



7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção

25 a 27 de Junho de 2008 / Campina Grande - PB

Adsorção de CO₂ e N₂ sobre carvão ativado e zeólita 13X: Isotermas de Equilíbrio através de medidas gravimétricas.

Tirzhá L.P. Dantas^{1,3}, Ricardo V.P. Rezende², Alírio E. Rodrigues³, Regina F.P.M. Moreira¹.

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, Brasil, CEP 88040-900- Fax (48) 3721-9687, e-mail: regina@enq.ufsc.br

² Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, Brasil, CEP 88040-900

³ Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Rua Dr. Roberto Frias s/n, Porto – Portugal, 4200-465.

Resumo: Neste trabalho, isotermas de equilíbrio de adsorção para dióxido de carbono e nitrogênio sobre um carvão ativado e uma zeólita 13X foram determinadas experimentalmente na faixa de temperatura ambiente (28°C-30°C) até 150°C. Os sólidos adsorventes foram caracterizados através de medidas de isotermas de sorção de nitrogênio líquido. Os dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos usando-se uma instalação gravimétrica. A densidade da fase gás foi calculada a partir de uma equação cúbica de estado. O volume da fase adsorvida foi calculado assumindo que a densidade desta fase é igual a densidade da fase líquida. Os dados experimentais foram ajustados para os modelos teóricos de Toth e de multisítio de Langmuir. A entalpia de adsorção sobre cada adsorvente foi avaliada pela equação de Van 't Hoff.

Abstract: In this work, the equilibrium isotherms for carbon dioxide and nitrogen adsorption onto an activated carbon (Norit R2030) and zeolite 13X were determined in the temperature range of room temperature until 150°C. The solid adsorbents were characterized by performing nitrogen sorption measurements. Adsorption equilibrium data were obtained using a gravimetric installation. The gas phase density was calculated from a cubic equation of state. The volume of the adsorbed phase was calculated assuming that the density of the adsorbed phase is equal to the density of the liquid phase. The experimental results were fitted to Toth and Multisite Langmuir theoretical models and the adsorption enthalpy for each adsorbent was evaluated by Van't Hoff equation.

Introdução

Os combustíveis fósseis são a fonte maior de energia no mundo atual. Entretanto, o dióxido de carbono emitido a atmosfera, resultante da queima destes combustíveis, é o principal contribuinte ao aquecimento global e mudanças climáticas. De acordo com Agência Internacional de Energia – IEA – a emissão de dióxido de carbono cresceu cerca de 21% entre 1980 e 1998 e um aumento adicional de 70% é esperado para o período de 2000 a 2020 (IEA, 2002).

Conseqüentemente, em se tratando de ambiente, o desafio atual é reduzir as emissões do dióxido de carbono (CO₂) à atmosfera.

Para tal, uma deve ser substituir os combustíveis fósseis por “combustíveis limpos”; como, por exemplo, o hidrogênio e a energia nuclear. Entretanto; do ponto de vista econômico, a separação do dióxido de carbono dos gases de exaustão – ou seja, gases provenientes das queima de combustíveis – é uma alternativa melhor. A adsorção é um bom método bom de separação pós-combustão que possui elevada eficiência e aplicabilidade desde que o adsorvente tenha uma boa capacidade de adsorção, seletividade elevada, boas propriedades mecânicas, fácil regeneração e que consiga permanecer estável por repetidos ciclos de adsorção/dessorção (Yong et al., 2002).

Desde que os gases de exaustão têm altas temperaturas, adsorventes que possam ser usados em tais temperaturas são requeridos para a aplicação deste tipo de método da separação. Também, o adsorvente não deve ter uma afinidade muito forte com o adsorvato; pois isto tornaria o estágio da regeneração muito caro. Com relação aos processos de adsorção para a remoção e a recuperação do dióxido de carbono, tem havido recentemente um interesse grande na aplicação do processo cíclico

de adsorção denominado adsorção com modulação de pressão – ou PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*.

O processo de PSA parece ser apropriado para a separação do dióxido de carbono dos demais gases de exaustão devido a sua fácil aplicabilidade em largas faixas de temperatura e de pressão. Alguns estudos descrevem a aplicação de PSA (Fatchi et al., 1995; Liu et al., 1999); entretanto, estudos de separação do dióxido de carbono usando esta tecnologia ou, mais importante, nas temperaturas típicas dos gases de exaustão, são ainda escassos. Gomes e Yee (2002) investigaram, teórica e experimentalmente, a separação de dióxido de carbono usando este processo; Grande et al (2006) estudaram a separação do CO₂ do N₂ usando PSA em colunas de zeólita 13X.

Neste estudo, isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio sobre carvão ativado e zeólita 13X foram determinadas. As medidas foram realizadas em uma instalação gravimétrica que opera em um sistema fechado e na faixa de temperatura de 28°C a 150°C com pressões até 50 bar. Os adsorventes foram caracterizados por medidas de sorção de nitrogênio líquido a -196°C.

Caracterização dos adsorventes.

Neste trabalho, foram utilizados 2 (dois) sólidos adsorventes: carvão ativado Norit R2030 (Norit, Netherlands) e zeólita 13X (Trade/Shanli, China). O carvão ativado Norit R2030, conforme informações do fabricante, possui alta afinidade com o dióxido de carbono e a zeólita 13X é um adsorvente muito utilizado para purificação de gases.

A caracterização física dos adsorventes foi realizada através de medidas de sorção de nitrogênio líquido a -196°C – o ponto de ebulição do nitrogênio a pressão atmosférica – com a utilização de um adsorptômetro Autosorb (Quantachome Autosorb Automated Gas Sorption, USA). A densidade verdadeira (picnometria de Hélio) e a densidade aparente (intrusão com mercúrio) também foram determinadas, Tabela 1.

A partir dos dados experimentais, sumarizados na Tabela 1, pode ser observado que os valores de área superficial BET e volume de microporo do carvão ativado são cerca de duas vezes os valores da zeólita 13X. Assim como, também, a capacidade, em termos de N₂, do carvão ativado é consideravelmente maior que da zeólita 13X.

Tabela 1 – Propriedades Físicas dos adsorventes.

Características Físicas	Zeólita 13X	Carvão Ativado
Área BET, m²/g	585,5	1053
Volume de microporo, cm³/g	2,45E-01	4,77E-01
N₂ capacidade de microporo, g N₂/g⁻¹	140	300
N₂ capacidade total, g N₂/g⁻¹	200	370
Densidade aparente, g/cm³	1,94	1,14
Densidade verdadeira, g/cm³	2,00	2,11

*1 determinado a partir da isoterma de nitrogênio líquido.

As isotermas de sorção de nitrogênio para o carvão ativado e para a zeólita 13X são mostradas na Figura 1. O desvio da isoterma para o carvão ativado ocorre a uma pressão parcial próxima de P/Po=0,40; e, para a zeólita 13X, a uma pressão parcial próxima de P/Po=0,50. Abaixo da pressão de histerese, o mecanismo de preenchimento de poros é chamado de *preenchimento de microporos*, no qual histerese não acontece. Quando nitrogênio excede esta pressão, os mesoporos são preenchidos por *condensação capilar*.

As capacidades de microporo de ambos os adsorventes foram obtidas da isoterma de nitrogênio na pressão de histerese (Gregg e Sing, 1980) e são dadas na Tabela 1. É notável a grande diferença entre a microporo capacidade do carvão ativado e da zeólita 13X. A partir da Tabela 1 e da Figura 1, pode-se concluir que o volume de mesoporos dos adsorventes é bastante pequeno.

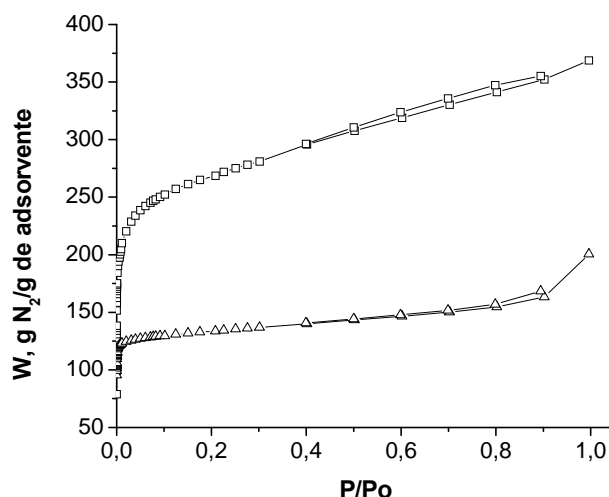


Figura 1 - Isoterma de sorção de nitrogênio a -196°C : □ carvão ativado e Δ zeólita 13X.

Experimental.

Para a determinação das isotermas de adsorção, todos os gases utilizados neste estudo foram fornecidos pela Air Liquide S.A./Portugal: hélio- N50 (99,99%), dióxido de carbono-N48 (99,998%) e nitrogênio N45 (99,995%).

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram realizadas em uma microbalança de suspensão magnética (Rubotherm – Bochum, Alemanha) que permite medidas gravimétricas de sorção em uma ampla faixa de pressão e para várias temperaturas utilizando adsorventes que não poderiam ser utilizados em outros instrumentos (Dreisbach et al., 1999).

A ativação dos sólidos adsorventes foi realizada sob vácuo por 12 horas a temperaturas de 150°C e de 320°C para o carvão ativado e para a zeólita 13X, respectivamente. As isotermas foram obtidas a temperaturas de 28°C - 30°C , 50°C , 100°C e 150°C . A reversibilidade do fenômeno foi investigada pela repetição das determinações após regenerar o adsorvente sob vácuo a temperatura ambiente.

Medidas Gravimétricas.

Medidas gravimétricas são precisas e exatas. Entretanto, o problema fundamental destas medidas é o conceito da quantidade adsorvida. Há dois tipos de quantidade adsorvida: uma quantidade adsorvida absoluta e uma quantidade adsorvida em excesso (ou simplesmente uma massa adicional de superfície).

A quantidade adsorvida absoluta não pode ser diretamente medida e é difícil de ser calculada diretamente da isoterma de adsorção em excesso (Murata e Kaneko, 2000).

A diferença entre a quantidade adsorvida em excesso e absoluta é usualmente muito pequena em condições subcríticas. Mas, sob condições supercríticas a densidade do “bulk” se torna quase igual a densidade da fase adsorvida.

De acordo com Sircar (1999), todos os métodos utilizados para obter medidas de isotermas medem Gibbs em excesso melhor que a quantidade adsorvida absoluta. De fato, a isoterma de excesso tem uma forma diferente da isoterma absoluta e não é monotômica.

A fim de avaliar as funções termodinâmicas, um valor de quantidade adsorvida absoluta é necessário. Muitos métodos de aproximação para calculá-la a partir da quantidade adsorvida em excesso têm sido publicados. Neste estudo, foi utilizado o protocolo baseado nos estudos de Dreisbach et al. (1999) e Murata et al. (2001).

De acordo com Murata e colaboradores (2001), a relação entre q_{ex} – a quantidade adsorvida em excesso (ou quantidade experimental) – e q – a quantidade adsorvida absoluta – é dada pela Eq. (1):

$$q = q_{ex} + \frac{\rho_g V_{ads}}{m_s \cdot M} \quad (1)$$

em que ρ_g é a densidade da fase gasosa, V_{ads} é o volume da fase adsorvida, m_s é a massa do adsorvente e M é o peso molecular do gás. Na Eq. (1), o segundo termo corresponde a correção do empuxo e aparece porque com o aumento da pressão, a densidade da fase gasosa se torna próxima a densidade da fase adsorvida (Murata et al., 2001).

O sinal da microbalança (Δm), em que é lido o equilíbrio de adsorção, é proporcional a massa (m) do gás puro adsorvido na amostra de adsorvente menos a densidade da fase gasosa pelo volume do adsorvente e do adsorvato (Dreisbach et al., 1999), Eq. (2):

$$\Delta m = m - \rho_g (V_{ads} + V_s) \quad (2)$$

em que V_s é o volume do adsorvente.

O volume da fase adsorvida não pode ser obtido experimentalmente e, conseqüentemente, modelos teóricos são utilizados. Na maioria dos modelos, assumi-se que V_{ads} ou ρ_{ads} é constante (Murata et al., 2001).

Neste estudo, foi assumida densidade constante. O método de transformação foi o da aproximação da densidade do líquido, ou seja, a densidade da fase adsorvida – ρ_{ads} – é igual a densidade da fase líquida. Então, o volume da fase adsorvida pode ser aproximada pela equação abaixo; Eq. 3:

$$V_{ads} \cong \frac{m}{\rho_L} \quad (3)$$

em que ρ_L é a densidade da fase líquida.

Substituindo a Eq. (3) na Eq. (2), obtém-se; Eq. (4):

$$V_{ads} = \frac{\Delta m + \rho_g V_s}{\rho_L - \rho_g} \quad (4)$$

Assim, para a determinação da quantidade adsorvida absoluta é necessário o bom conhecimento do volume de poros do adsorvente.

O volume dos sólidos adsorventes foi determinado através de medidas microgravimétricas com Hélio, pois este gás não é adsorvido a 30°C (Sircar, 2001). A chave desta hipótese se encontra no fato de que hélio é acessível a todos os poros do adsorvente. Os poros do adsorvente que o hélio não penetra também não pode ser acessível para adsorção de nenhum outro gás pois hélio é a menor molécula gasosa conhecida – diâmetro cinético de Lennard-Jones é igual a 2,55 Å.

A isoterma decresce linearmente com a pressão de He e a partir da inclinação da curva o volume de poro (V_s) pode ser obtido.

De acordo também com Dreisbach e colaboradores (1999), a quantidade adsorvida em excesso é dada por, Eq. (5):

$$q_{ex} = \frac{\Delta m + V_s \rho_g}{m_s \cdot M} \quad (5)$$

em que $\Delta m = \Delta ZP$, isto é, a variação do sinal da microbalança.

Substituindo a Eq. (4) e a Eq. (5) na Eq. (1), a equação para o cálculo da quantidade absoluta adsorvida é obtida, Eq. (6):

$$q = \frac{\Delta m + \rho_g V_s}{m_s \cdot M} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_g} \quad (6)$$

Tratamento de dados.

As quantidades adsorvidas de gases, CO₂ ou N₂, foram calculadas de acordo com a Eq. (6). As densidades das fases gasosas foram calculadas utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson. A densidade da fase líquida foi assumida como sendo igual a densidade do líquido no ponto normal de ebulição.

Os dados de equilíbrio foram ajustados a modelos de Toth (Toth, 1971) e ao modelo de multisítio de Langmuir (Nitta et al., 1984).

A equação que corresponde ao modelo de Toth é, Eq. (7):

$$q = \frac{q_m K_{eq} P}{[1 + (KP)^n]^{1/n}} \quad (7)$$

em que q_m é a máxima capacidade, K_{eq} é a constante de equilíbrio de adsorção e n é o parâmetro heterogeneidade do sólido.

O modelo de multisítio de Langmuir é um modelo para superfícies homogêneas e foi derivado de argumentos da termodinâmica estatística. O modelo obtido por Nitta (1984) pode ser expresso como; Eq. (8):

$$\frac{q}{q_m} = K_{eq} P \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)^a \quad (8)$$

em que a é o número de sítios vizinhos ocupados.

A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção pode ser descrita pela equação de Van't Hoff, Eq. (9):

$$K_{eq} = K_o . e^{\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R.T} \right)} \quad (9)$$

em que K_o é a constante de adsorção a diluição infinita $-\Delta H_{ads}$ é o calor isostérico de adsorção a cobertura zero. A capacidade de saturação para cada componente é imposta pela constrição termodinâmica de que $a_i q_{m,i} = \text{constante}$ (Sircar, 1995).

Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Toth e de multisítio Langmuir foram realizados com a ferramenta Matlab 7.0 (The MathWorks, Inc.). Os parâmetros que melhor se ajustaram as curvas foram determinados pela minimização do somatório dos quadrados devido ao erro (*Sum of Squares Due of Error*- SSE) também conhecido como somatório dos resíduos quadráticos. O resíduo é definido como: $r_i = y_i - \hat{y}_i$; em que y_i é o dado experimental e \hat{y}_i é a resposta do modelo. O método utilizado, chamado de Mínimos Quadrados Não-Linear ponderado biquadraticamente, minimiza iterativamente uma soma ponderada dos quadrados dos resíduos. Pontos perto da curva adquirem maior peso dos que os pontos mais distantes diminuindo os efeitos dos desvios experimentais sobre os parâmetros de ajuste. A função a ser minimizada é então dada por, Eq. (10):

$$SSE = \sum_{i=1}^n w_i r_i^2 \quad (10)$$

em que w_i é o peso. Para o cálculo do peso w_i é necessário primeiramente obter o desvio ajustado,

obtido por: $r_i' = \frac{r_i}{\sqrt{1-h_i}}$, em que h_i é a influência de cada ponto experimental que ajusta o resíduo

por relaxação dos pontos de maior influência (Fomenko et al., 2006). O resíduo normalizado é dado por; Eq. (11) (Matlab 7.0):

$$\bar{u} = \left(\frac{1}{4,685} \right) \left(\frac{\bar{r}'}{s} \right) \quad (11)$$

em que s é a variância dos pontos experimentais. Assim, a função peso é determinada por, Eq. (12):

$$w_i = \begin{cases} (1-u_i^2)^2 & \text{se } |u_i| < 1 \\ 0 & \text{se } |u_i| \geq 1 \end{cases} \quad (12)$$

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

Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 mostram isotermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ e N₂, respectivamente, sobre carvão ativado Norit R2030. Nas figuras, as linhas sólidas representam ao ajuste ao modelo de Toth e as linhas pontilhadas, o ajuste ao modelo de multisítio Langmuir. Pode-se observar que o modelo de multisítio Langmuir se ajusta melhor aos dados experimentais quando comparado com o modelo de Toth, para pressões até 50 bar. Entretanto, para pressões de 0 a 5 bar, os dois modelos se ajustam igualmente bem. Os parâmetros utilizados para o ajuste dos modelos se encontram na Tabela 2.

Para todas as pressões, dióxido de carbono foi o gás mais adsorvido. O valor do calor isostérico de adsorção, também, indica uma mais forte afinidade do CO₂ com o carvão ativado. Entretanto, a máxima capacidade foi quase a mesma para ambos os gases. Isto pode ser explicado porque a isoterma de CO₂ é mais abrupta e a máxima capacidade para este gás pode ser atingida a pressões mais baixas do que as observadas para o nitrogênio.

Os resultados mostrados estão em concordância com resultados encontrados na literatura para estudos a temperaturas mais baixas (Dreisbach et al, 1999; Siriwardane et al., 2001; Van der Vaart et al., 2000).

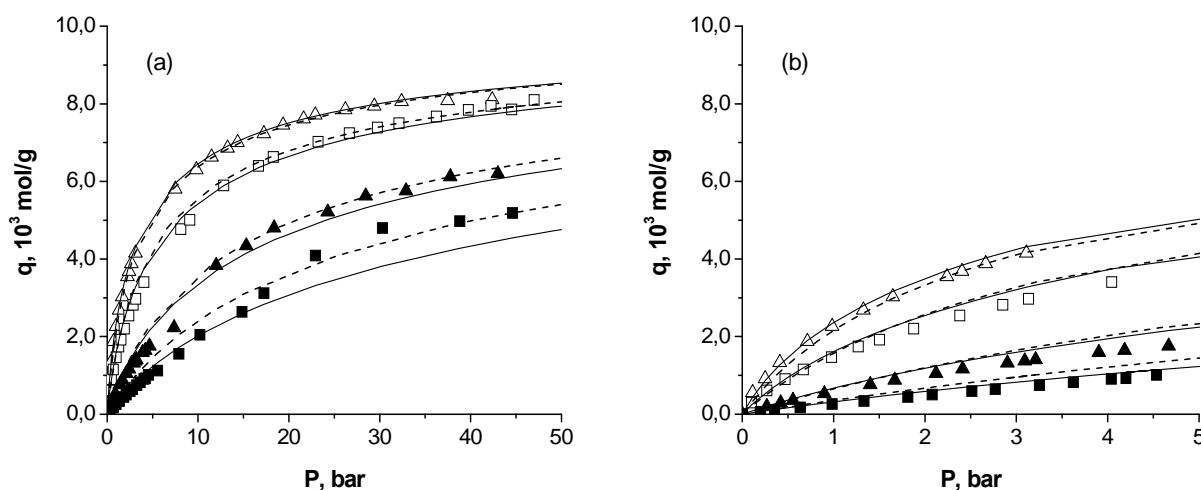


Figura 2 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ sobre carvão ativado a temperaturas de: $\Delta 28^{\circ}\text{C}$; $\square 50^{\circ}\text{C}$; $\blacktriangle 100^{\circ}\text{C}$ e $\blacksquare 150^{\circ}\text{C}$. (a) P de até 50 bar; (b) P de até 5 bar. Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo de multisítio Langmuir.

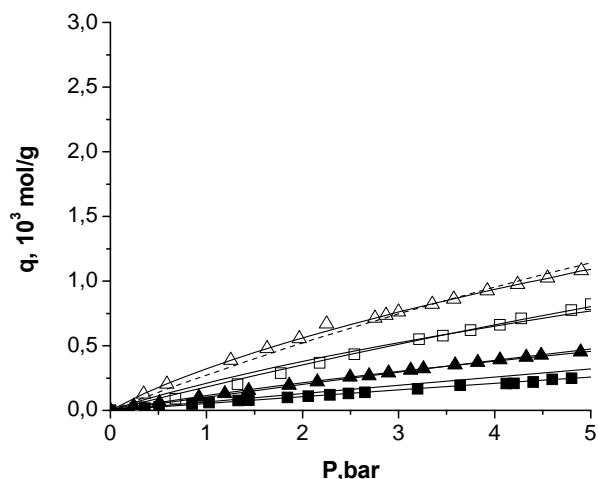


Figura 3 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de N₂ sobre carvão ativado a temperaturas de: Δ28°C; □50°C; ▲100°C e ■150°C. P de até 5 bar. . Linhas sólidas: modelo de Toth. Linhas pontilhadas: modelo de multisítio Langmuir.

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste dos modelos de Toth e de multisítio Langmuir para adsorção de CO₂ e N₂ sobre carvão ativado.

<i>Modelo de Toth</i>				
Gás	q _m , 10 ³ mol/g	n	K _o , bar ⁻¹	-ΔH _{ads} , KJ/mol
CO ₂	10,05	0,678	7,62 × 10 ⁻⁵	21,84
N ₂	9,74	0,518	6,91 × 10 ⁻⁵	16,31
<i>Modelo de multisítio Langmuir</i>				
Gás	q _m , 10 ³ mol/g	a	K _o , bar-1	-ΔH _{ads} , KJ/mol
CO ₂	10,28	1,669	1,84 × 10 ⁻⁴	18,62
N ₂	9,52	1,850	9,33 × 10 ⁻⁵	14,49

As isotermas de adsorção de dióxido de carbono e nitrogênio sobre zeólita 13X são mostradas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Os dados experimentais também foram ajustados aos modelos de Toth e multisítio Langmuir. Nestas figuras; as linhas sólidas representam o ajuste ao modelo de Toth e as linhas pontilhadas, o ajuste ao modelo de multisítio Langmuir. Observa-se que os dois modelos ajustam-se bem aos dados experimentais. Os parâmetros utilizados no ajuste dos modelos se encontram na Tabela 3.

Pode-se perceber das isotermas de equilíbrio que a zeólita é muito mais seletiva para o dióxido de carbono. Entretanto, como acontece com o carvão ativado, a capacidade máxima de adsorção na zeólita 13X é quase a mesma para ambos os gases. Sendo assim, as isotermas mostram que as circunstâncias são mais favoráveis para a adsorção de dióxido de carbono que para a de nitrogênio. Isto indica que a disponibilidade de sítios de adsorção diminui mais rapidamente para o dióxido de carbono quando a pressão é aumentada, devido a uma interação mais forte do adsorvato-adsorvente.

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

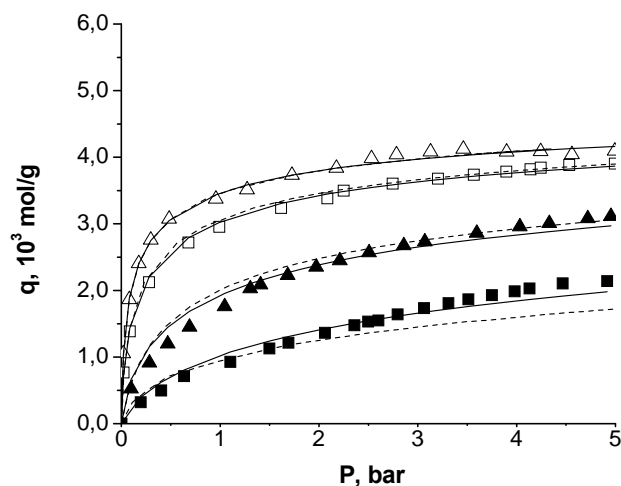


Figura 4- Isothermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ sobre zeólita 13X a temperaturas de: Δ30°C; □50°C; ▲100°C e ■150°C. P de até 5 bar. Linhas sólidas representam o modelo de Toth e linhas pontilhadas, o modelo de multisítio Langmuir.

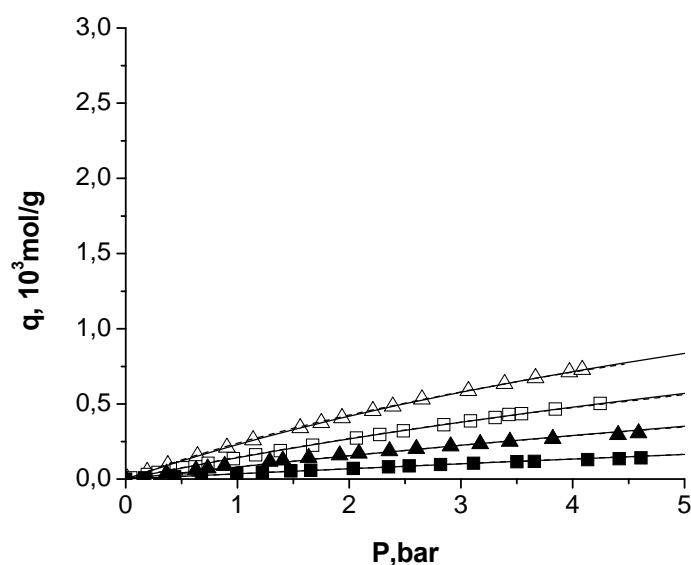


Figura 5- Isothermas de equilíbrio de adsorção de N₂ sobre zeólita 13X a temperaturas de: Δ30°C; □50°C; ▲100°C e ■150°C. P de até 5 bar. Linhas sólidas representam o modelo de Toth e linhas pontilhadas, o modelo de multisítio Langmuir.

Tabela 3- Parâmetros de ajuste dos modelos de Toth e de multisítio Langmuir para adsorção de CO₂ e N₂ sobre zeólita 13X.

Modelo de Toth				
Gás	$q_m, 10^3 \text{ mol/g}$	n	$K_o, \text{ bar}^{-1}$	$-\Delta H_{ads}, \text{ KJ/mol}$
CO ₂	5,09	0,429	$4,305 \times 10^{-4}$	29,38
N ₂	3,08	0,869	$8,816 \times 10^{-5}$	17,19
Modelo de multisítio Langmuir				
Gás	$q_m, 10^3 \text{ mol/g}$	n	$K_o, \text{ bar}^{-1}$	$-\Delta H_{ads}, \text{ KJ/mol}$
CO ₂	5,545	3,366	$1,858 \times 10^{-4}$	28,54
N ₂	5,710	3,27	$1,356 \times 10^{-4}$	14,28

A capacidade da monocamada do carvão ativado foi bem maior que o da zeólita 13X o que é esperado pois este último tem uma área superficial BET e uma capacidade de microporo bem menores. Os valores de máxima capacidade do carvão ativado são cerca de duas vezes os valores da zeólita 13X, como pode ser visto nas Tabelas 3 e 4.

Embora a capacidade máxima de adsorção do dióxido de carbono sobre o carvão ativado seja maior do que a encontrada para a zeólita; pode-se observar que, para pressões muito baixas (abaixo de 1 bar), a capacidade do adsorção da zeólita 13X é superior. Isto pode acontecer porque, em pressões muito baixas, os microporos do carvão não são acessíveis aos gases. Está claro que o carvão ativado é essencialmente microporoso: aproximadamente 80% da quantidade máxima de nitrogênio adsorvida se encontram nos microporos (veja a Tabela 1).

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

Conclusões

Isotermas de equilíbrio de adsorção para o CO₂ e o N₂ sobre carvão ativado e zeólita 13X foram obtidas através de medidas gravimétricas e em temperaturas de 28°C-30°C, 50°C, 100°C e 150°C. Os dados foram ajustados aos modelos de Toth e de multisítio Langmuir. Os valores do calor de adsorção indicam uma forte afinidade do dióxido de carbono com ambos os adsorventes. Isotermas de CO₂ sobre zeólita 13X mostraram-se mais favoráveis que as isotermas sobre carvão ativado. Os dois adsorventes possuem mais afinidade com o CO₂, com a zeólita sendo mais seletiva. Estes adsorventes são adequados para separação de misturas CO₂/N₂ e para captura de CO₂.

Agradecimentos

Os autores são gratos a CAPES pela bolsa de doutorado da estudante Tirzhá Dantas e também a CAPES/GRICES pelo suporte financeiro ao projeto de Cooperação Internacional Brasil/Portugal.

Referências

- Boer, J.H. The Dynamical Character of Adsorption, Oxford University Press, London, 1968.
- Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption Equilibrium of Methane Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolita 13X. Journal of Chemical Engineering Data, 49, 1095-1101, 2004.
- Delgado, J.A.; Uguina, M.A.; Gómez, J.M.; Ortega, L., Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. Separation and Purification Technology, 48, 223-2228, 2006.
- Do, D.D., Adsorption analysis: Equilibria and kinetics, London, Imperial College Press, 1998.
- Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J.U., High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen and Carbon Dioxide and their Binary and ternary mixtures on activated Carbon. Adsorption, 5, 215-227, 1999.
- Fatchi, A. I.; Loughlin, H.F.; Hassan, M.M., Gas Separation Purification, 9 (3), 199-204, 1995.
- Fomenko, I.; Durst, M.; Balaban, D., Robust regression for high throughput drug screening. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 82, 31-37, 2006.

- Gomes, V. G.; Yee, K.W.K., Pressure Swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology*, 28, 161-171, 2002.
- Grande, C.A.; Cavenati, S.; Rodrigues, A.E., Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration. *Latin American Applied Research*, 2006 (article in press).
- Gregg, S.J.; Sing, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. London, Academic Press, 1980.
- Horváth, G.; Kawazoe, K., Method for the calculation of effective poresize distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 470-476, 1983.
- IEA. CO₂ emissions from fuel combustion 1971-1998. International Energy Agency, Paris, 2000.
- IEA. World energy Outlook. OECD/IEA. International Energy Agency, Paris, 2002.
- Liu, Y.; Subramanian, D.; Ritter, J.A. Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
- Murata, K.; Kaneko, K., Nano-range interfacial layer upon high-pressure adsorption of supercritical gases. *Chemical Physics Letters*, 321, 342-348, 2000.
- Matlab 7.0 Release 14. Help Documentation Set. Mathworks, Inc, 2004
- Murata, K.; El-Merraoui, M.; Kaneko, K., A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study. *J. Chem. Phys.*, 114, 4196-4205, 2001.
- Murata, K.; Kaneko, K., Nano-range interfacial upon high-pressure adsorption of supercritical gases. *Chem. Phys. Lett.*, 321, 342-348, 2000.
- Nitta, T.; Shigetomi, T.; Kuro-Oka, M.; Katayama, T., An Adsorption Isotherm of Multisite Occupancy Model for Homogeneous Surface. *Journal Chemical Engineering Japan*, 17, 39-45, 1984.
- Steihaug, T. The Conjugate Gradient Method and Trust Regions in Large Scale Optimization. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 20, 626-637, 1983
- Sircar, S., Influence of Adsorbate Size and Adsorbent Heterogeneity on IAST. *AIChE J.*, 41, 1135-1145, 1995.
- Sircar, S., Measurement of Gibbsian Surface Excess for gas Adsorption-Revisited. *Ind. Eng. Chem. Res*, 38, 3670-3675, 1999.
- Sircar, S., Gibbsian Surface Excess. *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, 1169-1176, 2001.
- Siriwardane, R.V.; Shen, M-S; Fisher, E.P., Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels*, 15, 279-284, 2001.
- Toth, J., State Equations of the Solid-gas Interface Layers. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung*, 69, 311-328, 1971.
- Ustinov, E.A.; Do, D.D.; Herbst, A. Staudt, R., Harting, P., Modeling of gas Adsorption Equilibrium over a wide Range of Pressure: a Thermodynamic Approach Based on equation of state. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 49-62, 2002.
- Van der Vaart, R.; Huiskes, C.; Bosch, H.; Reith, T., Single and Mixed Gas Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide/Methane on Activated Carbon. *Adsorption*, 14, 311-323, 2000.
- Wong, S.; Bioletti, R. Carbon dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy Management, Alberta Research Council. Edmonton, Alberta, Canada, 2002.