ARMANDO ZANONE

ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CO₂ DA MISTURA
2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL E PIPERAZINA CARBONATADA

São Paulo

2018

ARMANDO ZANONE

ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CO₂ DA MISTURA
2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL E PIPERAZINA CARBONATADA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo
2018

ARMANDO ZANONE

ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CO₂ DA MISTURA
2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL E PIPERAZINA CARBONATADA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Doutor
José Luís de Paiva

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Zanone, Armando

Estudo do processo de dessorção de CO₂ da mistura 2-amino-2-metil-1 propanol e piperazina carbonatada / A. Zanone -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

134 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Dessorção 2.CO₂ 3.Infravermelho 4.Quimiometria 5.Aminas
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo incentivo, apoio, carinho e por tudo que fizeram.

Agradeço ao orientador Prof. Dr. José Luís de Paiva, que me orientou, pelos seus ensinamentos e contribuições para o desenvolvimento do trabalho e amizade.

Agradeço a Mestre Denise Trigilio Tavares, que me acompanhou durante todos os experimentos e ajudou em todo o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Prof. Doutor Wilson Miguel Salvagnini pelo apoio na elaboração dos experimentos.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por ter possibilitado o desenvolvimento do trabalho e espaço cedido para a pesquisa. E o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa.

Agradeço também a todas as pessoas que contribuíram, diretamente e indiretamente, para o desenvolvimentos, construção e sucesso deste trabalho.

RESUMO

O trabalho visa o estudo do processo de dessorção química de CO₂ em solução aquosa da mistura das aminas 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e piperazina (PZ) carbonatadas.

Uma simulação em Aspen Hysys® foi realizada de forma a avaliar o processo de captura de CO₂, sendo possível reduzir as emissões de CO₂ em 79 % em comparação a um mesmo sistema de queima de butano produzindo a mesma quantidade de energia.

O processo de dessorção foi realizado em uma coluna de parede molhada com promotor de película de 49 cm de comprimento e 2,2 cm de diâmetro. O processo foi monitorado de forma *online* por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho integrada com a calibração multivariada, que permitiu a quantificação de AMP e PZ livres, CO₂ em todas suas formas químicas, mono e dicarbamato de PZ, e bicarbonato. Os ensaios de dessorção foram realizados a pressão atmosférica (0,93 atm) e nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, com vazão de líquido de 3,478 mL·s⁻¹. A vazão de ar seco variou entre os experimentos de 87,5 a 120 mL·s⁻¹. Para cada temperatura estudaram-se quatro soluções aquosas de AMP e PZ, com as seguintes concentrações %_{m/m} de AMP/%_{m/m} PZ: 30/0, 25/5, 20/10 e 0/15.

O coeficiente individual de transporte de massa na fase líquida apresentou influência das concentrações de PZ na mistura com AMP, sendo maior quanto maior a concentração de PZ, porém para a PZ pura apresentou o menor valor. Este coeficiente decresce com o aumento do *loading* (α) de CO₂ no líquido (mol de CO₂ por mol de amina na solução inicial). A temperatura não apresentou uma influência significativa nos valores do coeficiente individual da fase líquida.

O coeficiente de transferência de massa do filme líquido está na faixa de $3,12 \times 10^{-10}$ a $1,32 \times 10^{-5}$ mol·Pa⁻¹·m⁻²·s⁻¹, para *loadings* (α) de CO₂ no líquido variando de 0,18 to 0,9 e soluções de AMP (0 – 30 %m/m) e de PZ (0 – 15 %m/m).

Palavras-chave: Dessorção. CO₂. Infravermelho. Quimiometria. Aminas.

ABSTRACT

The work aims to study the chemical desorption process of CO₂ in an aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and piperazine (PZ) carbonated blend.

An Aspen Hysys® simulation was carried out to evaluate the CO₂ capture process, which allowed to reduce CO₂ emissions by 78.9 % for the same butane combustion process producing the same energy.

The desorption process was performed on a wet wall column with 49 cm long and 2.2 cm diameter film promoter. The process was online monitored by infrared spectroscopy integrated with a multivariate calibration, which allowed the quantification of free AMP and PZ, CO₂ in its all chemical forms, PZ mono- and dicarbamate, and bicarbonate. The desorption tests were performed at atmospheric pressure (0.93 atm) and at temperatures of 50, 60 and 70 °C, with a liquid flow rate of 3.478 mL·s⁻¹. The dry air flow varied between the experiments from 87.5 to 120 mL·s⁻¹. For each temperature, four aqueous solutions of different concentrations of AMP and PZ were evaluated, with %_{w/w} de AMP/%_{w/w} PZ: 30/0, 25/5, 20/10 and 0/15.

The individual transport coefficient in the liquid phase was influenced by the concentration of PZ in the mixture with AMP, the higher the PZ concentration, the higher the PZ concentration. This coefficient decreases with increasing loading (α) of non-liquid CO₂ (mole of CO₂ per mole of amine in the initial solution). A temperature did not show a significant influence on the values of the individual coefficient of the liquid phase.

The liquid film mass transfer coefficient encountered were in the range of 3.12×10^{-10} to $1.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, for loadings varying from 0.18 to 0.9 and solutions of AMP (0 – 30 wt%) and of PZ (0 – 15 wt%).

Keywords: Desorption. CO₂. Infrared. Chemometrics. Amines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A natureza ondulatória de um feixe de radiação com frequência única	29
Figura 2 – Tipos de vibrações moleculares	30
Figura 3 – Esquema do processo de absorção da radiação eletromagnética	30
Figura 4 – Espectros de soluções carbonatadas de PZ e suas respectivas concentrações.....	31
Figura 5 – Esquematização das reações entre CO ₂ e alcanolaminas.....	36
Figura 6 – Representação da estrutura das aminas em estudo.....	38
Figura 7 – Equipamentos utilizados nos ensaios analíticos.....	45
Figura 8 – Espectrofotômetro IR com transformada de Fourier	46
Figura 9 – Esquema do processo de carbonatação das aminas	49
Figura 10 – Efeito da temperatura em diferentes regiões do espectro para soluções aquosas de AMP	50
Figura 11 – Efeito da temperatura em diferentes regiões do espectro para soluções aquosas de PZ	51
Figura 12 – Comparação dos espectros da mistura AMP/PZ pela temperatura	51
Figura 13 – Comparação dos espectros das aminas puras e em mistura	52
Figura 14 – Comparação do espectro da soma das aminas puras com a mistura	52
Figura 15 – Efeito da temperatura para soluções aquosas de AMP e PZ carbonatadas até saturação	53
Figura 16 – Soluções de AMP carbonatadas no tempo.....	54
Figura 17 – Regiões de destaque da carbonatação de AMP	55
Figura 18 – Solução 5 % _{m/m} de bicarbonato de sódio	55
Figura 19 – Sobreposição dos espectros saturados para diferentes concentrações de amina	56
Figura 20 – Soluções de PZ carbonatadas no tempo	57
Figura 21 – Espectro da AMP12PZ3 carbonatada ao longo do tempo.....	57

Figura 22 – Regiões do espectro da mistura AMP12PZ3 carbonatada até saturação	58
Figura 23 – Espectro da AMP5PZ15 carbonatada ao longo do tempo.....	58
Figura 24 – Carbonatação das soluções de AMP.....	61
Figura 25 – Carbonatação das soluções de PZ	62
Figura 26 – Carbonatação da mistura AMP 21 % _{m/m} e PZ 9 % _{m/m}	63
Figura 27 – Carbonatação das misturas de aminas.....	63
Figura 28 – Possíveis regiões exclusivas de AMP e PZ	65
Figura 29 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo usando amostras aleatórias	66
Figura 30 – Modelo sobreajustado	67
Figura 31 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo sem amostras aleatórias	68
Figura 32 – Erros de predição por número de fatores do modelo único	68
Figura 33 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo separado	69
Figura 34 – Erros de predição por número de fatores do modelo separado	69
Figura 35 – Predições dos carbamatos e bicarbonato	70
Figura 36 – Comparação da predição dos modelos único e separado durante carbonatação .	71
Figura 37 – Comparação da predição de PZ para os modelos único e separado	72
Figura 38 – Comparação da predição de PZ para os modelos único e separado	72
Figura 39 – Sistema de absorção e dessorção de CO ₂ usando aminas	80
Figura 40 – Modelo do filme duplo.....	82
Figura 41 – Tipos de descontinuidades na interface.....	83
Figura 42 – Força motora para o coeficiente global de Transporte de massa.....	84
Figura 43 – Perfis de concentração nos filmes em diversas situações.....	87
Figura 44 – Esquema do processo de absorção/dessorção com MEA.....	90
Figura 45 – Velocidades de absorção e dessorção de CO ₂ em função da força motriz.....	93
Figura 46 – Fotos do sistema de dessorção.....	97

Figura 47 – Esquema da coluna de dessorção.....	98
Figura 48 – Espectro do ensaio preliminar de dessorção	101
Figura 49 – Fluxo e coeficiente de transferência de massa de CO ₂ para as trélicas	102
Figura 50 – Temperatura do líquido e gás para as trélicas	103
Figura 51 – Fluxo de CO ₂ e temperaturas do líquido e gás em função do <i>loading</i> para 50 e 60 °C.....	105
Figura 52 – Fluxo de CO ₂ e temperaturas do líquido e gás em função do <i>loading</i> para 70 °C	107
Figura 53 – Concentrações mássicas em função do <i>loading</i> para sistemas a 50 e 60 °C	110
Figura 54 – Concentrações mássicas em função do <i>loading</i> para sistemas a 70 °C de banho ou vapor.....	111
Figura 55 – Coeficientes de transporte de massa para sistemas a 50 e 60°C	113
Figura 56 – Coeficientes de transporte de massa para sistemas a 70°C de banho ou vapor .	114
Figura 57 – Influência da composição no coeficiente individual de transporte da fase líquida	115
Figura 58 – Influência da temperatura no coeficiente individual de transporte da fase líquida	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modos de vibração e Frequência MEA	32
Tabela 2 – Modos de vibração e frequência para diferentes aminas.....	33
Tabela 3 – Misturas das soluções carbonatadas para validação do modelo.....	64
Tabela 4 – Classificação dos absorvedores segundo o tipo de escoamento das fases.....	79
Tabela 5 – Condições de mistura e temperatura dos ensaios de dessorção	104
Tabela 6 – Desvios de dessorção e evaporação	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMP	2-amino-2-metil-1-propanolamina
DEA	dietanolamina
DIPA	diisopropanolamina
FT	transformada de Fourier (<i>Fourier transform</i>)
IR	infravermelho (<i>infrared</i>)
m/m	base massa/massa
MDEA	metildietanolamina
MEA	monoetanolamina
NIR	infravermelho próximo (<i>near infra-red</i>)
PLS	mínimos quadrados parcial (<i>Partial Least Square</i>)
PRESS	soma dos quadrados do erro de previsão (<i>Predicted Residual Error Sum of Squares</i>)
PZ	piperazina
RMSEC	media do erro quadrático do erro de calibração (<i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	erro quadrático médio de validação cruzada (<i>Root Mean Squared Error of Cross Validation</i>)
RMSEP	raiz do erro quadrático médio dos valores de previsão (<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
TEA	Trietanolamina

LISTA DE SÍMBOLOS

α – *loading* (mol de CO₂ por mol de amina na solução inicial)

δ – deformação da ligação química

δ – espessura do filme de líquido na parede de coluna molhada

v – estiramento da ligação química

a – área efetiva de transferência de massa, (m²·s⁻³)

C_i – concentração do componente i

$\tilde{G}_I$ – vazão volumétrica molar do gás inerte, (mol·s⁻¹)

$K_{i,j}$ – coeficiente global de transferência de massa na fase i referente a j, (m·s⁻¹·[j]⁻¹)

$k_{i,j}$ – coeficiente individual de transferência de massa na fase i referente a j, (m/s·[j]⁻¹)

k_{mn} – constante cinética de ordem m em relação ao componente i e n em relação ao componente j, (mol^{-(m+n)}·m^{3 (m+n)})

m – constante de equilíbrio

m – ordens de reação química em relação ao componente i

n – ordens de reação química em relação ao componente i

$N_{i,j}$ – fluxo de transferência do componente i em j, (mol·m⁻²·s⁻¹)

r_i – velocidade de reação do componente i, (mol·m⁻³·s⁻¹)

T – temperatura

x_i^* – fração molar do componente i em equilíbrio na fase líquida com o seio do líquido (mol de i/mol total)

$x_{i,j}$ – fração molar do componente i na fase líquida em j (mol de i/mol total)

y_i^* – fração molar do componente i em equilíbrio na fase gasosa com o seio do gás (mol de i/mol total)

$y_{i,j}$ – fração molar do componente i na fase gasosa em j (mol de i/mol total)

z – altura da coluna, (m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVA	24
1.2	OBJETIVOS.....	25
1.2.1	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	25
2	MODELO DE QUANTIFICAÇÃO	27
2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	28
2.1.1	REGIÕES DO INFRAVERMELHO MÉDIO ASSOCIADO À ESTRUTURA DAS AMINAS ³²	
2.1.1.1	REAÇÃO AMP/PZ – CO ₂ AQUOSA	34
2.2	QUIMIOMETRIA.....	38
2.2.1	PRÉ-TRATAMENTO DE DADOS	39
2.2.2	CALIBRAÇÃO UNI E MULTIVARIADA	39
2.2.3	MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)	40
2.2.4	AVALIAÇÃO DO MODELO	42
2.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
2.3.1	REAGENTES.....	44
2.3.2	DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS.....	45
2.3.2.1	ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO	45
2.3.3	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	46
2.3.3.1	AMOSTRAS PADRÕES NÃO CARBONATADAS	47
2.3.4	PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DO ESPECTRO NO INFRAVERMELHO	47
2.3.4.1	CRIANDO O MODELO.....	47
2.3.5	PREPARO DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS	48
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
2.4.1	ANÁLISE DOS ESPECTROS.....	49
2.4.1.1	NÃO CARBONATADAS.....	50
2.4.1.2	CARBONATADAS	53
2.4.2	MODELOS QUANTITATIVOS	59
2.4.2.1	PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	59

2.4.2.2	MODELO DE CALIBRAÇÃO	64
3	PROCESSO DE DESSORÇÃO	75
3.1	ABSORÇÃO QUÍMICA DE CO ₂	75
3.1.1	SOLVENTES QUÍMICOS	76
3.1.2	SISTEMAS E DISPOSITIVOS.....	78
3.1.3	TEORIA DA ABSORÇÃO	81
3.1.3.1	SEM REAÇÃO	81
3.1.3.2	COM REAÇÃO	85
3.1.4	PANORAMA.....	87
3.2	PROCESSO DE CAPTURA DE CO ₂	88
3.3	DESSORÇÃO QUÍMICA	90
3.3.1	BREVE HISTÓRICO SOBRE DESSORÇÃO	94
3.4	EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL DE DESSORÇÃO	96
3.5	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSPORTE DE MASSA	98
3.6	PROCESSO DE DESSORÇÃO PRELIMINAR	101
3.7	REPRODUTIBILIDADE E ANÁLISE	102
3.8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	103
4	CONCLUSÕES.....	117
	REFERÊNCIAS.....	119
	GLOSSÁRIO	127
	APÊNDICE	128

1 INTRODUÇÃO

A captura de dióxido de carbono (CO_2) de uma mistura gasosa é essencial em muitos processos industriais, como na produção de biocombustíveis ou gás de síntese e principalmente para reduzir a sua emissão. É o paradoxo do século XXI, como aumentar a demanda energética global e simultaneamente mitigar as mudanças climáticas. O tema tem atraído atenção mundial e é considerado uma das questões mais importantes e desafiadoras, motivando intensa pesquisa sobre o sequestro do CO_2 . (EIMER, 2014; NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016a; ROCHELLE, 2009).

A absorção química com aminas é uma tecnologia robusta e bem compreendida empregada para separar o CO_2 de gás natural e hidrogênio desde 1930, quando o processo foi patenteado (BOTTOMS, 1930; ZARZYCKI e CHACUK, 1993). Segundo Rochelle (2009), essa deve ser a tecnologia dominante para reduzir a sua emissão, devido sua maior taxa de remoção e eficiência em correntes gasosas diluídas (<15 % de CO_2) em relação aos demais métodos.

Existem diversas frentes de estudo para a absorção do CO_2 , como avaliação dos solventes, modelagem, simulação e otimização do processo. Embora, em muitas situações práticas, os custos operacionais e de capital da coluna de dessorção sejam superiores aos da absorção, os estudos dedicados à dessorção são relativamente escassos em comparação ao extenso trabalho realizado sobre a absorção. Muitos trabalhos lidam com a cinética de absorção de gases ácidos em várias soluções de alcanolaminas, mas medidas diretas das taxas de dessorção de CO_2 em soluções aquosas de aminas são limitadas (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2011; RODRIGUEZ-FLORES, 2015). A dessorção é realizada por meio do aquecimento da solução líquida, geralmente até a ebulição, podendo ser empregada uma corrente de vapor ou gás inerte como agente de dessorção (EIMER, 2014; SHAH e SHARMA, 1976; TREYBAL, 1981).

A avaliação dos dispositivos utilizados nos processos de absorção e dessorção é dada por meio da determinação dos parâmetros de transferência de massa, tanto da fase gasosa e/ou líquida. Assim, é necessária a quantificação dos componentes químicos presentes da fase em estudo. A espectroscopia no infravermelho integrada com o método de regressão multivariada revela-se importante na quantificação simultânea dos componentes, de forma rápida, não invasiva e assegurando a integridade das amostras, sem necessidade de preparação prévia (ADAMS,

1995). Por ser um método relativamente novo, poucos trabalhos foram reportados na literatura científica sobre a sua aplicação em processos de absorção e dessorção de CO₂ em aminas, destacam-se os estudos de Jackson et al. (2009), Mergler et al. (2011), Robinson et al. (2011), Richner e Puxty (2012) e Kachko et al. (2016a) também aos trabalhos de mestrado (2011) e doutorado (2015) de Henry Alexander Rodriguez Flores.

1.1 JUSTIFICATIVA

O uso da mistura AMP e PZ como solvente apresenta a vantagem da AMP requerer uma baixa demanda energética para sua regeneração, apesar da velocidade moderada de reação com CO₂. Enquanto a PZ proporciona maior velocidade de reação e demanda moderada de energia para sua regeneração. Elas também apresentam baixa degradação térmica e menor corrosão em relação as aminas tradicionais como a monoetanolamina (NAMJOSHI, HATCHELL e ROCHELLE, 2014).

Segundo Danckwerts (1970), a teoria da dessorção poderia ser compreendida como o inverso da absorção. Porém, Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010) mediram velocidades de absorção e dessorção diferentes em uma solução carbonatada de N-metil-2-pirrolidona em sistema batelada. Jamal et al. (2006) concluíram que extrapolar os dados cinéticos da absorção para o processo de dessorção geram valores diferentes dos medidos experimentalmente, indicando que o processo da dessorção não pode ser modelado como simplesmente o processo inverso da absorção.

Os trabalhos publicados referentes à dessorção geralmente tratam sobre o consumo energético do processo e o estudo de novos solventes com menores entalpia de reação. Os trabalhos relatados na literatura sobre dessorção avaliam sistemas fechados, controlados e com pequenas variações na concentração de CO₂ na fase líquida. Ressalta-se que não foram encontrados na literatura aberta dados sobre o processo de dessorção de CO₂ na solução carbonatada da mistura AMP e PZ, que é um dos objetivos do presente trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O foco deste trabalho é a caracterização do processo de dessorção de CO_2 em solvente formado pela mistura AMP/PZ, visando-se a compreensão dos mecanismos envolvidos. Os objetivos principais são:

- a) desenvolver e implementar um modelo de calibração por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho para a quantificação do CO_2 absorvido em todas suas formas químicas (carbamatos e carbonatos) e das aminas AMP e PZ na fase líquida, bem como os demais produtos de reação;
- b) determinar o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase líquida para o processo de dessorção em uma coluna de parede molhada em função da temperatura e concentrações de aminas carbonatadas.

1.2.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho foi dividido em quatro capítulos. No presente capítulo apresenta-se a Introdução. Nos capítulos 2 e 3 são apresentados os tópicos referentes aos dois objetivos principais do trabalho. As conclusões da dissertação são apresentadas no capítulo 4.

O capítulo 2 se inicia com uma pequena revisão da espectroscopia no infravermelho, seguindo de uma breve revisão sobre quimiometria, tratamento dos dados espectrais, construção e avaliação dos modelos de quantificação. Na sequência explica-se como foram preparadas as amostras, analisam-se os espectros obtidos e apresentam-se os modelos de quantificação construídos.

No capítulo 3 foi feita uma revisão sobre o processo de captura de CO_2 , os solventes químicos utilizados focando nas alcanolaminas, os sistemas e dispositivos utilizados e um panorama sobre os estudos realizados. Prossegue-se com uma revisão sobre o processo de dessorção e um breve histórico sobre trabalhos publicados. Apresenta-se o processo de reação de CO_2 com as aminas em estudo. E, finalmente, apresenta-se o processo de dessorção em coluna realizado e analisam-se os resultados obtidos pela análise e cálculos.

2 MODELO DE QUANTIFICAÇÃO

Na literatura são encontrados trabalhos que quantificam os compostos no sistema amina- H_2O - CO_2 por base na gravimetria conjuntamente com dados de equilíbrio líquido-vapor, em sistemas de absorção totalmente fechados e com parâmetros de pressão, temperatura e quantidade de reagentes controlados. No entanto, tais experiências apresentaram tempos de resposta relativamente lentos, sendo indiretas as informações sobre a formação de carbamato, estando, portanto, sujeitas a erros e limitada na quantificação de vários componentes presentes na mistura (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; TAVARES, 2015).

Em alguns processos industriais, a determinação da transferência de massa é exclusivamente realizada pela quantificação do CO_2 na fase gás, que, quando comparada com sua determinação na fase líquida, está sujeita a maiores dificuldades devido ao próprio estado físico do composto, refletindo em dificuldades analíticas. Determinações da quantidade de CO_2 absorvido por meio da quantificação da fase líquida vêm ganhando destaque nessa área de estudo, sendo normalmente realizadas com o emprego de técnicas analíticas instrumentais, cujos resultados apresentam alta precisão (TAVARES, 2015).

A espectroscopia no infravermelho integrada com o método de regressão multivariada permite a quantificação simultânea dos diferentes componentes na mistura de forma rápida e não invasiva. A regressão multivariada se faz necessária para atribuir as bandas dos espectros infravermelhos referentes a cada composto químico, devido a combinações e sobreposições de bandas fundamentais e vibrações químicas (ADAMS, 1995; STEFANOV, BAETEN, *et al.*, 2013).

Na literatura destacam-se os seguintes estudos da aplicação da espectroscopia no infravermelho nos processos de absorção ou dessorção de CO_2 em aminas. Jackson et al. (2009), que reportaram resultados sobre os espectros da fase líquida referentes ao processo de absorção e dessorção de CO_2 em MEA e MDEA através da técnica de infravermelho, na qual identificaram as diferentes bandas, nos espectros, das diferentes espécies químicas presentes nesses processos. Mergler et al. (2011) identificaram as bandas no espectro das diferentes espécies químicas formadas através da reação entre o CO_2 e MEA. Robinson et al. (2011) estudaram o efeito da variação estrutural da molécula das aminas heterocíclicas como a

piperazina, piperidina, N-metilpiperidina, N-hidroxipiperidina e N-hidroxietilpiperidina sobre a absorção de CO₂. E Richner e Puxty (2012) estudaram o processo de absorção de CO₂ nas aminas MEA, DEA e AMP, e reportaram espectros referentes à fase líquida e identificaram as diferentes bandas relacionadas aos diferentes componentes presentes no processo de absorção. Kachko et al. (2016a), Kachko et al. (2016b), Kachko et al. (2015), Eckevelde et al. (2014), van der Ham (2014) e Geers et al. (2011) estudaram e combinaram em um modelo multivariável as propriedades físicas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética para realizar o monitoramento on-line das concentrações de aminas e CO₂ em um processo de absorção.

2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da matéria com a radiação eletromagnética na região do infravermelho (SKOOG, WEST, *et al.*, 2007). A técnica baseia-se na obtenção do espectro da substância de interesse na forma de uma distribuição de bandas em diferentes números de onda de absorção, os quais estão referidas aos grupos funcionais existentes em sua estrutura molecular. A radiação de infravermelho médio é a região mais usada, situada entre os números de onda 4000 e 650 cm⁻¹ (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; SKOOG, WEST, *et al.*, 2007; TAVARES, 2015).

A radiação eletromagnética pode ser modelada como uma onda constituída de um campo elétrico e um campo magnético perpendiculares entre si, como esquematizado na Figura 1. Ela possui as seguintes características:

- a) comprimento de onda (λ), que corresponde à distância entre duas cristas de onda, é medido na direção à progressão de onda como se mostra na Figura 1;
- b) frequência (ν), a qual representa o número de oscilações completas que uma onda faz a cada segundo (s⁻¹ ou Hz – Hertz);
- c) velocidade de propagação (v), a qual é determinada pela multiplicação da frequência (ν) pelo comprimento de onda (λ);

- d) número de onda ($\bar{\nu}$) é outra forma de se escrever a radiação eletromagnética, muito usada em espectroscopia de infravermelho, e é definido como o número de ondas por centímetro (cm^{-1}).

Fonte: Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2007).

Em (a), uma onda plano-polarizada é apresentada propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. Em (b), as oscilações do campo elétrico são mostradas.

Quando um fluxo de energia na forma de fótons é incidido sobre uma molécula, ela tende a alterar os diferentes níveis de energia no conjunto de átomos que formam a molécula. No caso da radiação infravermelha, não há energia para causar transições eletrônicas, porém suficiente para causar transições nos estados vibracionais e rotacionais associados ao estado eletrônico fundamental da molécula. Para que a absorção ocorra, a fonte tem de emitir radiação nas frequências exatamente iguais às energias dos novos estados energéticos. Essa radiação absorvida altera o modo vibracional das ligações químicas, influenciando o estiramento, o comprimento da ligação, o ângulo de ligação e, portanto, a frequência de vibração das mesmas, como exemplificado na Figura 2 (SKOOG, WEST, *et al.*, 2007).

O processo de absorção da radiação infravermelha através de uma solução pode ser representado por um diagrama esquemático da Figura 3. Uma radiação eletromagnética infravermelha (I_0) que incide sobre uma amostra é parcialmente absorvida, enquanto o restante é registrado como radiação transmitida (SKOOG, WEST, *et al.*, 2007).

Figura 2 – Tipos de vibrações moleculares

Fonte: Wikimedia Commons (2006), modificado pelo autor (2018).

O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.

Figura 3 – Esquema do processo de absorção da radiação eletromagnética

Fonte: O autor (2018).

A espectrofotometria está fundamentada na lei de Beer-Lambert, a qual estabelece que a absorção de energia radiante (absorbância – A) é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente ($C_i \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e ao caminho óptico ($l \text{ cm}$) que a luz atravessa, já que quanto

maior o caminho e mais concentrada a solução, maior a probabilidade de a radiação encontrar uma molécula pelo caminho e ser absorvida. Por fim, cada substância, devido aos grupos funcionais nela presentes, apresenta uma faixa de energia a qual absorve, representada pela absortividade molar ($\epsilon \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Essa lei é expressa pela equação (1) (SKOOG, WEST, *et al.*, 2007).

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C_i \quad (1)$$

O registro dessas frequências de vibração em uma molécula é representado através de um espectro, que equivale a uma impressão digital da molécula. Um exemplo é mostrado na Figura 4 para o caso da piperazina carbonatada (RODRIGUEZ-FLORES, 2015).

Fonte: Henry Alexander Rodriguez Flores (2015).

A análise no infravermelho permite analisar substâncias sólidas, líquidas ou gasosas de forma rápida e de fácil execução, e precisa de pequenas quantidades de amostra. O espectro obtido no infravermelho é rico em informações, pois as posições, intensidades, larguras e formatos dos diferentes picos que aparecem nele, fornecem informação sobre as ligações químicas presentes na molécula. Além disso, a técnica dispensa o uso de qualquer outro reagente que não a própria amostra, não gera resíduo e não destrói a própria amostra durante a obtenção do espectro. Aplicando-se técnicas da análise multivariada, um “único” espectro referente a uma mistura de vários componentes permite determinar os vários analitos simultaneamente.

Como desvantagem, pela técnica ser sensível à presença de ligações químicas, na ausência delas, não é possível registrar o espectro de uma substância, por exemplo, o espectro de íons monoatômicos. Também não são detectadas moléculas diatômicas homonucleares, devido à sua simetria (H_2 , N_2 , O_2 , entre outras).

2.1.1.1 REGIÕES DO INFRAVERMELHO MÉDIO ASSOCIADO À ESTRUTURA DAS AMINAS

Nesta secção são sumarizadas as principais bandas dos espectros em que foram atribuídas a vibrações específicas das amins em processo de absorção ou dessorção de CO_2 .

Jackson et al. (2009) reportaram durante o monitoramento das reações do processo de absorção e dessorção de CO_2 em MEA, MDEA e AMP as frequências presentes na Tabela 1, e a atribuíram a diferentes ligações químicas.

Tabela 1 – Modos de vibração e Frequência MEA					
(a)	Frequência (cm^{-1})	Atribuição	(b)	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
	3355, 3293	O-H, N-H		1564	Amina secundária
	2927, 2864	C-H		1491	-HN-C=O
	1601	-H2C-NH2		1464	-H2C-OH
	1461, 1355	-H2C-OH		1385	Carbonato
	1081, 1033	C-N, C-O		1322	N-C=O(O)
				1226	CO-OH
				1156	-HN-CO2
				1067, 1019	C-N, C-O

Fonte: P. Jackson (2009)

Frequências associadas aos modos de vibração de MEA pura (a) e carbonatada (b).

De acordo Silverstein et al. (2005), as amins primárias apresentam duas bandas características em relação à ligação N-H correspondendo à vibração de estiramento axial assimétrico e simétrico em 3500 e 3300 cm^{-1} , respectivamente. No caso das amins secundárias, a ligação N-H exibe uma banda na região de 3350 a 3310 cm^{-1} . Já as amins terciárias não apresentam nenhuma banda de absorção nesta região, devido à ausência da ligação do nitrogênio com o hidrogênio.

Segundo Sócrates (2001) e Silverstein et al. (2005), a mesma ligação N-H das aminas primárias também apresenta outra banda na região de 1650 a 1580 cm^{-1} , que corresponde à vibração de deformação angular no plano (tipo tesoura). No caso das aminas secundárias, este tipo de vibração molecular é observado na região de 1500 cm^{-1} . Para a ligação N-H nas aminas primárias e secundárias, outra banda também pode ser observada na região de 910 a 665 cm^{-1} , a qual corresponde ao tipo de vibração tipo balanço. Eles também fazem menção a ligação do nitrogênio das aminas terciárias, que apresenta frequência de vibração na região de 1250 a 1020 cm^{-1} .

De acordo com Sócrates (2001) e Silverstein et al. (2005), o grupo carboxilato (COO) do carbamato tem duas bandas, uma na região de 1650-1550 cm^{-1} e a outra na região de 1440 a 1335 cm^{-1} , associadas com a vibração de estiramento axial assimétrica e simétrica, respectivamente. A ligação C-O do grupo COO apresenta uma banda na região de 1320 a 1210 cm^{-1} .

Na Tabela 2 são mostradas as atribuições de diferentes modos de vibração a sua correspondente frequência no trabalho reportado por Richner e Puxty (2012). Os valores entre parênteses representam a frequência para a respectiva amina carbonatada.

Tabela 2 – Modos de vibração e frequência para diferentes aminas

	MEA	AMP	DEA
Frequência	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
Rotação N-H	1645	1600	1650
Balanço C-N-H	955	914	
Estiramento C-N	1076 (1069)	1043 (1074)	1123
Estiramento C-O	1024 (1013)	1043 (1050)	1048

Fonte: Gilles Richner e Graeme Puxty (2012)

É possível perceber que para o estiramento de C-N e C-O em AMP, estas duas bandas estão fortemente sobrepostas em torno de 1043 cm^{-1} . A contribuição significativa do alongamento de CH_2 , CH_3 e C-C de AMP absorve na região de 1300 cm^{-1} . Esta complexidade e a sobreposição de bandas tornam difícil identificar os modos vibratórios individuais. Os picos principais a 1475 e 1371 cm^{-1} são provavelmente devidos a oscilação assimétrica e simétrica CH_3 (RICHNER e PUXTY, 2012).

Para as aminas primárias acidificadas até pH 1 (soluções aquosas de amina com 37 % em massa de HCl), as bandas a 1518 e 1634 cm^{-1} são devidas ao estiramento do NH_3^+ simétrico e assimétrico. Para a AMP são, respectivamente, 1526 e 1636 cm^{-1} . A banda típica de bicarbonato a 1354 cm^{-1} é fortemente sobreposta por um estiramento de carbamato (C-N) a 1322 cm^{-1} (RICHNER e PUXTY, 2012).

Robinson, McCluskey e Attalla (2012) estudaram a variação estrutural molecular de diversas aminas heterocíclicas durante o processo de absorção de CO_2 . Em relação a piperazina, a região de 1600 a 1260 cm^{-1} é característica da formação do carbamato (NCOO^-). As vibrações de estiramento de COO^- simétrico a 1432 cm^{-1} e assimétrico a 1524 cm^{-1} . A vibração de estiramento NCOO^- é dada em 1276 cm^{-1} e 1294 cm^{-1} . A PZ protonada (NH_2^+) é dada pela região 1470 cm^{-1} . Estes picos citados deslocam com o avanço da reação, respectivamente, deslocam para 1546 , 1425 e 1289 cm^{-1} . A mesma região de formação de carbamato de PZ (PZ-COO^-), também representa a formação do dicarbamato de PZ ($^-\text{OOC-PZ-COO}^-$).

2.1.1.1 REAÇÃO AMP/PZ – CO_2 AQUOSA

O mecanismo químico envolvido na reação entre gás carbônico e soluções aquosas de alcanolaminas é muito complexo e, embora tenha sido estudado há décadas, ainda apresenta controvérsias quanto aos seus detalhes (ASTARITA, SAVAGE e BISIO, 1983; KIERZKOWSKA-PAWLAK, 2007; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2011).

O CO_2 é um ácido de Lewis que sofre hidratação quando dissolvido em água, levando à formação de ácido carbônico, como mostra a reação (2). No entanto, a quantidade de CO_2 que sofre hidratação é muito menor quando comparada àquela dissolvida fisicamente em água. O ácido carbônico ioniza em meio aquoso, formando íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), conforme as reações (3) e (4). A distribuição das espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} é dependente do pH do meio reacional, sendo que a formação de íons carbonato ocorre apenas em soluções fortemente alcalinas ($\text{pH} > 9$) (ASTARITA, SAVAGE e BISIO, 1983).

A reação entre soluções aquosas de alcanolaminas e CO_2 tem como produto principal o íon carbamato. De acordo com Vaidya e Kenig (2009), há duas revisões abrangentes sobre essa reação, em que são propostos dois mecanismos distintos: (a) formação intermediária de zwitterion proposto, originalmente, por Caplow (1968) e retomado por Danckwerts (1979), e (b) formação de ácido carbâmico proposto por Danckwerts e McNeil (1967).

Antes de abordar os mecanismos das reações, na Figura 5 é mostrado um esquema das rotas de reação para os diferentes tipos de aminas (NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016b). O caminho de reação 1 representa as aminas primárias e secundárias que conduzem à formação de carbamatos, quando reagem com CO_2 . Esta rota limita a capacidade teórica de absorção de CO_2 a 0,5 mol CO_2 /mol amina (SARTORI e SAVAGE, 1983). A formação de carbamatos é caracterizada por uma taxa de absorção rápida, mas com uma desvantagem de uma taxa de dessorção lenta e baixa capacidade de absorção.

A via de reação 2 representa as aminas terciárias que conduzem à formação de bicarbonatos na interação com CO_2 . Tipicamente, as aminas terciárias não reagem diretamente com CO_2 , pois não possuem próton livre no átomo de nitrogênio, em vez disso, aumentam a concentração do íon hidroxila que reage com CO_2 para gerar o bicarbonato. Isto aumenta a sua capacidade de absorção teórica de CO_2 para 1 mol CO_2 /mol amina. A taxa de absorção é muito lenta, mas é favorecida pela taxa de dessorção rápida e elevada capacidade de absorção.

O último caminho de reação (3) é representativo das aminas estericamente impedidas, que podem ser primárias ou secundárias. A formação de carbamato será parte da sua via de reação. Devido ao grupo volumoso ligado ao átomo de carbono que contém o grupo amino, a interação amina- CO_2 produz um carbamato instável que rapidamente se hidrolisa em bicarbonato (SARTORI e SAVAGE, 1983). Isto aumenta a sua capacidade para 1 mol CO_2 / mol de amina. A sua taxa de dessorção é rapidamente semelhante à das aminas terciárias e a taxa de absorção é também mais rápida do que as aminas terciárias devido à formação inicial de um carbamato

instável (reação rápida) que subsequentemente se hidrolisa em bicarbonato (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; NWAHA, SAIWAN, *et al.*, 2016b; SARTORI e SAVAGE, 1983).

Figura 5 – Esquemática das reações entre CO₂ e alcanolaminas

Fonte: Nwaoha et al. (2016b), modificado pelo autor (2018).

A concentração do carbamato é da ordem de 10 vezes inferior à concentração de amina (XU, WANG, *et al.*, 1996). Um estudo sobre a estrutura molecular das aminas estericamente impedidas, utilizando a teoria do ácido-base dura e mole por Chakraborty et al. (1985) mostrou que a instabilidade dos carbamatos destas aminas é causada por efeitos eletrônicos pelas substituições de metil no átomo de carbono, e não impedimento estérico, sugerindo que o nome desta classe de aminas é incorreto.

A reação de CO₂ com soluções aquosas de AMP é complexa e não pode ser explicada adequadamente com um modelo cinético simples. Os resultados de estudos apoiam o uso do mecanismo de *zwitterion* para descrever a reação (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990; CAPLOW, 1968; DANCKWERTS, 1979; RICHNER e PUXTY, 2012; XU, WANG, *et al.*, 1996). O mecanismo consiste em dois passos (CAPLOW, 1968; DANCKWERTS, 1979). No primeiro passo, reação (5), CO₂ reage com AMP para formar um intermediário, o *zwitterion*. No segundo passo, reação (6), o *zwitterion* é desprotonado pelas bases presentes na solução, que podem ser o íon hidroxila, a própria AMP ou água (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990).

A constante de equilíbrio para a reação global de CO₂ com AMP (7) é extremamente baixa, o que é típico para aminas estericamente impedidas. Versteeg et al. (1989) demonstraram que as condições, para que a absorção ocorra no regime de pseudo-primeira ordem, são mais severas para reações altamente reversíveis do que para as irreversíveis (DANCKWERTS, 1970). Esta reversibilidade elevada pode impedir o cumprimento das condições para reações de pseudo-primeira ordem (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990).

Além disso, para a AMP, a situação é ainda mais complicada, demonstrou-se que efeitos eletrônicos reduzem sua força básica. Assim, sua taxa de reação mais lenta, em relação às aminas primárias ou secundárias, faz com que a reação de hidratação do CO₂ não possa ser desprezada (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990; CAPLOW, 1968; DANCKWERTS, 1979). Normalmente, para outras aminas a contribuição desta reação de hidratação para a taxa de absorção é muito baixa. Mas neste caso, a contribuição pode ser importante, porque a reação ao carbamato prossegue para uma conversão muito mais baixa, e possivelmente, com uma taxa de reação mais baixa (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990).

Para um mecanismo de reação tão complicado, não estão disponíveis expressões analíticas (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990). Segundo Bosch (1990), a partir da diminuição da pressão observada com o tempo concluíram que, para nenhuma das experiências de absorção, prevaleceram condições de pseudo-primeira ordem simples.

A reação entre o CO₂ e PZ segue o mesmo mecanismo de reação apresentado para a AMP, que é similar à de uma amina primária ou secundária (BISHNOI e ROCHELLE, 2000; DASH e BANDYOPADHYAY, 2013; SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2007; SPEK, ARENSEN, *et al.*, 2016). Na primeira etapa, forma-se o componente intermediário, o *zwitterion*, segundo a reação (10). Na segunda etapa, o *zwitterion* é desprotonado por uma base, que neste caso pode ser a própria PZ, AMP, íon hidroxila ou água, conforme a reação (11).

A seguir, nas reações (12) a (17), são mostrados diversos equilíbrios que podem ocorrer quando CO_2 é absorvido em uma mistura de solução aquosa de AMP e PZ (DASH e BANDYOPADHYAY, 2013; RICHNER e PUXTY, 2012; SPEK, ARENDSSEN, *et al.*, 2016). Outras reações podem ser encontradas na literatura, porém podem ser obtidas pela combinação de uma ou mais apresentadas anteriormente. Na Figura 6 é mostrada a representação da estrutura das aminas estudadas, AMP e PZ.

Figura 6 – Representação da estrutura das aminas em estudo

Fonte: O autor (2018).

Estrutura da 2-amino-2-metil-propan-1-ol (AMP) à esquerda e piperazina (PZ) à direita.

2.2 QUIMIOMETRIA

Um espectrômetro não produz diretamente informações com significado químico de interpretação imediata, mas sim uma enorme profusão de sinais, números ou curvas. Um espectro digitalizado de um único experimento contém em média cerca de 2000 comprimentos de onda. E para que esses dados tenham alguma utilidade para o conhecimento químico é necessário transformá-los e interpretá-los adequadamente (FERREIRA, 2015).

A quimiometria é a intersecção de grandes áreas: química (inclui-se também a engenharia química), matemática, estatística, e hoje, computação. É a disciplina que extrai qualitativamente e quantitativamente informações sobre um sistema químico, que combina

medidas multivariadas e processamento de dados estatísticos para construção de modelos preditivos (FERREIRA, 2015; KACHKO, HAM, *et al.*, 2016a).

Na prática lida-se com dados que apresentam tanto a informação útil como ruído ou dados cuja informação útil está dentro de um panorama complexo que não é facilmente discernível em uma inspeção simples dos dados. Neste sentido, através da técnica de quimiometria, deve-se (i) remover o máximo de ruído dos dados de interesse, (ii) extrair o máximo de informação quanto possível a partir dos dados analisados e (iii) usar a informação útil para obter um modelo de calibração e estimar uma propriedade de alguma amostra desconhecida (FERREIRA, 2015; RODRIGUEZ-FLORES, 2015). Por isso, a importância de tratar os dados antes de analisá-los.

2.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DE DADOS

Este procedimento tem como finalidade reduzir fontes de variação indesejáveis, como ruído espectral, que quando não eliminados podem influenciar os resultados finais, no entanto, qualquer tratamento deve ser feito com cautela para não distorcer ou até inutilizar os resultados (FERREIRA, 2015; KRAMER, 1998; STUART, 2004). De forma sucinta, os principais métodos de pré-tratamento são: alisamento ou *smoothing*, que permite remover o ruído experimental e aumentar a proporção sinal/ruído (S/R); correção de espalhamento multiplicativo de luz (MSC – *Multiplicative Signal Correction*), usada para corrigir efeitos de espelhamento aditivos e multiplicativos na absorbância; correção da linha base (*baseline*), que é uma ferramenta que permite corrigir desvios aditivos (positiva ou negativamente) da linha base; correção ortogonal de sinal (OSC); transformação de ondaleta (TW); correção de deslocamentos ao longo da linha base; e deconvolução. Além do pré-tratamento às amostras, existem aqueles aplicados às variáveis, mas não serão apresentadas neste texto. Esse é um procedimento de rotina importante em qualquer análise quimiométrica (FERREIRA, 2015; STUART, 2004).

2.2.2 CALIBRAÇÃO UNI E MULTIVARIADA

Diversos métodos de regressão multivariada vêm sendo utilizados para a quantificação em análises de espectroscopia FTIR, não serão abordados o detalhamento matemático, mas os métodos mais comumente utilizados são: PLS (*Partial Least Square Regression* – regressão por

mínimos quadrados parciais), CLS (*Classical Least Square* – regressão clássica pelos mínimos quadrados), PCA (*Principal Component Analysis* – análise por componentes principais), ILS (*Inverse Least Square* – regressão pelo inverso dos mínimos quadrados) e o PCR (*Principal Component Regression* – regressão por análise de componentes principais) (KRAMER, 1998; STUART, 2004).

2.2.3 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) é o mais utilizado na quimiometria. É uma técnica tendenciosa introduzida no início da década de 1960 e que permite relacionar uma ou mais variáveis resposta organizadas numa matriz (Y) com várias variáveis independentes organizadas em outra matriz (X) baseada no uso de componentes principais. Geralmente, relaciona concentrações (Y) com os espectros e propriedades físicas (X) de uma solução (FERREIRA, 2015; KACHKO, HAM, *et al.*, 2015). No método, as variáveis X e Y são representadas em um novo sistema de coordenadas ou componentes principais de dimensão menor, a partir das projeções das variáveis preditas e as variáveis observáveis. Então, um modelo de calibração é obtido com a projeção dos novos valores, sendo de mais fácil interpretação, além do ruído espectral ser mantido fora do modelo.

A técnica é uma espécie de cruzamento entre a regressão linear múltipla (MLR – *Multiple Linear Regression*) e análise de componentes principais (PCA). A MLR encontra uma combinação dos preditores que melhor se encaixam com a resposta. E a PCA encontra combinações dos preditores com grande variância, reduzindo as correlações. Um modelo PLS tentará encontrar a direção multidimensional no espaço X que explica a direção da máxima variância multidimensional no espaço Y. A técnica não faz uso dos valores resposta, mas sim, encontra as combinações dos preditores que apresentam grande covariância com os valores resposta (FERREIRA, 2015).

Para efetuar a calibração multivariada, os dados espectrais são dispostos em uma matriz X de dimensão $n \times m$ na qual as linhas correspondem às amostras e as colunas são as variáveis, no caso, absorbância no dado número de onda. A matriz Y de dimensão $n \times 1$ é construída de forma que as linhas representam as amostras e possui uma coluna para cada variável resposta. Tanto

a matriz X como Y são decompostas em duas matrizes, os escores (*scores*) e os pesos (*loadings*), os quais podem ser determinados através da aplicação do algoritmo NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) proposta por Wold (1975). A decomposição dessas matrizes pode ser representada como nas equações (18) e (19).

$$X = TP' + E = \sum_{i=1}^n t_i p_i' + R_X \quad (18) \quad Y = UQ' + F = \sum_{i=1}^n u_i q_i' + R_Y \quad (19)$$

em que as colunas em T e U são os vetores de escores das matrizes X e Y respectivamente, e as linhas em P e Q são os vetores peso das matrizes X e Y respectivamente. A aspa simples refere-se à transposta da matriz e u e t são os elementos das matrizes U e T, respectivamente. As matrizes R_X e R_Y correspondem aos resíduos e à perda de informação quando se faz a redução de variáveis em relação aos dados originais (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Em termos geométricos, os escores são as novas coordenadas dos espectros em relação ao novo sistema de eixos, representado pelos fatores ou componentes principais. Os pesos representam a relação das variáveis espectrais entre o sistema original e o sistema definido pelos fatores. Além disso, fornecem a direção dos novos eixos ou componentes principais e estão relacionados com informações sobre as variáveis (GELADI e KOWALSKI, 1986).

A relação interna entre as matrizes X e Y é realizada através da correlação dos escores do bloco X(T) com aqueles do bloco Y(U) para cada fator. Desta forma, um modelo linear é usado para esta relação, expresso pela equação (20). Em que os componentes principais ou fatores são representados pela letra f, o resíduo do modelo é presenteado por “e”, e b é o coeficiente de regressão do modelo linear obtido a partir da equação (21).

$$u_i = b_i t_i + e \quad i = 1, 2, \dots, f \quad (20) \quad b_i = \frac{u_i t_i}{t_i t_i} \quad (21)$$

O fator descreve a correlação entre os dados de X com os dados de Y, onde o primeiro fator indica a direção da maior variância, o segundo fator descreve a variância que não foi correlacionada no primeiro fator, e assim por diante (ADAMS, 1995; KRAMER, 1998). A partir

dos coeficientes de regressão b , calculados na fase de calibração, pode-se escrever a relação entre os blocos Y e X conforme a equação (22).

$$Y = tbQ + F \quad (22)$$

O modelo final consiste das matrizes dos escores t e u que estão relacionados de forma linear pelo coeficiente b . Desta forma, o modelo de calibração para o componente de interesse para n fatores é obtido (GELADI e KOWALSKI, 1986; KRAMER, 1998).

2.2.4 AVALIAÇÃO DO MODELO

Os principais diagnósticos para avaliação dos modelos são baseados no resultado do ajuste, que pode ser verificado através do: diagnóstico de normalidade dos resíduos, que é uma suposição essencial para que os resultados do ajuste sejam confiáveis; diagnóstico de homocedasticidade, termo para designar variância constante dos resíduos para observações diferentes; diagnóstico de independência dos resíduos; teste da falta de ajuste (*lack of fit*); análise de colinearidade e multicolinearidade; e intervalos de confiança dos parâmetros.

Os métodos citados anteriormente são qualitativos, todavia, é impossível quantificar o ajuste de um modelo de maneira absoluta, pois existe o compromisso entre a falta de ajuste, que avalia a quantidade de informação determinística não extraída dos dados pelo modelo, e o sobre-ajuste, que avalia o ruído incorporado ao modelo. Cita-se na sequência os principais parâmetros estatísticos usados para avaliar quantitativamente um modelo.

O coeficiente de correlação (R^2) é a estatística mais conhecida, variando de 0 (nenhuma representatividade) a 1 (representa todos os dados). Sua desvantagem é favorecer modelos sobre-ajustados e modelos mais complexos. Ele é calculado conforme a equação (23).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (23)$$

na qual $\hat{y}_i$ são os valores preditos pelo modelo e $\bar{y}_i$ a média dos valores (y_i) medidos.

O RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration* – Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração) é o parâmetro determinado a partir da diferença entre o valor da variável resposta e o seu valor predito, dividido pelo número de graus de liberdade conforme mostra a equação (24).

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p}} \quad (24)$$

sendo n o número de amostras usadas para obter o modelo de calibração e p o número de parâmetros do modelo.

De maneira bem semelhante, o RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction* – Raiz Quadrada do Erro Médio de Previsão) expressa o erro de previsão do modelo de calibração a partir da diferença entre os valores da variável resposta e os valores previstos das n amostras do conjunto de validação, como expressado pela equação (25).

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (25)$$

Um terceiro parâmetro é o PRESS (*Predicted Residual Error Sum of Squares* – Soma dos Quadrados do erro de previsão), dado pela equação (26).

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,VC})^2 \quad (26)$$

O valor $\hat{y}_{i,VC}$ representa o valor predito para a amostra ‘ i ’ sem que esta amostra esteja presente no conjunto de dados para a calibração. Ou seja, primeiramente, uma variável resposta (ou conjunto de) é removida dos dados, e a calibração do modelo é efetuada sem esta variável resposta i . Então o valor desta variável i é estimada pelo modelo, sendo igual a $\hat{y}_{i,VC}$. Desta

maneira, para se calcular o valor de PRESS, a calibração do modelo é realizada 'i' vezes. Este parâmetro está associado a validação cruzada.

Outro parâmetro relacionado ao método de validação cruzada é representado por RMSECV (*Root Mean Squared Error of Cross Validation* – Raiz quadrada do erro médio de validação cruzada) como mostra a equação (27).

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,VC})^2}{n}} \quad (27)$$

De maneira análoga, $\hat{y}_{i,VC}$ é o valor prevista da variável i, quando esta não está presente no conjunto de dados da calibração. Para todos os critérios apresentados acima, exceto para o R^2 , quanto mais baixo o valor do parâmetro, melhor a previsão do modelo.

2.3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo descrevem-se os materiais utilizados nas análises e experimentos, assim como são detalhados todos os procedimentos empregados na preparação das amostras para calibração e quantificação por espectroscopia por infravermelho.

2.3.1 REAGENTES

Os principais reagentes usados no presente trabalho foram os seguintes:

- a) piperazina (*ReagentPlus*® 99 %) da Sigma-Aldrich;
- b) 2-amino-2-metil-1-propanol (teor 93 – 97 %) da Sigma Aldrich;
- c) água deionizada, processada em uma coluna trocadora de íons (Quimis, modelo Q-341-25 – Figura 7 c);
- d) ácido clorídrico 0,5 M (F = 1,006);
- e) gás dióxido de carbono (>99%) adquirido da empresa Air Liquide Brasil;
- f) gás nitrogênio (>99%) adquirido da empresa Air Liquide Brasil;
- g) nitrogênio líquido.

2.3.2 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

Dentre os equipamentos utilizados pode-se citar:

- a) Tituladora automática (Figura 7 a) TitroLine easy da Schott Instruments.
- b) Balança analítica (Figura 7 b) da Shimadzu do Brasil Comércio Ltda., modelo AY220, com pesagem máxima de 220 g e desvio de 0,1 mg.
- c) Agitador magnético macro com aquecimento da Quimis aparelhos Científicos Ltda, modelo Q261-12.
- d) Bomba de vácuo modelo Q355B da Quimis Aparelhos Científicos Ltda.
- e) Banho termostático modelo Q214M2 da Quimis, com resistência eléctrica, sistema de agitação e um termostato, entre outros.

Figura 7 – Equipamentos utilizados nos ensaios analíticos

Fonte: O autor (2018).

a) Tituladora TitroLine easy; b) Balança Shimadzu; c) Coluna trocadora de íons Quimis.

2.3.2.1 ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO

Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier React 45m da Metler Toledo (Figura 8), que possui duas células individuais, uma para análise de amostras líquidas e outra para análise de gases. Cada célula de amostragem dispõe de um medidor de temperatura (RTD – *Resistance Temperature Detectors*), com o qual pode-se programar um *set-point* de

temperatura para a aquisição dos espectros. O espectrofotômetro possui um detector de radiação de infravermelho baseado no telureto de cádmio e mercúrio (MCT – *Mercuric Cadmium Telluride*), o qual tem uma elevada sensibilidade, alta capacidade fotocondutiva e uma alta velocidade na obtenção do espectro.

Figura 8 – Espectrofotômetro IR com transformada de Fourier

Fonte: O autor (2018).

(a) tampa do reservatório de nitrogênio líquido; (b) detector para fase líquida (*Probe 2*); (c) controlador de temperatura para o detector 2; (d) painel do equipamento.

2.3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Utilizando a balança AY220 da Shimadzu, pesou-se a massa de um frasco com tampa e barra magnética, anotou-se o seu valor e tarou-se a balança. Utilizando um micropipetador mediu-se o volume necessário de AMP e inseriu-a no frasco. No caso da piperazina, que era sólida, utilizou uma espátula com colher de inox para a transferência da amina. Pesou-se a nova massa, anotou-se o valor e tarou-se a balança. No preparo da mistura de aminas, realizou-se o mesmo

procedimento de pesagem duas vezes, uma vez para cada amina. Novamente, utilizando um micropipetador mediu-se o volume necessário de água e inseriu-a no frasco. Pesou-se a nova massa, anotou-se o valor e tarou-se a balança. Por fim, anotou-se o nome da amostra no frasco para identificação e procedeu-se com o processo de homogeneização, na qual o frasco ficou sobre agitação magnética por cerca de 15 minutos.

2.3.3.1 AMOSTRAS PADRÕES NÃO CARBONATADAS

Conforme item 2.3.3 foram preparadas amostras padrões de AMP, PZ e misturas AMP/PZ (base aquosa) por gravimetria em balança analítica. Prepararam-se oito amostras padrões na faixa de concentração de 5 a 40 %_(m/m) de AMP de 5 em 5 %, cinco amostras padrões com diferentes concentrações de PZ (de 3 a 15 %_(m/m)) de 3 em 3 %. E seis amostras padrões na faixa de concentrações de 30/0 a 20/10 %_(m/m)/ %_(m/m) da mistura AMP/PZ de 2/2 em 2/2 %. A concentração das amostras foi determinada por meio da titulação potenciométrica em triplicata com ácido clorídrico 0,5 M (fator de correção 1,006). As Tabela A1, Tabela A2 e Tabela A3 (Apêndice) mostram as concentrações pesadas e obtidas pela titulação em triplicata para AMP, PZ e AMP/PZ, respectivamente.

2.3.4 PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DO ESPECTRO NO INFRAVERMELHO

Antes da obtenção de qualquer espectro se adicionava nitrogênio líquido para resfriamento do detector até aproximadamente -196 °C e purgava-se o equipamento com nitrogênio gasoso (99,99 %) com vazão volumétrica de até 5 L/min (nas condições de pressão e temperatura ambiente). Após a temperatura do detector atingir o valor de operação (aproximadamente uma hora), configurava-se o equipamento com resolução normal (a cada 8 comprimentos de onda), espectro de 4000 a 650 cm⁻¹, 32 *scans* e espectro de *background* de água destilada (espectro subtraído de cada espectro adquirido).

2.3.4.1 CRIANDO O MODELO

Os modelos de calibração foram desenvolvidos utilizando o modelo multivariável PLS do software iC IRTM versão 4.2.26 da Metler Toledo para implementação do monitoramento on-line. Paralelamente um algoritmo PLS com janela móvel de tamanho variável (DU, LIANG, *et al.*,

2004) foi elaborado utilizando o MATLAB R2016® de forma a encontrar a região do espectro que produzia as melhores predições.

Para cada modelo, dividiam-se as amostras em dois grupos: amostras de treinamento (*training*), que efetivamente eram utilizadas na regressão e construção do modelo; ou validação (*testing*), que eram utilizadas para validação cruzada e estimação dos erros de predição do modelo. Detalhes sobre os modelos são mostrados na secção 2.4.

2.3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS

As amostras de aminas carbonatadas foram elaboradas conforme a montagem da Figura 9. Uma mistura volumétrica, aproximadamente 1:1 (volumétrica), de CO₂ gasoso e ar era borbulhada em um frasco contendo uma solução de amina(s) sob agitação com agitador magnético. O procedimento de preparo das amostras e coleta de dados é dado a seguir. A Tabela A4 (Apêndice) mostra as concentrações pesadas e obtidas pela titulação em triplicata para todas as soluções carbonatadas.

- a) Primeiramente uma solução com determinada concentração de AMP e PZ era preparada em um frasco com tampa furada. O furo da tampa tinha diâmetro suficiente para a passagem de um tubo de vidro com folga, de modo que o excedente de CO₂ e ar escapassem do frasco sem pressurizá-lo;
- b) A bomba a vácuo era ligada e o cilindro de CO₂ era aberto, a solução era borbulhada sob agitação mecânica por um tempo cronometrado;
- c) Após um tempo de borbulhamento, uma nova medida da massa do sistema era feita no conjunto frasco com tampa furada e tubo de vidro para determinação da massa coletada durante aquisição dos espectros;
- d) Uma alíquota era coletada da amostra líquida e utilizada para coleta do espectro infravermelho;
- e) Após retirada da alíquota, media-se a massa final do sistema e o conjunto do frasco era reconectado a mangueira jusante ao T de vidro;

- f) Os itens (b) a (e) eram repetidos até que não houvesse uma mudança visual significativa do espectro da solução. Neste estágio a reação era parada e procedia-se com a titulação da amostra, dita saturada.

Fonte: O autor (2018).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta secção foi dividida em duas partes. A primeira é referente a análise dos espectros obtidos durante a fase de construção das curvas de calibração. Na segunda parte são mostradas as amostras padrões preparadas, a construção dos modelos de calibração e a predição das concentrações dos componentes químicos em fase líquida. Atenta-se ao fato de que os produtos reacionais das aminas com CO₂ são mostrados na secção 2.1.1.1.

2.4.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS

Nesta secção foram avaliados os espectros adquiridos durante a fase de construção dos modelos de quantificação das aminas e CO₂. Bem como os efeitos da concentração e temperatura. Também foram atribuídas bandas do espectro referentes a cada composto químico presente na fase líquida.

2.4.1.1 NÃO CARBONATADAS

Primeiramente foi avaliado o efeito da temperatura sobre o espectro das aminas não carbonatadas. Assim como mostrado na secção 2.1, a temperatura irá afetar a absortividade molar, uma vez que as vibrações e movimentos moleculares estão diretamente relacionadas com a temperatura. Todas as amostragens foram feitas a 30 e 50 °C, representando uma temperatura próxima a ambiente e uma temperatura média entre o experimento de dessorção e o ambiente.

A Figura 10 mostra os espectros de soluções aquosas de AMP em diferentes concentrações em duas temperaturas. A Figura 10 (a) e (b) diferem pela região do espectro selecionada, justamente para mostrar que o efeito de temperatura é dependente da banda. A temperatura não afetou significativamente o espectro de absorção na maioria dos números de onda, destacando a região mostrada na Figura 10 (a). Já para algumas bandas, principalmente para menores concentrações de AMP (curvas de menor absorbância) a diferença dos espectros pela temperatura era maior, caracterizada pela região da Figura 10 (b).

Figura 10 – Efeito da temperatura em diferentes regiões do espectro para soluções aquosas de AMP

Fonte: O autor (2018).

A variação do espectro seria justificada pela variação do espectro da água, pois utilizou-se o espectro da água destilada a 30 °C como *background*, não recoletado para a análise a 50 °C. Desta maneira, se essas regiões afetadas pela temperatura não foram utilizadas na calibração do modelo, então o modelo será insensível a temperatura. Caso contrário, o modelo deverá levar em conta a temperatura ou um modelo para cada temperatura deverá ser realizado.

De maneira análoga, a Figura 11 mostra o efeito da temperatura para as soluções aquosas de PZ a 30 °C e a 50 °C. Na Figura 11 (a) percebe-se que a temperatura não alterou significativamente o espectro, o que ocorre de forma bem mais intensa na Figura 11 (b). Esse efeito também seria atribuído ao espectro de água de *background*. Como as soluções de PZ estavam mais diluídas do que as soluções de AMP, o efeito foi mais intenso.

Figura 11 – Efeito da temperatura em diferentes regiões do espectro para soluções aquosas de PZ

Fonte: O autor (2018).

Na região de impressão digital da mistura AMP/PZ mostrada na Figura 12, a temperatura não alterou significativamente os espectros. Exceto para números de onda abaixo de 880 cm^{-1} , em que os espectros apresentaram uma variação, efeito mais intenso para as soluções mais diluídas. Essa é a mesma região vista anteriormente para as soluções de PZ.

Figura 12 – Comparação dos espectros da mistura AMP/PZ pela temperatura

Fonte: O autor (2018).

Comparou-se, na Figura 13, o espectro de uma mistura 23,77 %_{m/m} de AMP e 6,42 %_{m/m} de PZ com os espectros das respectivas aminas individuais com a mesma concentração: solução 23,77 %_{m/m} de AMP e a solução 5,71 %_{m/m} de PZ. Destaca-se a região entre 1400 a 1100 cm^{-1} , a qual os espectros das aminas individuais coincidem com o espectro da mistura.

Figura 13 – Comparação dos espectros das aminas puras e em mistura

Fonte: O autor (2018).

Para verificar a interação entre as aminas em mistura, comparou-se o espectro médio da mistura 23,77 %_{m/m} de AMP e 6,42 %_{m/m} de PZ com a soma dos espectros médios das aminas individuais, ou seja, espectro médio da solução 23,90 %_{m/m} de AMP somado do espectro médio da solução 5,71 %_{m/m} de PZ. O resultado é mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Comparação do espectro da soma das aminas puras com a mistura

Fonte: O autor (2018).

A 30 °C (a) os espectros são quase coincidentes e a 50 °C (b) existem algumas poucas discordâncias nas regiões extremas do espectro. Vale notar que as concentrações de AMP e PZ não são coincidentes, logo a soma dos espectros não deveria se sobrepor perfeitamente.

2.4.1.2 CARBONATADAS

Avaliou-se o efeito da temperatura da célula de líquida a 30 e 50 °C, assim como realizado para as amostras não carbonatadas. Como em ambos os casos, as amostras eram injetadas a temperatura ambiente, uma terceira amostragem foi feita realizando o aquecimento prévio de toda a solução até 50 °C e injetando-a no analisador com a célula de líquido também a 50 °C.

A Figura 15 mostra os espectros das soluções carbonatadas em condições diferentes de temperatura para uma solução aquosa de AMP (a) e uma solução aquosa de PZ (b). Percebe-se que existe uma variação do espectro, principalmente nas extremidades da janela exposta. Vale destacar, para a AMP, que aquecer a solução antes de injetá-la no equipamento diminui o efeito do aumento da temperatura, assim o espectro da solução aquecida está entre os espectros das soluções não aquecidas.

As variações no espectro podem estar associadas, novamente, a variação do espectro da água de *background* que foi coletado apenas a 30 °C, e também a possíveis variações nas concentrações dos componentes químicos devido a mudanças no equilíbrio químico.

Figura 15 – Efeito da temperatura para soluções aquosas de AMP e PZ carbonatadas até saturação

Fonte: O autor (2018).

A análise qualitativa dos espectros IR permitiu avaliar o processo de reação das aminas AMP e PZ com CO_2 ao longo do tempo. Verificou-se uma velocidade de reação lenta para a AMP (Figura 16) quando comparada à reação de PZ com CO_2 (Figura 20), em concentração de quase 3 vezes menor. A mistura AMP/PZ (Figura 21 e Figura 23), mesmo em concentrações mais baixas, reage com a mesma ordem de grandeza da PZ mais concentrada.

Figura 16 – Soluções de AMP carbonatadas no tempo

Fonte: O autor (2018).

Os tempos na legenda referem-se ao tempo de aquisição do espectro (soma do tempo de borbulhamento com o de injeção da amostra). Ele apenas foi utilizado para identificação das amostras. Quanto maior o tempo, mais carbonatada a solução.

Os espectros de IR referentes a reação de AMP com CO_2 (Figura 16) evidenciam a intensificação do pico na região de 1400 a 1300 cm^{-1} associado à formação do carbamato de AMP (COO_2^-) e de íons bicarbonato (HCOO^-) no decorrer do processo de absorção. Esse pico pode ser atribuído ao estiramento simétrico (νs) da ligação C-O. O pico para o número de onda 1047 cm^{-1} (Figura 17 a) pode ser atribuído ao νs da ligação N-H, presente na estrutura molecular da AMP. É possível verificar que, simultaneamente à intensificação do pico em 1400 a 1300 cm^{-1} , ocorre o consumo de AMP em 1047 cm^{-1} , com diminuição da intensidade e leve deslocamento do pico, devido à protonação da AMP (1055 cm^{-1}) e à formação do íon bicarbonato em 839 cm^{-1} . Tais regiões podem ser observadas de forma ampliada nas Figura 17 (a) e (b). Outras evidências que confirmam a protonação de AMP e formação de íon carbonato são observadas entre os números de onda na faixa de 1700 a 1560 cm^{-1} (Figura 16), atribuídos

a deformação (δ) das ligações N-H, N-H₃⁺ e C=O. Contudo não foi possível atribuir o pico 839 cm⁻¹ a nenhuma ligação química, mas pela Figura 18 é possível atribuir a formação de bicarbonato ao comparar com o espectro de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio. Destaca-se que, em todas as figuras, o espectro no tempo inicial refere-se a sua respectiva amina não carbonatada, antes da reação com CO₂.

Vale notar na Figura 17 b que o pico em 839 cm⁻¹ referente ao bicarbonato surge apenas no meio da reação, mostrando que inicialmente forma-se o carbamato de AMP que posteriormente se dissocia em AMP protonada e bicarbonato

Figura 17 – Regiões de destaque da carbonatação de AMP

Fonte: O autor (2018).

Figura 18 – Solução 5 %_{m/m} de bicarbonato de sódio

Fonte: O autor (2018).

A Figura 19 (a) mostra a sobreposição dos espectros das soluções de AMP carbonatadas até a saturação. Percebe-se que não houve mudança significativa no formato do gráfico, apenas a absorbância aumentou proporcionalmente em cada número de onda. O mesmo ocorre para as soluções de PZ, mostrado na Figura 19 (b).

Figura 19 – Sobreposição dos espectros saturados para diferentes concentrações de amina

Fonte: O autor (2018).

Na Figura 20, referente ao monitoramento da evolução da reação de CO₂ com PZ, é possível observar o consumo da PZ evidenciado pelo desaparecimento dos picos em 1325 cm⁻¹ e 1130 a 1050 cm⁻¹ destacados nas Figura 17 (c) e (d), ao mesmo tempo em que se verifica o aparecimento de novos picos na região de aproximadamente 1300 a 1250 cm⁻¹ com o aumento do tempo reacional, atribuídos à formação do mono e dicarbamato de PZ (vs da ligação N-COO⁻). Com o aumento do tempo de reação, observa-se a diminuição do pico do monocarbamato em 1275 cm⁻¹ (Figura 20) e a intensificação dos picos em 1290 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, referentes à formação do dicarbamato de PZ. O pico observado na região de aproximadamente 1510 cm⁻¹ (vs da ligação COO⁻), além de apresentar maior absorbância no decorrer do tempo, sofre um deslocamento, sendo este comportamento similar ao que ocorre com o pico localizado em 1275 cm⁻¹, confirmando a formação de dicarbamato de PZ.

Em relação ao monitoramento da reação de CO₂ com a mistura AMP e PZ (Figura 21 e Figura 23), observou-se que o comportamento de ambas as aminas foram praticamente iguais àqueles observados nas Figura 16 e Figura 20. No entanto, destaca-se que a PZ reage preferencialmente, pois observou-se o aparecimento de picos na região de 1600 a 1360 cm⁻¹ no início da reação (espectro no tempo de 00:06:05). Com relação a reação do CO₂ com a AMP, não foi possível diferenciar a formação de carbamato de AMP e bicarbonato. Suspeita-se que tenha ocorrido preferencialmente a formação de bicarbonato (aparecimento de picos na região de 1400 a 1300 cm⁻¹ e em 839 cm⁻¹).

Figura 20 – Soluções de PZ carbonatadas no tempo

Fonte: O autor (2018).

Os tempos na legenda referem-se ao tempo de aquisição do espectro (soma do tempo de borbulhamento com o de injeção da amostra). Ele apenas foi utilizado para identificação das amostras. Quanto maior o tempo, mais carbonatada a solução.

Figura 21 – Espectro da AMP₁₂PZ₃ carbonatada ao longo do tempo

Fonte: O autor (2018).

Os tempos na legenda referem-se ao tempo de aquisição do espectro (soma do tempo de borbulhamento com o de injeção da amostra). Ele apenas foi utilizado para identificação das amostras. Quanto maior o tempo, mais carbonatada a solução.

Pela Figura 22 (a), percebe-se que o pico em 1044 cm^{-1} , característico da AMP, diminui de tamanho ao longo da reação com um leve deslocamento para a esquerda. Isso é evidência de

que a AMP foi protonada e teve uma diminuição em sua concentração devido a entrada de CO_2 no sistema. Ao mesmo tempo, não há indícios da formação de bicarbonato na região próximo a 1355 cm^{-1} (Figura 22 b), indício de que AMP está agindo como base para regenerar a PZ protonada e acelerando a reação de carbonatação (sinergia da mistura).

Figura 22 – Regiões do espectro da mistura AMP₁₂PZ₃ carbonatada até saturação

Fonte: O autor (2018).

Figura 23 – Espectro da AMP₅PZ₁₅ carbonatada ao longo do tempo

Fonte: O autor (2018).

Os tempos na legenda referem-se ao tempo de aquisição do espectro (soma do tempo de borbulhamento com o de injeção da amostra). Ele apenas foi utilizado para identificação das amostras. Quanto maior o tempo, mais carbonatada a solução.

2.4.2 MODELOS QUANTITATIVOS

Nesta secção é discutida a evolução para a construção dos modelos quantitativos das soluções aquosas de aminas individuais, em mistura e carbonatadas. Dividiu-se a secção em duas partes: preparo das soluções e modelos de calibração.

2.4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

As porcentagens mássicas da pesagem e a triplicata da titulação são mostradas no Apêndice. A partir dos dados de titulação das amostras padrões de AMP, encontrou-se uma pureza média de $91,73 \pm 1 \%$, valor obtido pela média da divisão da porcentagem mássica de AMP obtida nas titulações pela porcentagem mássica obtida por pesagem. Já para a PZ, a pureza encontrada foi de $97,82 \pm 1 \%$. Essas purezas foram utilizadas para o cálculo das soluções utilizadas na coluna de dessorção.

Ao contrário das soluções aquosas com AMP ou PZ, não foi possível titular a mistura das aminas (AMP+PZ), pois ocorria a sobreposição dos pontos de viragens. Assim, as concentrações padrões foram consideradas como a porcentagem mássica obtida pela pesagem corrigida pela pureza obtida na titulação das aminas individualmente.

Para o estudo do processo de carbonatação foram preparadas um total de sete amostras, duas soluções aquosas de AMP (15 e 30 %_{m/m}), duas de PZ (4,5 e 9 %_{m/m}) e três misturas AMP/PZ (21/9, 21/3 e 5/15 %_{m/m}/ %_{m/m}).

O processo de carbonatação foi avaliado ao longo do tempo pela pesagem do sistema e a concentração de CO₂ absorvido foi obtido, tanto por pesagem como pela titulação em triplicata utilizando ácido clorídrico 0,5 M (fator de correção 1,006), apenas para o ponto final (saturação). Os pontos intermediários possuíam mais de um ponto de viragem, por isso somente encontrou-se a concentração do ponto de saturação por titulação.

Considerando a conversão completa da AMP durante o processo de carbonatação e pela quantidade absorvida de CO₂, foram possíveis encontrar duas estequiometrias de reação. A

equação (28) envolve a soma das equações (6), (7), (8), (9) e (17), citadas na secção 2.1.1.1. Enquanto a equação (29) envolve a soma das equações (7), (8) e (9).

A equação (28) seria mais representativa por não apresentar o carbamato de AMP como produto final, uma vez que não foram encontradas evidências nas análises da secção 2.4.1.2. Durante o borbulhamento, além de CO_2 ser absorvido, a água é evaporada. Como a pressão de vapor das aminas é cerca de 7 vezes inferior à da água, é pouco provável sua evaporação. Como o borbulhamento era feito sempre nas mesmas condições de vazão e que não houve superaquecimento da solução pelo calor de reação, foi feita a hipótese de evaporação constante.

Ao final do processo, o espectro da amina carbonatada não apresentava variação significativa, além disso, a variação de massa do sistema era negativa. Desse modo, admitiu-se que toda essa massa negativa representaria a massa de água evaporada. Com o tempo entre as medidas, a massa de água evaporada e a hipótese de evaporação constante, calculou-se a taxa de evaporação pela simples divisão entre os valores.

A Figura 24 mostra a variação da concentração de AMP total (amina pura e protonada) e de CO_2 total (em todas suas formas químicas). Encontraram-se uma taxa de evaporação de 0,018 e 0,019 g/min para a solução 15 e 30 %_{m/m} de AMP, respectivamente. Essa taxa correspondeu a uma perda de aproximadamente 2 % da amostra total.

Essa correção permitiu encontrar uma concentração de CO_2 de 5,22 %_{m/m} próxima dos valores de titulação (4,76 %), com erro relativo de 9,6 % para a solução 15 %_{m/m} de AMP. Para a solução mais concentrada (30 %_{m/m}), provavelmente pela absorção mais rápida, a evaporação foi menor e a concentração de CO_2 obtida da pesagem (9,06 %) apresentou um erro relativo de 2,3 % em relação aos valores obtidos da titulação (9,28 %).

Figura 24 – Carbonatação das soluções de AMP

Destaca-se que a amostra com 30 %_{m/m} de AMP apresentou um turvamento da solução. Após armazenamento em geladeira houve a formação considerável de precipitado (bicarbonato) em sua completa saturação.

Considerando a conversão completa da PZ durante o processo de carbonatação e pela quantidade absorvida de CO₂, foi possível encontrar uma estequiometria de reação. A equação (30) pode ser obtida pela soma das equações (10) e (11), duas vezes cada, e as equações (14) e (16) citadas na secção 2.1.1.1.

A Figura 25 mostra a variação da concentração de PZ total e de CO₂ total. Encontraram-se uma taxa de evaporação de 0,035 e 0,028 g/min para a solução 4,5 e 9 %_{m/m} de PZ, respectivamente. Essa taxa correspondeu a uma perda de aproximadamente 0,5 % da amostra total. Nota-se que a taxa de evaporação foi quase o dobro da obtida pela AMP, provavelmente devido a reação ocorrer de forma mais intensa e a amostra aquecia bem mais.

Essa correção permitiu encontrar uma concentração de CO_2 de 2,38 %_{m/m} próxima dos valores de titulação (2,31 %), com erro relativo de 3,62 % para a solução 4,5 %_{m/m} de AMP. Para a solução mais concentrada (9 %_{m/m}), provavelmente pela absorção mais rápida, a evaporação foi menor e a concentração de CO_2 obtida da pesagem (4,09 %) apresentou um erro relativo de 4,4 % em relação aos valores obtidos da titulação (4,28 %).

Figura 25 – Carbonatação das soluções de PZ

A abreviação “cor.” se refere a porcentagem corrigida pela evaporação de água.

Para as três misturas carbonatadas, as curvas de concentração são mostradas nas Figura 26, Figura 27 (a) e (b). Foram encontradas as concentrações de 9,96; 5,90 e 8,11 %_{m/m} de CO_2 total nas misturas 21/9, 12/3 e 5/15 %_{m/m} AMP/%_{m/m} PZ, respectivamente. Essas concentrações apresentaram um erro relativo com a titulação de respectivamente 5,43; 16,68 e 3,38 %.

Figura 26 – Carbonatação da mistura AMP 21 %_{m/m} e PZ 9 %_{m/m}

Figura 27 – Carbonatação das misturas de aminas

A abreviação “cor.” se refere a porcentagem corrigida pela evaporação de água.

Com o propósito de realizar uma validação do modelo, além das soluções preparadas anteriormente, prepararam-se algumas misturas de soluções, conforme mostra a Tabela 3. A concentração destas novas soluções foi obtida pelo balanço de massas.

Tabela 3 – Misturas das soluções carbonatadas para validação do modelo

Mistura	Proporção	Mistura	Proporção
AMP30 CO ₂ + H ₂ O	1:1	PZ9 CO ₂ + H ₂ O	1:1
AMP30 CO ₂ + AMP30	1:1	PZ9 CO ₂ + AMP30	1:1
AMP30 CO ₂ + PZ9	1:1	PZ9 CO ₂ + PZ9	1:1
AMP30 CO ₂ + PZ9 CO ₂ + H ₂ O	1:1:1	AMP30 CO ₂ + PZ9 CO ₂ + AMP30 + PZ9	1:1:1:1
AMP15 CO ₂ + PZ9 CO ₂	3:1	AMP15 CO ₂ + PZ9 CO ₂	1:3

Fonte: O autor (2018).

O número ao lado do nome da amina representa a porcentagem mássica da mesma não carbonatada. O CO₂ representa a solução carbonatada até a saturação.

2.4.2.2 MODELO DE CALIBRAÇÃO

Nesta secção serão discutidos brevemente os modelos desenvolvidos até encontrar aqueles que seriam utilizados no processo de dessorção. Em um primeiro momento, um modelo para 30 °C e outro para 50 °C foram elaborados. Assim como discutidos na secção 2.4.1, as regiões escolhidas para a construção dos modelos de quantificação não apresentaram alteração significativa na predição das concentrações dos componentes em fase líquida.

Inicialmente, escolhiam-se aproximadamente dois terços das amostras para fazerem parte do treinamento do modelo de calibração, enquanto as demais amostras eram utilizadas para validação do modelo. Os espectros que apresentavam alguma anomalia de causa identificada e justificada eram descartados.

A escolha da região do espectro que faria parte da calibração foi obtida inicialmente pela análise dos espectros. Como mostra a Figura 28, juntou-se os espectros de ambas as aminas não carbonatadas em diferentes temperaturas. Então, procuraram-se regiões no espectro as quais as aminas fossem exclusivas, ou seja, números de onda na qual a AMP absorve IR e a PZ não, ou vice-versa. Cada uma das aminas possuía três regiões que aparentemente eram apropriadas para a distinção entre AMP e PZ: a AMP era exclusiva em 1420 a 1390 cm⁻¹, 1280 a 1180 cm⁻¹ e 1080 a 880 cm⁻¹. Já a PZ em 1340 a 1310 cm⁻¹, 1160 a 1080 cm⁻¹ e em 880 a 800 cm⁻¹.

Figura 28 – Possíveis regiões exclusivas de AMP e PZ

Fonte: O autor (2018).

As soluções de AMP são representadas pela cor azul enquanto as soluções de PZ são representadas pela cor vermelha.

Vale notar que o algoritmo desenvolvido em MATLAB® encontrou essas mesmas regiões como sendo aquelas que produziam o melhor modelo de calibração para quantificar as aminas não carbonatadas, isoladas ou em mistura.

Não serão mostrados no texto todos os detalhes dos modelos que foram construídos até encontrar o melhor modelo de quantificação, apenas uma breve sobre e seus principais resultados. Primeiramente utilizaram apenas as aminas não-carbonatadas para construção dos modelos. O modelo que utilizava apenas AMP ou PZ no treinamento era capaz de prever a concentração da respectiva amina com erros inferiores a 1 % para as soluções aquosas não-carbonatadas e inclusive para algumas misturas. Porém, o erro era muito grande para as soluções carbonatadas, pois todo o carbamato e bicarbonato eram computados como AMP ou PZ. O mesmo ocorreu ao adicionar amostras da mistura das aminas no treinamento do modelo.

O próximo passo foi realizar a construção de modelos utilizando apenas as amostras carbonatadas das aminas individuais. Utilizaram-se como treinamento os espectros das soluções antes da carbonatação e os espectros finais, representativos das soluções saturadas. Estes modelos apresentaram bons resultados, com algumas exceções para a PZ. Essa dificuldade em quantificar PZ poderia estar associado a sobreposição do espectro da mesma, como foi visto na Figura 17 c no item 2.4.1.2. Vale notar que a predição da concentração de CO₂ apresentou os melhores resultados. A adição das misturas carbonatadas a calibração melhorou ainda mais as predições.

O melhor modelo obtido foi aquele que utilizou 270 amostras aleatórias de treinamento de um subconjunto de 399 amostras, nesse subconjunto não estavam presentes as amostras com propósito de validação externa, que tiveram suas concentrações preditas, mas os desvios não foram computados durante calibração do modelo (validação cruzada). A região do espectro que minimizou o erro de predição (RMSEP) foi de 1690 a 846 cm^{-1} . Os espectros, assim como as concentrações foram centradas na média. E a Figura 29 mostra os gráficos de paridade e resíduos para todas as 624 amostras medidas.

Figura 29 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo usando amostras aleatórias

Fonte: O autor (2018).

Apesar de ser o melhor modelo obtido, ainda existiam algumas falhas nas predições de algumas soluções. Essas amostras eram referentes as misturas das soluções carbonatadas. Decidiu-se então construir um modelo sobreajustado utilizando todos os espectros como treinamento. O resultado é exposto na Figura 30.

Neste teste foram possíveis extrair duas informações importantes. A primeira delas é que, no *range* das concentrações estudadas, a Lei de Beer é realmente válida e a absorbância e a concentração apresentam carácter linear entre si. Além disso, percebeu-se que um grupo de amostras não pode ser previsto, elas referem-se as misturas das soluções carbonatadas. Como a concentração das soluções não pode ser prevista, mesmo fazendo parte do treinamento da amostra, por terem sido armazenadas por alguns dias, parte do CO_2 poderia ter se desorvido com regeneração das aminas e, principalmente, a mistura de duas soluções poderia alterar o equilíbrio químico.

Para melhorar as predições do modelo, ao invés de escolher amostras aleatórias de treinamento, escolheu-se como amostras de treinamento: as aminas individuais não carbonatadas de maior concentração, a de menor concentração e uma concentração intermediária. O mesmo foi feito para as misturas e soluções carbonatadas. Assim, foram selecionadas 142 amostras de treinamento, quase metade do modelo anterior e resultados semelhantes foram encontrados. As concentrações de 578 amostras foram preditas com erros relativos inferiores a 10 %. O modelo utilizou a região de 1690 a 846 cm^{-1} dos espectros e 8 fatores, todos os dados foram centrados na média. A Figura 31 mostra as predições e os resíduos do modelo.

O gráfico da Figura 32 mostra os erros de predição para cada componente. Percebe-se que apenas dois fatores eram necessários para a quantificação de CO_2 , aumentar o número de fatores não alteraria significativamente as predições e aumentaria o sobreajuste do modelo. Para a AMP, sete fatores apresentariam um mínimo local, apesar de fatores maiores que 15 possuírem menores erros de predição, porém o modelo ficaria sobreajustado. A PZ foi a que apresentou necessidade de mais fatores, sendo 8 o número que minimizou os erros de predição. O modelo apresentou R^2 de 0,99398.

Figura 31 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo sem amostras aleatórias

Fonte: O autor (2017).

Figura 32 – Erros de predição por número de fatores do modelo único

Fonte: O autor (2018).

Com base no item 2.4.1.2, no qual foi possível identificar e atribuir as bandas do espectro IR aos componentes presentes na fase líquida, procurou-se quantificar os carbamatos e bicarbonato. Utilizando um único modelo, e uma única região do espectro, não foi possível quantificar estes compostos. Assim, criou-se modelos separados, ou seja, um para cada componente químico. Desta forma foi possível estender a quantificação para o carbamatos de PZ e bicarbonato. Na Figura 33 mostra-se o gráfico de paridade e resíduos para a quantificação de AMP, PZ e CO₂ total. Para a AMP utilizou-se a região de 1082 a 1026 cm⁻¹, todos dados foram centrados na média e realizou-se um alisamento com 9 pontos. Obteve-se um R² de 0,93252. Para a PZ utilizou-se a região de 1140 a 1080 cm⁻¹, todos dados foram centrados na média e realizou-se um alisamento com 9 pontos. Obteve-se um R² de 0,98172.

A Figura 34 mostra os erros de predição para cada componente. Para a AMP 10 fatores representariam o mínimo dos erros de predição. A PZ com 7 fatores não apresentaria uma melhora significativa com mais fatores. Para os componentes carbonatados, somente 1 fator era necessário.

Figura 33 – Gráfico de paridade e resíduo do modelo separado

Fonte: O autor (2018).

Figura 34 – Erros de predição por número de fatores do modelo separado

Fonte: O autor (2018).

Para o monocarbamato de PZ (PZCOO^-) utilizou-se a região de 1303 a 1250 cm^{-1} , todos dados foram centrados na média e a segunda derivada foi aplicada aos dados. Para o dicarbamato de PZ ($^-\text{OOC-PZCOO}^-$) utilizou-se a região de 1303 a 1250 cm^{-1} , todos dados foram centrados. Para o bicarbonato (HCO_3^-) utilizou-se a região de 845 a 836 cm^{-1} , todos dados foram centrados na média e a segunda derivada foi aplicada aos dados.

A quantificação destes compostos foi realizada conforme as hipóteses de que toda a AMP forma apenas bicarbonato e a PZ forma apenas dicarbamato. Segundo Richner e Puxty (2012), a reação de AMP com CO_2 formaria exclusivamente bicarbonato. Deste modo, toda a concentração de CO_2 no ponto de saturação seriam referentes exclusivamente a estes dois componentes. Para quantificar o monocarbamato de PZ, admitiu-se que o primeiro espectro obtido durante o processo de carbonatação da PZ formava apenas o monocarbamato, que só no meio de reação passaria a reagir para dicarbamato.

A Figura 35 mostra a predição do mono, dicarbamato de PZ e bicarbonato em uma mistura AMP/PZ ao longo do tempo. Assim como visto no item 2.4.1.2, percebe-se no início da reação a formação rápida do monocarbamato de PZ que então atinge um máximo e passa a ser consumido e forma-se o dicarbamato de PZ. Já o bicarbonato não possui concentração significativa e após a metade da reação passa a se formar lentamente. Destaca-se que devido o pico do carbonato estar em número de onda inferiores a 900 cm^{-1} , o efeito da temperatura não será desprezível, justificando em parte o maior ruído obtido nas predições.

Entretanto esta é apenas uma análise qualitativa, para poder confiar nestas predições, assim como na predição da AMP, PZ e CO_2 total, outra análise complementar deveria ser realizada, por exemplo, ressonância magnética.

Fonte: O autor (2018).

Como pode ser visualizado na Figura 36, como saber qual dos modelos (único ou separado) apresenta as melhores previsões da concentração dos componentes químicos presentes na fase líquida? Ambos os modelos utilizaram apenas como dado de treinamento amostras não carbonatadas ou saturadas, e como esperado, os pontos iniciais e finais do processo de carbonatação foram coincidentes.

Apesar dos pontos inicial e final serem iguais para os componentes majoritários, ou seja, as aminas em maior concentração. Quando comparada a previsão da concentração das aminas que não estão presentes na solução (Figura 37), percebe-se claramente que o modelo de previsão para cada componente separado é melhor. A Figura 37 mostra a previsão da PZ para duas soluções de AMP carbonatadas ao longo do tempo. O modelo único quantifica uma quantidade de PZ sendo formado no início da reação, e depois seu desaparecimento até a completa saturação.

O mesmo efeito ocorre para a AMP nas soluções de PZ carbonatadas ao longo do tempo, como mostrado na Figura 38. A concentração de AMP aumenta ou uma concentração negativa surge no início de reação e desaparece até o final da reação. Percebe-se também que o efeito é menos intenso do que o ocorrido com a PZ, que apresenta concentrações bem elevadas.

Figura 37 – Comparação da predição de PZ para os modelos único e separado

Fonte: O autor (2018).

Figura 38 – Comparação da predição de PZ para os modelos único e separado

Fonte: O autor (2018).

Com isso o modelo de quantificação utilizando as amostras de menor e maior concentração apresentaram resultados melhores em comparação aquele que escolhia amostras aleatórias. E os modelos de quantificação separados para cada componente químico apresentou uma melhora significativa na predição dos pontos intermediários do processo de absorção em comparação ao modelo de predição único. Ao todo, 578 amostras tiveram suas concentrações preditas utilizando o modelo PLS com erros relativos inferiores a 10 %. Além de ser possível representar 93 % da variância das amostras. A desvantagem do modelo são as predições referentes a PZ em concentrações próximas a zero, como visto nas Figura 33 e Figura 37 (a).

A técnica se mostrou eficaz e viável para a implementação dos métodos quimiométricos para o monitoramento on-line do processo de dessorção de CO₂ com aminas.

Nota-se que o mesmo algoritmo elaborado em MATLAB também era usado para a calibração dos modelos. Destaca-se que esses modelos apresentaram resultados semelhantes, mas não iguais, utilizando-se os dados espectrais exportados do software. As diferenças notadas podem estar associadas a operações internas, como a manipulação dos interferogramas para obtenção dos espectros de infravermelho.

3 PROCESSO DE DESSORÇÃO

A revisão bibliográfica se inicia com um panorama sobre o processo de absorção, suas características, os solventes químicos utilizados na absorção química e os dispositivos empregados em processo, além das novas tecnologias em surgimento. Segue-se com uma breve teoria do processo de transferência de massa ocorrido no processo de absorção com e sem reação química. Inicia-se então uma discussão da problemática na qual o presente trabalho se insere e uma revisão da teoria envolvida no processo de dessorção.

3.1 ABSORÇÃO QUÍMICA DE CO₂

Existem diversas tecnologias disponíveis para captura ou separação do CO₂ de uma corrente gasosa, tais como: absorção¹, adsorção¹, método criogênico e separação com membranas (KOHLE e RIESENFELD, 1985; ZARZYCKI e CHACUK, 1993). Atualmente, o processo de absorção/dessorção química, utilizando solução aquosa de aminas, é a tecnologia industrial prevalecente, mais madura e de baixo custo para a remoção do CO₂ (AFKHAMIPOUR e MOFARAHI, 2014; NAVAZA, GÓMEZ-DÍAZ e LA RUBÍA, 2009; WEN, LIU, *et al.*, 2015).

Como definição, a absorção de gases é um processo com o objetivo de remover preferencialmente um ou mais componentes de uma mistura gasosa por contato com uma corrente líquida na qual esses componentes se dissolvem. O processo de absorção pode ser puramente físico ou seguido de reação química, reversível ou não. Em geral, o efeito da reação química é o de aumentar a velocidade de absorção, bem como a capacidade do solvente em dissolver o soluto, em comparação aos sistemas puramente físicos (ZARZYCKI e CHACUK, 1993). O processo de absorção pode ser descrito nas seguintes etapas, sendo as três primeiras referentes a absorção física e as cinco referentes a absorção química (RODRIGUEZ-FLORES, 2015). Supõe-se que ocorra uma alta mistura tanto no gás como no líquido, produzindo uma composição uniforme do soluto no seio de ambas as fases (LEWIS e WHITMAN, 1924; REILLY, 2009).

¹ Pode ser física ou química, sendo a última quando há reação química.

- a) difusão do soluto gasoso no seio da fase gasosa em direção a interface com a superfície líquida;
- b) solubilização/difusão do soluto no líquido, na qual considera-se que o equilíbrio físico é imediatamente estabelecido;
- c) transporte do gás dissolvido da interface para o seio do líquido, por difusão;
- d) paralelamente ao transporte do gás dissolvido (item anterior), ocorre reação química do soluto com os reagentes presentes na fase líquida;
- e) difusão dos reagentes líquidos do seio do líquido para a interface;

Importante salientar que os mecanismos citados anteriormente ocorrem todos simultaneamente, não em série como foram apresentados. Além disso, a convecção não está explicitada conforme a teoria do filme duplo, veja item 3.1.3.1 (LEWIS e WHITMAN, 1924).

A velocidade de absorção será dada pelas condições físico-químicas (solubilidade do gás; difusividades do gás dissolvido e do reagente na solução; viscosidade e densidade do líquido), pela cinética da reação e pelas condições hidrodinâmicas do sistema (vazões e geometria do equipamento), nos itens 2.1.1.1 e 3.1.3 as etapas da absorção são mais detalhadas (RODRIGUEZ-FLORES, 2011).

3.1.1 SOLVENTES QUÍMICOS

Nos processos de absorção pode-se utilizar tanto solventes físicos, como água, metanol (processo Rectisol) ou metilpirrolidona (processo Lurgi's Purisol), carbonato de propileno (Fluor-Solvent) e dimetil éter de polietilenoglicol (Selexol, Norton Chem). Ou então, solventes químicos (absorção reativa), por exemplo, K_2CO_3 (processo Benfield), aminas como a monoetanolamina (MEA; processo Girbotol) ou sulfolano + diisopropanolamina + água (processo Shell's Sulfinol) (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; VAIDYA e KENIG, 2009).

Os solventes químicos podem ser divididos em cinco grupos: alcanolaminas, carbonatos de metais alcalinos, amoníaco e sais de aminoácidos. Estes materiais de absorção química são todos dissolvidos em água quando utilizados para a captura de dióxido de carbono. Líquidos iônicos estão em uma categoria separada, porque eles não exigem qualquer solvente (LI e KEENER, 2016). Neste texto nos limitamos as soluções de alcanolaminas.

As alcanolaminas são as mais utilizadas devido a sua alta eficiência na remoção do CO₂ a baixas pressões parciais. Elas se classificam em três categorias: primárias, secundárias e terciárias, conforme o seu grau de substituição. Quanto menor sua substituição, mais reativas são as aminas e maior é a demanda energética no processo de regeneração. A diferença de reatividade entre as aminas está associada ao fato de que a reação pode ser de forma direta com a alcanolamina, ou então, através de um mecanismo ácido-base tamponado formando espécies iônicas não-voláteis como carbonatos, bicarbonatos e carbamatos (veja item 2.1.1.1). A demanda térmica necessária na regeneração destes solventes está diretamente relacionada a estabilidade desses compostos iônicos formados (AFKHAMIPOUR e MOFARAH, 2013; AFKHAMIPOUR e MOFARAH, 2014).

A MEA é uma amina primária e a mais utilizada industrialmente na remoção de CO₂, empregada há mais de meio século devido ao seu baixo custo e alta taxa de reação. A sua solução aquosa 30 %_{m/m} tornou-se referência para a comparação de outras tecnologias de captura de CO₂. Mas por ser uma amina primária possui várias desvantagens, como alta carga térmica na etapa de regeneração, problemas operacionais de corrosão, perda do solvente pela elevada pressão de vapor e degradação térmica e química (EIMER, 2014; KOHL e RIESENFELD, 1985).

Sartori e Savage (1983) propuseram uma nova classe de aminas para a captura de CO₂: as aminas estericamente impedidas. A 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) é a mais conhecida deste grupo, já que representa a forma mais simples da MEA substituída. Ela se destaca pela maior capacidade de captura de CO₂ e menor corrosividade, que é o maior problema operacional em plantas. Sua desvantagem é a sua baixa taxa de reação em comparação às aminas primárias (AFKHAMIPOUR e MOFARAH, 2013; BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990; XU, WANG, *et al.*, 1996).

Outra amina que tem sido muito investigada é a piperazina (PZ), devido sua velocidade de reação com o CO₂ muito superior à da MEA e outras aminas tradicionais, mesmo em baixas concentrações. Também é resistente à degradação térmica e química, apresenta baixa corrosividade e volatilidade. Contudo é pouco solúvel em água (~19 %_{m/m} a 25 °C), razão pela qual é usada em baixas concentrações (BISHNOI e ROCHELLE, 2000; FREEMAN, DUGAS, *et al.*, 2010; ROCHELLE, CHEN, *et al.*, 2011; SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2007). A PZ é uma diamina

heterocíclica e tem sido utilizada há mais de 20 anos no tratamento de gases como um aditivo, principalmente, com a MDEA. Recentemente, soluções aquosas concentradas de PZ foram simuladas por vários grupos de investigação (LI e KEENER, 2016). A baixas temperaturas, o hexahidrato de PZ ($\text{PZ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é precipitado na carga pobre, enquanto o hidrato de carbamato de PZ protonada ($\text{H}^+\text{PZCOO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) é precipitado em cargas ricas (FREEMAN, DUGAS, *et al.*, 2010).

Estudos de novos solventes utilizando misturas de aminas vem ganhando destaque. Segundo Mandal e Bandyopadhyay (2006) e Eimer (2014), o intuito dessas decorre da possibilidade de combinar diferentes propriedades químicas e físicas dessas, e reduzir as características desfavoráveis, por exemplo, combinar aminas de maior reatividade com outras que demandam uma menor carga térmica durante sua recuperação (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1989; SAKWATTANAPONG, AROONWILAS e VEAUWAB, 2009; TOBIESEN e SVENDSEN, 2006).

Uma tecnologia emergente considerada potencial é a absorção de AMP ativada por PZ. Acredita-se que esta mistura de solventes tenha características superiores à tecnologia tradicional (MEA 5 M), com respeito à energia de regeneração, degradação e corrosão, levando a custos mais baixos (NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016a; NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016b; SPEK, ARENDSSEN, *et al.*, 2016). A carga de CO_2 da PZ é aumentada quando se adiciona AMP e uma pequena adição de PZ a AMP aumenta significativamente sua taxa de absorção de CO_2 (DASH e BANDYOPADHYAY, 2013; SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2007).

3.1.2 SISTEMAS E DISPOSITIVOS

Diferentes sistemas e dispositivos são utilizados para estudar os processos de absorção e dessorção, tais como coluna de disco, coluna de parede molhada com ou sem promotor de película, coluna de jato líquido, torres com recheio, coluna de pratos, entre outros (SALVAGNINI e TAQUEDA, 2004; SPEDDING e JONES, 1988). Os diferentes tipos de absorvedores podem ser classificados segundo o tipo de escoamento, como apresentados na Tabela 4 (ZARZYCKI e CHACUK, 1993).

Tabela 4 – Classificação dos absorvedores segundo o tipo de escoamento das fases

Fases líquida e gasosa contínuas	Fase líquida contínua e gasosa dispersa	Fase gasosa contínua e líquida dispersa
Colunas recheadas Coluna de parede molhada Dispositivo de contato com superfície plana Jato laminar Colunas de discos e esferas	Coluna de pratos Coluna de pratos com recheio Coluna de borbulhamento com recheio Coluna de borbulhamento Absorvedores com agitação mecânica	Coluna spray Lavadores Venturi

Fonte: Henry Alexander Rodriguez-Flores (2011).

O processo industrialmente mais utilizado na absorção e dessorção de CO_2 é a coluna com recheio utilizando amina como solvente químico, como mostrado na Figura 39, constituído de duas unidades. Na primeira o CO_2 é absorvido de uma corrente de alimentação gasosa, enquanto na segunda, a amina é regenerada e o CO_2 capturado é dessorvido (RODRIGUEZ-FLORES, 2015). O tipo de recheio pode ser randômico ou estruturado, mas geralmente recheios randômicos são evitados, pois podem gerar cavitação e distribuição não homogênea de contato entre as fases gasosa e líquida, e assim, diminuindo o desempenho da transferência de calor e massa (ZHANG, FU, *et al.*, 2014).

Como mostrado na Figura 39, o gás ácido (CO_2/ar) é alimentado no fundo da coluna, enquanto o solvente (solução de amina) conhecida como amina pobre em CO_2 é alimentada no topo. Ambas as correntes entram em contato em contracorrente, desse modo, o solvente químico absorve o CO_2 e reage quimicamente com o mesmo, gerando a corrente conhecida como amina rica em CO_2 , que sai pelo fundo da coluna. Esta então passa em um trocador de calor, sendo aquecida pela corrente de amina pobre proveniente do fundo da coluna regeneradora e é alimentada a esta mesma unidade. O aquecimento da coluna (fundo) é feito, geralmente, por meio de vapor, dessorvendo-se o CO_2 da amina. O CO_2 praticamente puro sai pelo topo do separador para ser comprimido até 100 a 150 bar para o sequestro geológico. A corrente de amina pobre do fundo da regeneradora é recirculada para o absorvedor, após passagem pelo trocador de calor, sendo reutilizada como solvente para a absorção de CO_2 (EIMER, 2014; KOHL e RIESENFELD, 1985; ROCHELLE, 2009).

Figura 39 – Sistema de absorção e dessorção de CO₂ usando aminas

Fonte: Rodriguez-Flores (2015), modificado pelo autor (2018).

Outro equipamento empregado para a absorção, principalmente em escala laboratorial é a coluna de parede molhada, devido a vantagem de possuir uma área interfacial igual à área geométrica, em condições operacionais bem controladas. Emprega-se esta coluna com o objetivo de estudar e determinar parâmetros cinéticos para diferentes sistemas de reações; assim como, difusividade e solubilidade de um componente dissolvido em um tipo de solvente. Ela consiste, fundamentalmente, de um tubo circular cilíndrico, onde a fase líquida esco sobre a superfície interna, molhando a parede interna da coluna, formando um filme ou película descendente; e, pelo espaço oco do tubo esco a fase do gás em sentido ascendente, tendo-se um processo de absorção em contracorrente (SALVAGNINI e TAQUEDA, 2004; SPEDDING e JONES, 1988).

Uma ótima revisão das metodologias dos processos de dessorção para soluções ricas em CO₂ pode ser lida no artigo de Li e Keener (2016). Citam-se alguns novos sistemas em estudo, sendo eles: Método de oscilação do pH, em que ácidos orgânicos são introduzidos na etapa de regeneração do solvente, facilitando a liberação do CO₂ absorvido (LI e KEENER, 2016). Uso de membranas, que atua como interface entre o gás e o solvente. (FANG, WANG, *et al.*, 2012; LI e KEENER, 2016; SCHOLE, KENTISH, *et al.*, 2015). Processo de membranas *flash*, no qual o

absorvente passa no interior de fibras porosas e o CO_2 é permeado em uma célula à vácuo. Eletrodiálise, pela diminuição do valor do pH do sistema e membrana seletiva de íons (LI e KEENER, 2016). Solventes com separação de fases durante carbonatação (PINTO, ZAIDY, *et al.*, 2014). Além de alterações em fatores operacionais do sistema clássico de absorção em coluna com alcanolaminas, como estágios à vácuo, multipressões, alimentação *flash* e troca interna (OYENEKAN e ROCHELLE, 2006; OYENEKAN e ROCHELLE, 2007).

3.1.3 TEORIA DA ABSORÇÃO

Esta secção será dividida em duas subsecções: primeiramente será abordada a absorção física no item 3.1.3.1, em seguida, a absorção química no item 3.1.3.2.

3.1.3.1 SEM REAÇÃO

O processo físico (sem reação química) é determinado pela difusão molecular e o escoamento. A transferência de massa, aqui explicada, é baseada na teoria do filme duplo de Lewis e Whitman (1924). Existem outros modelos de transferência de massa, tais como: o modelo de penetração proposto por Higbie; e o modelo da superfície renovada proposto por Danckwerts. Contudo, o modelo do filme duplo é o mais utilizado (TREYBAL, 1981).

Segundo Danckwerts e Kennedy (1954), os três modelos conduzem a previsões muito semelhantes sobre o efeito da reação química e outros fatores físico-químicos sobre as taxas de absorção. Portanto, é improvável um estudo que indique qual dos três modelos está mais próximo do mecanismo real, sendo todos aplicáveis na prática. O modelo do filme duplo é o mais simples de ser visualizado e sua terminologia tornou-se familiar ao vocabulário do engenheiro químico. No entanto, os modelos de Higbie e Danckwerts têm a vantagem de prever taxas de absorção em uma coluna recheada sem a necessidade de conhecer explicitamente os valores de qualquer dos componentes físico-químicos envolvidos, ou mesmo as ordens de quaisquer reações que possam ocorrer (DANCKWERTS e KENNEDY, 1954).

Um sistema líquido-gás que não está em equilíbrio se transforma de forma a atingi-lo. Se o líquido não estiver saturado com o soluto gasoso, o qual mantém contato, então a absorção ocorre. Caso o líquido esteja supersaturado, o inverso ocorre (dessorção ou absorção negativa).

O equilíbrio, ou a saturação, é o estado final o qual o sistema tende a assumir e é a característica primária do fenômeno de absorção. A outra característica fundamental é a taxa na qual o sistema se aproxima do equilíbrio, sendo em muitos casos, mais importante do que o equilíbrio em si (LEWIS e WHITMAN, 1924).

O modelo pode ser ilustrado como na Figura 40. As correntes convectivas nas fases líquida e gasosa são suficientes para que as concentrações no seio de ambas as fases sejam admitidas constantes. Por outro lado, a superfície de ambos os filmes é livre de qualquer convecção, e consequentemente, a transferência do soluto entre eles ocorre exclusivamente por um processo difusivo relativamente lento. Desta maneira, ambas as fases atingem o equilíbrio na interface e toda a transferência de massa é definida nas duas camadas adjacentes à interface (LEWIS e WHITMAN, 1924).

Fonte: Wilson M. Salvagnini (2005).

À esquerda é mostrado os coeficientes individuais de transferência de massa em cada uma das fases, e à direita, os dois filmes e as frações.

A transferência de massa de um soluto A (fluxo) desde a interface para o seio da fase líquida pode ser expressa pela equação (31). Enquanto o fluxo do seio da fase gasosa para a interface é dado pela equação (32).

$$N_{A,i} = k_{L,x_A} \cdot (x_{A,s} - x_{A,0}) \quad (31)$$

$$N_{A,i} = k_{G,y_A} \cdot (y_{A,s} - y_{A,0}) \quad (32)$$

O fluxo de massa é governado por duas grandezas distintas: o coeficiente de transferência de massa (k) que traz dentro de si as influências devido ao mecanismo, como geometria,

propriedades dos fluídos entre outros fatores; e a força motora que representa a diferença de concentrações² na mesma fase ($x_{A,S} - x_{A,0}$)³ (HINES e MADDOX, 1985; SALVAGNINI, 2005).

Como na superfície as concentrações de ambas as fases se encontram em equilíbrio, a relação entre $y_{A,S}$ e $x_{A,S}$ é dada pela equação (33), em que m é a constante de equilíbrio (SALVAGNINI, 2005).

$$y_{A,S} = m \cdot x_{A,S} \quad (33)$$

Esta hipótese implica em sistemas diluídos e que não há nenhuma resistência ao transporte de massa na interface, quando o componente A é transferido da fase gasosa para a fase líquida. A importância dos dois filmes é determinada, principalmente, pela solubilidade do gás e, em menor grau pelas condições de funcionamento. Esse equilíbrio que é estabelecido ocasiona a descontinuidade de concentrações entre as duas fases, salto este que depende da constante de equilíbrio m , como mostra a Figura 41 nas situações a seguir (LEWIS e WHITMAN, 1924; SALVAGNINI, 2005).

Fonte: Wilson M. Salvagnini (2005).

² Na realidade a força motriz seria o potencial químico do componente A na solução, mas como o potencial químico é função da concentração, então considera-se a diferença de concentração como a força motora, o que simplifica o tratamento dos problemas de transporte de massa (SALVAGNINI, 2005).

³ Além da diferença de frações molares, a força motriz pode ser expressa, usualmente, como diferença de: concentrações ou frações mássica, molar ou volumétrica ou pressões parciais.

Entretanto, para se determinar os valores dos coeficientes de transferência de massa, seria necessário conhecer as concentrações de ambas as fases na interface de contato. Porém, as espessuras dos filmes são microscópicas e, portanto, de difícil determinação experimental. Na prática, esses coeficientes podem ser obtidos indiretamente utilizando algumas técnicas, por exemplo, eliminando a resistência da fase líquida ou da fase gasosa e colocando-se alguma substância que reaja rapidamente com a substância A. Portanto, é mais prático expressar o fluxo de transferência de massa em termos do coeficiente global de transferência de massa (K). Assim, o fluxo de transferência de massa é expresso pelas equações (34) e (35) (REILLY, 2009; SALVAGNINI, 2005).

$$N_{A,i} = K_{L,x_A} \cdot (x_A^* - x_{A,0}) \quad (34) \quad N_{A,i} = K_{G,y_A} \cdot (y_A^* - y_{A,0}) \quad (35)$$

Assim, o fluxo foi expresso através de concentrações passíveis de serem medidas. Importante notar que x_A^* e y_A^* representam as concentrações de equilíbrio do seio da fase líquida com a fase gasosa, não estando presente fisicamente em nenhuma das fases que trocam massa, mas determinam o potencial de troca mássica no sistema como mostra a Figura 42 (SALVAGNINI, 2005). A partir da natureza dos coeficientes globais, o coeficiente global no líquido (K_L) nunca será maior do que o coeficiente de película líquida k_L , e similarmente, K_G nunca pode ser superior a k_G (LEWIS e WHITMAN, 1924).

Fonte: Wilson M. Salvagnini (2005).

Respectivamente, da esquerda para a direita: fases em equilíbrio; absorção e dessorção.

O coeficiente global de transporte de massa pode ser interpretado como uma condutância, ou seja, o inverso do somatório resistências em série. Enquanto os coeficientes individuais levam em conta apenas o mecanismo de transporte de massa, o coeficiente global, além do

mecanismo de transporte, expressa a informação sobre o equilíbrio, como mostram as equações (36) e (37). Na prática os coeficientes globais são aqueles que permitem o dimensionamento de equipamentos e podem ser obtidos por meio de medidas experimentais (SALVAGNINI, 2005).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L} \quad (36)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{m \cdot k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (37)$$

É mais prático para equipamentos de absorção apresentar o coeficiente de transferência de massa em unidade de volume da coluna como mostra a equação (38).

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{m}{k_L a} \quad (38)$$

Uma maneira mais prática para a medição desses coeficientes é medir o perfil de concentração do componente absorvido ao longo da coluna ou a concentração do componente A no gás tanto na entrada como na saída da coluna, adotando-se as seguintes hipóteses (RODRIGUEZ-FLORES, 2015):

- a) a fase líquida e gasosa são misturas ideais;
- b) o regime é estacionário;
- c) a variação de pressão ao longo da coluna é desprezível.

Com o balanço de massa na fase gasosa em um elemento de volume diferencial, o parâmetro $K_G a$ pode ser calculado – equação (39) (AROONWILAS e VEAUWAB, 2004; TREYBAL, 1981).

$$K_G a = \frac{\tilde{G}_I}{(y_{A,0} - y_A^*)} \frac{\left(\frac{y_A}{1 - y_A} \right)}{dz} \quad (39)$$

3.1.3.2 COM REAÇÃO

A utilização de um solvente que reage quimicamente com o soluto tem o propósito de aumentar a velocidade de transferência de massa do gás através da película, pois aumenta o

gradiente de concentração na fase líquida. A reação pode ser expressa pela equação (40), sendo o soluto gasoso A reagindo com o solvente B, formando um produto P (REILLY, 2009; RODRIGUEZ-FLORES, 2015). A velocidade cinética da reação pode ser expressa pela equação (41).

Esse aumento na velocidade de transferência de massa devido à reação química é descrito através do parâmetro denominado fator de aumento (E). Este indica a proporção de incremento na velocidade de transferência de massa com reação química em relação à velocidade de transferência de massa por absorção física. Matematicamente, é expresso pela equação (42) (SHERWOOD e PIGFORD, 1975).

$$E = \frac{k_{L\text{químico}}}{k_{L\text{físico}}} \quad (42)$$

As equações dos fluxos descritas na secção anterior (item 3.1.3.1) continuam válidas, sendo o coeficiente individual $k_{\text{químico}}$, ou seja, $E \cdot k_{\text{físico}}$.

A Figura 43 apresenta um esquema simplificado do perfil das concentrações dos diferentes componentes que participam da reação química, para diferentes situações.

Segundo Astarita et al. (1983) classificou os sistemas de absorção conforme os regimes de reação, ou seja, de acordo com as velocidades relativas de reação e difusão. A indicação do regime de reação é dado pelo número de Hatta (Ha), como mostrado na equação (43), pela aplicação da teoria do filme é a relação entre a máxima velocidade de reação química possível no filme líquido e a máxima velocidade de absorção física através do mesmo filme (CHARPENTIER, 1981).

$$M = \frac{\text{velocidade de reação química}}{\text{velocidade de absorção física}} = Ha^2 \quad (43)$$

Assim como o número de Hatta descreve a relação entre as velocidades de absorção, é possível relacioná-lo com o fator de aumento.

Figura 43 – Perfis de concentração nos filmes em diversas situações

Fonte: Matthew Reilly (2009), modificado pelo autor (2018).

O eixo da ordenada pode representar tanto a pressão ou as concentrações dos componentes A e B, e a abscissa representa a posição dentro do filme. A linha pontilhada separa o filme do seio das fases. Caso (A) – reação instantânea em relação a transferência de massa; Caso (B) – reação instantânea com alta concentração de B; Caso (C) – reação rápida de segunda ordem; Caso (D) – reação rápida com alta concentração de B, pseudo-primeira ordem; Caso (E) – reação intermediária em relação a transferência de massa; Caso (F) – reação intermediária em relação a transferência de massa; Caso (G) – reação lenta em relação a transferência de massa; Caso (H) – reação infinitamente lenta.

3.1.4 PANORAMA

Muitos estudos foram realizados referentes à absorção de CO_2 utilizando soluções aquosas de alcanolaminas, mas o processo de captura ainda não é comercialmente maduro em larga

escala, e diversas frentes de pesquisas continuam necessárias em variadas áreas (MORES, SCENNA e MUSSATI, 2011).

O maior obstáculo que permanece é a alta exigência energética no processo da regeneração dos solventes durante a dessorção (AGBONGHAE, HUGHES, *et al.*, 2014). Aproximadamente metade do total da energia gasta no processo de sequestro de carbono é devido à regeneração do solvente (RAO e RUBIN, 2002; RAYNAL, BOUILLON, *et al.*, 2011).

Atualmente, existem três áreas principais sendo investigadas, a fim de reduzir a necessidade de energia durante a dessorção do CO₂ e regeneração do solvente à base de amina (AGBONGHAE, HUGHES, *et al.*, 2014; MORES, SCENNA e MUSSATI, 2012):

- a) seleção e desenvolvimento de novos solventes a base de aminas com elevada eficiência de absorção, menos corrosivo, menor degradação química e térmica, baixo impacto ambiental e, principalmente, baixo calor de absorção;
- b) modelagem e otimização do processo de absorção/dessorção de CO₂ utilizando ferramentas avançadas de programação matemática para obtenção de um melhor conhecimento do processo e identificação das variáveis do processo que ajudam a determinar projetos de processos viáveis e ideais;
- c) otimização da integração do processo de captura de CO₂, incluindo o sistema de compressão de CO₂ e *upstream*, considerando todas as interações entre as variáveis do processo.

Dentre as estratégias apresentadas, o desenvolvimento de novos solventes eficazes é o maior contribuinte nesta área de pesquisa e afeta diretamente as condições de desempenho de captura e de operação (ZHANG, FU, *et al.*, 2014). Porém, há pouca literatura sobre o estudo dos parâmetros cinéticos de transferência de massas no processo de dessorção (RODRIGUEZ-FLORES, 2011).

3.2 PROCESSO DE CAPTURA DE CO₂

Neste item buscou-se responder à pergunta: “Ambientalmente, vale a pena usar a absorção?”

Essa pergunta surge do fato que o sistema de captura de CO_2 é composto de dois sistemas: o sistema de absorção que utiliza um solvente líquido que absorverá o CO_2 de uma corrente gasosa em um processo endotérmico; e o sistema de dessorção, que formará o CO_2 praticamente puro e regenerará o solvente em um processo exotérmico. Mas essa regeneração ocorre a altas temperaturas, geralmente na ebulição do solvente. Deste modo, apesar da integração energética, em algum momento algum combustível seria queimado para gerar vapor de aquecimento, e conseqüentemente, CO_2 seria liberado.

Supondo uma situação hipotética de uma indústria que necessitasse de 929,8 kW de energia. Os resultados da simulação em Aspen Hysys®, consta-se que seria necessário queimar $68,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de butano, considerando reação com conversão 100 %. Essa queima geraria um efluente com $207,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de CO_2 .

Então, mantendo como condição de comparação a energia a ser produzida pela queima de butano (929,8 kW). Implementou-se um sistema de absorção/dessorção utilizando MEA como solvente, uma vez que representa um dos piores cenários pela elevada carga térmica necessária para regenerá-la.

Para poder compensar a energia requerida para realizar a dessorção, a vazão de combustível necessitou ser aumentada para $100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de butano, totalizando 1361 kW de energia produzida, sendo 929,8 kW de energia disponibilizada como utilidade e 431,2 kW para a dessorção. Esse aumento da vazão de combustível também aumentou a geração de CO_2 para $302,9 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. A Figura 44 mostra o esquema do processo construído.

O sistema de captura com MEA foi capaz de absorver 85,6 % do CO_2 , sendo liberados para a atmosfera $43,7 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de CO_2 . Isto representaria em uma diminuição de 78,9 % da emissão em relação ao caso sem o sistema de captura de CO_2 . Assim, numa primeira avaliação, do ponto de visto dos créditos de carbono e ambiental a absorção é viável.

Figura 44 – Esquema do processo de absorção/dessorção com MEA

Fonte: O autor (2018).

Utilizou-se como parâmetros para a simulação: *loading* de entrada na coluna de absorção 0,30 e saída de 0,49. Os valores médios das operações considerados foram: absorção a 30 °C e 110 kPa e dessorção a 85 °C e 100 kPa. A integração energética apresentou uma variação de 10 °C. Utilizou-se como solvente 300 kmol·h⁻¹ de uma solução aquosa 30 %_{m/m} MEA. O sistema foi construído de forma “aberta” para evitar problemas de convergência no ciclo da amina, mas por meio das ferramentas *Adjust* e *Set*, o balanço de massas e energia foi fechado.

A ferramenta *Adjust* é um operador lógico que encontra a vazão de alimentação de solvente com base na vazão de solvente recuperado. E a ferramenta *Set*, também operador lógico, que atribuiu a temperatura de solvente rico em CO₂ como sendo 10 °C superior a temperatura da corrente de integração de calor. Com estas ferramentas, os valores não precisariam ser especificados e duas equações de relação seriam atribuídas a simulação.

3.3 DESSORÇÃO QUÍMICA

Sob o ponto de vista do processo de absorção, o processo de dessorção é o “caminho inverso”, no qual um gás é removido do solvente líquido. Propositamente as aspas estão presentes no “caminho inverso”, pois como será mencionado nesta seção, a dessorção química é um processo complexo que envolve reações químicas, transferência de massa, assim como o

escoamento multifásico pela geração de bolhas (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; SHAH e SHARMA, 1976).

O processo de regeneração geralmente é efetuado por meio do aquecimento da solução líquida até altas temperaturas (processo endotérmico). Esta é determinada pela pressão de operação, sendo próxima a temperatura de ebulição da solução à pressão atmosférica, ou a vácuo para promover uma alta força motriz na fase gasosa. Uma corrente de vapor ou gás inerte também pode ser usada como agente de dessorção (EIMER, 2014; SHAH e SHARMA, 1976; TREYBAL, 1981).

Um gás dissolvido em um líquido é dessorvido quando a sua concentração no seio do mesmo é maior do que na sua superfície. Se essa diferença entre a pressão parcial na superfície e a pressão parcial do gás em “equilíbrio” com o líquido for moderada, ou seja, baixo grau de sobressaturação, o gás será dessorvido pela difusão de forma análoga à absorção (*quiescent desorption*). No entanto, se o grau de supersaturação for grande, bolhas serão formadas no interior do líquido e grande parte do gás será liberado por difusão a partir da superfície das bolhas (*bubble desorption*). Assim, a dessorção em bolhas é um processo muito diferente dos processos de absorção em que a área de superfície disponível para transferência de massa é determinada por fatores externos (DANCKWERTS, 1970; ISHIKAWA, MIKI, *et al.*, 1986; PASIUK-BRONIKOWSKA e RUDZINSKI, 1981). Nenhum tratamento matemático formal foi relatado que englobe ambos os mecanismos de dessorção simultaneamente. Até agora a dessorção foi estudada em partes e não como um único processo.

Inicialmente, as investigações experimentais de dessorção estavam principalmente relacionadas com a taxa global de dessorção ou com os coeficientes volumétricos de transferência de massa e nenhuma estava relacionada com o mecanismo de formação de bolhas ou nucleação. Há pouca informação disponível sobre o movimento e a transferência de massa de bolhas com menos de 1 mm de diâmetro, que desempenham um papel importante no processo de dessorção por bolhas. O problema de prever as taxas de dessorção surge quando o processo é acompanhado pela nucleação de bolhas, pois isso altera completamente as condições hidrodinâmicas na fase líquida e as equações de transferência de massa difusiva não podem descrever o processo (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

As bolhas podem formar-se espontaneamente num líquido quando a pressão do gás dissolvido é superior à pressão ambiente. O mecanismo de formação de bolhas consiste em dois passos. O primeiro é a formação de uma bolha de tamanho crítico. Bolhas com raio superior ao crítico crescem espontaneamente, enquanto as bolhas subcríticas encolhem e se dissolvem. Na segunda etapa, moléculas de gás adicionais são incorporadas na bolha crítica existente e, desta forma, a bolha cresce em um fenômeno denominado nucleação (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

O primeiro passo da formação de bolhas pode seguir um mecanismo homogêneo ou heterogêneo. No mecanismo homogêneo, a bolha é formada dentro de um volume da fase líquida, enquanto no segundo caso, a bolha é formada em uma terceira fase, presente como uma parede sólida ou impurezas. A nucleação heterogênea é prevalecente em relação a homogênea e requer uma supersaturação mais baixa da solução (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

Esses mecanismos de dessorção também foram estudados por Kierzkowska-Pawlak (2007). Ela usou uma solução de N-metil-2-pirrolidona supersaturada com CO_2 em sistema batelada, e comparou a velocidade de dessorção em relação à absorção. As medidas foram realizadas nas mesmas condições de força motriz na fase gasosa e para mesma supersaturação (σ_0), obtendo-se os resultados expressos na Figura 45.

A primeira etapa corresponde à dessorção com formação de bolhas (*bubbling desorption*) devido à supersaturação da solução. Observa-se que a velocidade de dessorção (N_A) é muito superior à velocidade de absorção. Segundo Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), o aumento na velocidade de dessorção surge por causa da formação muito intensa de bolhas, gerando certa turbulência na interface gás-líquido. Isso aumenta o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial, mudando as condições hidrodinâmicas da fase líquida. Assim, os modelos de transferência de massa difusivo não podem mais descrever satisfatoriamente a velocidade de dessorção de forma análoga à absorção.

Figura 45 – Velocidades de absorção e dessorção de CO₂ em função da força motriz

Fonte: Hanna Kierzkowska-Pawlak (2007)

σ é a supersaturação relativa: razão entre a concentração do componente A no seio do líquido sobre a concentração do mesmo componente A na interface do gás-líquido subtraído de uma unidade.

Na Figura 45, pode-se observar que, à medida que a quantidade de CO₂ diminui, a velocidade de dessorção também diminui. Esta segunda etapa é denominada de dessorção difusiva ou quiescente (*diffusive desorption*). Aqui, a transferência de massa é regida pelo mecanismo de difusão e o modelo de absorção pode ser usado satisfatoriamente para determinar a velocidade de dessorção. A autora constatou que a velocidade de dessorção diminuía com a diminuição da supersaturação da solução.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo de dessorção ($k_L \cdot a_{des}$) resulta na contribuição tanto da transferência de massa na superfície do líquido ($k_L \cdot a$) como na interface gás-líquido dentro da bolha ($k_L \cdot a_{bolha}$) de acordo com a equação (44).

$$(k_L \cdot a)_{des} = k_L \cdot a + (k_L \cdot a)_{bolha} \quad (44)$$

Além disso, de acordo com Shah e Sharma (1976) e Eimer (2014), as propriedades físicas e químicas do líquido, nas condições de dessorção, são diferentes em relação às usadas no caso da absorção. Principalmente, devido a altas temperaturas, as correlações de parâmetros de transferência de massa determinados para colunas de absorção não são totalmente adequadas no projeto de uma coluna de dessorção. Portanto, faz-se necessária a determinação destes parâmetros nessas condições.

Os estudos de dessorção a partir da dessorção quiescente mostram que em todos os casos a bolha geralmente ocorre em supersaturações muito menores do que o calculado, além das taxas de dessorção experimentais serem superiores às previsões teóricas. Uma das razões mais prováveis para a discrepância é a ocorrência de cavidades de gás na superfície da parede do recipiente, na superfície de partículas em suspensão (impurezas) ou na forma de microbolhas metaestáveis. Outra razão é atribuída à redução da tensão superficial da solução pelo gás solúvel. Os solventes industriais podem conter uma variedade de contaminantes, incluindo partículas sólidas, que proporcionam locais de nucleação adicionais e reduzem a energia necessária para a nucleação, e aumentam a taxa de nucleação. Esta é a razão pela qual as previsões teóricas falham na descrição quantitativa da taxa de dessorção do gás em muitas situações práticas (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

3.3.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE DESSORÇÃO

Nos processos de absorção, o refulvador é o maior responsável pelo consumo energético. Ainda assim, na literatura disponível, a análise detalhada do desorvedor é escassa em frente a vasta gama de estudos para a absorção. A teoria geral da dessorção com reação química tem sido descrita por Astarita e Savage (1980a), Astarita e Savage (1980b) e Savage, Astarita e Joshi (1980).

Alguns trabalhos tratam da cinética de dessorção de CO₂ a temperaturas baixas (40 °C) (CADOURS, BOUALLOU e GAUNAND, 1997; DUGAS e ROCHELLE, 2009; XU, ZHANG, *et al.*, 1995). Em termos de modelos matemáticos, o trabalho de Weiland *et al.* (1982) trata da dessorção térmica de CO₂ a partir de MEA em uma coluna recheada. O artigo de Bosch *et al.* (1990) descreve a dessorção de gases ácidos (CO₂ e H₂S) a partir de soluções de alcanolaminas

carbonatadas. Glasscock e Rochelle (1991) descrevem a absorção e a remoção de CO_2 a partir de misturas de aminas. Kershenbaum et al. (1991) estudaram a dessorção térmica de CO_2 a partir de soluções de MEA numa coluna de pratos.

Weiland et al. investigaram a dessorção de CO_2 em soluções de água supersaturada usando uma célula agitada. Eles descobriram que a taxa de dessorção de CO_2 aumentou rapidamente com o aumento da supersaturação da solução. Hikita e Konishi estudaram o mesmo sistema gás-líquido em um vaso agitado operado de forma contínua. Eles correlacionaram os coeficientes de transferência de massa volumétrica medida como funções de supersaturação da solução e o número de Reynolds.

Yeh et al. (2001) estudaram o processo de absorção e dessorção de CO_2 em uma coluna com recheio (Sulzer BX gauze). Eles reportaram que o processo de dessorção de CO_2 utilizando AMP necessita de menor carga térmica em relação à MEA, devido ao menor calor de reação. Tobiesen e Svendsen (2006) estudaram a adição de um componente não miscível de baixo custo às unidades de regeneração de CO_2 /amina, reduzindo a carga térmica e a possibilidade de operar o desorvedor a uma pressão significativamente maior que a normalmente utilizada hoje.

Jamal et al. (2006) estudaram o processo de dessorção de CO_2 na faixa de temperaturas de 60 a 110 °C com diferentes solventes (MEA, DEA, MDEA e AMP). Usaram um dispositivo de contato esférico, em que a parte superior é a metade de uma esfera, e a parte inferior são dois cilindros concêntricos. O líquido é introduzido no fundo do cilindro central e trasborda molhando toda a superfície esférica formando um filme líquido fino que escorre pelo cilindro externo. A área interfacial é igual à área superficial do hemisfério. Utilizaram os valores das constantes cinéticas, obtidos da modelagem matemática nas condições de absorção na temperatura de 60 °C e concluíram que a extrapolação dos dados cinéticos para o processo de dessorção eram diferentes aos medidos experimentalmente. Isso mostra que o processo de dessorção não é simplesmente o processo inverso da absorção e mais variáveis devem ser consideradas.

Dugas e Rochelle (2009) determinaram a velocidade de dessorção de CO_2 na mistura MEA/PZ com temperaturas de 40 e 60 °C. Observaram que a velocidade de dessorção na solução de PZ

é 2 a 3 vezes maior em relação a MEA. Jackson et al. (2009) estudaram a reação de carbonatação das aminas MEA, MDEA e AMP utilizando a técnica FTIR.

Richner e Puxty (2012) monitoraram e modelaram o processo de reação das aminas MEA, MDEA e AMP com CO_2 utilizando a mesma técnica de FTIR. Destacaram a falta do conhecimento das concentrações das espécies e comportamento termodinâmico em solução para o entendimento do processo de dessorção. Além da dificuldade em atribuir com precisão todas as bandas de absorção, devido à complexidade dos espectros infravermelhos e as várias faixas próximas umas das outras, muito amplas, e/ou fortemente sobrepostas.

Tunnat et al. (2014) estudaram e modelaram o processo de dessorção de CO_2 em água em reator de parede molhada. Assim como compararam o processo de dessorção em aminas com outros trabalhos da literatura. Brigman et al. (2014) monitoraram as concentrações de CO_2 em fase gasosa por um analisador de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Eles descobriram que a adição de um antiespumante aumentava o perfil de temperatura na coluna regeneradora, enquanto na coluna de absorção o perfil permanecia constante.

Rodriguez-Flores (2015) estudou o processo de dessorção de CO_2 em solução aquosa de MDEA e PZ em uma coluna de parede molhada com promotor de película. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para quantificar as aminas e os carbamatos formados. Ele encontrou que a taxa de dessorção de CO_2 aumentava com a temperatura. E o coeficiente global de transporte de massa diminuía com a concentração de carbamato de PZ, além de aumentar ligeiramente com a vazão do gás.

3.4 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL DE DESSORÇÃO

Os ensaios de dessorção foram realizados em uma coluna de parede molhada de vidro com promotor de filme líquido, constituída de três partes: (a) corpo principal de 49 cm de altura (referente ao promotor) e 2,2 cm de diâmetro interno, envolvido por uma camisa usada para a circulação de água aquecida em um banho; (b) um distribuidor do líquido e saída dos gases (Figura 46 a); e (c) um balão de três bocais. Um esquema da instalação é mostrado na Figura

47 e Figura 47 c. O promotor do filme líquido consiste de uma malha metálica de arame de aço inoxidável de abertura 28 mesh e largura igual ao perímetro interno do tubo (Figura 46 b).

Figura 46 – Fotos do sistema de dessorção

(a) Distribuidor de líquido

(b) Promotor de película

(c) Sistema de dessorção

Fonte: O autor (2018).

A solução a ser dessorvida era inicialmente carregada na coluna a partir da saída dos vapores, de modo a garantir a molhabilidade homogênea da tela metálica. Do fundo do balão de capacidade máxima 1 L, a solução era impulsionada para o topo da coluna através de uma bomba peristáltica. Antes do topo da coluna havia um T, o qual desviava cerca de 10 % da vazão para o analisador infravermelho. A solução era mergulhada em um frasco com água para garantir o resfriamento da corrente de líquido até 30 °C, uma vez que o controlador de temperatura do equipamento não conseguiria resfriar uma corrente a 70 °C. A vazão de líquido permaneceu constante em todos os ensaios, sendo igual a vazão máxima da bomba. O distribuidor de líquido consiste de dois cilindros concêntricos, em que o líquido escoava entre a parede interna e externa, distribuindo o líquido por toda circunferência da parede interna da coluna. Após escoar pela coluna, a solução retornava ao balão. As tubulações pela qual a solução líquida era transportada foram isoladas utilizando espuma de poliestileno.

O sistema de ar era constituído de uma bomba à vácuo que usava o ar ambiente, com vazão regulada e mantida constante com um rotâmetro. Após este, o ar era pré-aquecido em um condensador e na sequência se misturava com o vapor d'água gerado em um erlenmeyer. O ar

úmido passava por um frasco borbulhador, que garantiria a saturação do mesmo. E então, o ar borbulhava a mistura no balão, garantindo a homogeneidade das concentrações no balão. Por fim, o ar escapava pelo topo da coluna carregando o CO_2 dessorvido. A vazão de vapor era controlada pela corrente elétrica através de um VARIAC.

Figura 47 – Esquema da coluna de dessorção

Fonte: O autor (2018).

3.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSPORTE DE MASSA

Apresenta-se nesta secção de forma resumida o equacionamento e o procedimento utilizado para o cálculo do coeficiente global e individual de transferência de massa da fase líquida a partir dos dados obtidos durante o experimento.

Durante o experimento foram coletados: os espectros da solução a cada 30 segundos; a temperatura dos quatro termômetros mostrados na Figura 47 era monitoradas continuamente e registradas a cada aproximadamente 10 minutos; a massa da solução antes de ser inserida na coluna e após a dessorção; a vazão de líquido entrando no topo da coluna e no infravermelho; e a vazão de ar no rotâmetro. Utilizando azul de metileno como traçador,

obteve-se o tempo ao qual a solução demorava para sair do balão e chegar ao infravermelho, do balão ao topo da coluna e do infravermelho ao balão.

Os espectros foram utilizados conjuntamente com o modelo dos componentes separados da secção 2.4.2.2 para encontrar as concentrações de todos os componentes químicos a cada 30 segundos da análise. A temperatura a cada 30 segundos também foi obtida pela interpolação entre os dados de temperatura medidos em tempos diferentes, devido ao acompanhamento feito durante a aquisição dos dados.

Com base nas pesagens antes e depois de cada ensaio de dessorção e a concentração de CO₂ total foi possível encontrar a massa de CO₂ total dessorvido e a diferença de massas foi considerada como sendo água evaporada ou condensada. Admitiu-se que não houve arrasto das aminas, bem como dos produtos carbonatados.

A evaporação/condensação de água a cada instante de tempo ($m_{H_2O,t}$) foi admitida como sendo constante e igual a massa de água perdida/incorporada ao sistema dividido pelo tempo total da operação. A quantidade de CO₂ dessorvido ($m_{CO_2,t}$) em cada instante e o fluxo molar de CO₂ foram determinados conforme as equações (45) e (46). A massa total no balão em cada instante (M_t) foi determinada com base na massa do instante atual subtraído da massa de CO₂ dessorvido e da massa de água evaporada.

$$m_{CO_2,t} = M_t (\%CO_{2,t} - \%CO_{2,t-1}) + m_{H_2O,t-1} \cdot \%CO_{2,t} \quad (45) \quad N_{CO_2,t} = \frac{m_{CO_2,t}}{A_{promotor} \cdot \Delta tempo} \quad (46)$$

A fração molar de CO₂ no gás, na saída da coluna em cada instante ($y_{CO_2,t}$), foi obtido pela divisão da taxa de CO₂ dessorvido pela vazão total de ar e vapor de água evaporada (considerando-se a saturação do ar obtida utilizando a pressão parcial da água pela equação de Antoine). A pressão admitida foi de 0,93 atm, pressão atmosférica local.

O *loading* (mols de CO₂ por mols de amina total) foi obtido pela divisão dos mols de CO₂ no solvente no instante pela soma dos mols de AMP e PZ da solução inicial. A temperatura do gás foi considerada como sendo igual a temperatura medida na saída da coluna. A temperatura do

líquido foi calculada em função da soma das resistências de transferência de calor, como mostrado nas equações (47), (48), (49) e (50).

$$T_{\text{líquido},t} = \frac{T_{\text{Parede},t} + T_{\text{Topo},t}}{2} \quad (47)$$

$$R_{\text{vidro}} = \frac{L_{\text{vidro}}}{k_{\text{vidro}}} \quad (48)$$

$$T_{\text{Parede},t} = T_{\text{Banho},t} - \frac{T_{\text{Banho},t} - T_{\text{Topo},t}}{R_{\text{total}}} R_{\text{vidro}} \quad (49)$$

$$R_{\text{filme}} = \frac{\delta}{k_{\text{água}}} \quad (50)$$

Na qual $T_{\text{líquido},t}$ é a temperatura do líquido (filme), $T_{\text{Parede},t}$ é a temperatura na parede do lado interno da coluna, $T_{\text{Banho},t}$ é a temperatura da água do banho, $T_{\text{Topo},t}$ é a temperatura do líquido na entrada da coluna, R é a resistência, L_{vidro} é a espessura da parede de vidro, k é a condutividade térmica e δ é a espessura do filme de líquido função do número de Reynolds calculado conforme correlação dada por Spedding (2010).

A densidade e viscosidade da mistura foram calculadas conforme relações de Samanta e Bandyopadhyay (2006) para misturas de AMP e PZ. Os dados de equilíbrio referentes a solubilidade de CO_2 no solvente foram obtidos dos trabalhos de Aroua e Salleh (2004), Safdar et al. (2016), Tong et al. (2013), Tontlwachwuthikul et al. (1991) e Yang et al. (2010). A pressão de equilíbrio foi encontrada por meio da interpolação linear do logaritmo da pressão da pressão de equilíbrio com um determinado *loading* para uma dada condição de temperatura e concentração de AMP e PZ.

O coeficiente de transporte de massa global foi calculado conforme a equação (51), sendo a divisão do fluxo de CO_2 pela força motriz logarítmica da pressão parcial de CO_2 ($P_{\text{CO}_2,t} = y_{\text{CO}_2,t} P$) no gás pela pressão de CO_2 que estaria em equilíbrio ($P_{\text{CO}_2,t}^*$) com a concentração de CO_2 no líquido (*loading*) na temperatura do líquido com a dada composição de AMP e PZ do solvente inicial.

$$K_{G,t} = \frac{N_{\text{CO}_2,t}}{\left(\frac{-P_{\text{CO}_2,t}}{\ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2,t}^* - P_{\text{CO}_2,t}}{P_{\text{CO}_2,t}^*} \right)} \right)} \quad (51)$$

O coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida foi calculado pela equação (36), pelo somatório das resistências. O coeficiente individual da fase gasosa (k_g) foi calculado pela correlação dada por Hines e Maddox (1985).

3.6 PROCESSO DE DESSORÇÃO PRELIMINAR

Um ensaio preliminar de dessorção em semi-batelada foi realizado para ajustar o processo de dessorção. A mistura dessorvida foi a junção de todas as amostras carbonatadas durante a construção do modelo de calibração, totalizando cerca de 300 mL. O processo ocorreu a aproximadamente 72 °C, sendo realizadas 4 amostragens manuais. O resultado espectral e a variação da concentração são mostrados na Figura 48.

Figura 48 – Espectro do ensaio preliminar de dessorção

Fonte: O autor (2018).

Desconhecia-se a composição inicial exata da mistura, mas foi possível perceber uma rápida dessorção da mistura. Durante a estabilização das temperaturas do sistema já havia ocorrido a dessorção de cerca de metade do CO_2 existente. Esse sistema foi rodado antes da implementação do saturador de ar, por isso percebe-se uma elevada evaporação de água, uma vez que a partir dos 10 min de operação a concentração de CO_2 permaneceu quase constante, mas as concentrações de AMP e PZ continuaram a aumentar.

3.7 REPRODUTIBILIDADE E ANÁLISE

Para verificação da reprodutibilidade dos experimentos foi realizada uma tréplica do ensaio de dessorção a 60 °C de uma mistura 25 %_{m/m} AMP e 5 %_{m/m} PZ. A vazão de líquido na coluna foi de 3,478 mL·s⁻¹ e 100 mL·s⁻¹ para o gás, vazão referente ao ar seco. E a pressão atmosférica (0,93 atm). Na Figura 49 é comparado o fluxo de CO₂ para cada réplica representada por cores diferentes, assim como é mostrado o coeficiente individual de transporte de massa da fase líquida. É possível perceber que o fluxo, assim como o coeficiente de transporte de massa, apresentaram resultados muito semelhantes.

Também pode ser notado que para pelo menos dois experimentos as condições iniciais da concentração de CO₂ foram iguais. Todas as soluções foram carbonatadas até a saturação, em seguida, eram aquecidas em banho até a temperatura do experimento (60 °C). Durante a etapa do aquecimento, o sistema de ar e o banho eram ligados de modo a aquecer todo o equipamento. É possível que a amostra representada em azul tenha ficado mais tempo no banho e dessorvido mais antes de entrar na coluna, ou a própria solução não tivesse sido carbonatada completamente.

Fonte: O autor (2018).

Algumas variações foram notadas entre as réplicas representadas em vermelho e verde para valores de *loadings* superiores a 0,55. A réplica em azul também se diferenciou para *loadings* maiores que 0,4 entre as demais. Essas variações poderiam ser justificadas pelo fato de que a temperatura do líquido e do gás apresentaram uma grande variação. A temperatura do líquido

variou aproximadamente de $\pm 2^\circ\text{C}$ e do gás de $\pm 5^\circ\text{C}$. Essa variação de temperatura é mostrada na Figura 50.

Fonte: O autor (2018).

As linhas tracejadas representam a temperatura linear média dos ensaios.

Percebe-se que na Figura 50 a temperatura do líquido para os três ensaios iniciou-se em valores diferentes e convergiam a uma mesma temperatura ao final do experimento. Isso justificaria a diferença notada para os altos valores de *loadings*. Infere-se do gráfico que diferenças de $0,5^\circ\text{C}$ não apresentariam diferença significativa do fluxo. É possível também notar uma dificuldade maior em controlar a temperatura do gás, e que esta aparentemente apresenta um efeito sobre o fluxo e coeficiente individual inferior à do líquido.

Pode-se concluir que os ensaios foram reprodutíveis para a obtenção dos coeficientes de transporte de massa global e individual da fase líquida. Para dois dos três ensaios foi possível encontrar resultados muito próximos de fluxo e k_L . O único ensaio que se diferenciou dos demais pelas variações do fluxo de CO₂ desorvido puderam ser atribuídos a variações na temperatura do líquido.

3.8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Antes de realizar as simulações, alguns pontos foram removidos da visualização, principalmente os pontos iniciais. Alguns ensaios foram realizados em sequência, logo uma pequena quantidade de água de lavagem poderia ainda estar presentes nas mangueiras. Isso pôde ser notado com o aumento da concentração de todos os componentes nos instantes

iniciais do experimento, e por tanto foram removidos da análise. Além da água, bolhas geradas na mangueira podiam gerar concentrações nulas ou negativas, que também foram retiradas da visualização e análise. Desconsideram-se resultados no caso de variações significativas de temperatura do equipamento de análise que aquecia após horas de uso contínuo e variações na rede elétrica como quedas de energia. Estes filtros realizados nos dados foram baseados no comportamento das curvas de concentração dos componentes, uma vez que o comportamento da curva permanecia inalterado após o surgimento de um fluxo negativo, por exemplo, evidência de uma falha na análise apenas neste ponto em particular, e não a ocorrência de uma absorção (o que acarretaria na mudança da curva de concentrações).

Todos os ensaios de dessorção foram realizados a pressão atmosférica (0,93 atm), com vazão de líquido na coluna de $3,478 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. A vazão de gás apresentou variação entre os ensaios, mas permaneceu constante durante cada um deles, estando entre $87,5$ e $120 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, vazão referente ao ar seco. A Tabela 5 apresenta os ensaios realizados e considerados na análise e discussão dos resultados.

Tabela 5 – Condições de mistura e temperatura dos ensaios de dessorção

Ensaio			Ensaio		
Temperatura (°C)	Concentração AMP (% _{m/m})	Concentração PZ (% _{m/m})	Temperatura (°C)	Concentração AMP (% _{m/m})	Concentração PZ (% _{m/m})
50	30	0	70	30	0
50	25	5	70	25	5
50	20	10	70	20	10
50	0	15	70	0	15
60	30	0	70 ^V	30	0
60	25	5	70 ^V	25	5
60	20	10	70 ^V	20	10
60	0	15	70 ^V	0	15

Fonte: O autor (2018).

O sobrescrito ^V representa que o ensaio ao invés de utilizar água líquida proveniente do banho utilizou o vapor d'água gerado na caldeira diretamente na camisa da coluna.

Nas Figura 51 e Figura 52 são mostrados os valores dos fluxos de CO₂ e as temperaturas do líquido e gás em função do *loading*. Na Figura 51 são mostrados os ensaios de 50 e 60 °C e na Figura 52 ambos os ensaios a 70 °C utilizando água líquida do banho e os ensaios utilizando diretamente vapor d'água na camisa, representados pela notação 70 °C (V).

Figura 51 – Fluxo de CO₂ e temperaturas do líquido e gás em função do *loading* para 50 e 60 °C

Fonte: O autor (2018).

É possível perceber que o fluxo apresenta o mesmo comportamento para todas as soluções, o fluxo aumenta conforme o *loading* aumenta. As exceções que ocorrem no início do experimento com baixos valores do fluxo são justificadas pelas baixas temperaturas do líquido nos instantes iniciais do processo. Além disso, é possível notar nas partes centrais dos gráficos que o fluxo possui um carácter linear em função do *loading*.

A ordem de grandeza dos fluxos de CO₂ não se alterou ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) com a concentração das aminas, mas houve uma tendência de aumento do fluxo com o aumento da concentração de PZ, notado pelo valor máximo do eixo das ordenadas: entre Figura 51 (a), (b), (c) e (d); entre Figura 51 (e), (f), (g) e (h); entre Figura 52 (a), (b), (c) e (d); e entre Figura 52 (e), (f), (g) e (h). O efeito da temperatura é mais intenso e o fluxo é aproximadamente o dobro com o aumento de 10 °C. Notado pela comparação entre as Figura 51 e Figura 52 para os pares (a)-(e), (b)-(f), (c)-(g) e (d)-(h).

Os pontos extremos do gráfico (mínimo *loading* – Figura 51 (e), (f) e (g) e Figura 52 (a), (e), (f), (g) e (h)) apresentaram maiores variações no fluxo e poderiam ser atribuídos ao erro de admitir evaporação d'água constante. Mesmo um erro pequeno nessa predição seria significativo em comparação ao fluxo que também é pequeno.

A Tabela 6 mostra os desvios entre os valores obtidos para a predição do CO₂ dessorvido no total do ensaio sem a correção da evaporação de água com a hipótese de evaporação constante. O mesmo foi realizado para a predição da massa final do balão e a perda de massa, associada a evaporação efetiva de água. Percebe-se que assumir evaporação constante apresentou desvios na sua maioria menores do que 1 %. Como a massa de CO₂ dessorvido é a menor das quantidades o desvio relativo foi maior, chegando ao máximo de 7 % (amostra 15).

Figura 52 – Fluxo de CO₂ e temperaturas do líquido e gás em função do *loading* para 70 °C

Fonte: O autor (2018).

Tabela 6 – Desvios de dessorção e evaporação

Amostra	Ensaio				Desvios	
	T (°C)	AMP %m/m	PZ %m/m	CO2 dessorvido (%)	H2O evaporada (%)	Massa no balão (%)
1	50	30	0	-5,43	-0,13	0,34
2	50	25	5	-5,65	-1,35	0,33
3	50	20	10	-6,05	-2,04	0,25
4	50	0	15	-4,41	-0,20	0,21
5	60	30	0	-4,30	-0,03	0,23
6	60	25	5	-4,98	-0,33	0,30
7	60	20	10	-5,53	-0,38	0,38
8	60	0	15	-3,93	-0,03	0,18
9	70	30	0	-3,18	-0,42	0,04
10	70	25	5	-3,49	-0,12	0,13
11	70	20	10	-4,74	-0,11	0,25
12	70	0	15	-3,68	-0,08	0,15
13	70 (V)	30	0	-4,63	-0,40	0,82
14	70 (V)	25	5	-6,22	-3,93	12,55
15	70 (V)	20	10	-7,11	-0,11	0,81
16	70 (V)	0	15	-4,20	-0,07	0,43

Fonte: O autor (2018).

Os gráficos das Figura 51 e Figura 52 foram utilizados para se realizar um filtro das informações. Escolheu-se uma faixa de 2 °C de temperatura. Intervalos de tempo em que as temperaturas estivessem fora desta faixa foram eliminados da visualização, como serão vistos nos próximos gráficos. Também foram eliminados fluxos negativos e alguns pontos para baixos valores de *loading*, e fluxos que variavam em um mesmo valor de *loading* (derivada infinita). Este procedimento foi realizado uma vez que o comportamento da curva não se alterou após o surgimento de um fluxo negativo, por exemplo, evidência de uma falha na análise apenas neste ponto em particular, e não a ocorrência de uma absorção (o que acarretaria na mudança da curva).

As Figura 53 e Figura 54 mostram as concentrações dos componentes químicos encontrados conforme o item 2.4.2.2 para o modelo separado. Os resultados são correspondentes a secção 2.4.1.2, com a variação das concentrações dos compostos análoga à preparação das amostras carbonatadas.

É possível notar que para as misturas de aminas, quando o *loading* é inferior a 0,4 a concentração de bicarbonato é desprezível (Figura 53 e Figura 54 (b), (c), (d), (f), (g) e (h)). Este é um indicativo que o primeiro composto a se decompor é justamente o bicarbonato, mostrando porquê a AMP é considerada uma amina com alta velocidade de dessorção. Para as soluções de AMP sem PZ, o mesmo ocorre para *loadings* de 0,2 (Figura 53 (a) e (e) e Figura 54(a) e (e)). Nessa situação deve ocorrer a formação do carbamato de AMP que não pode ser quantificado.

Para a PZ, o dicarbamato apresenta uma curva semelhante ao bicarbonato, diminuindo rapidamente sua concentração para altos valores de *loading*. Mas não chegando a concentrações tão baixas como o bicarbonato que praticamente se regenera completamente. Paralelamente, o monocarbamato se forma rapidamente e se estabiliza para *loadings* de aproximadamente 0,4. Percebe-se que a PZ também apresenta uma rápida dessorção no início do processo, até que o processo se torna lento e uma concentração de cerca de 2 %_{m/m} de CO₂ permanece na solução.

O único ensaio em que aparentemente foi possível regenerar completamente o solvente inicialmente carbonatado foi a solução de 30 %_{m/m} de AMP realizada a 70 °C com aquecimento direto com vapor d'água. Para a PZ tentou-se nos experimentos iniciais, após a realização do ensaio, intensificar a troca térmica para tentar regenerar o solvente completamente, mas uma concentração residual sempre permanecia na solução.

Figura 53 – Concentrações mássicas em função do *loading* para sistemas a 50 e 60 °C

Fonte: O autor (2018).

Figura 54 – Concentrações mássicas em função do *loading* para sistemas a 70 °C de banho ou vapor

Fonte: O autor (2018).

As Figura 55 e Figura 56 mostram os coeficientes de transporte de massa global (K_G) e individuais do líquido (k_L) e gás (k_G). A Figura 55 mostra os gráficos para os ensaios a 50 e 60 °C, enquanto a Figura 56 mostra os ensaios a 70 °C com aquecimento pelo banho ou vapor d'água. Contudo para as misturas em duas temperaturas (60 e 70 °C) todos os dados estavam fora da faixa de temperatura do líquido, ou da faixa de loading, ou da faixa de concentração das aminas, e por isso, o coeficiente não pode ser calculado ou não foi exibido por estar fora da faixa de temperatura média.

Destaca-se que no início do processo a fase líquida foi a limitante do processo, uma vez que o coeficiente individual de transporte de massa na fase líquida era praticamente igual ao coeficiente global de transporte de massa. Este resultado já era esperado, conforme encontrado na literatura em dados de absorção/dessorção de CO_2 em outros solventes. O coeficiente de transporte no gás era cerca de 2 ordens de grandeza superior e o coeficiente global e individual do líquido se sobrepuseram. O coeficiente individual da fase gasosa permaneceu quase constante durante todo o processo. A medida que o *loading* diminuía o coeficiente global e individual do líquido aumentavam rapidamente, e em alguns casos o processo passa a ser limitado pela fase gás, exceto para os ensaios com vapor e para PZ.

Para a PZ o logaritmo de k_L variava linearmente, enquanto para a AMP o logaritmo de k_L variava “exponencialmente” com o *loading*. Com exceção das soluções de PZ (Figura 55 (d) e (h) e Figura 56 (d) e (h)), os dados de equilíbrio encontrados foram obtidos para faixas estreitas de *loading* e nos limites desta faixa ocorreu o cruzamento entre os coeficientes. Isso poderia ser justificado pela extrapolação dos dados, uma vez que a pressão de equilíbrio diminui exponencialmente com o *loading* e tende a zero, além da propagação de erros da análise, estimativa da evaporação de água, e/ ou arraste de aminas.

Figura 55 – Coeficientes de transporte de massa para sistemas a 50 e 60°C

Fonte: O autor (2018).

Figura 56 – Coeficientes de transporte de massa para sistemas a 70°C de banho ou vapor

Fonte: O autor (2018).

Na Figura 57 foram comparados os coeficientes individuais de transporte de massa da fase líquida para as diferentes composições iniciais do solvente a uma dada temperatura. Entretanto a 60 e 70 °C não foi possível comparar com os dados de misturas que foram completamente eliminados, mas a solução de AMP apresentou coeficientes maiores em relação a PZ.

Fica evidente nos gráficos a sinergia entre as aminas a 50 e 70 °C com vapor. A PZ apresentou os menores valores de k_L , seguidos da AMP, da mistura 25/5 %_{m/m} AMP/PZ e da mistura 20/10 %_{m/m} AMP/PZ. A adição de PZ à AMP intensificou a velocidade do processo de dessorção notado pelos maiores valores de coeficientes de filme líquido dado um mesmo valor de *loading* e temperatura.

Fonte: O autor (2018).

Na Figura 58 foi comparado para cada uma das composições iniciais das aminas nas diferentes temperaturas de operação. Apesar do *loading* estar variando, um filtro foi feito nos dados de modo a mostrar a mesma faixa de *loadings*, permitindo avaliar o efeito das concentrações das soluções, uma vez que temperatura e *loading* estão fixos.

É possível perceber que a solução de AMP apresentou uma maior variação com a temperatura em uma amplitude aproximadamente igual para outras duas soluções. Houve também uma tendência de as temperaturas menores apresentarem uma variação maior com o *loading*.

Não foi possível notar uma influência significativa da temperatura sobre os valores dos coeficientes individuais de transporte de massa da fase líquida, sendo a concentração inicial da solução e o *loading* os principais fatores de influência.

Figura 58 – Influência da temperatura no coeficiente individual de transporte da fase líquida

Fonte: O autor (2018).

4 CONCLUSÕES

A utilização da espectroscopia FTIR permitiu uma análise qualitativa detalhada no monitoramento da reação das aminas AMP e PZ com CO₂. O surgimento e desaparecimento de picos presentes nos espectros IR puderam ser atribuídos ao consumo e formação de novos compostos reacionais e as bandas atribuídas a ligações químicas destes compostos.

A utilização do método PLS para a regressão multivariada de regiões do espectro para quantificação das concentrações das aminas e CO₂ presentes na fase líquida foram condizentes com os valores padrões obtidos por titulação. No total, 578 amostras tiveram suas concentrações preditas utilizando o modelo PLS com erros relativos inferiores a 10 %. Além de ser possível representar 93 % da variância das amostras. A desvantagem do modelo é a quantificação de PZ em concentrações baixas, na qual os desvios relativos foram altos.

A utilização da espectroscopia FTIR permitiu realizar o monitoramento *online* do processo de dessorção. A partir da predição da concentração de CO₂ total em solução foi possível encontrar o coeficiente individual de transporte da fase líquida. Além disso, foi possível quantificar as concentrações de cada composto químico: AMP, PZ, CO₂ total, os carbamatos de PZ e bicarbonato.

O sistema de dessorção montado permitiu realizar ensaios reprodutíveis. As variações do fluxo de CO₂ dessorvido e os coeficientes de transporte globais e individuais puderam ser atribuídos a variações na quantidade molar de CO₂ em solução e/ou na temperatura do líquido ou gás.

O coeficiente individual de transporte na fase líquida, k_L , aumentava com a diminuição do *loading* de CO₂ no líquido (mol de CO₂ por mol de amina na solução inicial). A solução inicial com apenas PZ apresentou o menor k_L , seguida da AMP e o maior k_L obtido foi para as misturas, e quanto maior a concentração de PZ, maior era seu valor. A temperatura não apresentou uma influência significativa nos valores do coeficiente individual da fase líquida.

O coeficiente de transferência de massa do filme líquido está na faixa de $3,12 \times 10^{-10}$ a $3,90 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para *loadings* entre 0,9 a 0,3. Para a solução 15 %_{m/m} de PZ $3,12 \times 10^{-10} < k_L (\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) < 9,31 \times 10^{-6}$ para $0,25 < \alpha < 0,89$. Para a solução 5 %_{m/m} PZ

e 25 %_{m/m} AMP $8,75 \times 10^{-7} < k_L \text{ (mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) < 3,90 \times 10^{-5}$ para $0,51 < \alpha < 0,66$. Para a solução de 10 %_{m/m} PZ e 20 %_{m/m} AMP $6,85 \times 10^{-7} < k_L \text{ (mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) < 3,48 \times 10^{-5}$ para $0,54 < \alpha < 0,66$. Para a solução 30 %_{m/m} AMP $1,78 \times 10^{-7} < k_L \text{ (mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) < 1,32 \times 10^{-5}$ para $0,18 < \alpha < 0,57$.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, M. J. **Chemometrics in analytical spectroscopy**. UK: The Royal Society of Chemistry, 1995.
- AFKHAMIPOUR, M.; MOFARAHI, M. Comparison of rate-based and equilibrium-stage models of a packed column for post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 15, p. 186–199, 2013.
- AFKHAMIPOUR, M.; MOFARAHI, M. Sensitivity analysis of the rate-based CO₂ absorber model using amine solutions (MEA, MDEA and AMP) in packed columns. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 25, p. 9–22, 2014.
- AGBONGHAE, E. O. et al. Optimal Process Design of Commercial-Scale Amine-Based CO₂ Capture Plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 53, p. 14815–14829, 2014.
- AROONWILAS, A.; VEAUWAB, A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, USA, v. 43, n. 9, p. 2228–2237, Apr. 2004.
- AROUA, M. K.; SALLEH, M. Solubility of CO₂ in Aqueous Piperazine and its Modeling Using the Kent-Eisenberg Approach. **Chem. Eng. Technol.**, v. 1, n. 27, 2004.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W. Theory of chemical desorption. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 649–656, 1980a.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W. Gas absorption and desorption with reversible instantaneous chemical reaction. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 1755–1765, 1980b.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO, A. **Mass transfer with chemical reaction: Basic Concepts and mathematical layout**. In: _____. Gas treating with chemical. New York: John Wiley and Sons, 1983. 98–128 p.
- BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 55, n. 22, p. 5531–5543, 2000.
- BOSCH, H.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions-III. Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 11, p. 2745–2750, 1989.
- BOSCH, H.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Kinetics of the reaction of CO₂ with the sterically hindered amine 2-amino-2-methylpropanol at 298 K. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 5, p. 1167–1173, 1990.
- BOTTOMS, R. R. **Separating acid gases**. U.S. Patent 1783901, 1930.

BRIGMAN, N. et al. Results of amine plant operations from 30 wt% and 40 wt% aqueous MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. **Energy Procedia**, n. 63, p. 6012-6022, 2014.

CADOURS, R.; BOUALLOU, C.; GAUNAND, A. Kinetics of CO₂ desorption from highly concentrated and CO₂-loaded methyldiethanolamine aqueous solutions in the range 313-383 K. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 36, p. 5384-5391, 1997.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 24, p. 6795-6803, 1968.

CHAKRAVARTY, T.; PHUKAN, U. K.; WEILAND, R. H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. **Chemical Engineering Progress**, USA, v. 81, n. 4, p. 32-36, Abr. 1985.

CHARPENTIER, J. C. **Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors**. In: DREW, T. A. (Ed.) *Advances in chemical engineering* Academic Press. New York: Academic Press, v. 11, 1981. 2-133 p.

DANCKWERTS, P. V. **Gas – liquid reactions**. New York: McGraw Hill Book Co, 1970.

DANCKWERTS, P. V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 4, p. 443-446, 1979.

DANCKWERTS, P. V.; KENNEDY, A. M. Kinetics of liquid-film process in gas absorption. part i: models of the absorption process. **Trans. Instn Chem. Engrs**, v. 32, 1954.

DANCKWERTS, P. V.; MCNEIL, K. M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 32-34, 1967.

DASH, S. K.; BANDYOPADHYAY, S. S. Carbon dioxide capture: absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol. **Journal of Clean Energy Technologies**, v. 1, n. 3, p. 184-188, 2013.

DU, Y. P. et al. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, n. 501, p. 183–191, 2004.

DUGAS, R.; ROCHELLE, G. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 1163- 1169, feb. 2009.

ECKVELD, A. C. V. et al. Online Monitoring of the Solvent and Absorbed Acid Gas Concentration in a CO₂ Capture Process Using Monoethanolamine. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 53, p. 5515–5523, 2014.

EIMER, D. A. **Gas treating, absorption theory and practice**. 1^a. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2014.

FANG, M. et al. CO₂ desorption from rich alkanolamine solution by using membrane vacuum regeneration technology. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 9, p. 507–521, 2012.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria. Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015.

FREEMAN, S. A. et al. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 2, p. 119-124, 2010.

GEERS, L. F. G. et al. Development of an Online Monitoring Method of a CO₂ Capture Process. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 50, p. 9175–9180, 2011.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 185, p. 1-17, 1986.

GLASSCOCK, D. A.; ROCHELLE, G. T. CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. **Chemical Engineering Science**, n. 46, p. 2829-2845, 1991.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Prentice Hall, 1985.

ISHIKAWA, H. et al. Gas desorption from liquids: mass transfer and drag coefficients for single bubbles in free rise through Newtonian liquids. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 41, n. 9, p. 2309-2319, Sept. 1986.

JACKSON, P. et al. In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 985-994, 2009.

JAMAL, A.; MEISEN, A.; JIM-LIM, C. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – II: Experimental results and parameter estimation. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 61, n. 19, p. 6590-6603, Oct. 2006.

KACHKO, A. et al. Real-Time Process Monitoring of CO₂ Capture by Aqueous AMP-PZ Using Chemometrics: Pilot Plant Demonstration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 54, p. 5769–5776, 2015.

KACHKO, A. et al. Comparison of Raman, NIR, and ATR FTIR spectroscopy as analytical tools for in-line monitoring of CO₂ concentration in an amine gas treating process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 47, p. 17–24, 2016a.

KACHKO, A. et al. In-Line Monitoring of the CO₂, MDEA, and PZ Concentrations in the Liquid Phase during High Pressure CO₂ Absorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 55, p. 3804–3812, 2016b.

KERSHENBAUM, L. S. et al. Behaviour of absorption/stripping columns for the CO₂-MEA system, Modelling and experiments. **Can. J. Chem. Eng.**, n. 69, p. 969-977, 1991.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H. Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 2, p. 106-109, 2007.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; CHACUK, A. Carbon dioxide desorption from saturated organic solvents. **Chemical Engineering and Technology**, German, v. 33, n. 1, p. 74-81, Jan. 2010.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; CHACUK, A. Kinetics of CO₂ desorption from aqueous N-methyldiethanolamine solutions. **Chemical Engineering Journal**, n. 168, p. 367-375, 2011.

KOHL, A.; RIESENFELD, F. **Gas Purification**. 4th ed. Texas: Gulf Publishing Company, 1985.

KRAMER, R. **Chemometric techniques for quantitative analysis**. New York: [s.n.], 1998.

LEWIS, B. W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 12, p. 1215-1220, Dec. 1924.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 16, n. 12, p. 1215-1220, Dec. 1924.

LI, T.; KEENER, T. C. A review: Desorption of CO₂ from rich solutions in chemical absorption processes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 51, p. 290-304, 2016.

MANDAL, B. P.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 16, p. 5440-5447, 2006.

MERGLER, Y. et al. Solvents for CO₂ capture. Structure-activity relationships combined with vapour-liquid equilibrium measurements. **Energy Procedia**, v. 4, n. 1, p. 259-266, 2011.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. Post-combustion CO₂ capture process: equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO₂ into monoethanolamine (MEA) aqueous solution. **Chemical Engineering Research and Design**, England, v. 89, n. 9, p. 1587-1599, 2011.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. CO₂ capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO₂ desorption process. **Energy**, n. 45, p. 1042-1058, 2012.

NAMJOSHI, O.; HATCHELL, D.; ROCHELLE, G. Thermal degradation of PZ-activated tertiary and hindered amines. **International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies-12**, 2014.

NAVAZA, J. M.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LA RUBÍA, M. D. Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor. **Chemical Engineering Journal**, n. 146, p. 184-188, 2009.

NWAOHA, C. et al. Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, n. 33, p. 742-750, 2016a.

NWAOHA, C. et al. Carbon dioxide (CO₂) capture performance of aqueous tri-solvent blends containing 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and methyldiethanolamine (MDEA) promoted

by diethylenetriamine (DETA). **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 53, p. 292-304, 2016b.

OYENEKAN, B. A.; ROCHELLE, G. T. Alternative stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. **AIChE J.**, n. 53, p. 3144–3154, 2007.

OYENEKAN, B.; ROCHELLE, G. Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 45, p. 2457–2464, 2006.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W.; RUDZINSKI, K. J. Gas desorption from liquids. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 36, n. 7, p. 1153-1159, July 1981.

PINTO, D. D. D. et al. Evaluation of a phase change solvent for CO₂ capture: Absorption and desorption tests. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 28, p. 318–327, 2014.

RAO, A. B.; RUBIN, E. S. A technical, economic, and environmental assessment of Amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 36, p. 4467 - 4475, Oct. 2002.

RAYNAL, L. et al. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 742–752, July 2011.

REILLY, M. **Absorption with Chemical Reaction**. (Handout). Washington University in St. Louis: School of Engineering & Applied Science. [S.l.]. 2009.

RICHNER, G.; PUXTY, G. Assessing the chemical speciation during CO₂ absorption by aqueous amines using in situ FTIR. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 44, p. 14317-14324, 2012.

ROBINSON, K.; MCCLUSKEY, A.; ATTALLA, M. I. An FTIR spectroscopic study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1088-1099, 2011.

ROBINSON, K.; MCCLUSKEY, A.; ATTALLA, M. I. An ATR-FTIR Study on the Effect of Molecular Structural Variations on the CO₂ Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines, Part II. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, n. 13, p. 2331-2341, 2012.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, p. 1652-1654, 2009.

ROCHELLE, G. T. et al. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 725-733, 2011.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. **Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 123. 2011.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. **Estudo do processo de absorção e dessorção de CO₂ na solução aquosa de metildietanolamina e piperazina**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 213. 2015.

SAFDAR, R.; THANABALAN, M.; OMARA, A. A. Solubility of CO₂ in 20 Wt. % Aqueous Solution of Piperazine. **Procedia Engineering**, n. 148, p. 1377-1379, 2016.

SAKWATTANAPONG, R.; AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Reaction rate of CO₂ in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 217-224, Feb. 2009.

SALVAGNINI, W. M. Coeficientes Convectivos De Transporte De Massa. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, n. 14, Ano VI, jul.-dez. 2005.

SALVAGNINI, W.; TAQUEDA, M. A falling-film evaporator with film promoters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 21, p. 6832-6835, 2004.

SAMANTA, A.; BANDYOPADHYAY, S. S. Density and Viscosity of Aqueous Solutions of Piperazine and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from 298 to 333 K. **J. Chem. Eng.**, n. 51, p. 467-470, 2006.

SAMANTA, A.; BANDYOPADHYAY, S. S. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of piperazine. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 24, p. 7312-7319, 2007.

SARTORI, G.; SAVAGE, D. W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 22, n. 2, p. 239-249, 1983.

SAVAGE, D. W.; ASTARITA, G.; JOSHI, S. Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 1513-1522, 1980.

SCHOLES, C. A. et al. Thin-film composite membrane contactors for desorption of CO₂ from Monoethanolamine at elevated temperatures. **Separation and Purification Technology**, n. 156, p. 841-847, 2015.

SHAH, Y. T.; SHARMA, M. M. Desorption with or without chemical reaction. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 54, p. 1-41, 1976.

SHERWOOD, T.; PIGFORD, R. **Absorption and extraction**. USA: McGraw-Hill Book Company, 1975.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. USA: John Wiley & Sons, 2005.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. [S.l.]: International Thomson Editores, 2007. Tradução da 8ª edição Norteamericana.

SÓCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies, Tables and charts**. 3. ed. England: John Wiley & Sons, 2001.

SPEDDING, P. L. Falling film flow. **Thermopedia**, 7 Set. 2010. Disponível em: <<http://www.thermopedia.com/content/19/>>.

SPEDDING, P. L.; JONES, M. T. Heat and mass transfer in wetted – wall columns: I. **The Chemical Engineering Journal**, v. 37, n. 3, p. 165-176, 1988.

SPEK, M. V. D. et al. Model development and process simulation of postcombustion carbon capture technology with aqueous AMP/PZ solvent. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 47, p. 176–199, 2016.

STEFANOV, I. et al. Evaluation of FT-NIR and ATR-FTIR Spectroscopy Techniques for Determination of Minor Odd- and Branched-Chain Saturated and trans Unsaturated Milk Fatty Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 61, p. 3403–3413, 2013.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1. ed. England: John Wiley and Sons, 2004.

TAVARES, D. T. **Análise quantitativa de alcanolaminas e CO₂ no processo de absorção química via espectroscopia no infravermelho**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 210. 2015.

TOBIESEN, F. A.; SVENDSEN, H. F. Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 45, p. 2489-2496, 2006.

TONG, D. et al. Solubility of carbon dioxide in aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. **Chemical Engineering Science**, n. 101, p. 851-864, 2013.

TONTLWACHWUTHLKUL, P.; MELSEN, A.; LLM, C. J. Solubility of CO₂ in 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solutions. **J. Chem. Eng. Data**, n. 36, p. 130-133, 1991.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3^a. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981. 784 p.

TUNNAT, A.; BEHR, P.; GÖRNER, K. Desorption Kinetics of CO₂ from water and aqueous Amine Solutions. **Energy Procedia**, n. 51, p. 197-206, 2014.

VAIDYA, P. D.; KENIG, E. Y. A Study on CO₂ Absorption Kinetics by Aqueous Solutions of N,N-Diethylethanolamine and N-Ethylethanolamine. **Chemical Engineering Technology**, v. 32, n. 4, p. 556-563, 2009.

VAN DER HAM, L. V. et al. Inline Monitoring of CO₂ Absorption Processes Using Simple Analytical Techniques and Multivariate Modeling. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, n. 2, p. 221–228, 2014.

VERSTEEG, G. F.; OYEVAAR, M. H. The reaction between CO₂ and diethanolamine at 298 K. **Chem. Engng Sci.**, n. 44, p. 1264-1268, 1989.

WEILAND, R. H.; RAWAL, M.; RICE, R. G. Stripping of carbon dioxide from monoethanolamine solutions in a packed column. **AIChE Journal**, n. 28, p. 963-972, 1982.

WEN, L. et al. Comparison of Overall Gas-Phase Mass Transfer Coefficient for CO₂ Absorption between Tertiary Amines in a Randomly Packed Column. **Chemical Engineering Technology**, v. 38, n. 8, p. 1435-1443, 2015.

WOLD, H. **Soft Modeling by Latent Variables; the non-linear iterative partial least squares approach**. [S.l.]: [s.n.], 1975.

XU, G.-W. et al. Desorption of CO₂ from MDEA and activated MDEA solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 34, p. 874-880, 1995.

XU, S. et al. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl- 1-propanol solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 6, p. 841-850, 1996.

YANG, Z.-Y. et al. Equilibrium solubility of carbon dioxide in (2-amino-2-methyl-1-propanol + piperazine + water). **J. Chem. Thermodynamics**, n. 42, p. 659-665, 2010.

YEH, J. T.; PENNLINE, H. W.; RESNIK, K. P. Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column. **Energy and Fuels**, USA, v. 15, n. 2, p. 274-278, mar. 2001.

ZARZYCKI, R.; CHACUK, A. **Absorption, fundamentals and applications**. England: Pergamon Press, 1993.

ZHANG, X. et al. Experimental studies of regeneration heat duty for CO₂ desorption from diethylenetriamine (DETA) solution in a stripper column packed with Dixon ring random packing. **Fuel**, v. 136, p. 261–267, 2014.

GLOSSÁRIO

Background

Nome dado ao espectro de referência. Durante a fase de aquisição dos espectros, o espectro de transmitância da amostra é subtraído pelo espectro de referência (*background*), ou seja, os espectros de absorbância são divididos.

Loading

Variável utilizada em sistemas de absorção de CO₂ que se referem a quantidade molar total de CO₂ em todas as suas possíveis formas (carbonatos, carbamatos e outros) dividido pelo número de mols total de todas as aminas em todas as suas formas químicas (aminas livre, carbamatos de aminas, aminas protonada e outros). Esta variável assume o papel da fração molar de CO₂.

Sequestro geológico

É o nome dado ao processo de comprimir CO₂ e injetá-lo em um reservatório geológico apropriado. Esses reservatórios podem ser campos de petróleo maduros (já explorados ou em fase final de exploração), aquíferos salinos (lençóis de água subterrânea com água salobra não aproveitável) ou camadas de carvão que foram encontradas no solo.

Tendencioso

Um estimador qualquer ($\hat{\theta}$) é tendencioso se a esperança (valor médio) não for igual ao valor do parâmetro (θ) que está sendo estimado.

Zwitterion

Zwitterion, do alemão *zwitter* (híbrido) é um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos. Por exemplo: PZ⁺COO⁻.

APÊNDICE

Aqui se encontram as concentrações das soluções padrão utilizadas para a construção do modelo de calibração, bem como as concentrações obtidas por meio da triplicata de titulação para obtenção da pureza das aminas individuais.

Tabela A1 – Concentrações das amostras padrão de AMP não carbonatada

Número da Amostra	% _{m/m} AMP desejada	% _{m/m} AMP pesagem	% _{m/m} AMP titulação
1	5	4,737	4,22
			4,25
			4,18
2	10	9,242	8,39
			8,39
			8,32
3	15	14,18	13,1
			13,0
			13,2
4	20	20,07	18,5
			18,5
			18,6
5	25	25,80	23,8
			24,0
			23,9
6	30	29,38	27,0
			27,0
			26,9
7	35	33,92	31,5
			31,4
			31,3
8	40	39,68	36,7
			36,6
			36,6

Fonte: O autor (2018).

Tabela A2 – Concentrações das amostras padrão de PZ não carbonatada

Número da Amostra	% _{m/m} PZ desejada	% _{m/m} PZ pesagem	% _{m/m} PZ titulação
1	3	2,9872	2,86
			2,83
			2,90
2	6	5,9070	5,68
			5,67
			5,77
3	9	8,9651	8,80
			8,74
			8,81
4	12	12,495	12,3
			12,4
			12,3
5	15	14,725	14,5
			14,7
			14,7

Fonte: O autor (2018).

Tabela A3 – Concentrações das amostras padrão da mistura AMP/PZ não carbonatada

Número da Amostra	% _{m/m} AMP desejada	% _{m/m} PZ desejada	% _{m/m} AMP pesagem	% _{m/m} PZ pesagem
1	30	0	31,12	0,00
2	28	12	27,21	1,66
3	26	10	26,31	4,26
4	24	8	23,77	6,42
5	22	6	22,16	8,46
6	20	4	24,86	9,94
7	18	2	18,32	12,41

Fonte: O autor (2018).

Tabela A4 – Concentrações das amostras padrão de AMP e PZ carbonatadas

Número da Amostra	% _{m/m} AMP desejada	% _{m/m} PZ desejada	% _{m/m} AMP pesagem	% _{m/m} PZ pesagem	% _{m/m} CO ₂ titulado
1	15	0	13,8580		4,59 4,85 4,84
2	30	0	31,0396		9,33 9,23 8,43
3	0	4,5		4,58	2,29 2,31 2,31
4	0	9		8,71	4,27 4,28 4,27
5	21	9	20,83	9,05	10,53 10,54 10,53
6	12	3	11,37	3,05	5,06 5,08 5,05
7	5	15	4,66	14,48	8,39 8,40 8,38

Fonte: O autor (2018).