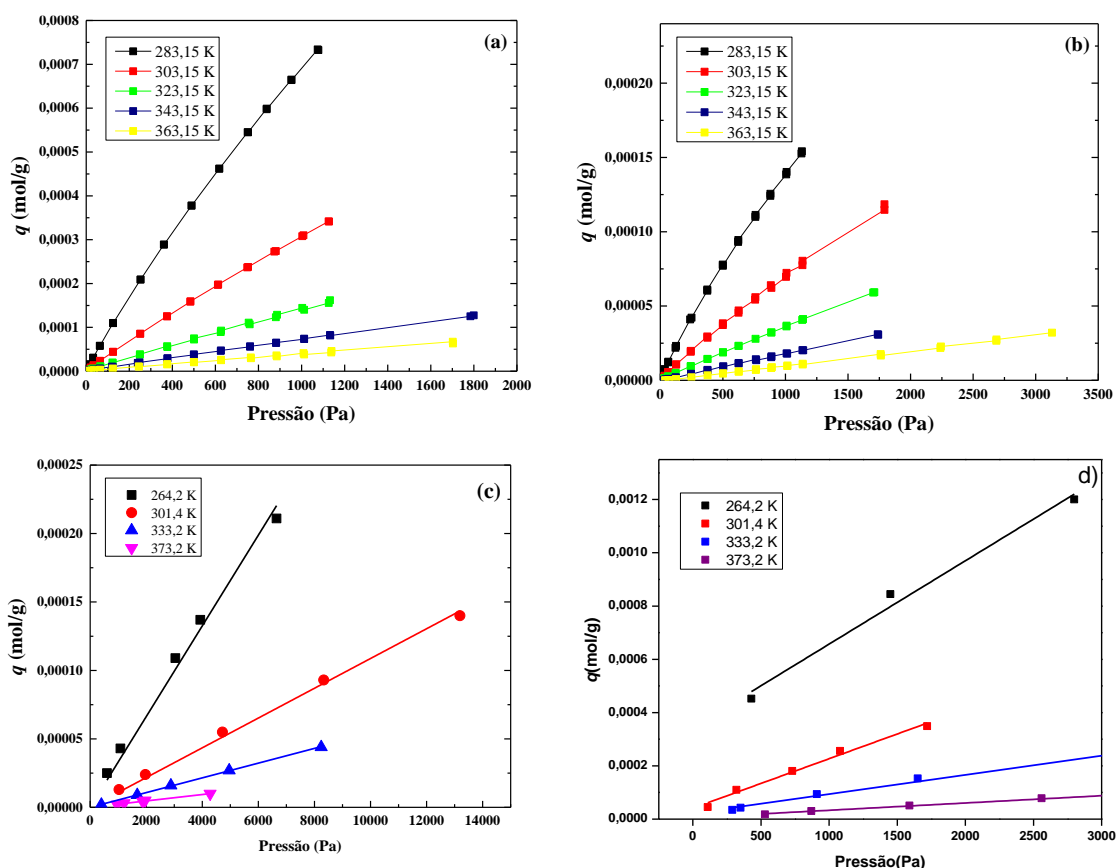


Figura IV. 6- Isotermas de adsorção estudadas neste trabalho na região de Henry, para: a) CO_2/NaY ; b) CO_2/CA , c) CH_4/CA (He et al., 2004); d) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$ (He et al., 2004); símbolos, pontos experimentais; linhas, ajuste pela isoterma de Henry.

Os valores encontrados para a constante de Henry e os desvios médios são apresentados na Tabela IV.2. De acordo com Sircar (1992), como a constante de Henry também é um indicativo de afinidade gás/adsorvente, é possível observar na Tabela IV.2 que, para o sistema CO₂/NaY o valor da constante de Henry foi superior em relação aos demais sistemas estudados, indicando uma maior afinidade entre as moléculas de CO₂ com a zeólita em relação ao carvão ativado. Este fato também foi observado nos experimentos de microcalorimetria apresentados anteriormente, corroborando os resultados obtidos por meio dos cálculos.

Tabela IV. 2- Constante de Henry e desvios médios obtidos para os sistemas estudados neste trabalho.*

Este trabalho	T (K)	$H \times 10^2$ (mol/g)
NaY/CO ₂	283,15	$6,651 \pm 0,2552$
	303,15	$2,937 \pm 0,0482$
	323,15	$1,349 \pm 0,5242$
	343,15	$0,678 \pm 0,3126$
	363,15	$0,366 \pm 2,894$
CA/CO ₂	283,15	$1,318 \pm 0,561$
	303,15	$0,637 \pm 2,133$
	323,15	$0,337 \pm 0,423$
	343,15	$0,172 \pm 0,045$
	363,15	$0,098 \pm 0,393$
He et al. (2004)		$H \times 10^9$ (mol/g)
CA/CH ₄	264,2	30,819
	301,4	10,453
	333,2	5,3556
	373,2	2,358

	264,2	193,021
CA/C ₂ H ₆	301,4	185,691
	333,2	71,995
	373,2	27,334

*As constantes de Henry determinadas utilizando-se as isotermas de He et al. (2004) não apresentam desvio médio uma vez que os autores não reportaram dados em duplicata.

Os valores obtidos para o desvio médio da constante de Henry foram inferiores a 5% para os sistemas estudados neste trabalho, indicando que os resultados foram confiáveis. O calor isostérico de adsorção foi obtido a partir do coeficiente angular da isoterma apresentada na Figura IV.7 para todos os sistemas.

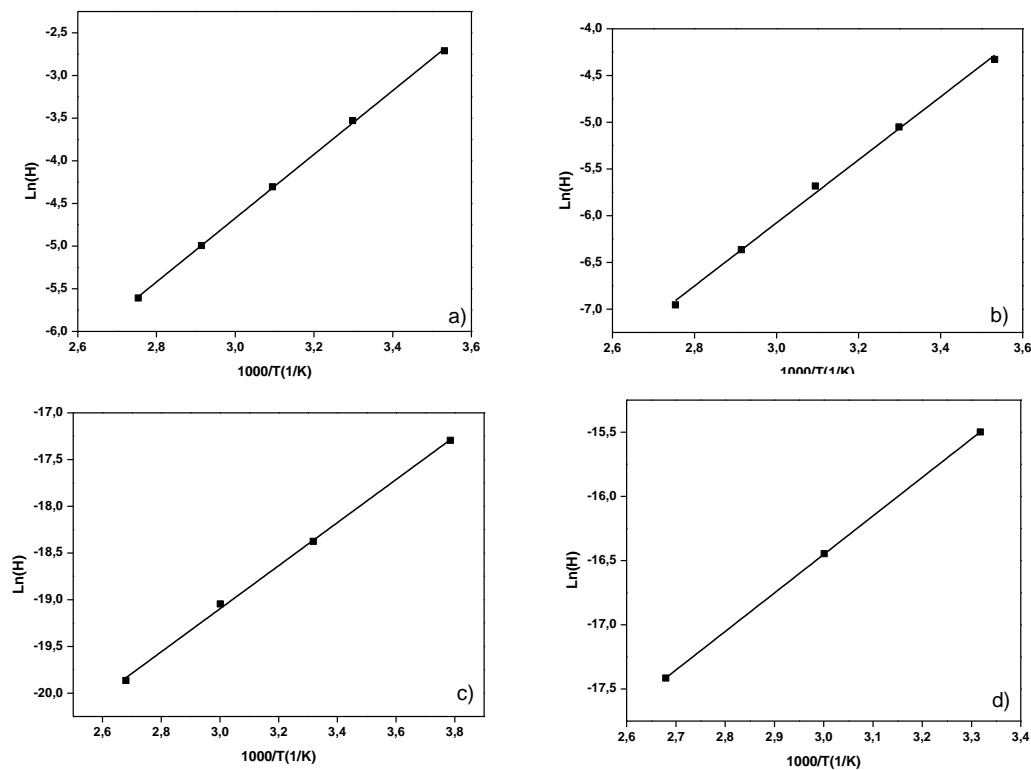


Figura IV. 7- $\ln(H)$ ao longo do inverso da temperatura para os sistemas estudados neste trabalho: a) CO_2/NaYe b) CO_2/CA , c) CH_4/CA (He et al., 2004); d) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$ (He et al., 2004).

Assim, o valor do calor de adsorção obtido para cada sistema é apresentado na Tabela IV.3.

Tabela IV. 3- Calor isostérico de adsorção calculado por van't Hoff e obtido experimentalmente por medidas de calorimetria.

Sistema	q_{st} (kJ/mol)	
	van't Hoff	Calorimetria
CO ₂ /NaY	31,07	36,21 a 40,81
CO ₂ /CA	27,75	28,05 a 34,17
CH ₄ /CA	17,29	19,97 a 22,68
C ₂ H ₆ /CA	22,49	25,45 a 38,14

Os resultados de calor isostérico obtidos utilizando a equação de van't Hoff estão de acordo com os resultados encontrados na literatura para os mesmos sistemas apresentados neste trabalho (Álvarez-Gutiérrez et al., 2015; Singh e Kumar, 2015; He et al., 2004, Silva et al., 2012; Ghoufi et al., 2008) e também foram inferiores a 80 kJ/mol para todos os sistemas estudados, indicando que o processo para estes sistemas é dominado pela adsorção física (Zhou et al., 2012). Um elevado calor de adsorção não é desejável devido à elevada energia requerida para a regeneração do adsorvente por dessorção (Yang et al., 2010).

Pode-se observar que, para o sistema CO₂/NaY o calor isostérico de adsorção foi superior em relação aos demais sistemas estudados, indicando uma maior afinidade entre as moléculas de CO₂ com a zeólita em relação ao carvão ativado. Isto pode ocorrer devido ao momento de quadrupolo de CO₂, sendo que esta propriedade leva a uma maior afinidade da superfície adsorvente por CO₂, o que resulta em aumento da adsorção (Álvarez-Gutiérrez et al., 2015).

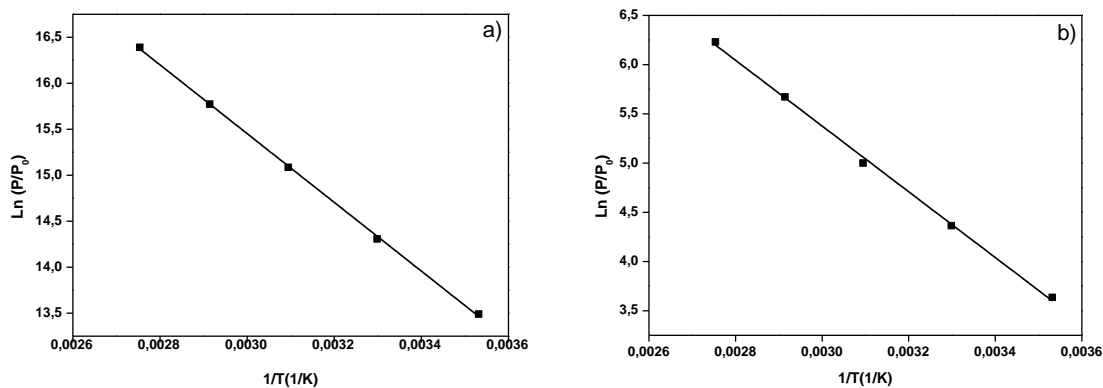
Os valores do calor de adsorção determinados pela equação de van't Hoff se encontram abaixo dos determinados por calorimetria, próximo ao limite inferior dos dados obtidos, indicando que o modelo subestima os valores encontrados experimentalmente na região em que a capacidade adsorvida tende a zero. Isto pode ser explicado pois o modelo considera um valor médio para o calor de adsorção, o qual não varia com a quantidade adsorvida e nem com a temperatura, ou seja, é uma constante na realização da integral da Equação (III.6).

Verifica-se na Tabela IV.3, para carvão ativado, que q_{st} para $\text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4$ e isto pode ocorrer uma vez que CO_2 interage com a superfície do carvão ativado por meio do quadrupolo presente na molécula. Para C_2H_6 e CH_4 , uma possível explicação para o anterior adsorver mais que CH_4 é devido a sua menor fugacidade, conforme reportado por Shapiro e Stenby (1998). Os autores mostraram que propano adsorve mais que etano em um carvão ativado, justamente por ser um alceno mais pesado e possuir menor fugacidade. Cabe ressaltar que para uma mistura de gás natural contendo os compostos estudados neste trabalho, CO_2 seria adsorvido preferencialmente, o que pode viabilizar tecnicamente o emprego da adsorção como método de purificação.

Este fato também foi verificado utilizando o método de calorimetria de adsorção, porém, os valores calculados para o mesmo par gás-adsorvente de todos os sistemas foram mais baixos e não é possível obter a variação do calor isostérico ao longo da capacidade adsorvida, comportamento que a equação de van't Hoff não conseguiu determinar, pois o calor de adsorção é constante.

IV.4.2. Calor isostérico obtido pela Equação de Clausius-Clapeyron

Para realizar o cálculo do calor isostérico de adsorção a partir da equação de Clausius-Clapeyron também foi utilizada a região de Henry. O calor isostérico de adsorção foi obtido a partir do coeficiente angular da isoterma apresentada na Figura IV.8. Para realização dos cálculos necessários foram fixadas quantidades adsorvidas, de maneira que para uma quantidade adsorvida igual a 0,5 mol/g tem-se os gráficos da Figura IV.8.



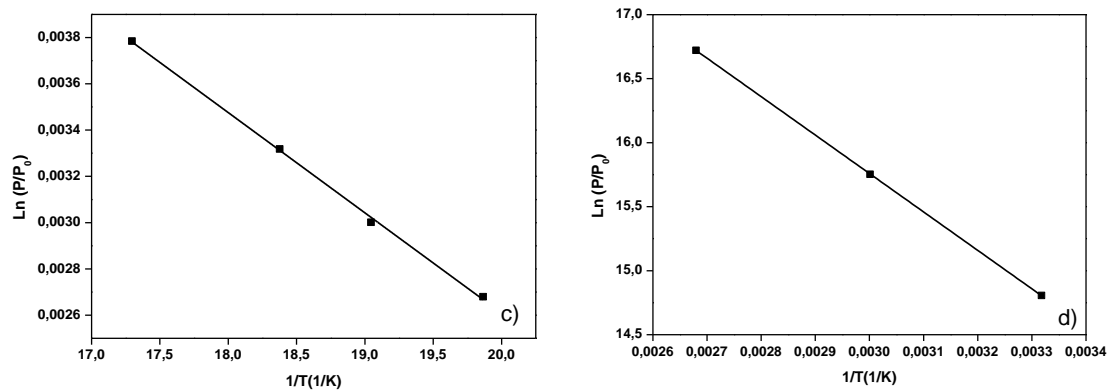


Figura IV. 8- $\ln(P/P_0)$ ao longo do inverso da temperatura para os sistemas estudados neste trabalho: a) $CO_2/NaYe$ b) CO_2/CA , c) CH_4/CA (He et al., 2004); d) C_2H_6/CA (He et al., 2004).

Por meio deste método foi possível obter o comportamento do calor isostérico de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida, conforme apresentado na Figura IV.9.

O calor isostérico também pode ser utilizado como um parâmetro que caracteriza a interação do sistema com relação a heterogeneidade energética, juntamente com outros dados de equilíbrio (SILVA et al., 2012).

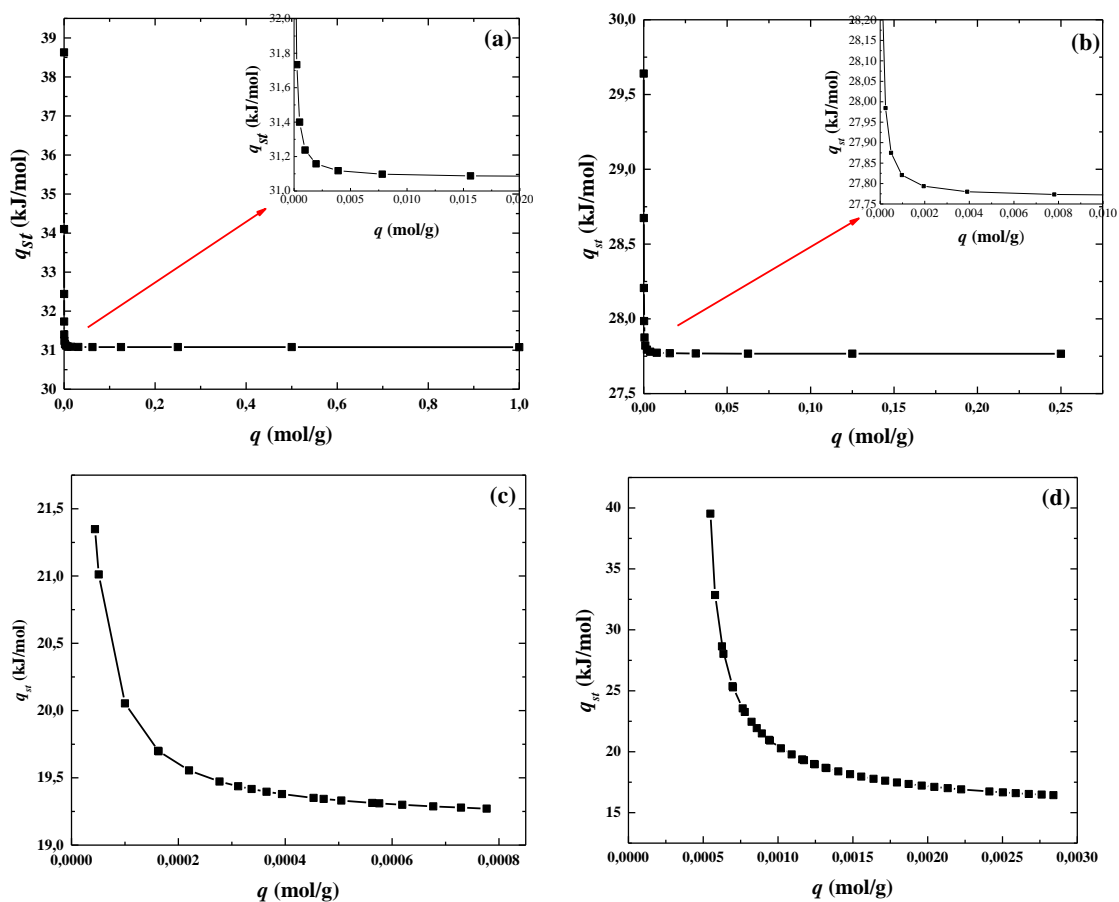


Figura IV. 9- Calor isostérico de adsorção ao longo da quantidade adsorvida, para a) CO₂/NaY, b) CO₂/CA, c) CH₄/CA e d) C₂H₆/CA.

Pode-se observar que o calor isostérico calculado por meio da equação de Clausius-Clapeyron apresentou comportamento semelhante com relação aos experimentos de calorimetria, diminuindo com o aumento da quantidade adsorvida, o que sugere que o sistema é heterogêneo. Conforme mencionado anteriormente, este fato pode ocorrer devido à interação que ocorre entre adsorvente e adsorvato ser relacionada com calor isostérico de adsorção e está associada com diferentes forças, tais como interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. No início do processo de adsorção, a superfície dos poros está disponível e o adsorvato entra em contato direto com adsorvente, promovendo uma ligação do tipo van der Waals, o que acarreta a um valor do calor isostérico de adsorção máximo em baixa pressões. A pressões mais elevadas, os poros do adsorvente são ocupados, por isso, forças do tipo van der Waals se tornam mais fracas entre adsorvato-adsorvente e, como consequência, o calor isostérico de adsorção diminuiu (Zhou et al., 2012).

De acordo com Burrelly et al. (2005), as diferenças na entalpia podem ser atribuídas a diferenças na geometria dos poros e na química da superfície, que é principalmente controlada pela relação Si/Al e a concentração de cátions extra-estruturais em uma zeólita. Em geral, a curva calorimétrica destaca três diferentes tipos de comportamento. A interação de uma molécula de adsorvente com uma superfície energeticamente homogênea irá resultar numa energia constante de interação gás/adsorvente. Na maioria dos casos, no entanto, um adsorvente é energeticamente heterogêneo devido a uma distribuição de tamanho de poro e/ou a uma química de superfície variável (cátions extra-estruturais, por exemplo). Inicialmente, seria de esperar interações relativamente fortes entre as moléculas adsorventes e a superfície. A força dessas interações diminuirá depois que esses locais específicos estejam ocupados. Assim, para adsorventes energeticamente heterogêneos, espera-se uma diminuição gradual dos valores calorimétricos. Finalmente, um aumento na quantidade de gás adsorvido em uma amostra leva a um aumento das interações entre as moléculas de adsorvato. Assim, cada curva de entalpia diferencial varia e resulta do tipo de interação adsorvato/adsorvente, como pode ser observado nas curvas apresentadas na Figura IV.9.

Pode-se observar, também, que os sistemas com CO₂ e C₂H₆ apresentaram uma maior variação do calor com o aumento da quantidade adsorvida. Este fato pode ser

devido à interação entre a superfície heterogênea do adsorvente e a molécula de CO_2 , que apresenta momento quadrupolar, sendo que a interação com o CH_4 é menor (molécula apolar), ou seja, homogênea.

Conforme discutido nos resultados apresentados na Seção IV.4.2, a fugacidade das moléculas de adsorvato podem explicar por que os calores isostéricos obtidos para as fases estudadas em carvão ativado são maiores para CO_2 , seguido de C_2H_6 e, por fim, CH_4 (SHAPIRO e STENBY, 1998).

Os dados de calor isostérico calculados utilizando a equação de Clausius-Clapeyron também foram comparados aos obtidos experimentalmente obtidos por meio da microcalorimetria, conforme apresentado na Figura IV.10.

Os valores do desvio médio encontrados para o calor isostérico utilizando a equação de Clausius-Clapeyron foram superiores a 7%, o que sugere que o modelo de Clausius não se ajustou de forma adequada aos dados experimentais.

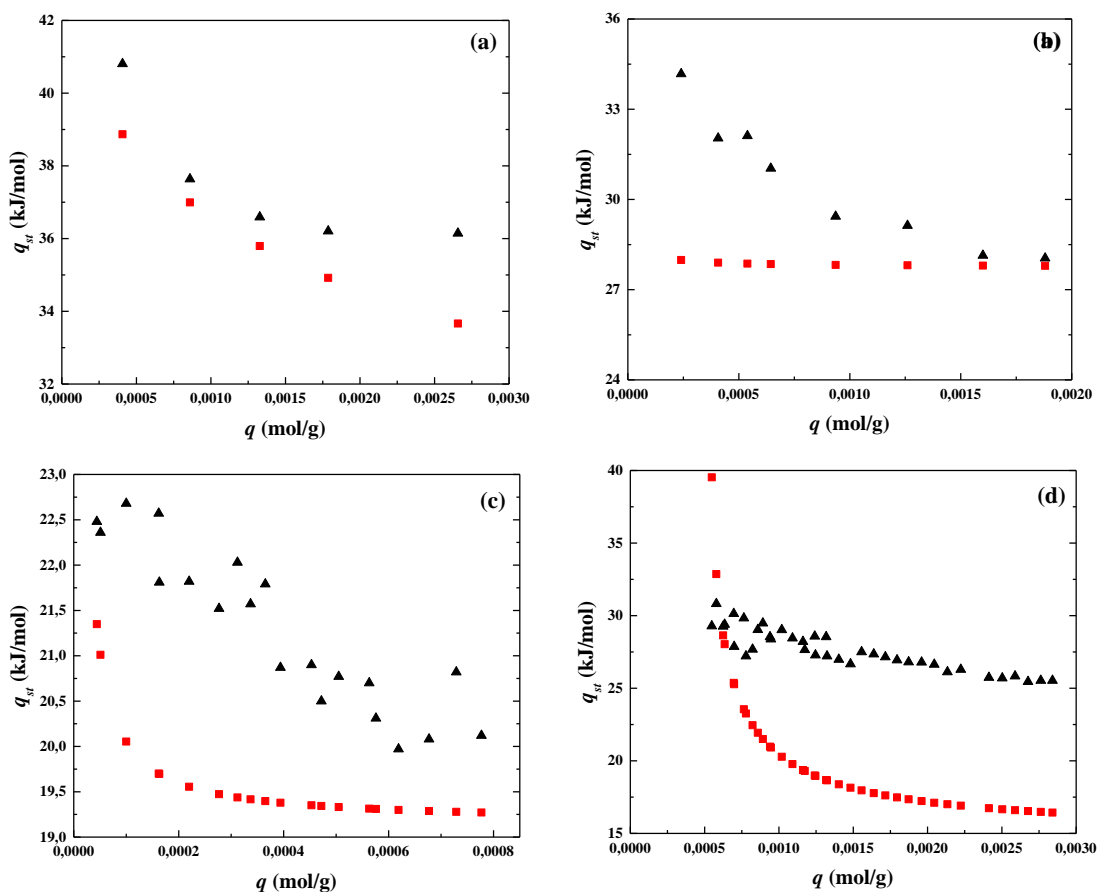


Figura IV. 10- Calor isostérico de adsorção variando com a quantidade adsorvida a) CO_2/NaY e b) CO_2/CA obtidos neste trabalho, c) CH_4/CA e d) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$ obtidos a partir do trabalho de He et. al. (2004): (▲) experimental; (■) modelo de Clausius-Clapeyron.

Pode-se observar que a equação de Clausius-Clapeyron não descreve

adequadamente os dados experimentais em todos os casos, subestimando os dados experimentais. O desvio médio com relação aos dados de calorimetria também foi obtido para todos os sistemas e apresentados na Tabela IV.4.

Tabela IV. 4- Calor isotérico e desvio médio relativo.

Sistema	q_{st} (kJ/mol)		M.D.R (%)
	Experimental	Clausius-Clapeyron	
CO ₂ /NaY	40,81-36,21	31,46-31,13	16,47
CO ₂ /CA	34,17-28,05	27,79-27,99	8,33
CH ₄ /CA	22,68-19,97	21,34-19,27	7,77
C ₂ H ₆ /CA	30,82-25,53	39,53-16,43	28,36

Então, para descrever o comportamento e determinar os valores do calor isotérico de adsorção devem ser utilizados modelos que possam representar as interações adsorvente/adsorvato e a heterogeneidade de superfície que os modelos de van't Hoff e Clausius-Clapeyron não são capazes de descrever.

IV.4.3. Calor isotérico obtido pelos Modelos de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron

Nesta seção estão mostrados os resultados de calor isotérico diferencial de adsorção que foram obtidos com o ajuste dos dados experimentais dos sistemas CO₂/NaY/, CO₂/CA, determinados neste trabalho e CA/CH₄ e CA/C₂H₆, obtidos do trabalho de He et al. (2004), utilizando os modelos de isoterma de Sips e Tóth, a partir da variação com a temperatura dos parâmetros ΔH , K_{T0} , α , χ , m_{T0} , e q_{m0} ajustados.

IV.4.3.1 Adsorção de CO₂ em NaY e CA

Para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA, os resultados dos ajustes das isotermas experimentais pelos modelos de Sips 1, Sips 2, Sips 3, Tóth 1 e Tóth 2, bem como os respectivos calores isotéricos de adsorção determinados com base nos parâmetros otimizados estão apresentados nas Figuras IV.11 e IV.12, respectivamente.

Como pode ser observado para o sistema CO₂/NaY, os modelos das isotermas de Sips e Tóth descreveram o comportamento dos dados experimentais de equilíbrio, apresentando desvios apenas para as maiores temperaturas. Os valores dos parâmetros

ajustados para as isotermas acopladas à equação de Clausius-Clapeyron são descritos na Tabela IV.5. Para o sistema CO₂/CA, os modelos das isotermas de Sips e Tóth se ajustaram aos dados experimentais apresentando desvios para todas as temperaturas. Os valores dos parâmetros ajustados também se encontram na Tabela IV.5.

Para todos os modelos de isoterma ajustados, o calor isostérico de adsorção diminui com o aumento da quantidade adsorvida, como mostrado nas colunas à direita das Figuras IV.11 e IV.12, o que sugere que o sistema é heterogêneo, como verificado para os resultados da Seção IV.4.2, para estes mesmos pares gás/adsorvente (CO₂/NaY e CO₂/CA).

A partir dos dados apresentados na Tabela IV.6, o para o sistema CO₂/NaY pode-se verificar que os modelos utilizados para o calor isostérico se ajustaram aos dados experimentais de forma adequada, apresentando um desvio médio relativo inferior a 24% para as isotermas e menor que 3% para os dados de calor isostérico. Desta forma, considerando que os M.D.R. para o calor isostérico têm valores pequenos e próximos, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Tóth 1, o que sugere que este modelo é adequado para CO₂/NaY, pois não possui limitações com relação à pressão (TÓTH, 1971).

Para o sistema CO₂/CA, os dados mostrados na Tabela IV.6 indicam que o melhor método de correlação utilizado foi também o de Tóth 1, que apresentou desvio para o ajuste das isotermas de 30,04 % e para os dados de calor isostérico de 1,16%, levando-se em conta que este desvio é pequeno e próximos dos apresentados pelos outros métodos.

De acordo com Do et al. (1998), estes resultados apresentados pelo modelo de Tóth 1 pode ser devido à sua simplicidade na forma e seu comportamento correto em baixas e altas pressões, sendo a equação de Tóth recomendada como a primeira escolha de modelo de isoterma para ajustar dados de muitos sistemas como hidrocarbonetos, anidro carbônico, hidrogênio sulfeto, álcoois em carvão ativado e, também, zeólitas. Para o calor isostérico de adsorção, todos os modelos se ajustaram de forma adequada aos dados experimentais, porém, o melhor ajuste foi utilizando o modelo de Tóth, o que sugere que indiretamente as hipóteses dos modelos influem na determinação e comportamento do cálculo do calor.

Para todos os modelos, o parâmetro m foi diferente de 1, o que sugere que o sistema é heterogêneo. Assim, este pode ser considerado como o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema que provém do sólido ou do adsorvato ou uma

combinação de ambos. (DO et al., 1998). Portanto, este é outro fator que corrobora a hipótese da heterogeneidade dos sistemas CO_2/NaY e CO_2/CA , conforme mencionado anteriormente.

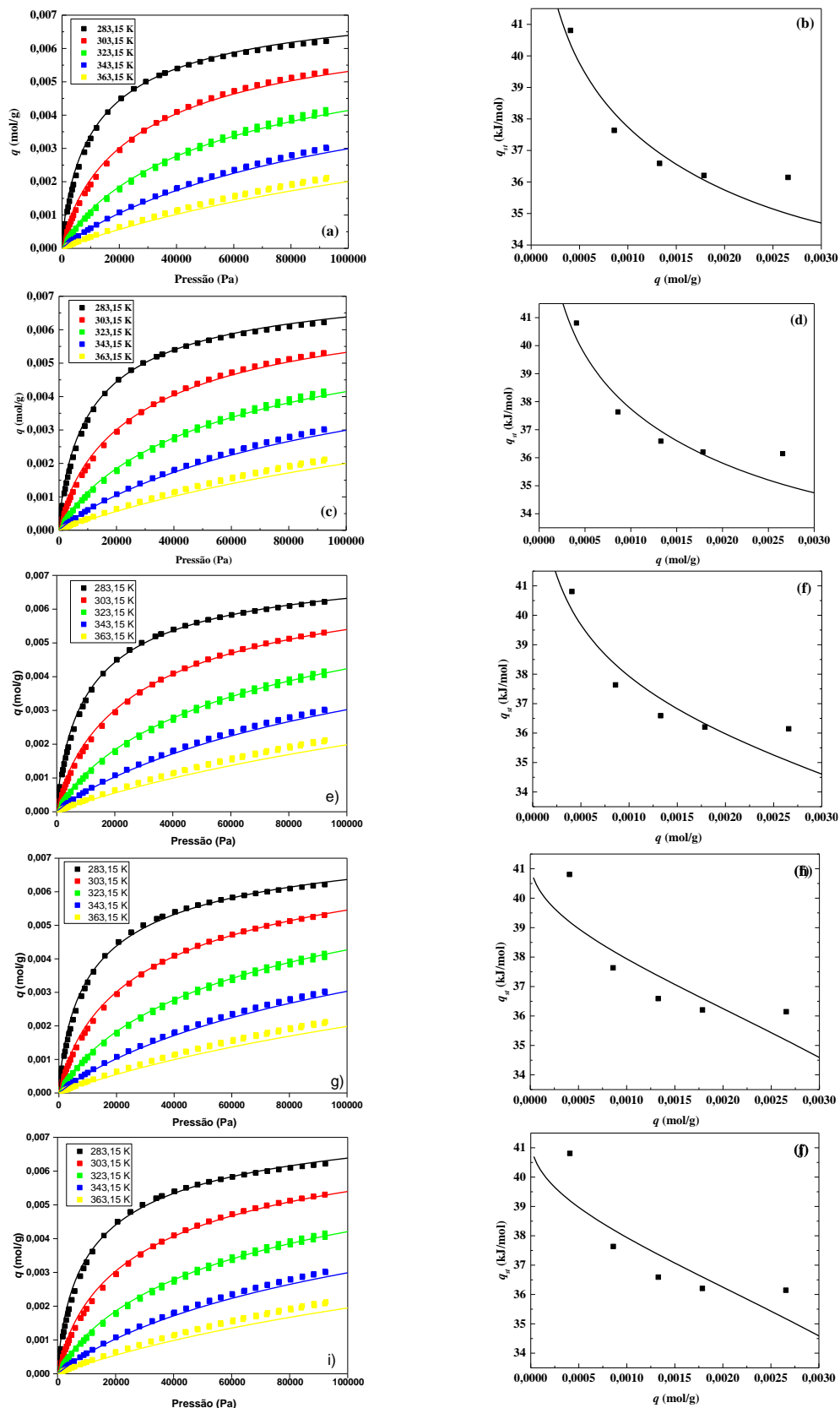


Figura IV.11-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isotérmico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO_2/NaY : (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.

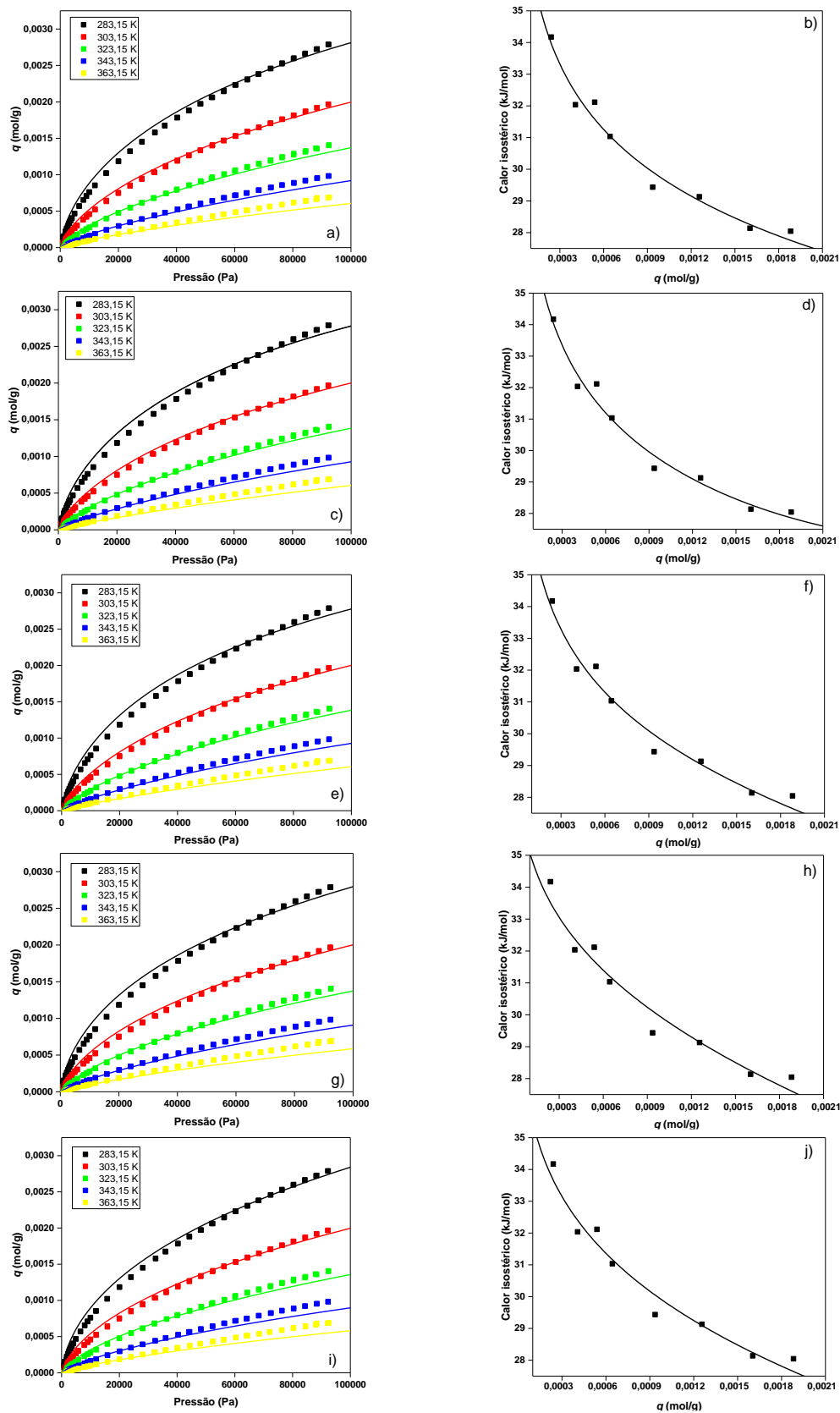


Figura IV.12-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isotérmico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO_2/CA : (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2, (e,f) Sips 3, (g,h) Tóth 1, (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.

Tabela IV. 5-Parâmetros para o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA.

Isoterma	ΔH (kJ/mol)	$K_{T0} \times 10^6$ (1/Pa)	α	χ	m_{T0}	$q_{m0} \times 10^3$ (mol/g)
CO₂/NaY						
Sips 1	29,49	38,0	0,75	0,79	0,79	7,5
Sips 2	30,23	37,0	0,71	0,67	0,79	7,5
Sips 3	33,60	36,0	0,59		0,79	7,7
Tóth 1	42,70	72,0	0,52	0,59	0,61	8,7
Tóth 2	41,79	77,0	0,69		0,60	8,5
CO₂/CA						
Sips 1	22,40	2,8	0,54	0,46	0,67	7,3
Sips 2	20,64	4,7	0,65	0,89	0,72	5,9
Sips 3	20,94	4,7	0,65	0,89	0,72	5,9
Tóth 1	41,99	14,0	0,33	0,04	0,27	20,0
Tóth 2	46,92	11,0	0,22		0,20	66,0

Tabela IV. 6-Desvio médio obtido a partir do ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA.

Isoterma	M.D.R (%)	
	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{exp,i} - q_{calc,i} }{q_{exp,i}} \right]$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{st,exp,i} - q_{st,calc,i} }{q_{st,exp,i}} \right]$
CO₂/NaY		
Sips 1	23,02	1,41
Sips 2	23,03	1,41
Sips 3	22,61	1,66
Tóth 1	12,36	2,25
Tóth 2	13,69	2,10
CO₂/CA		
Sips 1	73,32	0,83
Sips 2	45,99	0,79
Sips 3	46,90	0,91
Tóth 1	30,04	1,16
Tóth 2	49,05	1,03

Foi observado também que a quantidade adsorvida para o sistema CO₂/NaY foi maior em relação ao sistema CO₂/CA, o mesmo é esperado para o parâmetro q_{m0} , como pode ser confirmado na Tabela IV.5. Cabe resaltar que quanto maior a interação adsorvente/adsorvato, maior será a quantidade adsorvida e também a energia característica para o sistema. Assim, com relação ao parâmetro ΔH , para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA, todos modelos com exceção do modelo de Sips 1, apresentam maiores valores deste parâmetro de energia para o sistema CO₂/NaY. Isto está de acordo com a interação que existe entre o gás/adsorvente que também é mais elevada para o sistema CO₂/NaY.

De acordo com Shafteeyan e Daud (2015), o parâmetro k_{T0} , representa a afinidade entre o gás e o adsorvente, assim, o sistema CO₂/NaY apresentou valores mais elevados deste parâmetro, se comparado com o sistema CO₂/CA, confirmando que o CO₂ possui maior interação com a zeólita.

Com relação aos parâmetros χ e α , não foram encontrados na literatura uma avaliação para o comportamento físico-químico dos mesmos, porém estes parâmetros contemplam a influência da temperatura nos parâmetros q_m e m (Equações III.10 e III.12), respectivamente, o que sugere que na modelagem realizada para CO₂/NaY, os modelos de Sips e Tóth contemplam de maneira similar a influência da temperatura para minimização da função objetivo. Para CO₂/CA, os modelos de Sips apresentam maiores valores para χ e α que os modelos de Tóth, o que pode indicar que, para ajustar os dados, o uso de mais de um conjunto de temperaturas possui maior efeito nos modelos de Sips, mesmo estes não se ajustando melhor aos dados de isoterma que os de Tóth (Tabela IV.6).

Foi observado também a variação dos parâmetros q_m , ks e m com a temperatura para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA, conforme é apresentado na Figura IV.13. Pode-se observar com relação ao parâmetro qm , para ambos os sistemas, os modelos de Sips 1 e 2 e Tóth 1 aumentaram ligeiramente com temperatura devido a equação utilizada para a dependência, enquanto os modelos de Sips e Tóth não apresentaram variação com a temperatura. O aumento foi mais acentuado para o modelo que apresentou maiores valores para χ que quanto maior este valor, maior será a sua influência com a temperatura.

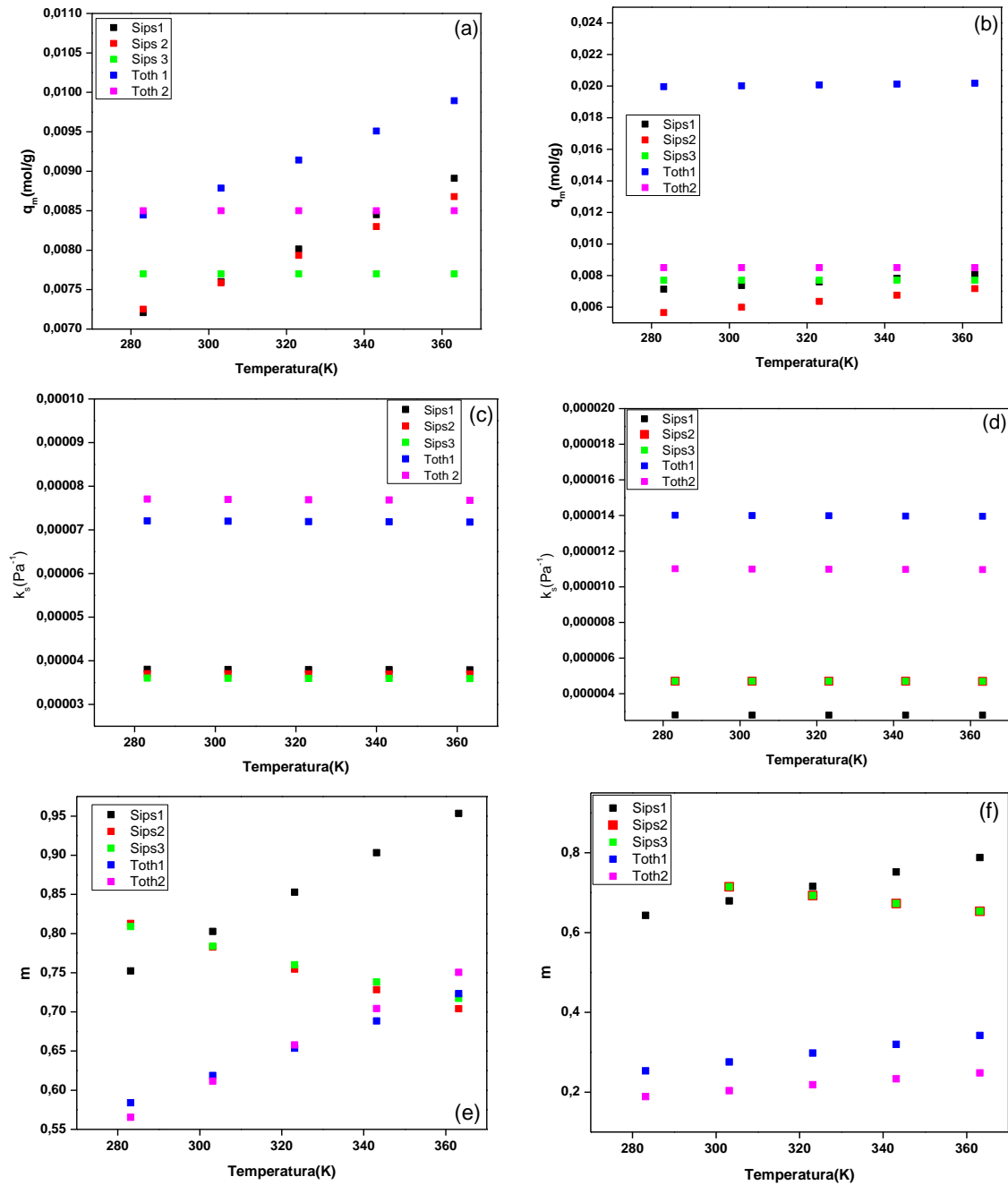


Figura IV. 13- Parâmetros variando com a temperatura: esquerda CO₂/NaY e direita CO₂/CA a) e b) q_m , c) e d) k_s , e) e f) n .

Com relação ao parâmetro k_s , os modelos de Sips e Tóth não apresentaram variação com temperatura. Isto pode ser devido a equação utilizada para esta dependência não apresentar nenhuma variável que é influenciada pela temperatura.

O parâmetro n para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA apresentou um aumento com a temperatura para os modelos de Sips 1 e Tóth 1 e 2 e uma diminuição para os modelos de Sips 2 e 3. Isto é devido as equações utilizadas para a dependência variar de forma

linear e inversa com a temperatura. Quanto maior o valor do parâmetro α , maior será a variação com a temperatura.

IV.4.3.2. Adsorção de CH_4 e C_2H_6 em CA

Os dados experimentais para o sistema CH_4/CA foram obtidos a partir da literatura (HE et al., 2004). Assim, foi realizado o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth e o respectivo calor isostérico, os quais são apresentados na Figura IV.14.

A partir das curvas apresentadas na Figura IV.14, pode-se observar que a maioria dos modelos de isotermas testadas ajustaram os dados de equilíbrio apresentando desvios significativos em relação aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros para as isotermas acopladas à equação de Clausius-Clapeyron são descritos na Tabela IV.7.

Para o sistema CH_4/CA foram determinados os desvios médios para o ajuste dos modelos da isoterma e para o calor isostérico, os quais são apresentados na Tabela IV.8. O modelo que melhor se ajustou aos dados da isoterma de adsorção experimental foi novamente o modelo de Tóth 1. Conforme mencionado anteriormente, o fato do modelo da isoterma de Sips não ser o mais adequado para a região de Henry pode contribuir de forma significativa para que este ajuste apresente os maiores desvios em relação aos dados experimentais.

Os dados experimentais para o sistema C_2H_6/CA foram obtidos a partir da literatura (HE et al., 2004). Assim, foram realizados também foram determinados o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth e calculado o respectivo calor isostérico, os quais são apresentados na Figura IV.15.

A partir das curvas apresentadas na Figura IV.15 pode-se observar que os ajustes dos modelos de isotermas apresentaram desvios significativos em relação aos dados experimentais. Como pode ser observado a partir dos valores apresentados na Tabela IV.8, apenas os modelos de Sips 3 e Tóth 2 apresentaram desvios muito elevados para as isotermas, indicando que estes modelos não se ajustaram de forma adequada. Para o calor isostérico, todos os modelos apresentaram um ajuste adequado aos dados de calorimetria, pois os valores de desvio médio relativo apresentados são pequenos (< 2%).

Com relação aos parâmetros obtidos a partir do ajuste das isotermas para os sistemas de He et al. (2004), os valores obtidos de q_{m0} , para o sistema C_2H_6/CA foi maior em relação ao sistema CH_4/CA , conforme previsto, pois a quantidade adsorvida foi

maior para o sistema C_2H_6/CA . Conforme mencionado anteriormente a relação entre a interação adsorvente/adsorvato, também é observada para neste sistema, assim, com relação ao parâmetro ΔH , para os sistemas os mesmos, todos modelos com exceção do modelo de Sips 1, apresentam maiores valores deste parâmetro de energia para o sistema C_2H_6/CA . Isto está de acordo com a interação que existe entre o gás/adsorvente que também é mais elevada para o sistema C_2H_6/CA .

Pode-se notar também que o parâmetro k_{70} , apresentou valores mais elevados para o sistema C_2H_6/CA , em relação ao sistema CH_4/CA , de acordo com o que foi mencionado anteriormente.

Cabe ressaltar, para ambos os sistemas, que os valores obtidos para o parâmetro m também se desviaram do valor unitário, o que caracteriza a heterogeneidade do sistema. Portanto, este é outro fator que corrobora a hipótese da heterogeneidade dos sistemas CH_4/CA e C_2H_6/CA , conforme mencionado anteriormente.

Para o parâmetro χ , foi observado que o modelo de Sips 2 apresentou o maior valor de χ para os sistemas CH_4/CA e C_2H_6/CA , sugerindo que este modelo contempla maior influência da temperatura no parâmetro q_m para ambos os sistemas. A presença de valores negativos ocorre pois não foi imposto um limite inferior nem superior para este parâmetro no ajuste dos dados. Por outro lado, pode-se explicar que valores negativos de χ causam a diminuição do parâmetro q_m (para um $q_{m,0}$ constante) à medida que a temperatura aumenta, possivelmente ligado a um processo de fisissorção. Para valores de χ próximos de zero, $q_m = q_{m,0}$.

Com relação ao parâmetro α , foi verificado que os modelos de Tóth 1 e 2 apresentaram valores mais elevados de α para o sistema C_2H_6/CA e CH_4/CA , respectivamente, o que sugere que o modelo de Tóth contempla uma maior influência da temperatura no parâmetro m para estes sistemas.

Pode-se observar, em todos os sistemas estudados, uma variação do calor isostérico com o aumento da quantidade adsorvida. De acordo com Do et al (1998), o calor isostérico pode variar com o aumento da pressão e da quantidade adsorvida usando o ajuste da isoterma de Sips e Tóth, pois estas teorias se aplicam a sistemas heterogêneos. As moléculas preferencialmente irão adsorver em locais de alta energia e, em seguida, à medida que o processo de adsorção avança, irão adsorver em locais de menor energia, resultando em uma diminuição do calor com o aumento mais na quantidade adsorvida. Além disso, os valores obtidos para o calor isostérico de adsorção podem diferir significativamente dependendo do modelo de isoterma escolhido. A

diferença é bastante significativa para que o calor isostérico seja usado como o critério para melhor selecionar o modelo da isoterma (DO et al., 1998).

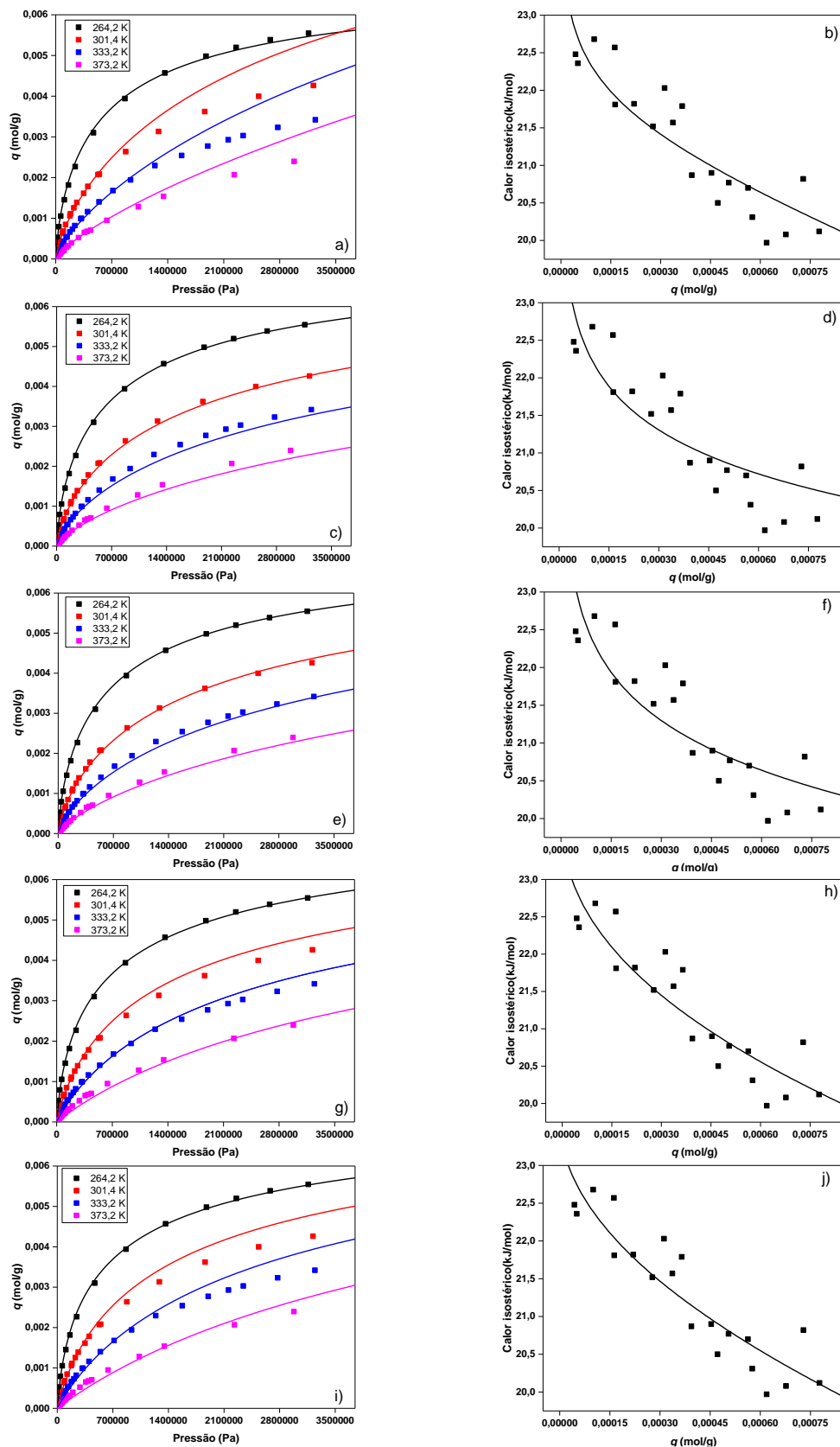


Figura IV. 14- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CH_4/CA : (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo.

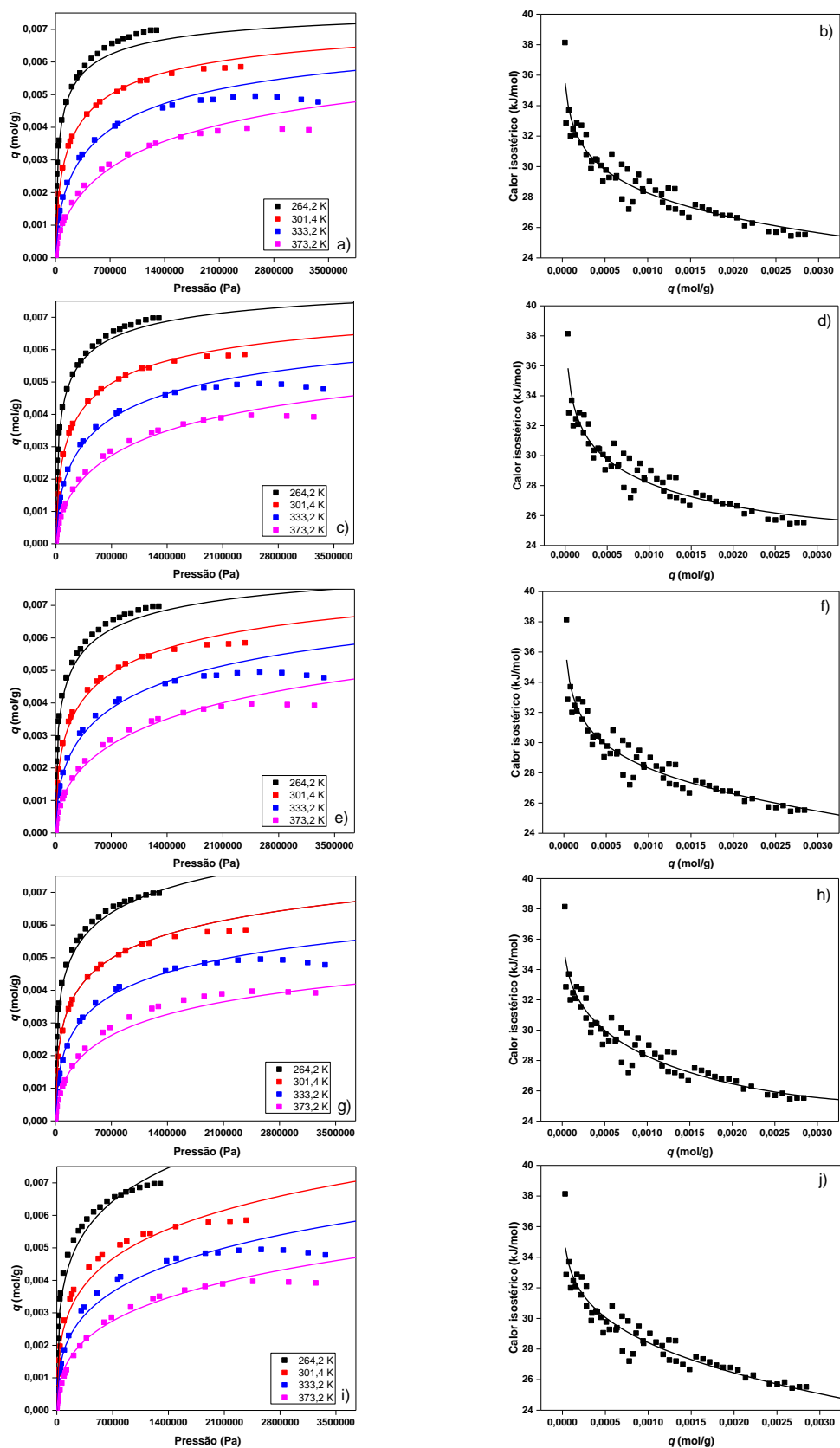


Figura IV. 15-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para C_2H_6/CA : (a,b) Sips 1; (c,d) Sips 2; (e,f) Sips 3; (g,h) Tóth 1; (i,j) Tóth 2; ■, experimental; —, modelo

Tabela IV. 7- Parâmetros para o ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CH₄/CA e C₂H₆/CA.

Isoterma	ΔH (kJ/mol)	$K_{T0} \times 10^7$ (1/Pa)	α	χ	m_{T0}	$q_{m0} \times 10^3$ (mol/g)
CH₄/CA						
Sips 1	32,21	3,0	0,12	-3,80	0,75	10,0
Sips 2	18,08	5,0	0,17	0,16	0,72	7,4
Sips 3	18,46	5,3	0,19		0,74	7,4
Tóth 1	22,32	14,0	0,89	-0,58	0,62	7,9
Tóth 2	23,59	12,0	0,91		0,65	8,1
C₂H₆/CA						
Sips 1	23,31	43,0	0,29	0,20	0,59	7,7
Sips 2	21,41	37,0	0,28	0,46	0,56	8,0
Sips 3	24,03	22,0	0,21		0,51	9,0
Tóth 1	34,88	1800	0,36	-1,48	0,27	12,0
Tóth 2	46,41	55000	0,06		0,12	54,0

Tabela IV. 8- Desvio médio obtido a partir do ajuste dos modelos das isotermas de Sips e Tóth acoplados à Equação de Clausius-Clapeyron para os sistemas CH₄/CA e C₂H₆/CA.

Isoterma	M.D.R (%)	
	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{exp,i} - q_{calc,i} }{q_{exp,i}} \right]$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{st,exp,i} - q_{st,calc,i} }{q_{st,exp,i}} \right]$
CH₄/CA		
Sips 1	23,23	1,49
Sips 2	41,06	1,73
Sips 3	22,18	1,66
Tóth 1	15,06	1,39
Tóth 2	17,66	1,36
C₂H₆/CA		
Sips 1	9,77	1,88
Sips 2	13,98	1,88
Sips 3	24,62	1,89
Tóth 1	12,19	1,89
Tóth 2	37,43	1,93

Foi observado também a variação dos parâmetros q_m , k_s e m com a temperatura para os sistemas, conforme apresentado na Figura IV.16.

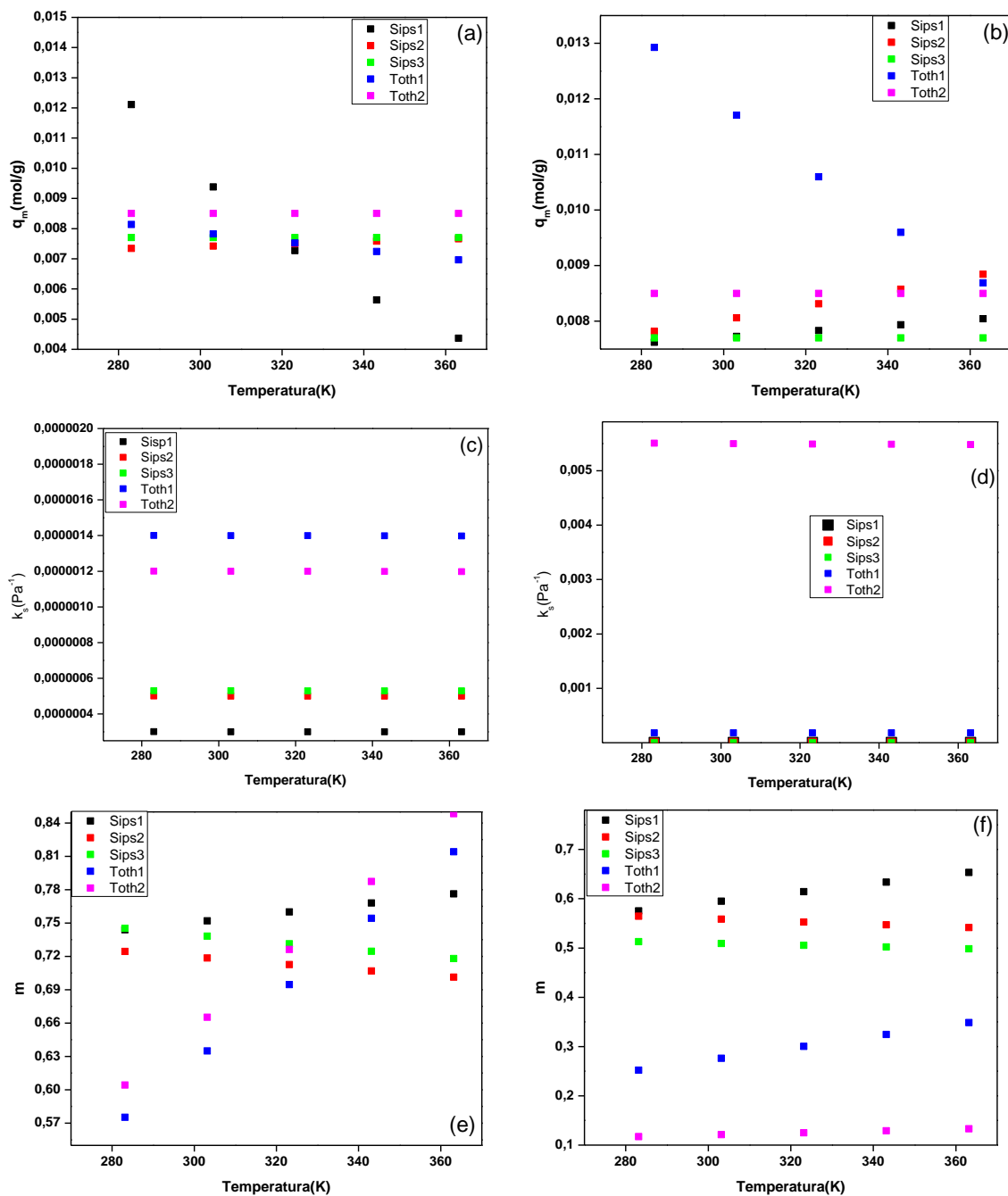


Figura IV. 16- Parâmetros variando com a temperatura: esquerda CH₄/CA e direita C₂H₆/CA a) e b) q_m , c) e d) k_s , e) e f) m .

Pode-se observar com relação ao parâmetro q_m , para o sistema CH₄/CA e C₂H₆/CA os modelos de Sips 1 e Tóth 1 diminuíram ligeiramente com temperatura devido a equação utilizada para a dependência, enquanto os modelos de Sips e Tóth não apresentaram variação com a temperatura. Este decréscimo foi mais acentuado para o

modelo que apresentou valores mais baixos para χ que quanto maior este valor, maior será a sua influência com a temperatura.

Com relação ao parâmetro k_s , os modelos de Sips e Tóth não apresentaram variação com temperatura. Isto pode ser devido a equação utilizada para esta dependência não apresentar nenhuma variável que é influenciada pela temperatura.

O parâmetro m para os sistemas CO_2/NaY e CO_2/CA apresentou um aumento com a temperatura para os modelos de Sips 1 e Tóth 1 e 2 e uma diminuição para os modelos de Sips 2 e 3. Isto é devido as equações utilizadas para a dependência variar de forma linear e inversa com a temperatura. Quanto maior o valor do parâmetro α , maior será a variação com a temperatura.

IV.4.4. Calor isostérico obtido pelo Modelo de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida

IV.4.4.1. Adsorção de CO_2 em NaY e CA

Para o sistema CO_2/NaY foram realizados o ajuste da isoterma de Dubinin-Astakhov e, após isto, calculado o calor isostérico a partir da equação de Clausius-Clapeyron conforme apresentado na Figura IV.17. O modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov (DA) não se ajustou de forma adequada aos dados experimentais da isoterma para o sistema CO_2/NaY , porém, o método utilizado para o cálculo do calor foi capaz de descrever de forma adequada os dados experimentais, prevendo o comportamento do calor isostérico com a quantidade adsorvida.

Foram calculados os desvios médios para o ajuste dos modelos da isoterma e para o calor isostérico, sendo estes apresentados na Tabela IV.10. Como pode ser observado na Tabela IV.10 para este sistema CO_2/NaY , a isoterma de DA não se ajustou de forma adequada aos dados experimentais, o que pode ser devido a este modelo não se reduzir a lei de Henry, sendo que para zeólitas, foi observado por Pera-Titus (2010), desvios consideráveis da tendência linear para adsorção de N_2 e Ar à temperaturas criogênicas, e também por não apresentar bom desempenho em sólidos com microporos finos como as zeólitas (DO et al., 1998; PERA-TITUS, 2010). Porém, para o calor isostérico, os modelos se ajustaram de forma adequada aos dados de calorimetria, prevendo o comportamento do calor isostérico ao longo da capacidade adsorvida.

Os parâmetros m e E da isoterma de Dubinin-Astakhov (DA), mostrados na Tabela IV.9, são correlacionados ao grau de heterogeneidade da superfície do sistema microporoso (PERA-TITUS, 2010). Desta forma, como m menor que 3, o sistema é considerado heterogêneo ou tem uma ampla distribuição de tamanho de microporos (DO et al., 1998), o que não se aplica à zeólita NaY, como pode ser verificado de sua caracterização textural mostrada Figura IV.1, porém é observado para o carvão ativado.

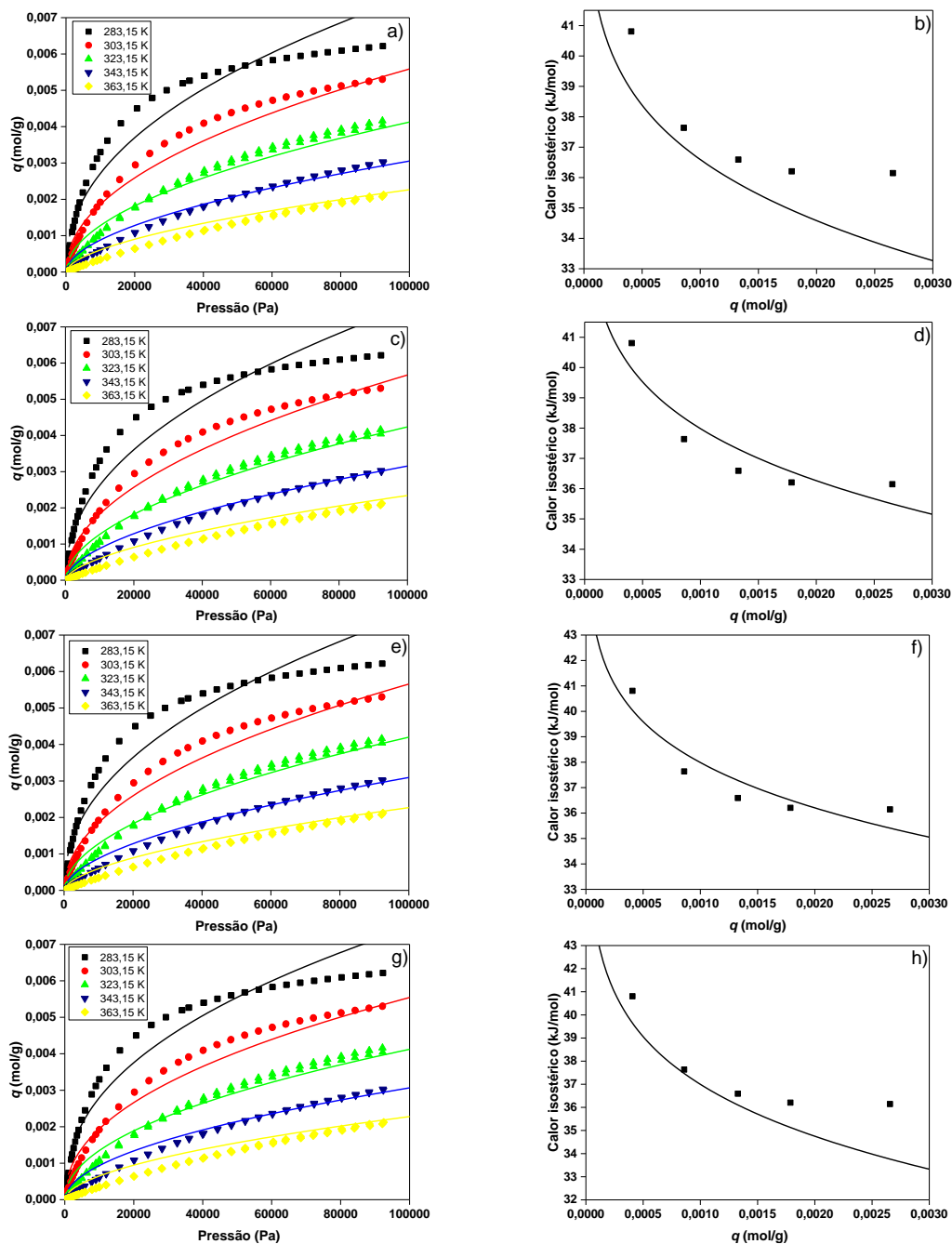


Figura IV. 17-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO_2/NaY : (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.

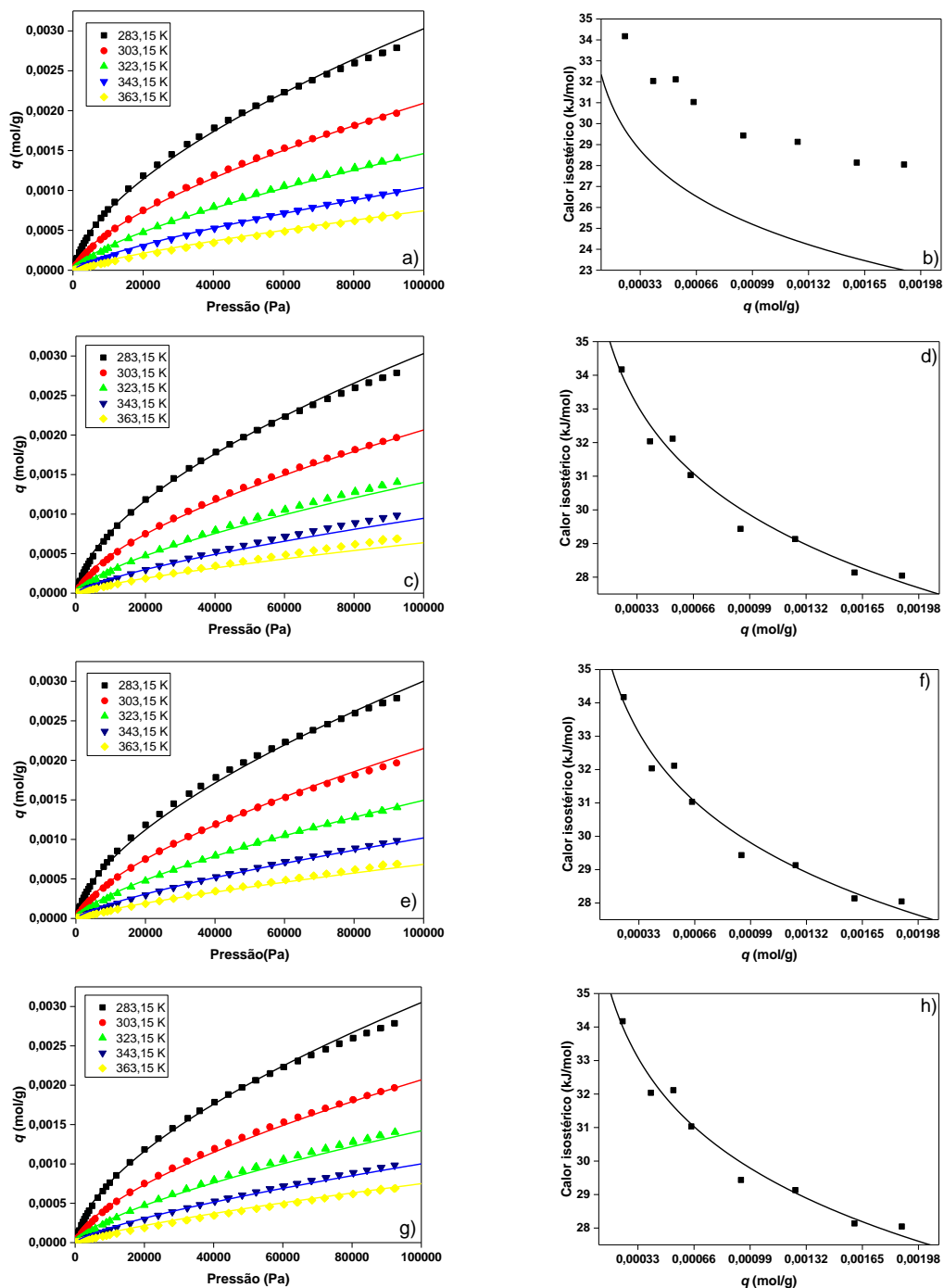


Figura IV. 18- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CO₂/CA: (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.

Tabela IV. 9- Parâmetros ajustados do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CO₂/NaY e CO₂/CA.

Modelo	Parâmetros V_a		Parâmetros DA		
	A_0	B_0	E (kJ/mol)	m	q_m (mol/g)
CO ₂ /NaY					
Linear	106,7	0,12	15,82	2,99	2,93
Racional	1,99	10000	13,85	2,71	1,63
Racional inversa	0,04	6,52	14,53	2,79	1,68
Rackett modificado	1,96	0,49	9.823	1,87	1,60
CO ₂ /CA					
Linear	130,93	0,26	7,56	1,96	1,75
Racional	$6,4 \cdot 10^{-16}$	18335,7	8,11	1,98	1,74
Racional inversa	0,051	9,99	7,74	2,00	1,83
Rackett modificado	0,40	0,81	6,65	1,69	1,60

Tabela IV. 10- Desvio médio obtido a partir do ajuste do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CO₂/NaY e CO₂/CA.

Modelo	M.D.R (%)	
	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{exp,i} - q_{calc,i} }{q_{exp,i}} \right]$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{st,exp,i} - q_{st,calc,i} }{q_{st,exp,i}} \right]$
CO ₂ /NaY		
Linear	212,75	3,81
Racional	191,41	1,73
Racional inversa	201,98	1,71
Rackett modificado	259,09	2,82
CO ₂ /CA		
Linear	0,78	14,93
Racional	0,84	0,90
Racional inversa	0,71	0,89
Rackett modificado	0,82	0,89

Para o sistema CO₂/CA foram realizados o ajuste da isoterma de Dubinin-Astakhov (DA) e, após isto, calculado o calor isostérico a partir da equação de Clausius-Clapeyron conforme apresentado na Figura IV.18.

A partir das curvas apresentadas na Figura IV.18, pode-se observar que o modelo da isoterma de Dubinin- Astakhov se ajustou de forma adequada aos dados da isoterma experimental, assim como o método utilizado para o cálculo do calor se ajustou aos dados experimentais, o qual foi capaz de descrever. Dessa forma, os resultados obtidos indicam a existência de diferentes níveis de energia superficial e heterogeneidade da superfície adsorvente (Shafeeyan e Daud, 2015), como também pode ser verificado a partir dos valores dos parâmetros apresentados na Tabela IV.9, como, por exemplo, parâmetro m , que apresentou valores próximos de 2, que são propostos para carvões ativados conforme indicado por Dubinin-Radushkevich.

Com relação aos demais parâmetros apresentados na Tabela IV.9, pode-se observar que os valores obtidos para E foram maiores para o sistema CO₂/NaY, em relação ao sistema CO₂/CA, o que sugere que existe uma maior interação de CO₂ com a zeólita NaY do que com o carvão ativado. Esse fato pode ser relacionado com o parâmetro q_m , que também foi maior para o sistema CO₂/NaY, pois, quanto maior a interação, maior a quantidade máxima adsorvida.

Foram calculados os desvios médios para o ajuste dos modelos da isoterma e para o calor isostérico, sendo estes apresentados na Tabela IV.10. Pode-se observar que, o modelo que utiliza a equação Racional inversa para o volume molar da fase adsorvida, apresentou o melhor ajuste com relação a quantidade adsorvida e calor isostérico. Cabe ressaltar o comportamento do modelo proposto, que utiliza a equação de Rackett modificado, pois, apresentou o mesmo valor para o desvio de q_{st} que o modelo Racional inverso.

Foi observado também a variação do volume da fase adsorvida com a temperatura para os sistemas CO₂/NaY e CO₂/CA, utilizando as diferentes equações selecionadas de volume, conforme apresentado na Figura IV.19.

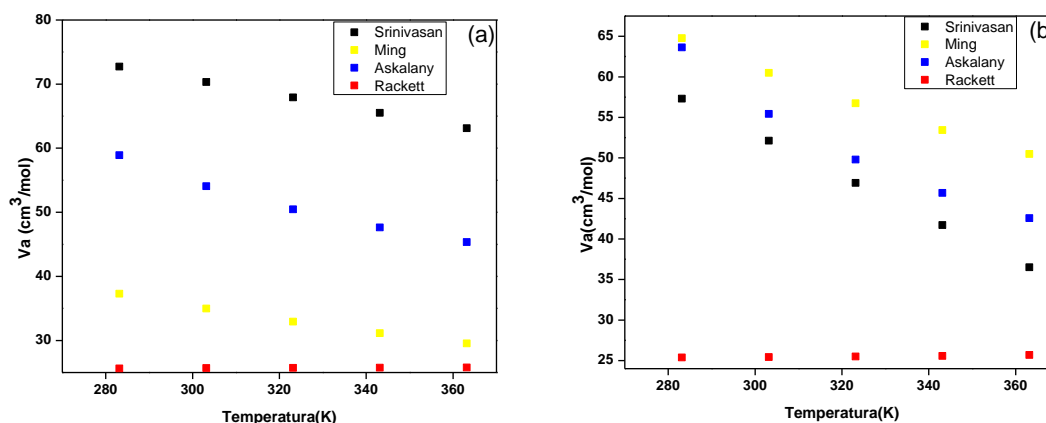


Figura IV. 19- Volume da fase adsorvida variando com a temperatura a) CO_2/NaY e b) CO_2/CA .

Foi observado para os sistemas CO_2/NaY e CO_2/CA que o volume da fase adsorvida diminui ligeiramente com o aumento da temperatura utilizando as equações Linear, Racional e Racional inversa, exceto a equação de Rackett modificado que permaneceu constante. Isto pode ser devido a fase adsorvida torna-se mais densa à medida que a temperatura aumenta, ou seja, durante a transição líquido-vapor, a densidade diminui com o aumento da temperatura de acordo com Srinivasan et al. (2011).

IV.4.4.2. Adsorção de CH_4 e C_2H_6 em CA

Para o sistema CH_4/CA foram realizados o ajuste da isoterma de Dubinin-Astakhov (DA) e, após isto, calculado o calor isostérico a partir da equação de Clausius-Clapeyron, conforme apresentado na Figura IV.20.

Para este sistema, o modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov não descreve de forma adequada aos dados de equilíbrio como se pode verificar pelo comportamento das curvas apresentadas na Figura IV.20. Porém, os modelos para o calor isostérico foram capazes de descrever o comportamento, de diminuição do q_{st} com q , o que demonstra diferentes níveis de energia superficial e heterogeneidade do adsorvente. Este comportamento também está de acordo com os valores dos parâmetros apresentados na Tabela IV.11.

Para este sistema, o parâmetro m foi aproximadamente igual a 2, que conforme dito anteriormente, é caso particular da equação característica mais geral denominada Dubinin-Radushkevich (DR) para sólidos carbonáceos com baixo grau de queima (DO et al., 1998).

A partir dos dados apresentados na Tabela IV.12, pode se verificar que os modelos que melhor se ajustaram aos dados de calorimetria foram o Linear e o Racional, pois apresentaram os menores desvios para q e q_{st} , embora estes ainda sejam altos se comparados com a utilização dos modelos descritos anteriormente para outros sistemas.

Para o sistema C_2H_6/CA foram realizados o ajuste da isoterma de Dubinin-Astakhov e, após isto, calculado o calor isostérico a partir da equação de Clausius-Clapeyron, conforme apresentado na Figura IV.21. Para este sistema o modelo da isoterma de Dubinin-Astakhov não se ajustou de forma adequada aos dados da isoterma experimental. Porém, os modelos utilizados para o calor isostérico se ajustaram de forma adequada ao comportamento obtido para os dados de calorimetria.

Com relação aos parâmetros apresentados na Tabela IV.11, conforme mencionado anteriormente, quando m menor que 3, o sistema é considerado heterogêneo ou tem uma ampla distribuição de tamanho de microporos (DO et al., 1998), que está de acordo com a característica textural mostrada pelo CA (Figura IV.1), pois apresenta distribuição de tamanho de poros bimodal. Pode-se observar também que os valores obtidos para E foram maiores para o sistema C_2H_6/CA , em relação ao sistema CH_4/CA , o que sugere que existe uma maior interação de C_2H_6 com o carvão ativado. Esse fato pode ser relacionado com o parâmetro q_{m0} , que também foi maior para o sistema C_2H_6/CA , pois, quanto maior a interação, maior a quantidade máxima adsorvida.

Foram determinados os desvios médios para o ajuste dos modelos da isoterma e para o calor isostérico, apresentados na Tabela IV.12, em que se verifica que os modelos que melhor se ajustaram aos dados de calorimetria foram o Linear e o Rackett modificado. Pode-se observar que a uma diminuição do calor isostérico com o aumento da quantidade adsorvida é devido à interação preferencial do gás adsorvido com locais de energia mais fortes ocorrendo progressivamente antes da interação com locais de energia mais fracos (SILVA et al., 2012).

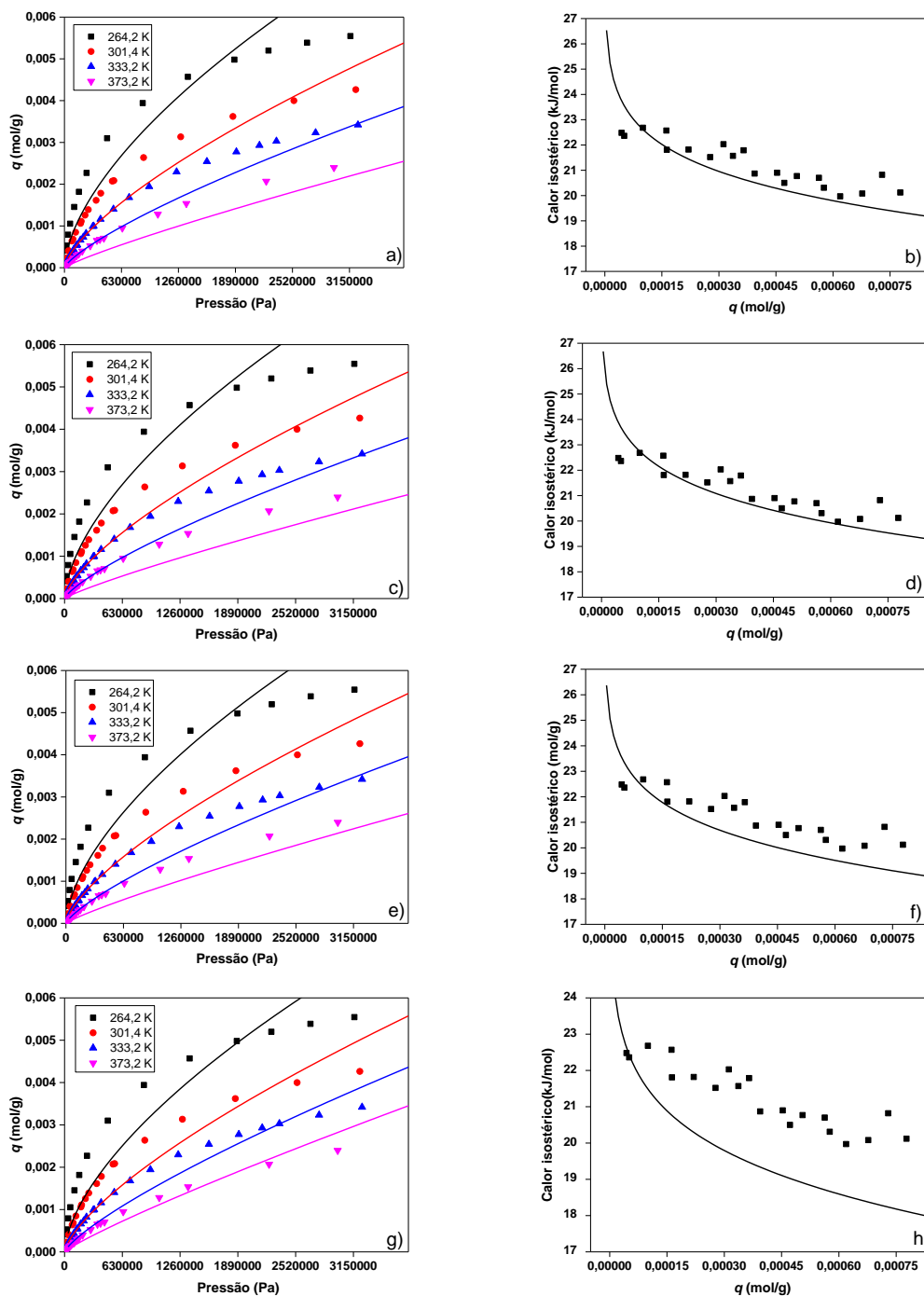


Figura IV. 20-Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para CH_4/CA : (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.

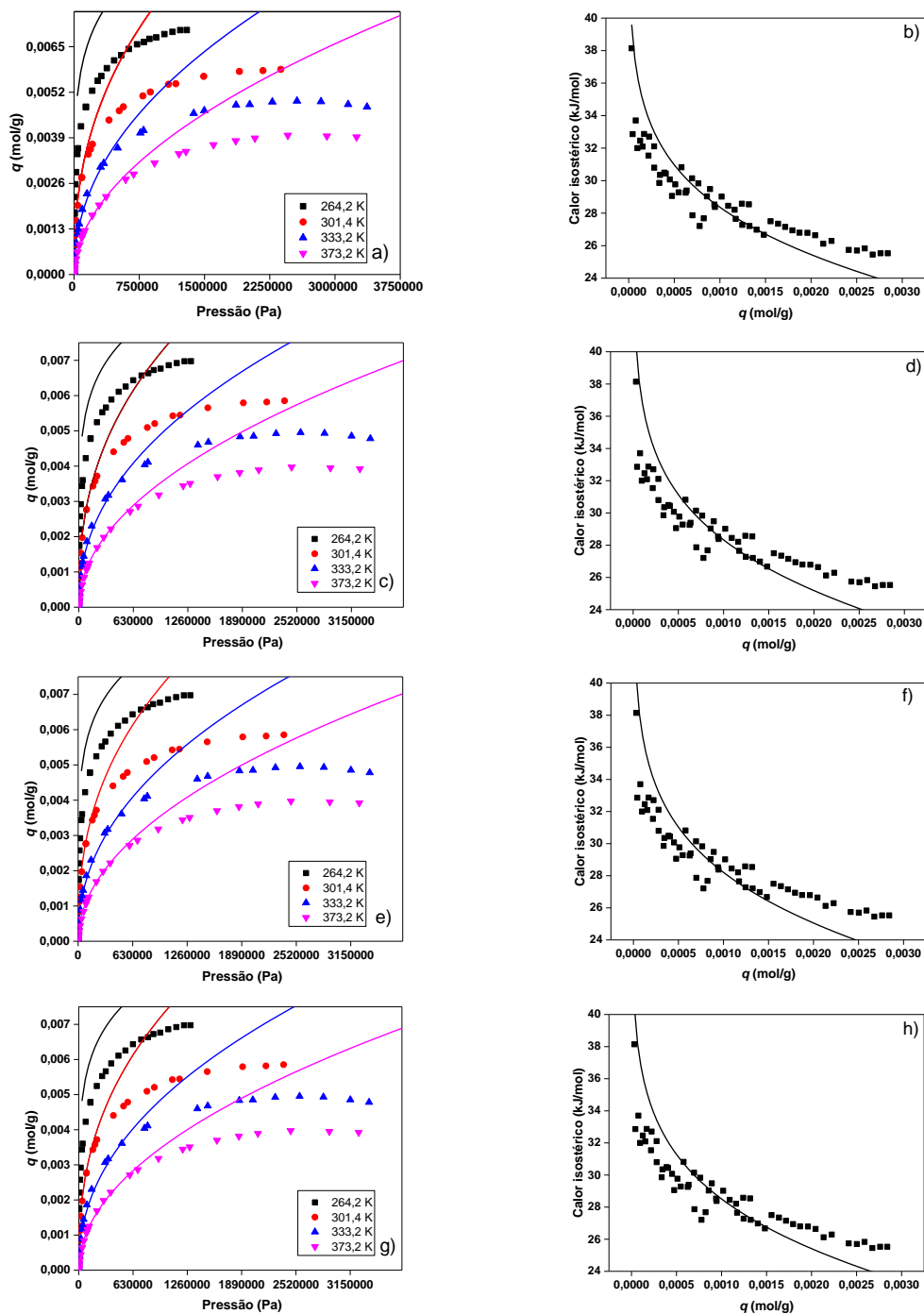


Figura IV. 21- Ajuste dos modelos das isotermas (esquerda) e calor isostérico variando com a quantidade adsorvida (direita) para C_2H_6/CA (a,b) Linear; (c,d) Racional; (e,f) Racional inversa; (g,h) Rackett modificado; ■, experimental; —, modelo.

Tabela IV. 11- Parâmetros ajustados do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para os sistemas CH₄/CA e C₂H₆/CA.

Modelo	Parâmetros V_a		Parâmetros DA		
	A_0	B_0	E (kJ/mol)	m	q_m (mol/g)
CH ₄ /CA					
Linear	65,30	0,024	10,44	2,0	1,2
Racional	58,22	2873	12,62	2,4	1,4
Racional inversa	0,018	0,30	10,17	2,0	1,2
Rackett modificado	0,004	0,57	10,04	1,9	1,9
C ₂ H ₆ /CA					
Linear	119,9	0,01	10,98	1,83	1,20
Racional	79,9	2000	11,09	1,33	0,69
Racional inversa	0,009	0,30	11,36	1,39	1,00
Rackett modificado	$6,9 \cdot 10^{-15}$	0,01	11,00	1,32	1,17

Tabela IV. 12- Desvio médio obtido a partir do ajuste do modelo de isoterma de Dubinin-Astakhov acoplado à Equação de Clausius-Clapeyron considerando diferentes equações para o volume da fase adsorvida para o sistema CH₄/CA e C₂H₆/CA.

Modelo	M.D.R (%)	
	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{exp,i} - q_{calc,i} }{q_{exp,i}} \right]$	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{ q_{st,exp,i} - q_{st,calc,i} }{q_{st,exp,i}} \right]$
CH ₄ /CA		
Linear	31,37	3,10
Racional	31,96	2,69
Racional inversa	35,91	3,81
Rackett modificado	27,01	7,63
C ₂ H ₆ /CA		
Linear	44,21	4,51
Racional	45,58	5,25
Racional inversa	45,50	5,32
Rackett modificado	44,17	5,12

Para os sistemas estudados neste trabalho, verificou-se que considerar o volume da fase adsorvida nos cálculos do calor isostérico apresenta melhorias na equação para o cálculo do calor isostérico com relação à modelos que só utilizam de Clausius-Clapeyron. Os desvios encontrados para todos os sistemas utilizando somente a equação de Clausius-Clapeyron foram maiores que 7% e, considerando a fase adsorvida aos cálculos do calor, este valor diminui consideravelmente. Pode-se concluir que utilizar um método que considere a fase adsorvida nos cálculos diminui os desvios em relação aos dados experimentais consideravelmente e sugerem que com o uso de modelos mais robustos pode fornecer dados mais confiáveis sobre o calor isostérico de adsorção.

Contudo pode-se verificar que este método não foi o que melhor se ajustou aos valores de calor isostérico de adsorção. Este fato pode ser devido à isoterma de Dubinin-Astakhov não se reduzir à lei de Henry a baixas pressões, não proporcionando, portanto, uma caracterização adequada na faixa de pressão utilizada (PERA-TITUS, 2010).

Foi observado também a variação do volume da fase adsorvida com a temperatura para os sistemas CH_4/CA e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$, utilizando as diferentes equações selecionadas de volume, conforme apresentado na Figura IV.22.

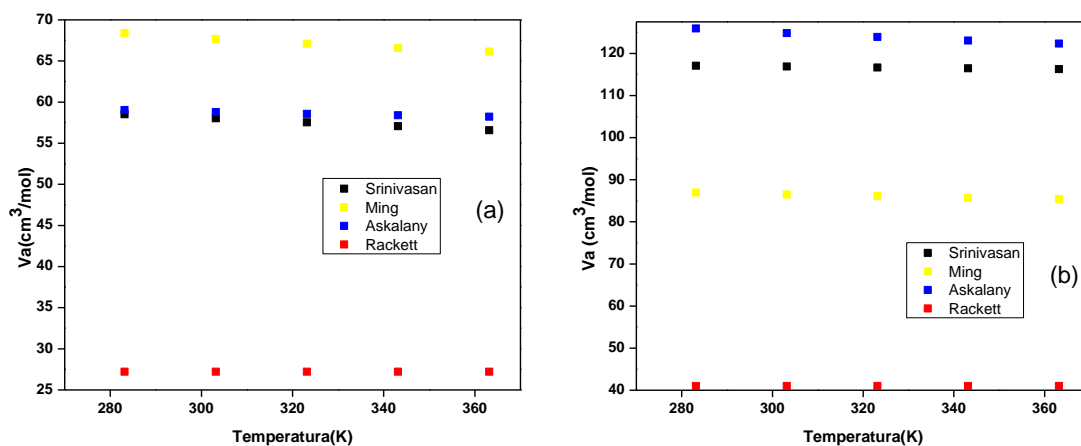


Figura IV. 22-Volume da fase adsorvida variando com a temperatura a) CO_2/NaY e b) CO_2/CA .

Para os sistemas CH_4/NaY e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CA}$ foi observado que o volume da fase adsorvida diminui ligeiramente com o aumento da temperatura utilizando as equações Linear, Racional e Racional inversa, exceto a equação de Rackett modificado que permaneceu constante. Isto pode ser devido os modelos utilizados neste trabalho para V_a indicarem que o volume da fase adsorvida diminui com a temperatura, o que é

possível fisicamente para sistemas em que ocorre fisissorção, uma vez que a quantidade adsorvida também diminui com o aumento da temperatura. Quanto menos adsorvato está na fase adsorvida, menor é o volume da mesma.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Com realização deste trabalho foi possível avaliar o desempenho de várias metodologias para obter o calor isostérico de adsorção. Além disto, este trabalho também contribuiu com a proposta de uma nova metodologia que utiliza uma nova equação para o volume da fase adsorvida na isoterma de Dubinin-Astakhov aplicada na equação de Clausius-Clapeyron.

O calor isostérico pode ser utilizado como um parâmetro de caracterização para medir a força de interação gás/adsorvente, assim, por meio deste é possível selecionar adsorventes para o processo de purificação do gás natural. A partir dos resultados pode-se observar que, a zeólita NaY apresentou o maior valor para o calor isotérico, assim como a capacidade adsorvida para CO₂, em comparação ao carvão ativado, sendo este o material selecionado para a purificação do gás natural, permitindo a separação dos gases envolvidos. Apesar do valor do calor ser maior para a o sistema CO₂/NaY, este não é considerado um valor elevado para dificultar de regeneração do adsorvente por dessorção.

Pode-se observar, nos sistemas estudados, uma diminuição do calor isostérico com o aumento da quantidade adsorvida é devido à interação preferencial do gás adsorvido com locais de energia mais fortes, antes da interação com locais de energia mais fracos. Isto pode ser devido ao sistema ser considerado heterogêneo, ou seja, a energia na superfície não é a mesma em todos os locais disponíveis para a adsorção, sendo este conhecimento de grande importância para a caracterização dos sistemas.

Para os sistemas estudados, pode-se verificar que o ajuste do modelo das isoterma de Tóth superou o ajuste realizado com os modelos das isotermas de Sips e Dubinin Astakhov. Isto pode ser devido as limitações dos modelos de Sips e DA na região de Henry. Como o ajuste do calor de adsorção está diretamente relacionado aos parâmetros

dos modelos das isotermas, os valores obtidos podem diferir significativamente dependendo do modelo de isoterma escolhido. A diferença é bastante significativa para que o calor isostérico seja usado como o critério para melhor selecionar o modelo da isoterma.

Contudo, verificou-se que considerar o volume da fase adsorvida nos cálculos do calor isostérico apresenta melhorias na equação de Clausius-Clapeyron. Os desvios encontrados para os sistemas utilizando somente a equação de Clausius-Clapeyron foram maiores que 7%, e considerando a fase adsorvida aos cálculos do calor, este valor diminui consideravelmente. A proposta deste trabalho em avaliar uma nova equação para o volume da fase adsorvida no ajuste do calor isostérico, contribui para inserir a hipótese da fase adsorvida se comportar como um líquido saturado, visando sistemas gás/adsorvente que possuem temperaturas acima da crítica, o que pode ser bastante útil em sistemas mais complexos.

Portanto pode-se concluir, que utilizar um método que considere a fase adsorvida nos cálculos diminui os desvios em relação aos dados experimentais consideravelmente, e sugerem que com o uso de modelos mais robustos podem contribuir com dados mais confiáveis sobre o calor isostérico de adsorção.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS

ABREU, P. L.; MARTINEZ, J. A. Gás natural – o combustível do novo milênio. Plural Comunicação. Porto Alegre, p. 9-70, 1999.

AGARWAL, R. K.; SCHAWARZ, J. A. Analysis of High Pressure Adsorption of Gases on Activated Carbon by Potential Theory. **Carbon**, v. 26, p. 873-887; 1988

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Julho, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. O Gás Natural Liquefeito no Brasil – Experiência da ANP na implantação dos projetos de importação de GNL / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Superintendência de Comercialização e Movimentação de Petróleo, seus Derivados e Gás Natural. – Rio de Janeiro: ANP, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 17/6/2008 - DOU 18/6/2008. ANP, 2008.

AKKIMARADI, B. S.; PRASAD, M.; DUTTA, P.; SAHA, B. B.; SRINIVASAN, K. Adsorption of Nitrogen on Activated Carbon-Refit of Experimental Data and Derivation of Properties Required for Design of Equipment. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 2291–2295, 2009

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 361-369, 2015.

ASKALANY A A, SAHA B B. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption – A correlation with the potential theory. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 59–63, 2017.

BELMABKHOUT, Y.; DE WEIRELD, G.; SAYARI, A. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ and H₂S removal from natural gas and biogas. **Langmuir**, v. 25, p. 13275-13278, 2009.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEM, E. M.; JANSEN, J. C.; "Introduction to Zeolite Science and Practice" Amsterdam, Elsevier, 58, 1991.

BOURRELLY, S.; MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L. Adsorption microcalorimetry of methane and carbon dioxide on various zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 158, p. 1121-1128, 2005.

BRECK, D. W.; Zeolite Molecular Sieve, John Wiley & Sons: New York, 1974.

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**, v. 60, p. 1723-1732, 1940.

BRINKER, C. J.; WARDB, T. L.; SEHGAL, R.; RAMAN, N. K.; HIETALAB, S. L.; SMITH, D. M.; HUA, D. W.; HEADLEY, T. J. "Ultramicroporous" silica-based supported inorganic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 77, p. 165-179, 1993.

CIOLA, R.; "Fundamentos da Catálise". Ed 1, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CHAKRABORTY, A.; SAHA, B. B.; EL-SHARKAWY, I. I.; KOYAMA, S.; SRINIVASAN, K.; NG, K. C. Theory and experimental validation on isosteric heat of adsorption for na adsorbent + adsorbate system. **High Temperatures-High Pressures**, v. 37, p. 109–117, 2007.

CRÖNSTEDT, A. F.; Akad. Handl. Stockholm, 18, 120-130, 1756.

Do, D. D. ADSORPTION ANALYSIS: EQUILIBRIA AND KINETICS. Imperial College Press, vol. 2, 1998.

DO, D. D.; NICHOLSON, D.; DO, H. D. On the Henry constant and isosteric heat at zero loading in gas phase adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 15-24, 2008.

DUBININ M. M, ASTAKHOV V. A. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents communication 1. **Physical Chemistry**, v. 1, p. 5-11, 1971.

DUBININ M. M. Prog. Surface and Membrane Science, **Academic Press**, v. 9, 1975.

FAIZ, R.; AL-MARZOUQI, M. Insights on natural gas purification: Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 351–361, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FINDENEGG, G. Fundamentals of Adsorption. **Engineering Foundation**, p. 207, 1984.

FREUNDLICH, H. M. F.; “Über die adsorption in lösungen” In. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385-470, 1906;

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. 3a ed. ed. PTR Prentice Hall: USA, 1993.

GIANNETTO, G. P.; MONTES, A. R.; RODRÍGUES, G. F. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**: Caracas, 2000

GIANNETTO, P.; “Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]” **Editorial Inovación Tecnológica**, 1990.

GHOULI, 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**, v.119, p. 117–128, 2009.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area and Porosity, 2nd ed., London, Academic Press, 1982.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F.; “Adsorção de Fenol Sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino” Química Nova, v.29 (6), p.1226-1232, 2006;

HE Y, YUN J H, SEATON N A. Adsorption Equilibrium of Binary Methane/Ethane Mixtures in BPL Activated Carbon: Isotherms and Calorimetric Heats of Adsorption, **Langmuir**, v. 20, p. 6668-6678, 2004.

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

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisorption data for gas/solid systems, v. 54, p. 2201–2218, 1982.

JAIBOON, V.; YOOSUK, B.; PRASASSARAKICH, P. Amine modified silica xerogel for H₂S removal at low temperature. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 276-282, 2014.

JANKOWSKA, H.; “Active Carbon”, Ellis Horwood, New York, 1991; J. M. Smith, H. C. Van Ness e M. M. Abbott. Introdução `a Termodinâmica da Engenharia Química. Rio de Janeiro: LTC, 5a. ed., 2000.

KHAN M I, YASMEN T, KHAN M I, FAROOQ M, WAKEEL M. Research progress in the development of natural gas as fuel for road vehicles: A bibliographic review (1991–2016). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 702–74, 2016.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, R. P. Fundamentals of natural gas processing. Boca Raton: CRC Press, 418 p., 2006.

KOYUN, T.; KUNDUZ, M.; OZTOP, H. F.; UCGUL, I. Comparison of purification processes of natural gas obtained from three different regions in the world. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 61-68, 2011.

KRISHNA, R. Evaluation of procedures for estimation of the isosteric heat of adsorption in microporous materials. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 191–196, 2015.

KUMAR, S.; HYUN, J.; MOON, I. Ionic liquid-amine blends and CO₂BOLs: Prospective solvents for natural gas sweetening and CO₂ capture technology-A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 20, p. 87-116, 2014.

LANGMUIR, I.; “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”. **Journal of the American Chemical Society**, 40(9), 1361-1403, 1918;

LEUNG D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, B.; DUAN, Y.; LUEBKE, D.; MORREALE, B.; Advances in CO₂ capture technology: A patent review. **Applied Energy**, v. 102, p. 1439-1447, 2013.

MAGHSOUDI, H.; SOLTANIEH, M.; BOZORGZADEH, H.; MOHAMADALIZADEH, A. Adsorption isotherms and ideal selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all-silica DD3R zeolite. **Adsorption**, v. 19, p. 1045-1053, 2013.

MARZOUK, S. A. M.; AL-MARZOUQI, M. H.; TERAMOTO, M.; ABDULLATIF, N.; ISMAIL, Z. M. Simultaneous removal of CO₂ and H₂S from pressurized CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v.86, p. 88-97, 2012.

MAURIN, G.; BELMABKHOUT, Y.; PIRNGRUBER, G.; GABEROVA, L.; LLEWELLYN, P. CO₂ adsorption in LiY and NaY at high temperature: molecular simulations compared to experiments. **Adsorption**, v. 13, p. 453-460, 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. McGraw Hill International, 6a. ed., 2001.

MING L, ANZHONG G, XUESHENG L, RONGSHUN W. Determination of the adsorbate density from supercritical gas adsorption equilibrium data. **Carbon**, v. 41, p.585-588, 2003.

MOFARAHI, M.; GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 200, p. 1-10, 2014.

MUSA, M. A. A.; YIN, C. Y.; SAVORY, R. M. Analysis of the textural characteristics and pore size distribution of a commercial zeolite using various adsorption models. **Journal of Applied Sciences**, v. 21, p. 3650-3654, 2011.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. **AIChE Journal**, 11, p. 121-130, 1965.

OZAWA, S.; KUSUMI, S.; OGINO, Y. **J. Con. Int. Sci.** 56, 83, 1976.

PENG, X.; CAO, D. Computational Screening of Porous Carbons, Zeolites, and Metal Organic Frameworks for Desulfurization and Decarburization of Biogas, Natural Gas, and Flue Gas. **AIChE Journal**, v. 59, n. 8, p. 2928-2942, 2013.

PERA-TITUS, M. On an isotherm thermodynamically consistent in Henry's region for describing gas adsorption in microporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 410–416, 2010.

PINI, R.; OTTIGER, S.; STORTI, G.; MAZZOTTI, M. Pure and Competitive Adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ on Coal for ECBM. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1705–1710, 2009.

RACKETT H G, Equation of State for Saturated Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, p.514-517, 1970.

RASHIDI, A. N.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 13, p. 1–16, 2016.

RASOOLZADEH, M.; SHOHREH, F.; GHOLAMHOSSEINI, M.; MOOSAVIYAN, M. A. Study of Methane Storage and Adsorption Equilibria in Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering**, v. 27, p. 127-134, 2008.

RIDHA, F. N.; WEBLEY, P. A. Entropic effects and isosteric heats of nitrogen and carbon dioxide adsorption on chabazite zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 22–30, 2010.

RUTHVEN, D. M. "Principles of adsorption and adsorption processes" New York: Wiley, 1984.

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K.; "Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor". **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 44, 51, 2005;

SAITO, A.; FOLEY, H. C. Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. **AIChE Journal**, v. 37, p. 429-436, 1991.

SCHOOTS, K.; RIVERA-TINOCO, R.; VERBONG, G.; VAN DER ZWAANA, B. Historical variation in the capital costs of natural gas, carbon dioxide and hydrogen pipelines and implications for future infrastructure. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.5, p. 1614–1623, 2011.

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

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A.W. A semi-empirical model to predict adsorption equilibrium of carbon dioxide on ammonia modified activated carbon. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, v. 5, p. 72-77, 2015.

SHAPIRO, A. A.; STENBY, E. H. Potential Theory of Multicomponent Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 201, p. 146–157, 1998.

SILVA, F. W. M.; MAIA, D. A. S.; OLIVEIRA, R. S.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; SAPAG, K.; CAVALCANTE, C. L.; ZGRABLICH, G.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption Microcalorimetry Applied to the Characterisation of Adsorbents for CO₂ Capture. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 1372-1380, 2012.

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**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO₂ on activated carbon. **Applied Thermal Engineering**, 2015.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SIRCAR, S. Estimation of Isothermic Heats of Adsorption of Single Gas and Multicomponent Gas Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 1813-1819, 1992

SIRCAR, S. Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 647-653, 2005.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 5th Edition, New York, Mcgraw-Hill, 1996.

SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. **Environmental Science Technology**, 1, 228, 1967;

SOMASUNDARAN, P.; “Encyclopedia of Surface and Colloid Science” Taylor and Francis Group, LLC, 2006;

SONG, H. S.; PARK, M. G.,; AHN, W.; LIM, S. N.; YI, K. B.; CROISSET, E. CHEN, Z.; NAM, S. C. Enhanced adsorption of hydrogen sulfide and regeneration

ability on the composites of zinc oxide with reduced graphite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 264-273, 2014.

SRINIVASAN K, SAHA B B, NG K C, DUTTA P, PRASAD M. A method for the calculation of the adsorbed phase volume and pseudo-saturation pressure from adsorption isotherm data on activated carbon. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 12559–12570, 2011.

SUNDARAM, N.; YANG, R. Isothermic Heats of Adsorption from Gas Mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 378–388, 1998.

TÓTH, J. State equations of the solid-gas interface layers. **Acta Chimica Academia e Scientium Hungaricae**, 69, p. 311-328, 1971.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEM, E. M.; JANSEN, J. C.; “Introduction to Zeolite Science and Practice” Amsterdam, Elsevier, 58, 1991;

VAZ, C. E. M; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. dos. Tecnologia da indústria do gás natural. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2008.

YANG, H., XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLANDI, A. E.; WRIGHT, I. Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review. **Journal Environmental Science**, v. 20, p.14–27 2008.

YANG, S. -T.; KIM, J.; AHN, W. -S. CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 135, p. 90-94, 2010.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. CO₂ Adsorption in Y and X Zeolites Modified by Alkali Metal Cation Exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 78-84, 2006.

WATABE, T.; YOGO, K. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 20–23, 2013.

WHITTAKER, P. B.; WANG, X.; REGENAUER-LIEB, K.; CHUA, H. T. Predicting isosteric heats for gas adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 473-482, 2013.

WHITTAKER, P. B.; WANG, X.; ZIMMERMANN, W.; REGENAUER-LIEB, K.; CHUA, H. T. Predicting the Integral Heat of Adsorption for Gas Physisorption on

Microporous and Mesoporous Adsorbents. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 8350-8358, 2014.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 127-130, 1964.

WONG, S.; BIOLETTI, R. Carbon dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy Management, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canadá, 2002.

WU, X.; YUAN, B.; BAO, Z.; DENG, S. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen on an ultramicroporous copper metal–organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 78-84, 2014.

ZHAO, X-X., XU, X-L., SUN, L-B., ZHANG, L.L., LIU, X-Q. Adsorption Behavior of Carbon Dioxide and Methane on AlPO₄-14: A Neutral Molecular Sieve. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1534-1538, 2009.

ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 399–404, (2012)