

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
AMBIENTAIS (PPGECIA)

LUCAS PAIXÃO VIEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTIMATIVA DA
ENERGIA MÍNIMA DE REGENERAÇÃO DE MDEA SATURADA NO
REFINO DE PETRÓLEO**

São Cristóvão (SE)

2025

LUCAS PAIXÃO VIEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTIMATIVA DA
ENERGIA MÍNIMA DE REGENERAÇÃO DE MDEA SATURADA NO
REFINO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciências Ambientais, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

São Cristóvão (SE)

2025

LUCAS PAIXÃO VIEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTIMATIVA DA
ENERGIA MÍNIMA DE REGENERAÇÃO DE MDEA SATURADA NO
REFINO DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade Federal de Sergipe em 13 de Outubro de 2025.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Jailton Marques
(PPGECIA/UFS)

Prof. Dr. Joel Alonso Palomino Romero
(DEQ/UFS)

Profa. Dra. Inaura Carolina Carneiro da Rocha
(PPGECIA/UFS)

Prof. Dra. Licianne Pimentel Santa Rosa
(DEQ/CCET/UFS)

Prof. Dr. João Baptista Severo Júnior
(DEQ/CCET/UFS)

Dedico este trabalho à minha amada esposa. Seu colo nos momentos difíceis e seu amor nos dias bons serviram como um combustível silencioso que me permitiu manter uma boa energia e o equilíbrio emocional ao longo dessa jornada.

"A natureza não é um lugar para visitar. Ela é o lar. A energia que move o universo é a mesma que pulsa em nós, e compreender seus fluxos é também compreender o nosso papel como guardiões desse equilíbrio delicado."

— Gary Snyder

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder o dom da vida, a saúde para continuar nos momentos difíceis e a inteligência necessária para enfrentar os desafios desse caminho. Sua presença foi constante, mesmo quando o silêncio era a única resposta.

Aos meus amados pais, por terem me mostrado desde cedo o valor dos estudos e da dedicação. Foram vocês que, com esforço e sacrifício, pavimentaram o chão sobre o qual trilhei meu percurso acadêmico.

À minha esposa, Yllana, meu amor, minha base, minha calmaria nos dias turbulentos. Obrigado por cada gesto de cuidado, por cada palavra de incentivo e, principalmente, por acreditar em mim mesmo quando eu mesmo não era capaz. Seu amor incondicional e apoio diário foram o que manteve minha energia em equilíbrio.

Ao meu orientador, Prof. José Jailton Marques, expresso minha profunda gratidão pela paciência, pelos conselhos certos e pela confiança em meu potencial. Sua orientação acadêmica e humana foram fundamentais para a construção deste trabalho. Não posso deixar de agradecer também à banca examinadora que esteve comigo nas fases intermediárias relativas às disciplinas de Elaboração de Pesquisa, o Prof. Joel Palomino e a Prof^a Inaura Carolina da Rocha por cada conselho e sugestão certa.

Sou grato a todos os colaboradores do PPGECA, pela atenção, paciência e disponibilidade constantes ao longo dessa caminhada.

Aos colegas de mestrado, meu carinho e gratidão por compartilharem dúvidas, descobertas e angústias. Vocês tornaram a jornada mais leve e, mesmo estando tão longe, fizeram a distância até a UFS parecer menor.

Agradeço também à empresa Planeta Limpo, onde pude me desenvolver como profissional e ser desafiado constantemente. Foi através dela que tive meu primeiro contato prático com a indústria de óleo e gás, e onde pude despertar interesse sobre os processos industriais que hoje estudo com profundidade acadêmica.

A todos que me ajudaram nesta jornada, meu muito obrigado. Este trabalho é um reflexo coletivo de muitas mãos, corações e mentes que cruzaram o meu caminho.

RESUMO

A regeneração de soluções aquosas de metildietanolamina (MDEA) saturadas com gases ácidos, como CO_2 e H_2S , representa um desafio energético e ambiental significativo no refino de petróleo. Este trabalho estima a energia mínima teórica requerida para esse processo, alinhando-se aos princípios de eficiência energética e sustentabilidade. A modelagem termodinâmica foi baseada principalmente no modelo Electrolyte Non-Random Two-Liquid (eNRTL), utilizado para calcular coeficientes de atividade, constantes de equilíbrio e variações da energia livre de Gibbs (ΔG) em um sistema aquoso MDEA– H_2O – CO_2 – H_2S , em temperaturas entre 393 K e 403 K. A implementação computacional em Python permitiu simular o equilíbrio químico entre os estados inicial (solução saturada) e final (solução regenerada), considerando reações de dissociação e interações iônicas. Os resultados indicaram uma energia mínima de 207,8 kJ para regenerar 100 mol de solução, equivalente a 806,95 kJ/kg de CO_2 removido, o que corresponde a aproximadamente 6,45% do consumo energético real reportado em processos industriais (12.500 kJ/kg de CO_2). As análises de sensibilidade mostraram que o ΔG_{total} diminui com maiores cargas de gases ácidos e temperaturas elevadas, atingindo um máximo em frações molares de MDEA próximas a 0,5. Do ponto de vista econômico, o custo mínimo de regeneração é de R\$ 190,53/t CO_2 , considerando tarifa elétrica de R\$ 0,85/kWh no Nordeste brasileiro, enquanto o custo real, baseado no consumo no refeedor, é de R\$ 2.951,39/t CO_2 , valor competitivo nos mercados globais de carbono (como o EU ETS, a cerca de R\$ 410/t CO_2). A regeneração mostra-se ainda mais vantajosa frente à substituição por MDEA nova (R\$ 24.000–48.000/t CO_2) e apresenta potencial de reutilização da MDEA exausta na captura de CO_2 do ar ou de gases de chaminé, gerando créditos de maior valor (US\$ 170–500/t CO_2). Os resultados contribuem para a otimização de processos industriais, redução de emissões e alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, além de sugerirem futuras integrações com modelos cinéticos, análises de ciclo de vida e tecnologias híbridas de regeneração.

Palavras-chave: Regeneração de solventes; Energia mínima; Modelagem termodinâmica; Metildietanolamina (MDEA); Captura de CO_2 e H_2S ; Refino de petróleo.

ABSTRACT

The regeneration of aqueous solutions of methyldiethanolamine (MDEA) saturated with acid gases such as CO₂ and H₂S represents a significant energy and environmental challenge in petroleum refining. This work estimates the theoretical minimum energy required for this process, in alignment with the principles of energy efficiency and sustainability. Thermodynamic modeling was based mainly on the Electrolyte Non-Random Two-Liquid (eNRTL) model, used to calculate activity coefficients, equilibrium constants, and Gibbs free energy variations (ΔG) in an aqueous MDEA–H₂O–CO₂–H₂S system at temperatures between 393 K and 403 K. The computational implementation in Python enabled the simulation of chemical equilibrium between the initial (saturated) and final (regenerated) states, considering dissociation reactions and ionic interactions. Results indicated a minimum energy of 207.8 kJ to regenerate 100 mol of solution, equivalent to 806.95 kJ/kg of CO₂ removed, corresponding to approximately 6.45% of the actual energy consumption reported in industrial processes (12,500 kJ/kg of CO₂). Sensitivity analyses showed that ΔG_{total} decreases with higher acid gas loading and elevated temperatures, reaching a maximum at MDEA mole fractions around 0.5. From an economic perspective, the minimum regeneration cost was estimated at R\$ 190.53/tCO₂, considering an electricity tariff of R\$ 0.85/kWh in Northeastern Brazil, while the actual cost based on reboiler energy consumption reached R\$ 2,951.39/tCO₂ — a competitive value in global carbon markets (such as the EU ETS, at around R\$ 410/tCO₂). Regeneration proved far more advantageous than replacing MDEA with fresh solvent (R\$ 24,000–48,000/tCO₂) and showed potential for reuse of the exhausted MDEA in CO₂ capture from air or flue gases, generating higher-value credits (US\$ 170–500/tCO₂). The findings contribute to the optimization of industrial processes, emission reduction, and alignment with the Sustainable Development Goals, while suggesting future integration with kinetic models, life-cycle assessments, and hybrid regeneration technologies.

Keywords: Solvent regeneration; Minimum energy; Thermodynamic modeling; Methyldiethanolamine (MDEA); CO₂ and H₂S capture; Petroleum refining.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados coletados da literatura para implementação do modelo	35
Tabela 2 – Parâmetros da Equação de Van't Hoff.....	36
Tabela 2 - Frações e volumes molares iniciais.....	37
Tabela 3 - Considerações sobre os coeficientes de atividades no Estado 1	41
Tabela 4 - Considerações sobre os coeficientes de atividades no Estado 3	44
Tabela 5 – Composição do sistema em concentração molar.....	49
Tabela 6 - Composição molar do sistema no Estado 3.....	51
Tabela 8 - Valores das constantes de equilíbrio e ΔG° variando com a temperatura	52
Tabela 9 - Cálculo do somatório ponderado das energias livres padrão de formação (ΔG°) das espécies iônicas no sistema	54
Tabela 10 - Coeficientes de atividade calculados a 398,15 K.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sistema de equações oriundas de equilíbrios químicos	40
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura orgânica da MDEA (Gerado pelo PubChem, 2024).....	18
Figura 2 - Estrutura Molecular da MDEA (fórmula e estrutura em 2D).....	19
Figura 3 - Estrutura molecular em 3D da MDEA.	19
Figura 4 - Fluxograma típico do processo de tratamento de gases ácidos com aminas	21
Figura 5 - Etapas do processo de separação	37
Figura 6 - Variação dos coeficientes de atividade com a fração molar de MDEA (393,15 K e 403,15 K).....	56
Figura 7 – Comportamento dos coeficientes de atividade em função da fração molar de MDEA no Estado 3	58
Figura 8 - Variação de ΔG_{total} com as frações Molares de CO_2 e H_2S	66
Figura 9 - Variação de ΔG_{total} com a fração molares de MDEA.....	68
Figura 10 - Variação de ΔG_{total} com a temperatura do sistema	69

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	Objetivo geral.....	17
2.2.	Objetivos específicos	17
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1.	Classificação do MDEA.....	18
3.2.	Importância e aplicação da MDEA	19
3.2.1.	O uso de MDEA atrelado ao processo de refino de petróleo.....	20
3.2.2.	Sustentabilidade, captura de carbono e diretrizes ESG no contexto do processo de adoçamento de gases	22
3.3.	Degradação e Contaminação da MDEA – Implicações na Eficiência Energética	23
3.4.	Alternativas de destinação de MDEA Saturada	24
3.5.	Fundamentos da termodinâmica aplicados à regeneração de MDEA.	25
3.5.1.	Equilíbrio de Fases e Energia Livre de Gibbs.....	25
3.5.2.	Energia Livre de Gibbs em Sistemas Abertos, Fechados e em Equilíbrio	26
3.5.3.	Potencial Químico e Fugacidade.....	27
3.5.4.	Coeficiente de Atividade.....	29
3.5.5.	Atividade Iônica	31
3.6.	Modelagem Termodinâmica da Regeneração de MDEA	32
3.6.1.	Modelos UNIFAC, UNIQUAC e Debye-Hückel	32
3.6.2.	Modelo <i>Electrolyte Non-Random Two-Liquid</i> (NRTL).....	33
4.	METODOLOGIA	35
4.1.	Coleta e Análise de Dados	35
4.2.	Etapas do projeto.....	36
4.2.1.	Estabelecimento da composição inicial da solução (Estado 1).....	37

4.2.2. Implementação computacional das equações de conservação e equilíbrio	39
4.2.3. Definição do Estado 2 e Cálculo do ΔG_1	44
4.2.4. Definição do Estado 3 e Cálculo do ΔG_2	44
4.2.5. Cálculo da Energia Mínima de Regeneração (ΔG_{total})	45
4.3. Avaliação econômico-energética da regeneração do solvente	45
4.4. Análises de Sensibilidade	46
4.5. Validação e Verificação do Modelo	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1. Composição do Sistema	48
5.1.1. Composição do sistema em equilíbrio no Estado 1	48
5.1.2. Composição do sistema em equilíbrio no Estado 3	50
5.2. Constantes de equilíbrio das reações	51
5.3. Cálculo do somatório ponderado do ΔG°	53
5.4. Comportamento dos coeficientes de atividade	54
5.4.1. Comportamento dos coeficientes de atividade no Estado 1	54
5.4.2. Variação dos coeficientes de atividade com a fração molar de MDEA (Estado 1)	55
5.4.3. Comportamento dos coeficientes de atividade no Estado 3	57
5.5. Cálculo da variação total da energia livre de Gibbs	59
5.6. Avaliação econômico-energética da regeneração do solvente	62
5.7. Análises de Sensibilidade da variação de ΔG_{total}	65
5.7.1. Sensibilidade à concentração de gases dissolvidos	65
5.7.2. Sensibilidade à variação da fração molar de MDEA	67
5.7.3. Sensibilidade à variação da temperatura	68
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

O setor de petróleo e gás figura como um dos principais segmentos da economia do Brasil, assumindo um papel crucial no progresso econômico e social da nação. Especificamente, as refinarias de petróleo são incumbidas da geração de combustíveis e de múltiplos outros produtos imprescindíveis a variados setores, como se destacam a gasolina, o diesel, a nafta, gás liquefeito de petróleo e o coque (ANP, 2023). Todavia, os processos industriais intrincados na produção suscitam uma série de desafios atinentes ao meio ambiente, destacando-se, dentre eles, a gestão energética e o manejo de resíduos e efluentes.

Dentre esses processos, destaca-se a remoção de gases ácidos, essencial para a purificação de correntes gasosas e a mitigação de impactos ambientais. Para essa finalidade, refinarias empregam amplamente soluções absorvedoras baseadas em aminas, como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA), que atuam como solventes químicos na captura de compostos indesejados, como dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (KOHL; NIELSEN, 1997).

Entre as aminas utilizadas, a MDEA se destaca por sua elevada seletividade e menor demanda energética durante o processo de regeneração, sendo amplamente adotada em refinarias com foco em eficiência energética. No processo de captura de gases ácidos, a MDEA permite um tratamento eficaz com um consumo de energia mais razoável quando comparado a outras aminas. Entretanto, ao longo de sucessivos ciclos, o solvente se degrada devido à formação de subprodutos e ao acúmulo de impurezas, resultando na chamada “MDEA saturada” — termo que descreve a solução com desempenho comprometido, carregada de impurezas. Estudos recentes enfatizam a necessidade de estratégias voltadas à recuperação energética associada à regeneração da MDEA, uma vez que a perda de eficiência do solvente impacta diretamente no desempenho e no consumo energético do sistema (QIN et al., 2021; ZHANG et al., 2022). A revalorização da MDEA saturada, por meio de técnicas de recuperação que otimizem o uso de energia, pode viabilizar sua reinserção nos processos de captura de gases ácidos, promovendo ganhos operacionais e contribuindo para a sustentabilidade energética no setor de refino.

No ponto de vista do gerenciamento de resíduos, a MDEA saturada pode ser considerada como um dos resíduos mais críticos gerados nas refinarias de petróleo, pois possui uma grande complexidade no seu manejo dada as suas características de periculosidade e risco operacional, além disso uma disposição arbitrária pode causar graves problemas ambientais, como a contaminação de solos e de corpos d’água, bem como

desperdício de recursos. A regeneração do solvente deve ser, portanto, uma prática crucial não apenas para reduzir o impacto ambiental, mas também para minimizar os custos operacionais. A literatura recente enfatiza a necessidade de otimização dos processos de tratamento, visto que o método mais comum, o aquecimento e evaporação, é energeticamente custoso e pode ser melhorado para aumentar a eficiência e sustentabilidade (WU et al., 2023).

Segundo Martiniano et al. (2010), o aquecimento e evaporação é um processo comumente utilizado para restaurar a capacidade de absorção da MDEA, permitindo seu reciclo. Contudo, esse processo tem a potencialidade de conferir um consumo substancial de energia, acarretando, por conseguinte, custos operacionais elevados às entidades que geram esse resíduo. A estimativa da energia mínima necessária para o tratamento térmico do resíduo de MDEA torna-se, deste modo, imperativa para o planejamento do balanço energético do supracitado processo, visando a melhoria na eficiência energética das refinarias e promovendo, assim, uma sustentabilidade ambiental idônea.

A aplicação dos princípios da economia circular, voltada à valorização de resíduos por meio da reutilização e recuperação eficiente de insumos, torna-se particularmente relevante neste contexto. A estimativa da energia mínima necessária para o tratamento da MDEA saturada permite otimizar o planejamento operacional com foco na redução do consumo energético e na melhoria do desempenho termodinâmico do sistema. Essa abordagem contribui para a conservação de recursos naturais e a diminuição de custos operacionais, além de reduzir a carga térmica dos processos regenerativos (SANTOS, 2018). Dessa forma, a investigação sobre a energia mínima para a regeneração da MDEA alinha-se diretamente aos pilares da sustentabilidade, da eficiência energética e da otimização de processos, aspectos fundamentais para a competitividade e responsabilidade ambiental das refinarias de petróleo no Brasil, como exemplificado nas iniciativas da Refinaria Abreu e Lima (PETROBRAS, 2017).

A modelagem matemática e a simulação do processo de regeneração da MDEA oferecem uma série de vantagens práticas e estratégicas para a indústria. Em primeiro lugar, elas reduzem significativamente a necessidade de coletas experimentais extensas, que costumam ser demoradas, caras e, muitas vezes, inviáveis em plantas em operação devido às limitações de acesso e segurança. Modelos bem calibrados permitem obter dados confiáveis sobre comportamento térmico e químico do sistema sem precisar interromper o processo real, o que representa uma economia substancial de tempo e recursos (ORANGI et al., 2021).

Do ponto de vista econômico, a simulação possibilita testar diferentes cenários operacionais e identificar condições que minimizem o consumo energético na etapa de regeneração do solvente, algo que impacta diretamente os custos operacionais e a rentabilidade da unidade. Larsen (2021) demonstra que, ao ajustar parâmetros como temperatura e carga de vapor com base em modelos termodinâmicos, é possível reduzir em até 15% o gasto energético total da coluna de regeneração, sem comprometer a eficiência de remoção de CO_2 e H_2S .

Além dos ganhos econômicos, há ganhos operacionais claros: a modelagem permite prever o comportamento do sistema em condições extremas, antecipando gargalos, falhas de troca térmica e desequilíbrios na composição da amina. Isso torna o controle do processo mais robusto e previsível, reduzindo paradas não programadas e melhorando a estabilidade operacional.

Bem como, há também benefícios importantes em termos de segurança. Simular o processo em ambiente virtual evita a necessidade de experimentação direta com solventes quentes, gases ácidos e pressões elevadas, reduzindo a exposição dos operadores a riscos químicos e térmicos. Em síntese, a modelagem e simulação da regeneração da MDEA não apenas aprimoram o desempenho energético e econômico do sistema, mas também fortalecem a segurança e a confiabilidade operacional das unidades de processamento.

Sendo assim, o presente trabalho se justifica no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais por abordar a estimativa do limite termodinâmico mínimo de energia requerido para a regeneração da MDEA saturada com CO_2 e H_2S , um processo já adotado em algumas indústrias, porém pouco analisado sob a ótica da eficiência energética. Ao empregar ferramentas de modelagem matemática baseadas na termodinâmica de soluções não ideais, com o uso do modelo eNRTL para cálculo de coeficientes de atividade, o trabalho quantifica o potencial de redução de consumo energético em processos de separação já estabelecidos. Essa abordagem permite avaliar o grau de afastamento entre a prática industrial e o mínimo exigido pelas leis da termodinâmica, oferecendo subsídios técnicos para avaliação de desempenho em processos relacionados à captura e armazenamento de carbono, melhorias em projetos de otimização energética, análise exérgica e tomada de decisão ambiental. O alinhamento com os princípios da produção mais limpa, da minimização de perdas energéticas e da mitigação de impactos associados à pegada de carbono reforça a contribuição desta dissertação à

consolidação de estratégias voltadas à transição para sistemas industriais mais eficientes e ambientalmente sustentáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estimar a energia mínima requerida para a regeneração de MDEA saturada proveniente do tratamento de gases ácidos em refinaria de petróleo com uma abordagem teórica, utilizando modelagem e simulação matemática de base termodinâmica.

2.2. Objetivos específicos

- Levantar dados do processo de “adoçamento” de gases que utilizam MDEA no refino de petróleo através da literatura;
- Estimar a energia mínima teórica necessária para a regeneração da solução do solvente, eventualmente descartada em sistemas sem reaproveitamento, por meio da implementação computacional na linguagem Python, para solução do modelo matemático, possibilitando a avaliação do processo de regeneração;
- Estabelecer cenários hipotéticos como base para aplicação do modelo matemático ao processo de tratamento da MDEA para simular situações de interesse e proporcionar prognósticos importantes;
- Realizar uma análise econômica do processo de regeneração da MDEA, comparando o custo teórico e o custo real de operação com alternativas como a substituição do solvente, e avaliando sua viabilidade em contextos de mercado de carbono e sustentabilidade industrial.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

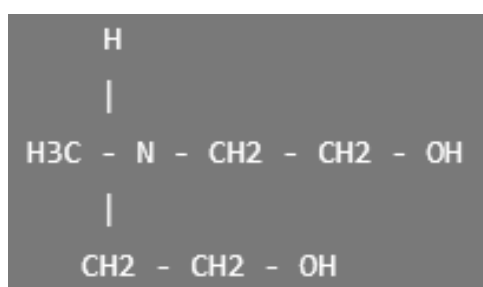
3.1. Classificação do MDEA

A metildietanolamina é um composto orgânico amplamente utilizado na indústria para purificar gases. Pertencente ao grupo das aminas terciárias, a estrutura molecular da MDEA é especialmente eficaz na remoção de gases ácidos como dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) de correntes de gás natural e de processos de refino. Sua capacidade de capturar CO_2 e o H_2S de forma seletiva e eficiente, em comparação com outras aminas como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), faz da MDEA um componente crucial nos sistemas de tratamento de gás (SCHNEIDER et al., 2012).

A MDEA apresenta como vantagens a alta seletividade na captura de CO_2 e H_2O , menor corrosividade e maior estabilidade térmica (SCHNEIDER et al., 2012). Enquanto a MEA é utilizada na captura de CO_2 em processos industriais e se destaca por sua alta capacidade de absorção de CO_2 . Já a DEA apesar de também ser empregada na remoção de CO_2 e H_2S em processos de purificação de gás, sendo vantajosa por sua boa capacidade de absorção, apresenta maior demanda energética na regeneração do solvente. (*National Center for Biotechnology Information*, 2024).

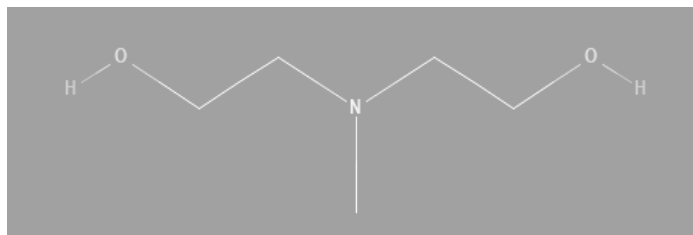
A fórmula química da MDEA é $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$, isto é, o seu átomo de nitrogênio está ligado a três grupos alquila ou arila, e inclui grupos hidroxila, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2 que representam sua estrutura.

Figura 1 - Estrutura orgânica da MDEA (Gerado pelo PubChem, 2024)



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2024)

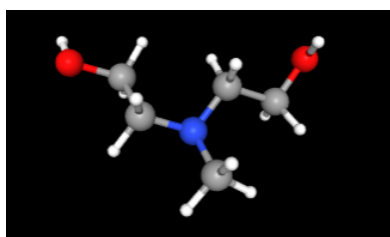
Figura 2 - Estrutura Molecular da MDEA (fórmula e estrutura em 2D).



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2024)

Essa estrutura consiste em um grupo metil (CH_3) ligado ao átomo de nitrogênio (N) e dois grupos hidroxietil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) também ligados ao átomo de nitrogênio (N). Em três dimensões, essa estrutura dá uma ideia mais clara das ligações e da geometria da molécula (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura molecular em 3D da MDEA.



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2024)

3.2. Importância e aplicação da MDEA

A MDEA e suas variantes desempenham um papel técnico fundamental nos processos de purificação de gás, especialmente em função de sua eficiência operacional e da possibilidade de regeneração com menor demanda energética. Essa característica a torna economicamente vantajosa e eficaz para aplicações industriais que exigem elevado desempenho na separação de gases ácidos. A utilização da MDEA, assim como outras aminas, permite que unidades de processamento de gás operem de forma contínua e com maior eficiência energética, assegurando que os produtos atendam aos padrões de pureza estabelecidos pelos mercados consumidores. O tratamento e a regeneração da MDEA possibilitam sua reutilização em ciclos sucessivos, promovendo não apenas a redução de custos operacionais, mas também a otimização do uso de energia térmica no sistema (ROBERTS et al., 2021; GAO et al., 2020; NEUMANN et al., 2021).

Embora sua principal aplicação esteja no setor de óleo e gás, a MDEA também é utilizada em outras indústrias, como a química e a farmacêutica, onde a eficiência na

purificação de gases é igualmente crítica. Sua versatilidade e desempenho na regeneração com menor consumo energético reforçam sua relevância como insumo estratégico em diferentes processos industriais (ROGERS; CHEN, 2013).

Nos últimos anos, a MDEA tem se destacado ainda no contexto da captura e armazenamento de carbono (CCS), sendo considerada uma tecnologia promissora para mitigação de emissões industriais. Estudos indicam que, além da eficácia na captura de CO₂, a eficiência energética na regeneração do solvente representa um dos principais fatores para a viabilidade econômica e técnica desses sistemas (WANG et al., 2020). Pesquisas em andamento buscam aumentar a estabilidade e o desempenho energético da MDEA em condições operacionais diversas, com o objetivo de reduzir o consumo de energia e ampliar a vida útil dos sistemas de captura (ZHANG et al., 2019). Essas inovações reforçam a importância estratégica da MDEA na busca por processos industriais mais eficientes e energeticamente otimizados.

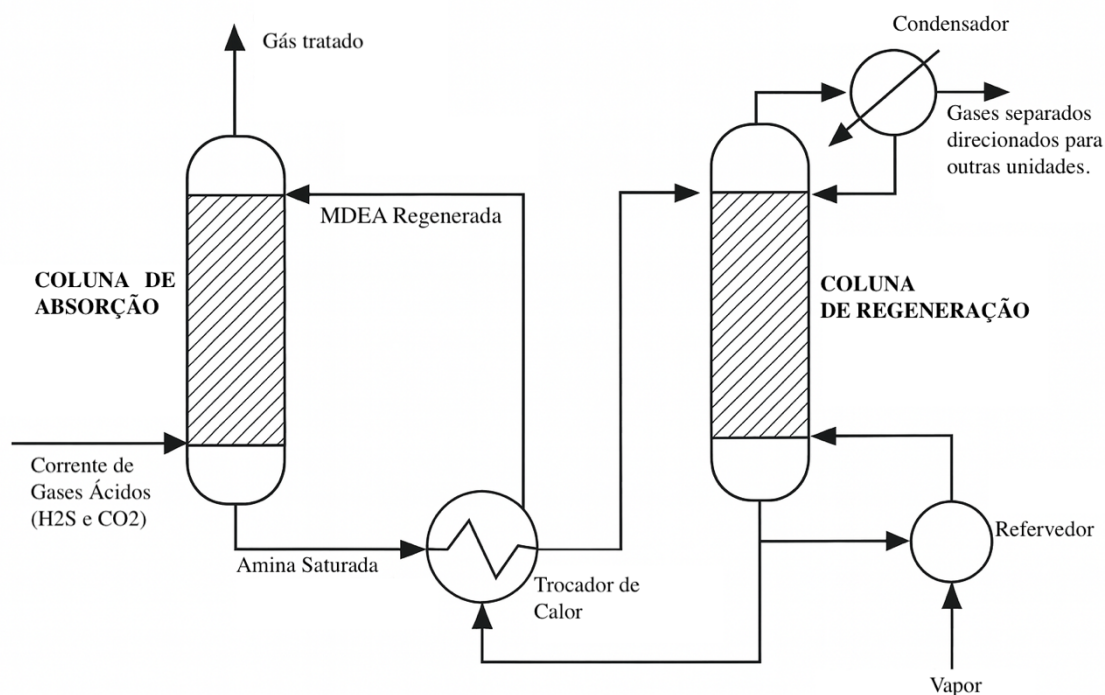
3.2.1. O uso de MDEA atrelado ao processo de refino de petróleo

As refinarias brasileiras desempenham um papel estratégico na produção de combustíveis e insumos petroquímicos essenciais à matriz energética nacional. Contudo, essas operações também demandam atenção quanto à eficiência no uso de recursos e à geração de resíduos, como o solvente MDEA desgastado, utilizado na purificação de correntes gasosas contendo H₂S e CO₂ nos processos de refino (PETROBRAS, 2019).

O refino de petróleo envolve múltiplas etapas para a conversão do petróleo bruto em produtos como gasolina, diesel e nafta. Dentre essas etapas, a remoção de gases ácidos é fundamental, não apenas para a proteção dos equipamentos, mas também para garantir a qualidade dos produtos e atender aos requisitos ambientais. A amina em questão destaca-se por sua seletividade e eficiência energética na absorção de gases ácidos, sendo amplamente utilizada para otimizar esse processo (LAW; YUSOFF AZUDIN; ABD. SHUKOR, 2017).

Nesse contexto, a busca por rotas tecnológicas mais limpas e por estratégias de sua regeneração eficiente contribui significativamente para a redução do consumo energético do processo como um todo. A Figura 4 apresenta o diagrama típico do processo de tratamento de gases ácidos com aminas.

Figura 4 - Fluxograma típico do processo de tratamento de gases ácidos com aminas



Fonte: Autor (2025)

O processo ilustrado na Figura 4 ocorre por meio de um sistema de absorção e regeneração, no qual uma corrente gasosa contendo CO_2 e H_2S entra no absorvedor, onde interage com um solvente químico, como a MDEA, que captura seletivamente CO_2 e H_2S , enquanto outros gases inertes seguem para descarte, nesta fase, temperaturas mais baixas e pressões mais altas favorecem a absorção eficaz dos gases ácidos. O solvente rico em contaminantes é então direcionado a um separador e aquecido em um trocador de calor antes de seguir para a coluna regeneradora, onde, por meio de aquecimento com vapor no refrervador, os gases absorvidos são liberados e enviados para tratamento ou queima. Isto é, na coluna de regeneração, as ligações químicas entre a amina e os gases ácidos são quebradas sob altas temperaturas e baixas pressões controladas. É crucial manter a temperatura do refrervador abaixo do ponto de degradação da amina para preservar sua eficiência ao longo do tempo (KOHL; NIELSEN, 1997). O solvente regenerado, agora livre de contaminantes, passa por um resfriamento em trocadores de calor antes de retornar ao absorvedor, reiniciando o ciclo e permitindo a remoção contínua dos gases ácidos da corrente gasosa (HENRIQUES E CARNEIRO, 2011). No entanto, por vezes, para reintroduzir essa corrente na unidade de absorção, são necessários processos de bombeamento, resfriamento e reposição da água perdida por evaporação, visando manter a estabilidade e eficiência operacional do sistema.

A corrente de topo da regeneradora, rica em gases ácidos, pode ser direcionada para unidades especializadas que aproveitam esses componentes. Por exemplo, o H_2S pode ser enviado para uma unidade de recuperação de enxofre visando a produção de enxofre sólido, demonstrando a integração e eficiência do processo em diferentes aplicações industriais.

Este processo é fundamental para refinarias e indústrias químicas, onde a remoção eficiente de CO_2 e H_2S é crucial para a qualidade dos produtos e a durabilidade dos equipamentos (MARTINIANO et al., 2010).

A MDEA é preferida por sua habilidade de remover o H_2S mesmo na presença de CO_2 , o que é crucial em processos em que o CO_2 está presente em quantidades significativas. Além disso, a MDEA é menos corrosiva se comparada a outras aminas, o que ajuda a prolongar a vida útil dos equipamentos das refinarias. No entanto, ao longo do tempo, a amina se degrada e acumula impurezas, o que reduz sua eficiência e torna necessária o tratamento ou substituição, seja ela total ou parcial (IBRAHIM, ASHOUR e GADALLA, 2021).

O tratamento da MDEA é preferível devido aos altos custos associados ao descarte e à aquisição de novas soluções de amina. Portanto, o seu tratamento pode possibilitar a reutilização, além de minimizar os impactos ambientais e os custos operacionais relacionados ao descarte inadequado.

3.2.2. Sustentabilidade, captura de carbono e diretrizes ESG no contexto do processo de adoçamento de gases

A busca por maior eficiência energética no ciclo de aminas, utilizando processos de adoçamento de gases, ganha destaque como uma oportunidade de alinhar os processos industriais a compromissos de sustentabilidade e às diretrizes ESG (*Environmental, Social and Governance*). Tais diretrizes vêm sendo incorporadas de forma crescente por empresas do setor de energia, impulsionadas por pressões regulatórias, investidores e consumidores cada vez mais atentos à pegada ambiental das operações (WBCSD, 2021).

Especificamente, a captura de carbono por meio de solventes químicos como a MDEA se insere nas estratégias de *Carbon Capture and Storage* (CCS), reconhecidas internacionalmente como essenciais para mitigar emissões industriais de CO_2 . Contudo, para que essa tecnologia seja viável em larga escala, é necessário compreender e minimizar o custo energético envolvido na regeneração do solvente (IEA, 2020; IPCC, 2022). Isso inclui o estudo de limites termodinâmicos que permitam avaliar o desempenho real dos processos frente ao mínimo teórico possível, como proposto neste trabalho.

Além de reduzir o consumo energético, otimizar a utilização de recursos e executar processos de purificação de gases ácidos também significa diminuir as emissões indiretas de CO₂, associadas à queima de combustíveis fósseis para geração de vapor, além de estender a vida útil da solução do solvente e evitar descartes frequentes. Esses ganhos convergem para metas de descarbonização da indústria e contribuem para indicadores ambientais mensuráveis, como intensidade de carbono por unidade produzida e eficiência energética operacional (SINGH et al., 2014).

Esse alinhamento entre eficiência operacional, captura de carbono e otimização energética dialoga diretamente com diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Agenda 2030 das Nações Unidas. A redução do consumo energético e das emissões de gases de efeito estufa contribui para o ODS 7 (Energia acessível e limpa) e o ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), enquanto a valorização e o reaproveitamento de solventes químicos, como a MDEA, estão em consonância com o ODS 12 (Consumo e produção responsáveis). Além disso, ao fomentar práticas industriais mais limpas e alinhadas às metas globais de descarbonização, o presente estudo reforça o papel da inovação tecnológica como instrumento essencial para impulsionar uma economia de baixo carbono e promover um desenvolvimento verdadeiramente sustentável.

Assim, esta abordagem contribui diretamente para a integração entre inovação tecnológica e responsabilidade ambiental, pilares indispensáveis na transformação dos sistemas produtivos rumo a uma economia de baixo carbono.

3.3. Degradação e Contaminação da MDEA – Implicações na Eficiência Energética

A MDEA, amplamente utilizada na absorção de gases ácidos em unidades de tratamento de gás, sofre degradação gradual ao longo dos ciclos de uso e regeneração. A exposição contínua a elevadas temperaturas e à presença de H₂S e CO₂ favorece a formação de subprodutos indesejados, como aminas secundárias e terciárias, ácidos orgânicos e sais de amônio. Esses compostos não apenas comprometem a seletividade e eficiência do solvente, como também aumentam a corrosividade do sistema, elevando o custo energético associado à sua operação e manutenção (NEUMANN et al., 2021).

Além da degradação química, a MDEA pode ser contaminada por hidrocarbonetos leves, mercaptanas e outros compostos presentes nas correntes de processo, os quais afetam negativamente sua capacidade de absorção e provocam instabilidades operacionais, como incrustações e obstruções em trocadores de calor e colunas de absorção.

Embora a regeneração térmica convencional seja empregada para recuperar parcialmente a funcionalidade da MDEA, ela apresenta limitações na remoção completa de impurezas e subprodutos, resultando em maior consumo energético ao longo do tempo. Por isso, a otimização do processo de regeneração, com base em estudos termodinâmicos e simulações, torna-se essencial para melhorar a eficiência global do sistema, reduzir perdas de solvente e promover uma abordagem mais alinhada aos princípios da produção mais limpa (SALEH et al., 2021).

3.4. Alternativas de destinação de MDEA Saturada

O gerenciamento da solução de MDEA degradada é um desafio relevante para a eficiência operacional e a sustentabilidade ambiental das unidades de refino. A literatura apresenta diferentes alternativas de destinação, com variação quanto à viabilidade técnica, energética e ambiental.

Entre os métodos convencionais, o *stripping* térmico e evaporação se destacam pelo uso consolidado e integração facilitada às plantas existentes, mas demandam elevado consumo de energia e tratamento adicional dos gases liberados (LIBRALATO; GHIRARDINI; AVEZZÙ, 2008). A neutralização ácido-base apresenta controle reacional preciso e aplicabilidade a diferentes concentrações, mas gera resíduos químicos que necessitam de tratamento posterior (DUMEÉ et al., 2012). Processos biológicos, como a degradação aeróbica ou anaeróbica, oferecem menor geração de resíduos perigosos e, no caso anaeróbico, permitem a produção de biogás aproveitável como fonte de energia renovável (OHTAGUCHI; KOIDE; YOKOYAMA, 1995; HENRY; KOWARZ; ØSTGAARD, 2017). Já a disposição em aterros industriais possui baixo custo inicial, porém transfere o passivo ambiental e apresenta riscos de contaminação a longo prazo (ROBERTS et al., 2022).

Abordagens mais recentes incluem destilação a vácuo, que reduz o risco de degradação térmica e o consumo energético (QIN et al., 2021), e tecnologias emergentes como eletrodíálise e membranas, que buscam alta seletividade e menor demanda energética (LI et al., 2020). A regeneração química também vem sendo estudada para reverter reações irreversíveis durante a absorção, recuperando parte da capacidade de captura do solvente (ZHANG; WANG; CHEN, 2022).

A escolha entre regenerar, reaproveitar ou destinar a MDEA depende de fatores como composição da corrente residual, requisitos de pureza do solvente regenerado, restrições legais e custo de operação. Nesse cenário, conhecer o limite mínimo teórico de energia para

regeneração é fundamental para comparar opções de forma objetiva, apoiar decisões integradas e avaliar o potencial de otimização frente às alternativas existentes.

3.5. Fundamentos da termodinâmica aplicados à regeneração de MDEA

A termodinâmica é uma ciência fundamental para o entendimento dos processos químicos e físicos, sendo indispensável para a modelagem do processo de tratamento de gases ácidos utilizando aminas como a MDEA. Este item aborda os conceitos essenciais da termodinâmica, destacando aspectos do equilíbrio de fases, energia livre de Gibbs, potencial químico, coeficiente de atividade, atividade iônica e fugacidade (SMITH, VAN NESS ABBOTT, 2005).

3.5.1. Equilíbrio de Fases e Energia Livre de Gibbs

O equilíbrio de fases ocorre quando as propriedades macroscópicas de um sistema deixam de variar ao longo do tempo, garantindo que as fases coexistam sem troca de matéria ou energia. Em processos de regeneração de aminas, entender o equilíbrio de fases é crucial para identificar as condições termodinâmicas que favorecem a liberação eficiente de gases ácidos com o menor consumo energético possível.

A avaliação do equilíbrio de fases inicia-se com o cálculo das constantes de equilíbrio químico (K), obtidas a partir da equação empírica em função da temperatura, mais precisa para faixas operacionais específicas, a forma mais comum, utilizada por diversos autores na literatura, e conhecida como equação empírica do tipo Van't Hoff (Equação 1), é:

$$\ln K_j = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

K_j : Constante de equilíbrio para a reação j ;

T : Temperatura absoluta (em Kelvin);

A, B, C, D : Parâmetros empíricos específicos para cada reação.

Os parâmetros A, B, C, D são determinados por ajustes a dados experimentais, isto é, valores de K medidos em diferentes temperaturas são usadas para calibrar os parâmetros via regressão linear (NEUMANN et al., 2021).

Com posse dos valores dessas constantes, podemos trabalhar com a equação da variação da energia livre de Gibbs padrão das reações envolvidas no sistema. Essa variação pode ser determinada pela Equação 2:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação (J/mol);

R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol·K),

T é a temperatura absoluta (K),

K é a constante de equilíbrio da reação.

No contexto da regeneração do solvente exausto, o controle de ΔG é fundamental para otimizar as condições de regeneração do solvente (ALBUQUERQUE, SILVA E ALMEIDA, 2019).

3.5.2. Energia Livre de Gibbs em Sistemas Abertos, Fechados e em Equilíbrio

Um sistema fechado troca energia, mas não matéria com o ambiente. Já um sistema aberto permite trocas tanto de matéria quanto de energia. Esses aspectos impactam a formulação da Equação de Gibbs, sendo essas as Equações 3 e 4, que trazem a variação da energia livre de Gibbs das fases, dada por:

$$d(nG)^A = (nV)^A dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A \quad (\text{Equação 3})$$

$$d(nG)^B = (nV)^B dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B \quad (\text{Equação 4})$$

onde n é o número de mols, S é a entropia molar, V é o volume molar e μ_i é o potencial químico do componente i . NC é o número de componentes presentes na fase A ou B.

Para sistemas em equilíbrio, $dG = 0$, indicando que o potencial químico (μ) dos componentes é igual em todas as fases. Este conceito é crucial para descrever a redistribuição de espécies químicas durante a regeneração da amina, pois regula a dissolução e separação dos componentes (HAGHTALAB E MAZLOUMI, 2018).

A variação na energia livre de Gibbs total obtém-se através da soma das Equações 3 e 4:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B \quad (\text{Equação 5})$$

Quando o sistema é fechado, a Equação (4) se simplifica na Equação (5):

$$\sum_{i=1}^{NC} \mu_i^A dn_i^A + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^B dn_i^B = 0 \quad (\text{Equação 6})$$

Por se tratar de um sistema fechado e em equilíbrio, as variações do número de mols de cada fase se equivalem, obtendo-se, portanto, as equações 7 e 8:

$$dn_i^A = -dn_i^B \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo assim, $dn_i^A \neq 0$, a equação 7 pode ser escrita como:

$$\mu_i^A = -\mu_i^B \quad (\text{Equação 8})$$

Que representa uma condição necessária para que o sistema esteja em equilíbrio.

3.5.3. Potencial Químico e Fugacidade

Para se estimar a estimativa da energia mínima para regeneração de MDEA é necessário realizar uma análise do equilíbrio termodinâmico entre as fases envolvidas no sistema. Nesse contexto, os conceitos de fugacidade e potencial químico se mostram importantes para descrever o comportamento das espécies químicas presentes, especialmente quando falamos em misturas reais e sistemas eletrolíticos. Portanto, o potencial químico (μ) é a energia associada à adição de uma unidade de substância ao sistema, expressa pela Equação 9.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j, j \neq i} \quad (\text{Equação 9})$$

Já a fugacidade pode ser entendida como uma correção da pressão parcial ideal para substâncias em fase gasosa, permitindo quantificar com maior rigor a tendência de uma substância escapar de uma fase. Em equilíbrio, a fugacidade de uma substância deve ser igual em todas as fases em que ela estiver presente. Essa condição garante que não haja fluxo de massa entre as fases, o que é essencial na regeneração do solvente (LIU et al., 2019).

Matematicamente, para um componente i em equilíbrio entre duas fases α e β , tem-se:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{Equação 10})$$

onde f_i representa a fugacidade do componente i . A partir da definição de fugacidade, é possível relacioná-la com o potencial químico μ_i , uma grandeza que expressa a variação da energia livre de Gibbs em relação ao número de mols da substância i , mantendo temperatura, pressão e as quantidades dos demais componentes constantes.

O potencial químico pode ser interpretado como uma propriedade relacionada à energia interna e à entropia, sem valores absolutos definidos. Para resolver limitações na confiabilidade dessa abordagem, G. N. Lewis propôs o uso da fugacidade em substituição à pressão parcial do componente i , tornando a análise mais precisa e aplicável (Equação 11).

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (\text{Equação 11})$$

Integrando a Equação 11 sob temperatura constante, pode-se chegar à equação fundamental que liga o potencial químico à fugacidade, expressa por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (\text{Equação 12})$$

onde:

μ_i° é o potencial químico padrão do componente i

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura absoluta;

f_i é a fugacidade do componente;

f_i° é a fugacidade padrão.

No modelo de equilíbrio termodinâmico adotado neste trabalho, a Equação 12 acima permite calcular o potencial químico relativo de cada espécie, utilizando-se os coeficientes de atividade e pressões parciais ou concentrações molares ajustadas pela fugacidade. Essa abordagem é crucial para sistemas reais, como o da MDEA em solução aquosa, onde interações moleculares não ideais afetam diretamente a termodinâmica de regeneração.

Além disso, como o sistema estudado envolve a regeneração de um solvente absorvedor de gases ácidos, a condição de equilíbrio químico exige que o potencial químico da MDEA e de seus produtos de reação (como íons bicarbonato, carbonato e amônio) seja constante ao longo do processo. Para garantir essa condição, utilizamos a forma diferencial da energia livre de Gibbs:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (\text{Equação 13})$$

Em equilíbrio, $dG=0$, o que leva à conclusão de que:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{Equação 14})$$

Essa expressão é utilizada na etapa final de cálculo da energia mínima, pois nos permitiu somar os potenciais químicos ponderados pelas variações de número de mols de cada espécie na regeneração da solução, obtendo o trabalho mínimo termodinâmico necessário para o processo.

Portanto, a correta quantificação do potencial químico e da fugacidade das espécies permite identificar os caminhos termodinamicamente mais eficientes para a regeneração da MDEA.

3.5.4. Coeficiente de Atividade

Em soluções eletrolíticas não ideais, como aquelas compostas por MDEA, H₂O, CO₂ e H₂S, o comportamento das espécies químicas difere significativamente do previsto pelos modelos ideais. Para corrigir essa discrepância e refletir com precisão as interações moleculares e iônicas no sistema, utiliza-se o coeficiente de atividade (γ_i). Esse parâmetro ajusta a concentração efetiva de cada componente, permitindo uma descrição mais realista do equilíbrio químico e do potencial químico no sistema (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

A atividade (a_i) de um componente é definida como (Equação 15):

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:

a_i é a atividade da espécie i ;

γ_i é o seu coeficiente de atividade;

x_i é a sua fração molar da espécie.

O coeficiente de atividade é, portanto, essencial para estimar corretamente a energia livre de Gibbs do sistema, que depende diretamente das atividades e, por consequência, dos γ_i . A sua consideração torna-se especialmente relevante quando se busca a energia mínima teórica para regeneração da solução de MDEA, uma vez que pequenas variações nas interações intermoleculares influenciam diretamente a espontaneidade e o equilíbrio das reações de absorção e liberação dos gases ácidos (MAHMOUDI et al., 2013).

Para sistemas eletrolíticos como o da MDEA, modelos termodinâmicos avançados como o eNRTL (*Electrolyte Non-Random Two-Liquid*) são empregados para estimar os coeficientes de atividade. Esse modelo considera interações de curto e longo alcance entre espécies neutras e carregadas, sendo amplamente utilizado para simulação e otimização energética de processos com soluções aminas (CARROLL, 2010; ASPEN TECHNOLOGY INC., 2023).

A equação geral do modelo eNRTL para o coeficiente de atividade de uma espécie i é baseada nos parâmetros de interação binária τ_{ij} e fatores de não aleatoriedade α_{ij} que são ajustados com base em dados experimentais, definida pela Equação 16:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (\text{Equação 16})$$

- **Termo de longo alcance — Debye–Hückel**

Usualmente o termo de longo alcance é representado pela forma estendida de Debye–Hückel (forma molal), escrita em log base 10 e convertida para ln quando necessário. Em notação prática ($\log_{10}$):

$$\log_{10} \gamma_i^{LR} = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1+B a_i \sqrt{I}} \quad (\text{Equação 16.1})$$

Convertendo para ln:

$$\ln \gamma_i^{LR} = -2,303 \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1+B a_i \sqrt{I}} \quad (\text{Equação 16.2})$$

onde,

- z_i = valência do íon i (carga formal, $\pm 1, \pm 2, \dots$).
- I = força iônica, em $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (molal):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{Equação 16.2.1})$$

com m_j = molalidade da espécie j .

a_i = parâmetro de tamanho do íon i (em unidades compatíveis com B^{-1} , tipicamente nm ou Å).

A e B = constantes dependentes da temperatura e do solvente (água): podem ser obtidas em tabelas ou calculadas a partir de constantes físicas.

- **Termo de curto alcance — NRTL**

$$\ln \gamma_i^{SR} = \sum_{j=1}^N \frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^N x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \quad (\text{Equação 16.3})$$

onde:

x_i = fração molar do componente i na fase líquida.

τ_{ij} = parâmetro de interação adimensional entre i e j , geralmente $\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$ com Δg_{ij} energia de interação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ com α_{ij} = parâmetro não-aleatoriedade.

A utilização desses coeficientes nas equações de equilíbrio químico e na expressão da energia livre permite uma estimativa mais precisa da energia requerida para regenerar a MDEA, contribuindo com a redução do consumo energético, a eficiência operacional e a adoção de práticas de produção mais limpa na indústria de refino.

3.5.5. Atividade Iônica

A atividade iônica é um conceito fundamental na termodinâmica de soluções eletrolíticas, pois descreve a força das interações entre íons em solução e sua influência sobre as propriedades coligativas e os equilíbrios químicos. Em sistemas contendo MDEA, CO_2 e H_2S dissolvidos em água, ocorre a dissociação parcial de várias espécies químicas, resultando em um ambiente altamente iônico. Nessa condição, o comportamento ideal das soluções é profundamente alterado, tornando necessário o uso de modelos que incorporem a atividade iônica média para obter uma descrição fiel do sistema (MAHMOUDI et al., 2013).

A atividade iônica média ($a_{\pm}$) é definida pela Equação 17:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:

$\gamma_{\pm}$ é o coeficiente de atividade média da solução;

$m_{\pm}$ é a molalidade média da solução.

A força iônica do meio (I) que impacta diretamente os γ_i é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

m_i é a molaridade da espécie iônica i ;

Z_i é a carga do íon i .

A força iônica influencia a atividade de cada íon individual e, por consequência, as constantes de equilíbrio e os potenciais químicos utilizados na estimativa da energia livre de

Gibbs. Negligenciar esse efeito comprometeria a precisão da estimativa da energia mínima necessária para regeneração de solventes, especialmente porque a etapa de regeneração envolve reações ácido-base e desprendimento de íons e gases.

Para considerar esse comportamento não ideal, o modelo eNRTL incorpora a atividade iônica na parte de longo alcance das interações eletrostáticas, garantindo que a energia estimada para regeneração da solução de MDEA represente com maior realismo o comportamento físico-químico do sistema (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2023).

3.6. Modelagem Termodinâmica da Regeneração de MDEA

Os princípios termodinâmicos desempenham um papel essencial na compreensão e otimização do processo de regeneração da MDEA. Modelos como o *Universal Quasichemical* (UNIQUAC), *UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC), Debye-Hückel e o *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) são utilizados para prever o comportamento das soluções e calcular as energias envolvidas na fase de *stripping* do processo de tratamento de gases ácidos em refinarias.

3.6.1. Modelos UNIFAC, UNIQUAC e Debye-Hückel

O modelo UNIQUAC é amplamente empregado para descrever misturas líquidas não ideais, considerando as interações entre os componentes da solução. Ele permite prever a atividade das espécies na solução de MDEA saturada e calcular condições ideais para a regeneração térmica. Utilizando o UNIQUAC, é possível simular diferentes cenários operacionais e avaliar a eficiência energética do processo (PRASSER et al., 2018; SMITH et al., 2020).

Já o modelo UNIFAC estende o UNIQUAC ao utilizar grupos funcionais para prever propriedades termodinâmicas em sistemas complexos. Ele é especialmente útil para soluções como a MDEA saturada, que podem conter uma variedade de impurezas e subprodutos. A aplicação do UNIFAC possibilita uma análise detalhada das interações entre os componentes da solução e a otimização das condições de regeneração (LINSTROMBERG et al., 2019; GUSTAFSSON et al., 2021).

Enquanto o modelo Debye-Hückel descreve interações eletrostáticas em soluções iônicas, sendo aplicável para soluções de aminas como a MDEA. Ele permite prever o comportamento dos íons na solução de MDEA saturada e calcular as forças entre espécies carregadas. A utilização do Debye-Hückel facilita a análise das interações iônicas na solução

e a otimização do processo de regeneração térmica (ZHANG et al., 2020; ROGERS et al., 2019).

3.6.2. Modelo *Electrolyte Non-Random Two-Liquid* (NRTL)

O modelo *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) destaca-se como uma escolha fundamental para o estudo de sistemas complexos como o da regeneração da MDEA saturada. Sua importância reside na capacidade de representar com precisão o comportamento de misturas fortemente não ideais e sistemas parcialmente miscíveis, características típicas das soluções de MDEA contendo gases ácidos e impurezas. Conforme demonstrado por Schmidt et al. (2007), o NRTL oferece uma representação acurada do equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo eletrólitos, sendo particularmente eficaz para modelar as interações entre MDEA, água, H₂S, CO₂ e outras impurezas presentes na solução.

A aplicabilidade do NRTL para este estudo é reforçada por sua capacidade de considerar as interações energéticas entre as moléculas e aplicar o conceito de composição local, permitindo uma descrição mais precisa do comportamento não ideal da mistura, especialmente em concentrações elevadas de gases ácidos. Kamalpour e Mehablia (2012) destacam a eficácia do modelo NRTL na simulação do comportamento da absorção de CO₂ por MDEA, utilizando algoritmos de evolução diferencial para otimizar os parâmetros do modelo. Além disso, o modelo NRTL tem se mostrado eficiente na predição de dados de equilíbrio líquido-líquido, como evidenciado por estudos recentes que obtiveram desvios médios globais de apenas 2,39% ao comparar resultados experimentais com os previstos pelo modelo (Altoé et al., 2021). Essa precisão é crucial para simular e otimizar o processo de regeneração da MDEA saturada, fornecendo uma base confiável para estimar a energia mínima necessária e avaliar diferentes condições operacionais.

A expressão geral do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade γ_i de um componente i é dada pela Equação 19:

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j \sum_k G_{ki} x_k + \sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \sum_k G_{kj} x_k \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_m x_m G_{mj}} \right) \quad (\text{Equação 19})$$

onde:

γ_i : coeficiente de atividade do componente i ;

N : número total de componentes na mistura;

x_i : fração molar do componente i ;

τ_{ij} : parâmetro de interação entre componentes i e j , relacionado com a energia de interação, dada por $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T$

$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$, com α_{ij} sendo um parâmetro de não aleatoriedade que reflete a heterogeneidade do sistema.

A base teórica para a obtenção desta equação está fundamentada no conceito de composição local, introduzido por Wilson (1964). Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram o modelo NRTL expandindo esse conceito e incorporando a não aleatoriedade na distribuição molecular. O modelo considera que a composição local em torno de uma molécula difere da composição global do sistema devido às diferentes energias de interação entre as moléculas.

Contudo, para sistemas eletrolíticos como o da MDEA com CO₂ e H₂S, o modelo Electrolyte-NRTL (eNRTL) representa um avanço essencial. Enquanto o modelo NRTL clássico é eficaz para misturas moleculares não eletricamente carregadas, o eNRTL adapta sua estrutura para considerar explicitamente a presença de espécies iônicas, forças eletrostáticas e associações químicas que ocorrem em solução. No eNRTL, o termo de excesso de Gibbs é dividido em duas partes: uma contribuição de curto alcance (semelhante à do NRTL clássico) e uma contribuição de longo alcance, baseada na teoria de Debye-Hückel estendida, que captura as interações eletrostáticas entre íons.

Essa abordagem é fundamental para modelar corretamente as dissociações da MDEA em meio aquoso e as reações ácido-base envolvidas na captura e posterior liberação de CO₂ e H₂S. Além disso, o eNRTL permite o uso de coeficientes de atividade reais para todas as espécies iônicas e neutras, garantindo maior precisão nas estimativas da energia livre de Gibbs e, conseqüentemente, da energia mínima de regeneração.

Assim, a escolha do modelo eNRTL para este estudo é estratégica, pois permite integrar as complexas interações químicas e físicas presentes na solução regenerada de MDEA, contribuindo para uma estimativa mais realista e otimizada do consumo energético. Ao incorporar o eNRTL na simulação, reforça-se o alinhamento com os princípios de produção mais limpa e gestão energética, otimizando o processo tanto do ponto de vista técnico quanto ambiental.

4. METODOLOGIA

Este capítulo descreve detalhadamente a abordagem adotada para atingir os objetivos deste trabalho. Nesse sentido, a metodologia compreende as etapas de levantamento de dados, formulação e adequação do modelo termodinâmico, implementação computacional, simulação de cenários e validação dos resultados.

4.1. Coleta e Análise de Dados

A primeira etapa constituiu na coleta de dados termodinâmicos e operacionais reais relativos ao processo de dessorção de CO₂ e H₂S com o uso de MDEA em processos industriais, especialmente no contexto do refino e petróleo. As principais fontes de dados foram os artigos de Gonzalez et al. (2023) e Ke liu et al. (2021), que fornecem os parâmetros do modelo eNRTL para as interações não ideais, as expressões para constantes de equilíbrio em função da temperatura, bem como dados experimentais obtidos em planta piloto. Outras fontes bibliográficas complementares foram consultadas para apoiar a definição das faixas de temperatura de regeneração (393 a 403 K), pressão, concentração das espécies químicas e comportamento físico-químico da solução aquosa de MDEA.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais dados extraídos da literatura utilizados no modelo.

Tabela 1 - Dados coletados da literatura para implementação do modelo

Item	Descrição	Fonte
Faixa de temperatura	393,15 K a 403,15 K	Gonzalez et al. (2023)
Parâmetros das Equações de equilíbrio	$\ln(K) = A + B/T + C \ln(T) + D \cdot T$ para quatro reações	Ke liu et al. (2021)
Espécies consideradas	11 espécies químicas (moléculas neutras e íons principais do sistema)	Ke liu et al. (2021)
Massa molar da MDEA	119.16 g/mol	Gonzalez et al. (2023)
pH da solução saturada	5,0	Gonzalez et al. (2023)
Fator de não aleatoriedade	0,2	Gonzalez et al. (2023)
Frações molares iniciais do sistema MDEA-H ₂ O-CO ₂ -H ₂ S	MDEA: 0,13 CO ₂ : 0,0585 H ₂ S: 0,0663 H ₂ O: 0,7452	Gonzalez et al. (2023)

Fonte: Autor (2025)

Os parâmetros extraídos de Ke liu et al. (2021) estão expostos na Tabela 2, e serão essenciais para compor o sistema de equações não linear, e encontrarmos as constantes de equilíbrio das reações.

Tabela 2 – Parâmetros da Equação de Van't Hoff

Reação	A	B/T	C	D(K ⁻¹)
Equação 20	819,8	-37.655,9	-124,5	0
Equação 21	216,049	-12.431,7	-35,4819	0
Equação 22	-553,4	28.412,7	77,7	0
Equação 25	132,899	-13.445,9	-22,4773	0

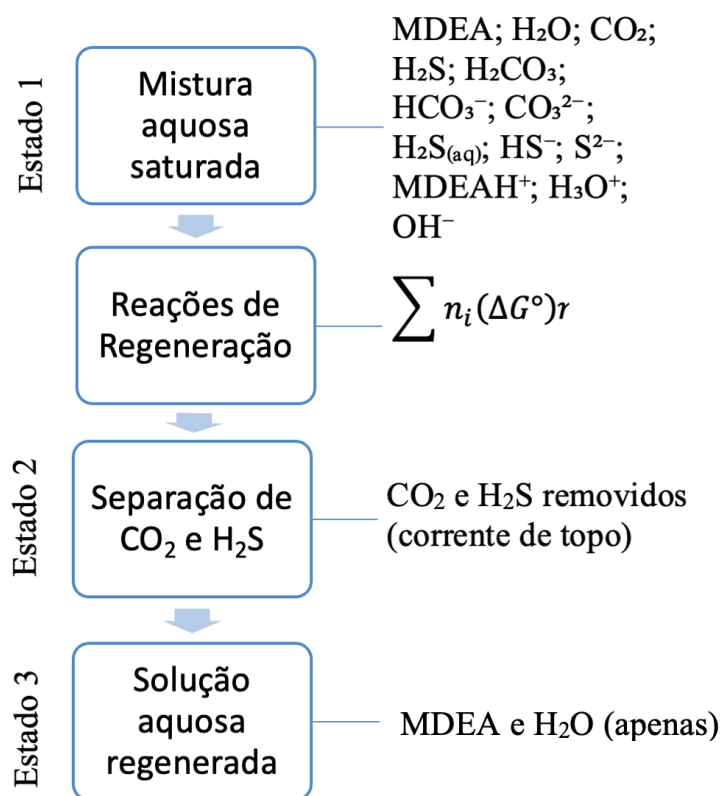
Fonte: Ke Liu et al. (2021)

Esses dados se mostram como essenciais para a definição do sistema e para a obtenção de resultados termodinamicamente consistentes. Os dados apresentados subsidiam as etapas de simulação, cálculo da energia livre de Gibbs e estimativa da energia mínima de regeneração da MDEA.

4.2. Etapas do projeto

O processo de estimar a energia mínima para regeneração do solvente da solução aquosa de MDEA foi dividida em três etapas, denominadas de Estado 1, Estado 2 e Estado 3, cada qual representando uma configuração distinta da composição química, conforme ilustrado na Figura 5. O valor de ΔG_{total} , que representa a energia mínima de regeneração, é obtido a partir da variação da energia livre de Gibbs entre esses estados.

Figura 5 - Etapas do processo de separação



Fonte: Autor (2025)

4.2.1. Estabelecimento da composição inicial da solução (Estado 1)

A primeira etapa consistiu na definição da composição química da solução saturada de MDEA com CO₂ e H₂S, em meio aquoso (MDEA-H₂O-H₂S-CO₂). Para isso, foram utilizados os dados de Gonzalez et al. (2023) que fornecem a quantidade de gases ácidos absorvidos em soluções de MDEA em condições de saturação. A composição molar inicial da solução foi definida com base nos dados coletados, assumindo uma amostra total de 100 mols de solução, com frações molares e volume molar expressos na Tabela 2.

Tabela 3 - Frações e volumes molares iniciais

Elemento	Fração Molar (1)	Volume Molar (L/mol)	Fonte
MDEA	0,13	0,1245	(OUZOUNIS; BRENNECKE, 1997)
CO2	0,0585	0,0400	(SAVAGE; SHANKAR; VERA, 1981)
H2S	0,0663	0,0380	(SAVAGE; SHANKAR; VERA, 1981)
H2O	0,7452	0,01917	(GONZÁLEZ et al., 2023)

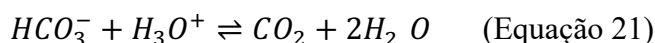
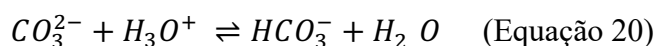
(1) (GONZÁLEZ et al., 2023).

Fonte: Autor (2025)

Com esses dados foi possível calcular o volume total da solução e, a partir daí, determinar as concentrações molares de cada espécie envolvida por meio de soluções numéricas

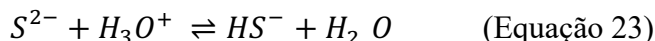
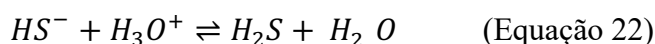
Esse sistema é governado por uma série de reações químicas que envolvem a dissolução do CO_2 e H_2S , formando íons. Na etapa de regeneração, foi considerado que ocorrem as mesmas reações da etapa de absorção, no entanto no sentido inverso favorecendo a liberação de CO_2 e H_2S , a saber:

- Dessorção de CO_2 e recombinação de CO_3^{2-} :



Na coluna de regeneração, o aumento da temperatura promove a liberação do dióxido de carbono (CO_2) da solução, revertendo as reações de formação dos íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) que ocorreram durante a absorção. Isso permite a recuperação do solvente e a liberação do CO_2 para posterior processamento ou descarte.

- Dessorção do H_2S e recombinação de HS^- :



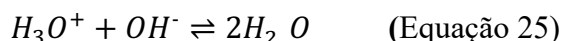
Os íons sulfeto (S^{2-}) e hidrogenossulfeto (HS^-) que se formaram na absorção sofrem protonação na coluna de regeneração, resultando na liberação do gás sulfídrico (H_2S). Esse gás pode então ser separado do solvente regenerado e tratado conforme necessário.

- Dissociação ácida da MDEA protonada:



A metildietanolamina protonada (MDEAH^+) sofre desprotonação na regeneração, regenerando a MDEA livre. Esse processo ocorre devido à elevação da temperatura, que favorece a dissociação da forma protonada e facilita a liberação do gás ácido absorvido.

- Autoionização da água:



A autoionização da água representa uma reação fundamental em soluções aquosas, na qual duas moléculas de água interagem para gerar íons H_3O^+ (íon hidrônio) e OH^- (íon hidróxido). Mesmo sendo uma reação de baixa extensão em condições normais, sua presença

é imprescindível para o balanço ácido-base do sistema, influenciando diretamente o pH da solução e a distribuição de espécies iônicas (LEHMANN; KÖNIG; HENSEL, 2021). No contexto da regeneração da MDEA, a temperatura elevada (398,15 K) impacta a constante de equilíbrio da autoionização, favorecendo ligeiramente a formação de íons e contribuindo para o meio levemente ácido observado.

O conhecimento das reações químicas envolvidas no sistema é essencial para a construção de um modelo termodinâmico. Pois essas equações descrevem as transformações que ocorrem entre as espécies moleculares e iônicas presentes na solução, sendo base para a formulação dos balanços de massa e energia livre de Gibbs. O cálculo do equilíbrio químico dessas reações permite estimar a distribuição das espécies em solução, e principalmente encontrar os valores das constantes de equilíbrio, que são fundamentais para encontrar o potencial químico de cada elemento do sistema.

4.2.2. Implementação computacional das equações de conservação e equilíbrio

A implementação computacional do modelo termodinâmico foi desenvolvida integralmente na linguagem de programação Python, disponível no Apêndice A deste trabalho, utilizando o ambiente de desenvolvimento Visual Studio Code (VS Code®), da Microsoft®. Essa escolha visa garantir flexibilidade, transparência e precisão no tratamento dos dados e na simulação dos processos. Essa linguagem é amplamente reconhecida por sua eficácia em cálculos numéricos e simulações científicas, aproveitando bibliotecas especializadas como NumPy, SciPy, ThermoPy e Matplotlib. Essas bibliotecas fornecem as ferramentas necessárias para uma implementação eficiente do modelo termodinâmico e para a condução de simulações detalhadas.

Nesse sentido, para determinar a composição química da solução no Estado 1, foi implementado um modelo matemático baseado na resolução simultânea de equações de conservação de massa (para as espécies carbonatadas, as espécies sulfuradas, MDEA protonada e da água) e de equações de equilíbrio químico associadas às sete reações relevantes no sistema, incluindo dissociações e ionizações, conforme definido no Quadro 1.

Quadro 1 - Sistema de equações oriundas de equilíbrios químicos

Constante de equilíbrio	Reação
$K_1 = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$K_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}_2\text{O}] / ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-])$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$K_3 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}] / ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}])$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
$K_4 = [\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}] / ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-])$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
$K_5 = [\text{HS}^-][\text{H}_2\text{O}] / ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}])$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
$K_6 = [\text{MDEA}][\text{H}_2\text{O}] / [\text{MDEAH}^+]$	$\text{MDEAH}^+ \rightleftharpoons \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$
$K_7 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
Equações da Conservação da Massa	
$[\text{CO}_2]_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$	Carbono total
$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$	Enxofre total
$[\text{MDEA}]_{\text{T}} = [\text{MDEA}] + [\text{MDEAH}^+]$	MDEA total
$[\text{H}_2\text{O}] = (n_{\text{total}} / V_{\text{total}}) - ([\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{MDEA}])$	Balanço de água

Fonte: Autor (2025)

As espécies formadas por dissociação ou protonação no meio aquoso incluem: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , MDEAH^+ , H_3O^+ e OH^- . Como se pode notar, o sistema não é trivial, dado o número de variáveis e o caráter não ideal da solução, o que requer considerar os coeficientes de atividade para cada espécie para se atingir os objetivos deste estudo.

Algumas não idealidades foram desconsideradas, assumindo comportamento ideal ($\gamma=1$), visando simplificar o modelo. Isso incluiu interações entre íons de mesma carga, como $\text{HCO}_3^-/\text{HS}^-$, devido à falta de parâmetros experimentais confiáveis, e efeitos de solutos não iônicos em baixas concentrações, considerados menos relevantes frente aos equilíbrios iônicos dominantes. A Tabela 3 apresenta de forma sistemática as bases teóricas e empíricas utilizadas para determinação dos coeficientes de atividade no modelo computacional desenvolvido, estabelecendo uma correlação clara entre as escolhas de modelagem implementadas no código, os fundamentos termodinâmicos que sustentam cada abordagem e as referências técnicas validadas pela literatura especializada.

Tabela 4 - Considerações sobre os coeficientes de atividades no Estado 1

Espécie	Fonte do γ_i no Código	Justificativa e Referências
H₂O	eNRTL parametrizado	Interações com íons (MDEAH ⁺ , HCO ₃ ⁻ , HS ⁻) via parâmetros eNRTL de Gonzalez et al. (2023).
CO₂ (mol)	Lei de Henry ($\gamma = 1$)	Tratamento padrão para gases dissolvidos em baixas concentrações (Prausnitz et al., 1998). Atividade calculada via fugacidade.
H₂S (mol)	Lei de Henry ($\gamma = 1$)	Análogo ao CO ₂ . Justificado por Edwards et al. (1978) para sistemas H ₂ S-aminas.
MDEA	$\gamma = 1$ (ideal)	Simplificação para amina neutra, válida em soluções diluídas (Austgen et al., 1989). Interações indiretas via MDEAH ⁺ .
MDEAH⁺	eNRTL completo	Interações com íons (MDEAH ⁺ , HCO ₃ ⁻ , HS ⁻) via parâmetros eNRTL de Gonzalez et al. (2023).
H₃O⁺	$\gamma = 1$ (ideal)	Espécie em baixíssima concentração (pH ~10). Abordagem comum em modelos industriais (Kamps et al., 2001).
OH⁻	$\gamma = 1$ (ideal)	Mesma justificativa de H ₃ O ⁺ . Neutralizado pela MDEA em excesso.
HS⁻	eNRTL completo	Interações com íons (MDEAH ⁺ , HCO ₃ ⁻ , HS ⁻) via parâmetros eNRTL de Gonzalez et al. (2023).
S²⁻	$\gamma = 1$ (ideal)	Espécie irrelevante em pH típico de regeneração (pH < 10). Omisso na literatura experimental.
HCO₃⁻	eNRTL completo	Interações com íons (MDEAH ⁺ , HCO ₃ ⁻ , HS ⁻) via parâmetros eNRTL de Gonzalez et al. (2023).
CO₃²⁻	$\gamma = 1$ (ideal)	Formação desprezível em pH ácido (Weiland et al., 1993). Modelagem simplificada aceitável.

Fonte: Autor (2025)

O modelo eNRTL emprega uma equação que separa os coeficientes de atividade em contribuições de longo e curto alcance. O termo de curto alcance é baseado em uma versão modificada da equação NRTL para eletrólitos, dependendo de parâmetros de interação binária (τ) e de um fator de não aleatoriedade (α). Os parâmetros τ foram obtidos do trabalho de Gonzalez et al. (2023), enquanto o valor de α foi fixado em 0,2 (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). Essa escolha se justifica pela consistência com sistemas aquosos de aminas, onde valores entre 0,2 e 0,3 são comuns, além da limitação de dados disponíveis, que não permitiam uma otimização mais refinada. O uso de $\alpha = 0,2$ representa um equilíbrio entre um comportamento totalmente aleatório ($\alpha = 0$) e um altamente estruturado ($\alpha \rightarrow 1$), mantendo a tratabilidade numérica sem comprometer excessivamente a representação termodinâmica.

A implementação computacional e os resultados obtidos possibilitaram a realização de análises de sensibilidade para avaliar como as variáveis operacionais influenciam a eficiência energética do processo de regeneração. Essas análises fornecerão insights cruciais sobre os fatores determinantes do consumo de energia, orientando o desenvolvimento de

estratégias de otimização. Os resultados das simulações e das análises de sensibilidade serão utilizados para propor melhorias no processo industrial e otimização energética.

As reações foram modeladas implementadas como reversíveis, admitindo condições de equilíbrio químico. Cada reação possui uma constante de equilíbrio $K(T)$ que depende da temperatura, e pode ser expressa pela relação:

$$\ln K(T) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad (\text{Equação 26})$$

onde:

A, B, C, D são coeficientes empíricos específicos para cada reação, obtidos no trabalho de Ke Liu et al (2021);

T é a temperatura absoluta em Kelvin.

Contudo, por se tratar de uma equação empírica é válida apenas dentro de uma faixa de temperatura específica, associada ao intervalo experimental no qual seus parâmetros foram ajustados. No presente estudo, observou-se que os parâmetros disponíveis na literatura para as reações de recombinação do íon HS^- e de dissociação da MDEA protonada (MDEAH^+) não contemplavam a temperatura de interesse para o processo de regeneração, fixada em 398,15 K.

Diante dessa limitação, optou-se por uma abordagem alternativa para estimar as constantes de equilíbrio dessas reações sob a condição operacional desejada. Assumiu-se, para isso, que o comportamento dos volumes molares do H_2S e da MDEA seria ideal, permitindo o cálculo das concentrações molares a partir das quantidades em mol e volumes molares. Em seguida, foi aplicada a expressão clássica do equilíbrio químico, baseada nas concentrações molares das espécies (a razão entre os produtos e os reagentes), e o sistema foi resolvido numericamente com o uso de métodos iterativos. Esse procedimento possibilitou a estimativa dos valores de K correspondentes às duas reações em 398,15 K, de forma compatível com a termodinâmica do sistema.

A partir de $K(T)$, é possível estimar a energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG) por meio da Equação 2, citada na Fundamentação Teórica deste trabalho:

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T) \quad (\text{Equação 2})$$

Esses valores de K e ΔG° são integrados nas equações do modelo para resolver numericamente o equilíbrio das espécies e estimar os potenciais químicos.

Cada uma dessas reações foi associada a uma constante K_i específica, aplicada no sistema de equações não lineares que resolve o equilíbrio das concentrações. Ao considerar essas reações de forma conjunta, foi possível obter uma distribuição das espécies químicas em equilíbrio, que posteriormente foram utilizadas para estimar o potencial químico total do sistema, os coeficientes de atividade via modelo eNRTL, e, por fim, o trabalho mínimo de separação teórica.

A resolução do sistema de equações foi realizada por métodos numéricos iterativos, com ênfase no método de mínimos quadrados, até que todas as concentrações de equilíbrio fossem obtidas com precisão satisfatória.

O método “*least_squares*”, da biblioteca SciPy trata-se de um algoritmo robusto de otimização baseado em mínimos quadrados não lineares, ideal para resolver sistemas com múltiplas equações simultâneas onde o objetivo é minimizar a soma dos resíduos quadráticos. No contexto deste trabalho, os resíduos correspondem à diferença entre o lado esquerdo e direito de cada equação química ou físico-química do sistema. O método permite a imposição de limites inferiores e superiores para cada variável, assegurando que as frações molares estejam dentro do intervalo fisicamente admissível (0 a 1) e que concentrações negativas ou irreais sejam evitadas. Além disso, o algoritmo possui alta tolerância numérica, o que favorece a convergência mesmo em sistemas com acoplamento químico complexo, como no caso da solução de MDEA saturada com CO₂ e H₂S. A adoção desse método foi fundamental para garantir que os resultados obtidos fossem termodinamicamente consistentes e numericamente estáveis.

Uma vez determinadas as concentrações molares, as frações molares e os coeficientes de atividade de todas as espécies presentes no Estado 1, tornou-se possível calcular a energia livre de Gibbs total desse estado (G_1), bem como o somatório ponderado das energias livres padrão de formação das espécies reativas, com base na quantidade de mols de cada uma. Esses dois componentes são expressos, respectivamente, pelas Equações 27 e 28.

$$G_1 = RT \left(\sum_{i=1}^{N_1} x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{N_1} x_i \ln \gamma_i \right) \text{ (Equação 27)}$$

onde:

R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol·K);

T é a temperatura absoluta (398,15 K no presente estudo);

x_i é a fração molar de cada espécie;

γ_i são os coeficientes de atividade obtidos pelo modelo eNRTL;

N_1 representa o número total de espécies consideradas nesse estado.

$$\Delta G_{r_{total}}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_i^{\circ} \text{ (Equação 28)}$$

Onde,

n_i é o número de mols de cada espécie considerada no sistema;

ΔG_i° é a energia livre padrão de reação associada à formação da espécie i .

4.2.3. Definição do Estado 2 e Cálculo do ΔG_1

O Estado 2 representa uma etapa do processo de regeneração contendo exclusivamente os componentes iniciais (MDEA, H_2O , CO_2 e H_2S), após as conversões químicas das espécies ionizadas nas correspondentes espécies moleculares. Este estado é hipotético e serve como ponte entre os estados real (Estado 1) e regenerado (Estado 3). A energia livre de Gibbs associada ao Estado 2 (G_2) não foi explicitamente calculada, uma vez que seu termo é cancelado na dedução da expressão final da variação total da energia livre de Gibbs, como será demonstrado adiante. No entanto, é fundamental reconhecer que esse estado hipotético exerce um papel conceitual relevante na estruturação do modelo termodinâmico, pois permite a decomposição do processo em duas etapas e a consequente dedução da equação geral que descreve a energia mínima teórica de regeneração do sistema.

Nesse sentido, é importante entender que a variação da energia livre de Gibbs da transição do Estado 1 para o Estado 2 é determinada pela Equação 29.

$$\Delta G_1 = n_2 G_2 - n_1 G_1 + \sum n_i \Delta G_i^{\circ} \text{ (Equação 29)}$$

4.2.4. Definição do Estado 3 e Cálculo do ΔG_2

O Estado 3 representa a solução regenerada, ou seja, contendo apenas MDEA e água em solução, após a completa remoção dos gases ácidos (CO_2 e H_2S). O valor de energia livre de Gibbs para esse estado (G_3) foi calculado, utilizando a Equação 29, análoga a equação 31, com base nos coeficientes de atividade das espécies presentes, estimados via modelo NRTL conforme ilustrado na Tabela 3.

$$G_3 = RT \left(\sum_{k=1}^{N_1} x_k \ln x_k + \sum_{k=1}^{N_1} x_k \ln \gamma_k \right) \text{ Equação 29}$$

Tabela 5 - Considerações sobre os coeficientes de atividades no Estado 3

Espécie	Fonte do γ_i no Código	Justificativa e Referências
H₂O	NRTL	Interação binária entre a amina e a água, parâmetros NRTL de (YANG et al., 2001).
MDEA	NRTL	Interação binária entre a amina e a água, parâmetros NRTL de (YANG et al., 2001).
Fonte: Autor (2025)		

A partir daí, foi possível calcular a variação da energia livre de Gibbs mínima na regeneração, conforme explicado a seguir.

4.2.5. Cálculo da Energia Mínima de Regeneração (ΔG_{total})

Com os valores de G_1 , G_2 e G_3 determinados para cada estado do sistema, a energia mínima teórica para regeneração da solução de MDEA, representada por ΔG_{total} , foi calculada pela soma das variações de energia associadas às duas etapas descritas anteriormente, conforme ilustrado pela equação 30. Percebe-se que a soma $\Delta G_1 + \Delta G_2$ resulta em:

$$\Delta G_{total} = \underbrace{(G_1 - G_2 + \sum n_i \Delta G_i^\circ)}_{\Delta G_1} + \underbrace{(G_3 - G_2)}_{\Delta G_2}$$

O termo G_2 aparece com sinais opostos:

- $+G_2$ em ΔG_1 ; e
- $-G_2$ em ΔG_2

Portanto, há um cancelamento algébrico que produz a seguinte equação:

$$\Delta G_{total} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_3 G_3 - n_1 G_1 + \sum n_i \Delta G_i^\circ \text{ (Equação 30)}$$

Este valor representa o limite termodinâmico inferior de energia necessário para regenerar o solvente.

Esta metodologia considera o balanço da energia livre total do sistema, com base nos potenciais químicos de todas as espécies presentes em equilíbrio, incorporando os coeficientes de atividade das interações não ideais determinados por meio do modelo eNRTL.

4.3. Avaliação econômico-energética da regeneração do solvente

A avaliação econômico-energética da regeneração do solvente foi conduzida utilizando uma abordagem baseada em modelagem teórica, integração de dados termodinâmicos e parâmetros de mercado, permitindo estimar os custos associados ao consumo energético mínimo e às operações práticas do processo.

Com base nesse consumo energético, procedeu-se à conversão para unidades de energia aplicáveis à avaliação econômica (kWh por tonelada de CO_2 removido). Para o cálculo do custo energético, foram consideradas tarifas de energia elétrica representativas do

contexto regional do estudo, permitindo estimar o impacto econômico associado à operação do processo de regeneração.

Além disso, a metodologia contemplou a avaliação do custo de substituição do solvente por MDEA nova, considerando sua concentração típica em solução aquosa e a capacidade de absorção de CO_2 por quilograma de solvente. Essa etapa possibilita comparar economicamente a regeneração com a reposição, evidenciando vantagens ou limitações da estratégia de reutilização do solvente.

Para ampliar a análise, também foram considerados parâmetros de mercado de carbono nacionais e internacionais, incluindo preços de créditos de carbono voluntários e regulados, de forma a avaliar a viabilidade econômica do processo em diferentes cenários de valorização ambiental. A metodologia permitiu ainda a inclusão de cenários de otimização, contemplando variações em tarifas de energia, utilização de fontes renováveis e potenciais estratégias de aumento da eficiência operacional, de modo a fornecer uma base consistente para análises comparativas e tomadas de decisão.

Todos os procedimentos foram estruturados para garantir que a análise pudesse ser reproduzida e adaptada a diferentes contextos regionais e operacionais, fornecendo métricas padronizadas de consumo energético e custo por unidade de CO_2 removido, sem depender de valores experimentais específicos do processo.

4.4. Análises de Sensibilidade

Foram avaliados diferentes cenários para se compreender como as condições do processo afetam a demanda energética. Primeiramente, foi realizada a variação da fração molar de MDEA na solução inicial, variando-a entre 0 e 0,85, buscando-se identificar como o teor da amina influencia o custo energético da regeneração. Espera-se que soluções mais concentradas, embora potencialmente mais eficientes na captura, apresentem maior energia mínima de regeneração devido ao aumento das interações não ideais no sistema.

Outro aspecto investigado foi o efeito da composição dos gases ácidos presentes na solução, comparando-se soluções com diferentes proporções de CO_2 e H_2S . Como a MDEA apresenta maior afinidade pelo H_2S , sistemas com maior concentração deste gás devem demandar mais energia para regeneração completa.

Estes cenários permitem estabelecer relações importantes entre as variáveis do processo e a energia mínima requerida. Por exemplo, analisar como a eficiência termodinâmica varia com a concentração de MDEA pode indicar condições ótimas de

operação que equilibrem capacidade de captura e custo de regeneração. Da mesma forma, entender o impacto da composição dos gases ácidos ajuda a prever o comportamento do sistema em diferentes condições de alimentação.

4.5. Validação e Verificação do Modelo

A validação e verificação do modelo foram conduzidas para garantir a fidelidade da implementação computacional e a coerência termodinâmica da metodologia proposta. Inicialmente, a verificação consistiu na reavaliação estruturada dos códigos desenvolvidos, que foram organizados em módulos independentes, permitindo a avaliação isolada de cada etapa do processo.

Após a verificação da estrutura computacional, o modelo foi validado por meio de comparação com dados obtidos na literatura. A fonte principal de validação foi o estudo de González et al. (2023), que apresenta uma modelagem baseada no mesmo conjunto de reações químicas e no modelo de coeficientes de atividade eNRTL, em um sistema similar de MDEA com CO_2 e H_2S . Para isso, as mesmas reações, parâmetros e condições de operação foram adotados no modelo implementado, a fim de garantir a comparação. A validação seguiu o critério de análise por consistência metodológica, sem ajustes empíricos ou regressões, permitindo verificar se os algoritmos aplicados reproduziam adequadamente o comportamento físico-químico do sistema, conforme descrito na literatura e que serão pormenorizados no capítulo Resultado e Discussões.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os principais resultados obtidos a partir da modelagem e simulação computacional do processo de regeneração da solução de MDEA, considerando sua aplicação no tratamento de correntes gasosas no setor de refino de petróleo. Os resultados foram organizados de forma a proporcionar uma visão progressiva da construção do modelo até a análise energética final, respeitando a lógica do equilíbrio termodinâmico, das interações não ideais do sistema e da proposta de otimização energética. A seguir, são discutidos os resultados relativos à composição do sistema em equilíbrio, ao comportamento dos coeficientes de atividade das espécies, à estimativa do trabalho mínimo teórico (energia de separação) e ao custo energético associado à regeneração da MDEA.

5.1. Composição do Sistema

Nesta seção, analisamos como a composição da solução de MDEA evolui ao longo do processo de regeneração, dividida em três estados representativos. O Estado 1 corresponde à solução saturada, contendo MDEA, água, CO_2 , H_2S e suas espécies dissociadas, em equilíbrio químico; o Estado 2, embora hipotético, representa a solução com apenas os componentes originais antes de ocorrerem reações químicas; já o Estado 3 descreve a solução regenerada, contendo apenas MDEA e água após a remoção dos gases ácidos.

5.1.1. Composição do sistema em equilíbrio no Estado 1

A primeira etapa da simulação consistiu na determinação das concentrações molares de equilíbrio das espécies químicas presentes no sistema aquoso formado por MDEA, H_2O , CO_2 e H_2S , no chamado Estado 1, conforme previamente definido na seção de Metodologia. Essa etapa foi conduzida sob condições típicas da regeneração do solvente, especificamente à temperatura de 398,15 K.

Para modelar o sistema, foi implementado um conjunto de equações não lineares que inclui: (i) os balanços de massa dos elementos principais (carbono, enxofre e MDEA), (ii) as equações de equilíbrio químico associadas às seis reações envolvidas na absorção e dessorção de CO_2 e H_2S , e (iii) a equação de autoionização da água.

A resolução dessas equações depende criticamente de estimativas iniciais adequadas das concentrações das espécies químicas. Para gerar esses chutes iniciais, considerou-se a dissociação de cada componente principal do sistema (CO_2 , MDEA e H_2S) com base em princípios termodinâmicos e químicos. Espécies que sofrem dissociações mais extensas, como os íons formados nas primeiras etapas de reação (por exemplo, carbamatos e

bisulfetos), receberam valores iniciais de ordem de grandeza mais alta, refletindo sua predominância relativa no equilíbrio. Por outro lado, espécies presentes em menores concentrações ou com dissociações menos significativas receberam valores iniciais de ordem de grandeza mais baixa, assegurando estabilidade e convergência numérica do sistema iterativo.

A solução desse sistema não linear forneceu a composição química em equilíbrio, com as concentrações molares das 12 espécies químicas presentes detalhadas na Tabela 5, obtidas por meio da resolução combinada das relações de equilíbrio químico e dos balanços de massa.

Tabela 6 – Composição do sistema em concentração molar

Elemento	Concentração Molar
H ₃ O ⁺	1.000000e-05
OH ⁻	6.046300e-12
MDEAH ⁺	1.000000e-02
HCO ₃ ⁻	5.746660e-04
H ₂ CO ₃	1.000000e-03
CO ₃ ²⁻	1.933615e-07
HS ⁻	1.000731e-03
S ²⁻	1.006159e-03
MDEA	3.703234e+00
CO ₂	2.732142e-02
H ₂ S	9.999993e-03
H ₂ O	2.128540e+01

Autor (2025)

Os resultados do Estado 1 indicam que a água (H₂O) é, como esperado, a espécie majoritária da solução, com $\approx 2,13 \times 10^1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (21,285 mol·L⁻¹). Esse valor é compatível com a natureza aquosa do meio e com a fração molar inicial elevada de água definida na simulação.

A MDEA permanece predominantemente não protonada, com $\approx 3,703 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, o que confirma a presença significativa da amina livre no líquido. Ainda assim, observa-se protonação mensurável, com MDEAH⁺ $\approx 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para o carbono dissolvido, a distribuição é dominada por CO₂(aq) ($\approx 2,732 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Entre as espécies dissociadas, aparecem H₂CO₃ $\approx 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HCO₃⁻ $\approx 5,747 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e CO₃²⁻ $\approx 1,934 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (praticamente desprezível). Essa hierarquia: CO₂(aq) $\gg$ H₂CO₃ $\gtrsim$ HCO₃⁻ $\gg$ CO₃²⁻, é coerente com um meio de acidez moderada, no qual a conversão até carbonato é pouco favorecida.

No enxofre dissolvido, a solução contém $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \approx 9,999 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{HS}^- \approx 1,001 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O modelo também retornou $\text{S}^{2-} \approx 1,006 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valor da mesma ordem de grandeza de HS^- . Essa proximidade entre HS^- e S^{2-} , apesar de $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (indicativo de pH ácido moderado), sugere dois pontos importantes: (i) a forte ação tamponante da MDEA pode sustentar microambientes mais básicos que favorecem espécies sulfídricas mais desprotonadas; e (ii) a não-idealidade elevada (força iônica e interações específicas capturadas pelo eNRTL) faz com que as atividades efetivas se diferenciem das concentrações, deslocando o equilíbrio aparente entre HS^- e S^{2-} . Em outras palavras, o pH estimado apenas por $[\text{H}_3\text{O}^+]$ não resume toda a realidade termodinâmica do sistema.

Quanto aos íons da autoionização da água, obtiveram-se $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[\text{OH}^-] \approx 6,046 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Esses valores, aliados à especiação observada de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ e à presença de MDEAH^+ , descrevem um meio globalmente ácido, porém com capacidade tampão suficiente para manter quantidades não desprezíveis de ânions fracos (HCO_3^- , HS^- e até S^{2-}) em solução.

Em síntese, o retrato químico do Estado 1 é consistente com uma solução aquosa de MDEA saturada em gases ácidos: água dominante, MDEA majoritariamente livre com parcela protonada ativa (MDEAH^+), CO_2 principalmente molecular e H_2S repartido entre a forma molecular e ânions sulfídricos. A presença comparável de HS^- e S^{2-} indica a relevância da não-idealidade e do efeito tampão da amina na definição das atividades, fator que deve ser considerado ao discutir equilíbrio e energia de regeneração subsequentes.

5.1.2. Composição do sistema em equilíbrio no Estado 3

O Estado 3 representa a condição do sistema após o processo de regeneração completa do solvente, isto é, com a remoção total do dióxido de carbono (CO_2) e do sulfeto de hidrogênio (H_2S) da solução aquosa de MDEA.

Para fins de simplificação da modelagem, considerou-se que os 74,52 mols de água (H_2O) presentes inicialmente permanecem constantes ao longo do processo, desconsiderando-se perdas por arraste ou vaporização. Assim, após a remoção dos gases ácidos, a composição do sistema se reduz à presença apenas da MDEA (13,00 mols) e da água (74,52 mols), totalizando 87,52 mols de solução no Estado 3.

Com base nessa composição, foram calculadas as frações molares das espécies remanescentes, resultando em:

Tabela 7 - Composição molar do sistema no Estado 3

Elemento	Fração Molar
MDEA	0,148537
H ₂ O	0,851463

Fonte: Autor (2025).

Essa nova distribuição reflete um sistema completamente regenerado, contendo apenas a base (MDEA) e o solvente (H₂O), sendo esta configuração utilizada para o cálculo da energia livre de Gibbs no Estado 3 (G₃), conforme apresentado nas seções seguintes.

5.2. Constantes de equilíbrio das reações

A segunda etapa da simulação consistiu no cálculo das constantes de equilíbrio (K) da composição química do sistema.

Para as reações das equações 20, 21, 22 e 25, os valores foram estimados com base na Equação de Van't Hoff (Equação 26).

Observa-se que os parâmetros apresentam variações significativas entre as diferentes reações, refletindo as distintas naturezas termodinâmicas de cada processo. Particularmente, os valores elevados do coeficiente B para as Equações 20 e 22 (-37.655,9 K e 28.412,7 K, respectivamente) indicam uma forte dependência da constante de equilíbrio com a temperatura nestes casos. Este comportamento é característico de reações com elevadas entalpias de reação, conforme discutido por Ke Liu et al. (2021).

A ausência do termo D ($D = 0$) em todas as reações sugere que, na faixa de temperaturas estudada, a contribuição da capacidade térmica para a energia livre de Gibbs pode ser considerada desprezível, simplificando assim a forma funcional da Equação de Van't Hoff. Esta aproximação é consistente com os resultados reportados por Austgen et al. (1989) para sistemas similares.

Para as equações 23 e 24 cuja faixa de validade empírica dos parâmetros disponíveis não abrangia a temperatura de interesse (398,15 K), foi adotada uma abordagem alternativa. Assumiu-se comportamento de solução ideal para MDEA e H₂S, permitindo o cálculo das concentrações molares a partir dos volumes molares das espécies iniciais, e posterior aplicação direta das equações de equilíbrio químico, resolvidas numericamente via método dos mínimos quadrados, conforme explanado no capítulo da metodologia.

Com os valores de K calculados, foi possível encontrar os valores do ΔG° (para os limites da temperatura objeto deste estudo – 398,15 K) utilizando a Equação 2, conforme dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores das constantes de equilíbrio e ΔG° variando com a temperatura

Reação	Constante de Equilíbrio (K)	ΔG° (J/mol)
Dessorção de CO₂ (Equação 20)	5,566e+08	-66659,06
Dessorção de H₂S (Equação 21)	2,103e+07	-55.815,60
Recombinação de CO₃²⁻ (Equação 22)	5,748e+03	- 28655,14
Recombinação de HS⁻ (Equação 23)	2,117e+06	- 48215,12
Desassociação de MDEA (Equação 24)	9,682e+11	- 91357,81
Autoionização da água (Equação 25)	2,462e+15	- 117.313,13

Fonte: Autor (2025)

A dessorção de dióxido de carbono (Equação 20) e de sulfeto de hidrogênio (Equação 21), reações tipicamente menos favorecidas em temperaturas mais baixas, apresentaram constantes elevadas — $K = 5,566 \times 10^8$ e $K = 2,103 \times 10^7$, respectivamente — e ΔG° negativos ($-66.659,06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para CO₂ e $-55.815,60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para H₂S). Esses resultados traduzem o claro favorecimento da liberação gasosa nas condições do sistema, sendo compatíveis com observações reportadas para sistemas contendo MDEA em faixas térmicas similares (GONZÁLEZ et al., 2023).

No caso das reações de recombinação em meio líquido, os resultados confirmam a tendência de formação das espécies mais protonadas. Para a recombinação do carbonato, obteve-se $K = 5,748 \times 10^3$ com $\Delta G^\circ = -28.655,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; para a recombinação do bissulfeto, $K = 2,117 \times 10^6$ com $\Delta G^\circ = -48.215,12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nota-se, portanto, que a recombinação envolvendo HS⁻ é mais favorecida do que a de CO₃²⁻ nas condições avaliadas, o que é coerente com evidências experimentais de soluções ricas em CO₂ e H₂S tratadas com MDEA (GLASSCOCK et al., 1991).

A desassociação da MDEA protonada apresentou $K = 9,682 \times 10^{11}$ e $\Delta G^\circ = -91.357,81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicando forte tendência para a forma livre da amina no estado-padrão considerado. Ainda assim, em solução real, a presença de ácidos e a não idealidade mantêm uma fração relevante de MDEAH^+ , influenciando os equilíbrios subsequentes — resultado alinhado ao que já havia sido descrito para sistemas com elevadas cargas de gás ácido (HASSE et al., 1999; ASTARITA; SAVAGE; BISIO, 1983).

Por fim, a etapa associada à autoionização/recombinação da água apresentou $K = 2,462 \times 10^{15}$ e $\Delta G^\circ = -117.313,13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, refletindo a forte direção para formação de água e corroborando a baixa concentração de OH^- observada. O comportamento térmico está de acordo com a evolução de propriedades de soluções aquosas em temperaturas elevadas (FERNÁNDEZ-PRINI; LEWIS; CRISS, 2003).

Portanto, os resultados obtidos validam a aplicação da relação de Van't Hoff no intervalo de temperatura analisado, com parâmetros consistentes com fontes consolidadas. A modelagem resultou em desempenho numérico estável e respaldo teórico, contribuindo para uma descrição realista do sistema reacional envolvido na regeneração da MDEA.

5.3. Cálculo do somatório ponderado do ΔG°

O cálculo do somatório ponderado das energias livres padrão de formação (ΔG°) das espécies iônicas presentes no Estado 1 permitiu quantificar a contribuição termodinâmica de cada espécie reativa no balanço global de energia livre de Gibbs.

O cálculo foi restrito exclusivamente às espécies iônicas formadas por dissociação ou protonação, a saber: HCO_3^- , HS^- , MDEAH^+ , S^{2-} e CO_3^{2-} . Essa escolha se justifica pelo fato de que as espécies neutras (como MDEA, CO_2 , H_2O e H_2S) não participam diretamente das reações ácido-base representadas pelas constantes de equilíbrio e, portanto, não possuem ΔG° padrão de formação relevante no escopo do modelo de reações consideradas.

O número de mols de cada espécie iônica foi obtido a partir do produto entre a concentração molar de equilíbrio (mol/L), obtida via resolução do sistema de equações, e o volume total da solução (em litros). Essa abordagem assegura consistência na base de cálculo, considerando o sistema em regime termodinâmico fechado e homogêneo. A Tabela 9 apresenta os valores utilizados e o resultado do somatório ponderado:

Tabela 9 - Cálculo do somatório ponderado das energias livres padrão de formação (ΔG°) das espécies iônicas no sistema

Espécie Iônica	ΔG° de formação (J/mol)	Quantidade (mol)	ΔG° Ponderado (J)
HCO_3^-	-66.659,06	0,0020	-134,11
HS^-	-55.815,60	0,0035	-195,55
MDEAH^+	-28.655,14	0,0350	-1003,21
S^{2-}	-48.215,12	0,0035	-169,84
CO_3^{2-}	-91.357,81	$\approx 0,0000$	$\approx 0,00$
Total			-1502,78

Fonte: Autor (2025)

Este somatório ponderado é posteriormente utilizado na equação geral de cálculo da variação total da energia livre de Gibbs do sistema (ΔG_{total}), conforme apresentado mais adiante.

5.4. Comportamento dos coeficientes de atividade

Nesta seção, são discutidos os comportamentos dos coeficientes de atividade nos Estados 1 e 3 do sistema, considerando as interações não ideais entre os componentes em solução.

5.4.1. Comportamento dos coeficientes de atividade no Estado 1

As frações molares obtidas foram então utilizadas como base para o cálculo dos coeficientes de atividade (γ_i) das espécies iônicas e moleculares, por meio do modelo eNRTL, modelo escolhido por sua capacidade de representar interações específicas entre íons e moléculas neutras em soluções aquosas não ideais. As interações do tipo H_2O – MDEAH^+ – HCO_3^- e H_2O – MDEAH^+ – HS^- foram parametrizadas conforme os dados fornecidos por González et al. (2023), e os coeficientes de atividade, a temperatura de 398,15 K, estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficientes de atividade calculados a 398,15 K

Espécie	Tipo	Modelo adotado	γ (coef. atividade)
H_2O	Molecular	eNRTL	1,207
MDEAH^+	Iônico	eNRTL	$\sim 0,000$
HCO_3^-	Iônico	eNRTL	0,909
HS^-	Iônico	eNRTL	$\sim 0,000$

Fonte: Autor (2025).

Os coeficientes de atividade estimados pelo modelo eNRTL a 398,15 K revelam importantes aspectos da não-idealidade do sistema aquoso com MDEA e espécies iônicas resultantes da dessorção de CO_2 e H_2S . Os resultados mais expressivos foram encontrados para as espécies que interagem diretamente com a água via os parâmetros ajustados no eNRTL, notadamente MDEAH^+ , HCO_3^- e HS^- , bem como para a própria H_2O .

O valor praticamente nulo do coeficiente de atividade para o cátion MDEAH^+ ($\gamma \approx 0,000$) indica forte interação com o solvente e intensa solvatação eletrostática, o que “ancora” essa espécie na fase líquida e reduz de forma marcante sua atividade química. HS^- apresenta comportamento análogo, com $\gamma \approx 0,000$, sugerindo afinidade elevada com o meio aquoso e um regime de não-idealidade pronunciada típico de soluções com alta força iônica.

Já o HCO_3^- exibe $\gamma = 0,909$, valor levemente inferior à unidade, compatível com interações significativas, porém menos intensas que as observadas para MDEAH^+ e HS^- .

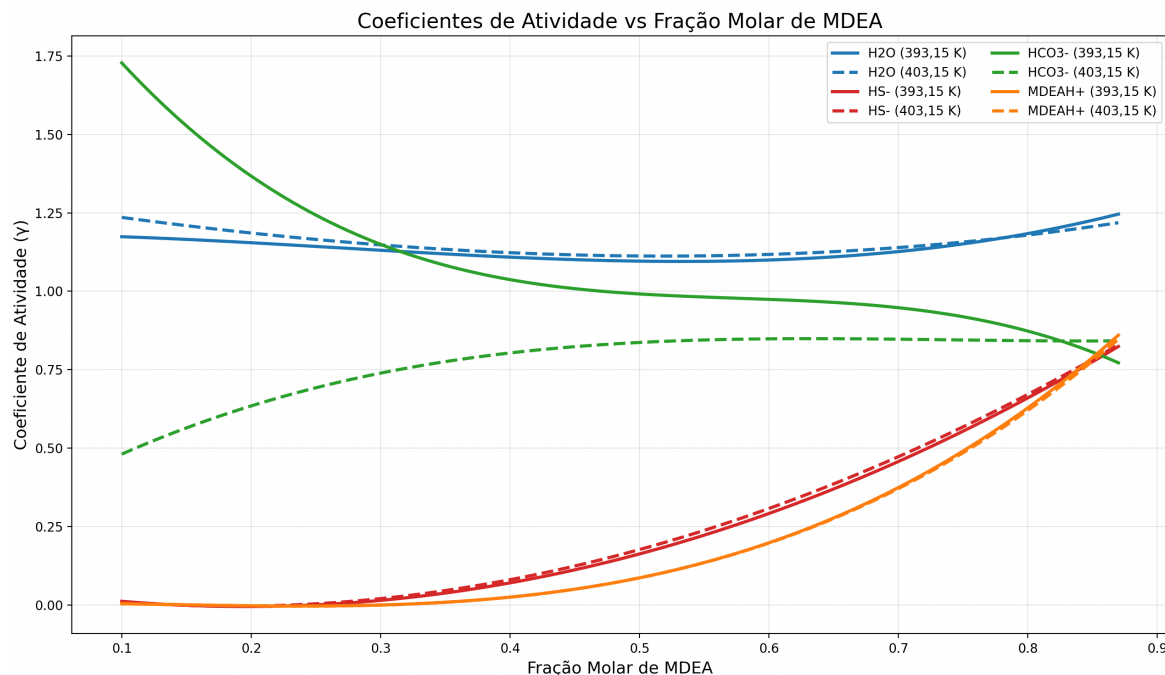
Por fim, a água (H_2O) apresenta $\gamma = 1,207$, indicando desvio positivo em relação ao ideal. Esse comportamento é consistente com a perturbação da rede de ligações de hidrogênio causada pela presença de solutos iônicos e molares elevados de amina, resultando em uma atividade efetiva da água maior do que a sugerida pela sua fração molar.

Em conjunto, os coeficientes de atividade apontam para um meio fortemente não ideal, no qual a solvatação dos íons reduz substancialmente suas atividades efetivas, enquanto a água manifesta desvio positivo. Esses achados são essenciais para a interpretação de equilíbrio químico e para o cálculo de grandezas termodinâmicas dependentes de atividade no sistema estudado.

5.4.2. Variação dos coeficientes de atividade com a fração molar de MDEA (Estado 1)

Para aprofundar a análise da não idealidade do sistema, a Figura 6 apresenta a variação dos coeficientes de atividade das principais espécies presentes no meio aquoso, em função da fração molar de MDEA, para duas temperaturas: 393,15 K e 403,15 K, inferior e superior, respectivamente na etapa de regeneração. O gráfico foi construído com base nos cálculos realizados com o modelo eNRTL, que permite representar adequadamente os efeitos de interação específica entre soluto e solvente, incluindo interações iônicas e moleculares relevantes para sistemas de absorção com aminas.

Figura 6 - Variação dos coeficientes de atividade com a fração molar de MDEA (393,15 K e 403,15 K)



Fonte: Autor (2025)

Observa-se que os coeficientes de atividade das espécies iônicas MDEAH^+ , HS^- e HCO_3^- são influenciados pela fração molar de MDEA, porém com comportamentos distintos. À medida que a fração de MDEA aumenta ($\approx 0,5$ – $0,9$), MDEAH^+ e HS^- apresentam elevação acentuada de γ , partindo de valores próximos de zero em meio mais aquoso e alcançando $\sim 0,1$ – $0,85$ nas composições mais ricas em MDEA. Para HCO_3^- , entretanto, o padrão depende da temperatura: a 393,15 K o γ diminui com o aumento de MDEA (de $\sim 1,7$ para $\sim 0,8$ – $0,9$), enquanto a 403,15 K o γ aumenta suavemente ao longo do mesmo intervalo (de $\sim 0,5$ para $\sim 0,8$ – $0,85$). A H_2O exibe variação moderada ($\approx 1,25 \rightarrow 1,10 \rightarrow 1,25$), com leve mínimo em composições intermediárias.

Termodinamicamente, o crescimento de γ para MDEAH^+ e HS^- em meios mais ricos em MDEA reflete a redução da solvatação iônica: com menos moléculas de água disponíveis, cai a capacidade do solvente de estabilizar cargas, aumentando a atividade efetiva dos íons e a não-idealidade do sistema. Já o comportamento de HCO_3^- evidencia competição de interações de curto alcance e sensibilidade à temperatura: em meio mais aquoso a 393,15 K, predominam desvios positivos ($\gamma > 1$), que se atenuam à medida que cresce a fração de MDEA; a 403,15 K, a combinação entre enfraquecimento das ligações de hidrogênio e parâmetros de interação do eNRTL faz com que $\gamma < 1$ no regime aquoso e cresça em direção à unidade com o aumento de MDEA. Essa leitura é coerente com a interpretação

via energia livre de excesso, em que a competição entre interações moleculares e iônicas governa a não-idealidade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

No caso da MDEAH^+ , o coeficiente de atividade quase nulo em frações baixas de MDEA indica solvatação intensa pela água. À medida que o meio se torna menos aquoso, γ_{MDEAH^+} sobe rapidamente, denotando perda de estabilização eletrostática e maior “atividade química” da espécie. Esse efeito tende a impactar os equilíbrios ácido-base do sistema e, por consequência, a avaliação da energia mínima teórica de regeneração.

A espécie HS^- segue tendência semelhante: em composições aquosas γ é muito baixo e cresce com o enriquecimento em MDEA, sinalizando forte dependência da atividade da água. Esse aumento de γ se alinha a um maior impulso para dessorção do H_2S em meios ricos em amina, pois a menor solvatação enfraquece a permanência da espécie iônica na fase líquida.

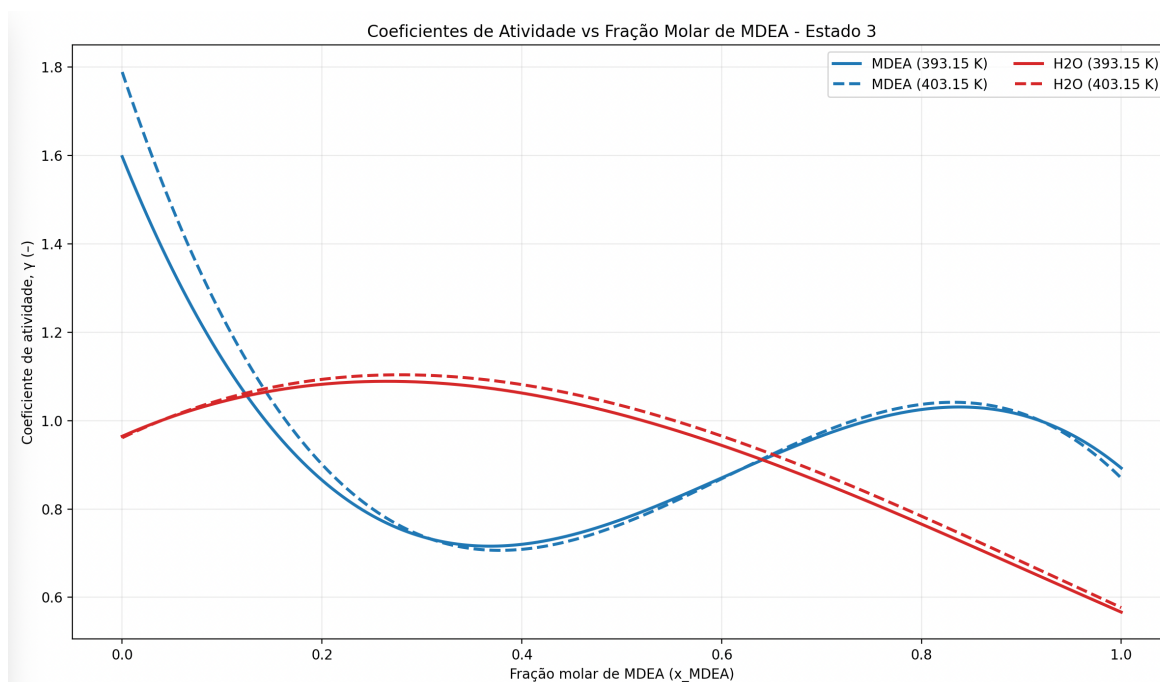
Comparando os dois cenários de temperatura, nota-se que elevar T de 393,15 K para 403,15 K tende a elevar γ de MDEAH^+ e HS^- em quase toda a faixa de composição, e a aumentar levemente γ da H_2O — tendências associadas à redução da estrutura de solvatação em temperaturas mais altas (GONZÁLEZ et al., 2023; ZHANG et al., 2011). Para HCO_3^- , a temperatura altera o sentido da variação: γ cai com MDEA a 393,15 K, mas sobe com MDEA a 403,15 K, convergindo para $\sim 0,8$ – $0,9$ em composições ricas em amina. Esse cruzamento reforça a alta sensibilidade do bicarbonato à combinação composição–temperatura e às interações específicas capturadas pelo eNRTL.

Assim, a análise conjunta de γ em função da fração molar de MDEA e Temperatura esclarece limites operacionais e *trade-offs* do sistema: composições mais ricas em MDEA e temperaturas mais altas favorecem a dessorção ao reduzir a solvatação de espécies carregadas, mas amplificam a não-idealidade, exigindo atenção no ajuste fino de condições para otimizar energia e desempenho na regeneração do solvente.

5.4.3. Comportamento dos coeficientes de atividade no Estado 3

A Figura 7 mostra, de forma direta, como o sistema binário MDEA–água se afasta do ideal no Estado 3, após a remoção de CO_2 e H_2S , para 393,15 K e 403,15 K. As curvas deixam claro que os desvios variam muito com a composição e, em menor escala, com a temperatura, um padrão típico de misturas associativas, em que interações específicas e efeitos de curto alcance governam a energia livre de excesso (CHEN et al., 1982; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Figura 7 – Comportamento dos coeficientes de atividade em função da fração molar de MDEA no Estado 3



Fonte: Autor (2025)

Para a MDEA, o coeficiente de atividade começa elevado em meios muito aquosos e cai rapidamente à medida que a fração de MDEA cresce, atingindo um mínimo em composições intermediárias. A partir daí, volta a subir de modo moderado quando a MDEA se torna majoritária. Em termos práticos, a amina “sofre” quando muito diluída na água, efeito do desajuste com a rede de ligações de hidrogênio, e se estabiliza melhor quando aumentam as interações MDEA–MDEA e MDEA–água; já em composições ricas em MDEA, a água passa a minoritária e os desvios voltam a aparecer, ainda que de forma suave (AUSTGEN et al., 1991; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999).

A água, por sua vez, reage de forma assimétrica. Em composições aquosas, o sistema permanece próximo do ideal e apresenta um leve máximo do coeficiente ao introduzir MDEA, sinal de perturbação da rede aquosa. Quando a fração de MDEA ultrapassa a metade, o coeficiente de atividade da água cai de maneira contínua e se mantém abaixo de 1.

O efeito da temperatura é discreto no intervalo estudado. As curvas de 403,15 K preservam o formato e se deslocam apenas ligeiramente em relação às de 393,15 K. Isso sugere que o aquecimento atenua um pouco a estrutura de solvatação e a “rigidez” da rede aquosa, sem mudar o padrão global, algo esperado para uma variação de apenas 10 K e para

um estado em que predominam interações binárias relativamente robustas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999; KOHL; NIELSEN, 1997).

Do ponto de vista de processo, esses padrões ajudam a ler o comportamento de G_3 e, por consequência, a energia mínima teórica de regeneração. Em composições muito aquosas, a não idealidade da MDEA tende a elevar a contribuição de Gibbs; em composições intermediárias, a proximidade com o ideal suaviza essa influência; e, em meios ricos em MDEA, a queda do coeficiente da água indica maior estabilização da água como soluto, modulando a diferença de energia livre entre estados. Em síntese, escolher a composição do solvente e o perfil térmico com atenção é decisivo, porque pequenas mudanças em fração de MDEA e temperatura alteram de forma sistemática a não idealidade e os limites termodinâmicos do processo (AUSTGEN et al., 1991; KOHL; NIELSEN, 1997).

5.5. Cálculo da variação total da energia livre de Gibbs

Com os códigos implementados e com os valores das frações molares, dos coeficientes de atividades e do somatório ponderado dos ΔG° padrão obtidos foi possível estimar a variação total da energia livre de Gibbs entre o Estado 1 e o Estado 3, o qual é dado pela Equação 30 e que corresponde ao trabalho mínimo para regeneração da solução de MDEA.

A energia livre de Gibbs negativa no Estado 1, avaliada em $-931,97 \text{ J/mol}$, indica que o sistema se encontra em um estado estável do ponto de vista termodinâmico, com as reações de absorção dos gases ácidos já ocorridas e os equilíbrios químicos estabelecidos.

Esse resultado está em consonância com o comportamento esperado de sistemas fortemente interativos, em que a formação de espécies ionizadas contribui para reduzir o potencial químico global do sistema devido à complexação com a água e estabilização dos produtos por efeitos de hidratação (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Já o Estado 3, apresenta valor positivo da energia livre de Gibbs ($1292,22 \text{ J/mol}$) o qual revela que o sistema se encontra em uma condição de maior potencial químico, ou seja, energeticamente menos estável. Essa diferença reflete a regeneração do solvente, onde as espécies reativas foram removidas e o sistema foi “resetado” para uma nova etapa de absorção.

O aumento da energia livre é coerente com a termodinâmica da regeneração de aminas, que exige fornecimento externo de energia (normalmente calor) para desfazer os

equilíbrios de absorção e retornar à forma ativa do solvente (KOHN; NIELSEN, 1997; GONZÁLEZ et al., 2023).

O termo $\Sigma\Delta G^\circ$, avaliado em $-1502,78$ J, representa o efeito acumulado da formação das espécies iônicas que ocorrem no Estado 1 como resultado das reações de dissociação, protonação e hidrólise; esse somatório foi obtido ponderando-se os valores individuais de ΔG° de cada reação pelo número de mols efetivamente formado de cada espécie iônica no equilíbrio, conforme descrito na metodologia. Como a etapa de regeneração corresponde ao sentido inverso dessas reações de formação, na contabilidade do ΔG_{total} o somatório entra com sinal oposto (equivalente a subtrair um número negativo), passando a contribuir como $+1502,78$ J (ATKINS; DE PAULA, 2014; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Portanto, os valores utilizados na Equação 30, para encontrar a variação total da energia livre de Gibbs foram:

- n_1 (estado 1): 100,00 mol
- n_3 (estado 3): 87,52 mol
- G_1 (estado 1) – 931,97 J/mol J/mol
- G_3 (estado 3): 1292,22 J/mol
- $\Sigma\Delta G^\circ$ (somatório ponderado das energias livres padrão): 1502,78 J

Ao aplicar os valores na Equação 30, tem-se:

$$\Delta G_{total} = (87,52 \cdot 1292,22) - (100,00 \cdot 931,97) + (1502,78) \approx 207,7948 \text{ J}$$

$$\Delta G_{total} \approx 207,79 \text{ kJ}$$

Esse valor representa a energia mínima teórica necessária para regeneração completa dos 100 mols de solução de MDEA.

Segundo dados reportados por Gonzalez et al. (2023), o consumo energético real para regeneração da solução de MDEA em processos industriais é entorno de 12.500 kJ/kg de CO_2 removido. Esse valor de consumo energético real de regeneração do solvente foi obtido a partir do consumo térmico no refeedor da coluna de regeneração (*reboiler duty*). Esse equipamento é o principal responsável pelo fornecimento de calor ao processo, promovendo tanto a quebra das ligações químicas entre o $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ e o solvente MDEA quanto a vaporização parcial da água presente na solução, necessária para o arraste dos gases durante a dessorção.

O procedimento adotado pelos autores consiste em medir ou estimar a potência térmica total fornecida ao refeedor, normalmente expressa em unidades como quilowatts (kW) ou gigajoules por hora (GJ/h), e dividi-la pela vazão mássica de CO₂ efetivamente regenerado. Dessa forma, obtém-se uma métrica normalizada, expressa em quilojoules por quilograma de CO₂ (kJ/kg), que independe do porte da planta ou da capacidade de tratamento, permitindo comparações diretas entre diferentes processos, condições operacionais e formulações de solvente.

O valor de 12.500 kJ/kg de CO₂ citado no artigo corresponde, portanto, à energia térmica específica fornecida ao refeedor para regenerar o solvente saturado com gases ácidos. Esse número engloba principalmente três componentes: (i) o calor de reação, necessário para reverter as interações químicas formadas durante a absorção; (ii) o aquecimento sensível da solução rica, elevando-a até a temperatura de regeneração; e (iii) o calor latente de vaporização da água, responsável por gerar o vapor que arrasta os gases ácidos para o topo da coluna. Outros consumos, como perdas térmicas no sistema e trabalho de bombeamento, têm contribuição marginal e não afetam significativamente o valor total.

Nesse sentido, considerando-se que na solução analisada, objeto deste estudo, 5,85 mol de CO₂ foram removidos, tem-se:

$$\text{Massa de CO}_2 = 5,85 \text{ mol} \cdot 44,01 \text{ g/mol} = 257,4585 \text{ g} = 0,2575 \text{ kg de CO}_2$$

$$\text{Energia teórica estimada} = 207,79 \text{ kJ} / 0,2575 \text{ kg de CO}_2 = 806,95 \text{ kJ/kg de CO}_2$$

Comparando com o valor real de 12.500 kJ/kg de CO₂, verifica-se que a energia mínima representa cerca de 6,45% da energia real estimada por González et al. (2023), valor compatível com a faixa de 5% a 15% descrita por Yu e Shi (2017) como típica para a eficiência termodinâmica de processos envolvendo aminas.

$$\frac{806,95}{12500} \times 100 = 6,45\%$$

Esse valor se trata de um marcador termodinâmico que expressa a eficiência entre o limite reversível e a operação industrial. Essa eficiência deve ser entendida como uma margem termodinâmica teórica, não como economia garantida ou plenamente realizável por otimizações.

Em outras palavras, não há estratégia de otimização capaz de fazer convergir os dois patamares. O limite de mínima energia é um referencial reversível que, por definição, desconsidera irreversibilidades inevitáveis, diferenças finitas de temperatura e composição,

resistências à transferência de calor e massa, perdas por atrito e quedas de pressão, eficiências reais de trocadores e caldeiras, além de consumos auxiliares, e não incorpora custos de capital e operação (aquisição e depreciação de equipamentos, manutenção, perdas operacionais, seguros, entre outros). Melhorias de projeto e operação podem reduzir parcialmente essa lacuna (integração térmica, aproximação ao *pinch*, ajuste de refluxos e de temperaturas de abordagem); ainda assim, um hiato substancial sempre permanecerá por limites termodinâmicos e por requisitos de confiabilidade e controle da planta (KOHL; NIELSEN, 1997; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999).

5.6. Avaliação econômico-energética da regeneração do solvente

Neste tópico estão dispostos os resultados de uma análise do consumo energético econômico mínimo para regenerar o solvente, discutindo suas implicações com o mercado. Isso inclui cálculos de custo por tonelada de CO₂ removido, comparações com a aquisição de MDEA nova e uma análise no contexto do mercado de carbono. Consideramos o cenário do Nordeste brasileiro, onde a energia elétrica custa, em média, R\$ 0,85 por kWh (ANEEL, 2025), trazendo uma perspectiva regional para a discussão.

Quando analisamos a energia por unidade de CO₂ removido, o custo mínimo é de 806,95 kJ/kg de CO₂. Essa métrica é crucial para avaliar a sustentabilidade do processo, pois conecta o consumo energético à quantidade de emissões evitadas. Para facilitar comparações, convertamos esse valor para kWh por tonelada de CO₂ (tCO₂):

Energia por kg de CO₂: 806,95 kJ/kg.

Energia por tCO₂ (1.000 kg): 806.950 kJ/tCO₂.

Conversão para kWh (1 kWh = 3.600 kJ): $806.950 \div 3.600 \approx 224,15$ kWh/tCO₂.

Esse consumo energético termodinâmico está dentro de faixas típicas para aminas terciárias como a MDEA, que variam de 700 a 1.200 kJ/kg de CO₂, dependendo de fatores como a concentração do solvente (geralmente 40-50% em peso) e a pressão no processo de regeneração (RINKEMA; VAN DER SPEK; FAAIJ, 2023).

Considerando a tarifa de energia elétrica de R\$ 0,85/kWh no Nordeste, o custo energético da regeneração por tonelada de CO₂ removido é calculado como:

Custo: $224,15 \text{ kWh/tCO}_2 \times \text{R\$ } 0,85/\text{kWh} \approx \text{R\$ } 190,53/\text{tCO}_2$.

Esse valor representa o custo mínimo associado à energia elétrica para regenerar o solvente. É importante destacar que esse cálculo não inclui outros custos operacionais, como

manutenção de equipamentos, perdas de solvente por degradação (em média, 0,1-0,5% por ciclo) ou insumos como água e aditivos, que podem aumentar o custo total em 20-30% (RINKEMA, J.; VAN DER SPEK, M.; FAAIJ, A, 2023).

Para complementar a análise econômica, considerou-se o custo real do consumo energético no refervedor, reportado como 12.500 kJ/kg de CO₂ (González et al., 2023). Convertendo para kWh, obtém-se 3.472,22 kWh/tCO₂, resultando em um custo real de R\$ 2.951,39/tCO₂ (tarifa de R\$ 0,85/kWh). Comparado ao custo mínimo teórico de R\$ 190,53/tCO₂ (baseado em 806,95 kJ/kg de CO₂), o custo real é significativamente maior devido a irreversibilidades práticas, como perdas térmicas, resistências à transferência de calor e massa, e consumos auxiliares no processo de tratamento de gases ácidos em refinarias. Apesar disso, a regeneração permanece economicamente vantajosa no contexto do refino de petróleo, onde os custos totais operacionais (incluindo manutenção e reposição de solvente) são inferiores aos impactos de não tratar os gases, como corrosão de equipamentos e multas ambientais. Estratégias de otimização, como integração térmica e ajuste de refluxos no refervedor, podem reduzir a lacuna entre o custo mínimo e o real, melhorando a eficiência global do processo.

Para avaliar se regenerar o solvente é mais vantajoso do que o substituir, foi comparado o custo de regeneração com o preço de MDEA nova, estimado em R\$ 12.000,00 por tonelada, com base em cotações de mercado para IBCs (*Intermediate Bulk Containers*) de 1.000 kg de acordo com o Alibaba (plataforma de cotações de materiais para projetos). A MDEA, em soluções aquosas de 40-50%, absorve tipicamente 0,25 a 0,5 kg de CO₂ por kg de solvente (KOHL; NIELSEN, 1997). Assim, o custo de substituição por tonelada de CO₂ removido seria:

Para 0,25 kg CO₂/kg MDEA: $R\$ 12.000,00 \div 0,25 \approx R\$ 48.000,00/tCO_2$.

Para 0,5 kg CO₂/kg MDEA: $R\$ 12.000,00 \div 0,5 \approx R\$ 24.000,00/tCO_2$.

Em comparação, o custo de regeneração (R\$ 190,53/tCO₂) é extremamente menor. Isso mostra que regenerar o solvente é, de longe, mais econômico do que comprar MDEA nova, mesmo considerando múltiplos ciclos de uso. Prolongar a vida útil do solvente, reduzindo perdas por degradação térmica ou oxidativa, pode aumentar ainda mais essa vantagem, permitindo centenas de ciclos antes da substituição.

Para entender o impacto econômico, comparamos o custo de regeneração com os preços de créditos de carbono. No Brasil, em agosto de 2025, o mercado voluntário de

carbono oferece créditos entre R\$ 26,50 e R\$ 53,00 por tCO₂ (equivalente a US\$ 5-10, considerando R\$ 5,33/USD) (BNDES, 2023). O mercado regulado, ainda em desenvolvimento (PL 182/2019), sugere preços em torno de US\$ 4,80/tCO₂ (VALOR ECONÔMICO, 2025). Globalmente, o mercado europeu (EU ETS) registra valores acima de €70/tCO₂ (aproximadamente R\$ 410,00/tCO₂), enquanto mercados voluntários internacionais pagam de US\$ 4,80 a US\$ 7,37/tCO₂ para créditos *nature-based* e até US\$ 170-500/tCO₂ para remoções tecnológicas (BLOOMBERGNEF, 2025; S&P GLOBAL, 2025).

Com o custo mínimo de R\$ 190,53/tCO₂, a regeneração não é imediatamente lucrativa no mercado voluntário brasileiro, com uma margem negativa de R\$ 137-164/tCO₂; no entanto, considerando o custo real (R\$ 2.951,39/tCO₂), a viabilidade é ainda mais desafiadora nesse mercado, com margens negativas substanciais, embora o processo contribua para conformidade ambiental no refino. Em contrapartida, no mercado europeu, o custo mínimo geraria um lucro de cerca de R\$ 219/tCO₂, e mesmo o custo real poderia ser viável com otimizações, sugerindo potencial para exportação de créditos ou parcerias internacionais. A certificação de créditos exige investimentos em monitoramento e validação (estimados em 10-20% do valor do crédito), mas pode elevar o preço para US\$ 15-24/tCO₂ em mercados *nature-based*, melhorando a atratividade econômica ao integrar a captura de CO₂ com metas de descarbonização. Algumas estratégias para melhorar a viabilidade incluem:

Energia Renovável: No Nordeste, fontes eólicas e solares podem reduzir a tarifa elétrica para R\$ 0,40-0,50/kWh, baixando o custo de regeneração para cerca de R\$ 90-112/tCO₂ e o custo real para R\$ 1.388,89–1.736,11/tCO₂, tornando-o competitivo no mercado brasileiro.

Certificação de Créditos: A captura de CO₂ com MDEA pode gerar créditos de alta qualidade, valorizados em US\$ 15-24/tCO₂ em mercados *nature-based* (BLOOMBERGNEF, 2025).

Impacto Ambiental: O consumo energético de 224,15 kWh/tCO₂ gera emissões secundárias de 0,1-0,2 tCO₂/tCO₂ capturada (com base no fator de emissão da matriz brasileira, 0,05-0,1 kgCO₂/kWh) (EPE, 2024) para o consumo real, essas emissões aumentam para 0,17-0,35 tCO₂/tCO₂, mas ainda assim a regeneração é mais sustentável do que produzir MDEA nova, que consome 5-10 GJ/t em processos intensivos em energia fóssil (RINKEMA; VAN DER SPEK; FAAIJ, 2023). Uma abordagem promissora para aumentar

a sustentabilidade é reutilizar a MDEA saturada, em vez de descartá-la, em processos de captura de CO₂ do ar (*Direct Air Capture*) ou de gases de chaminé (como em usinas termoeletricas), que poderiam gerar créditos de maior valor (US\$ 170–500/tCO₂ para remoções tecnológicas). Apesar de desafios como adaptações operacionais e degradação adicional do solvente, essa reutilização alinha-se à economia circular, reduzindo o descarte e ampliando o potencial econômico no contexto de CCS (*Carbon Capture and Storage*).

Olhando para o futuro, o mercado de carbono brasileiro pode movimentar US\$ 100 bilhões até 2030 (VALOR ECONÔMICO, 2025). Investir em tecnologias como controle de processos por inteligência artificial pode otimizar ainda mais a regeneração, reduzindo custos e emissões. Isso posicionaria o processo como um pilar da transição energética, criando oportunidades econômicas e empregos.

A regeneração de MDEA é energeticamente eficiente e economicamente vantajosa em comparação com a substituição do solvente, com um custo mínimo de R\$ 190,53/tCO₂ e real de R\$ 2.951,39/tCO₂ que a tornam viável no processo de tratamento de gases do refino de petróleo e em mercados de carbono globais, embora menos competitiva no Brasil atual sem otimizações. Estratégias como o uso de energia renovável, certificação de créditos e reutilização da MDEA em captura de CO₂ do ar ou gases de chaminé podem torná-la mais atrativa localmente, promovendo sustentabilidade e integração com metas de descarbonização.

5.7. Análises de Sensibilidade da variação de ΔG_{total}

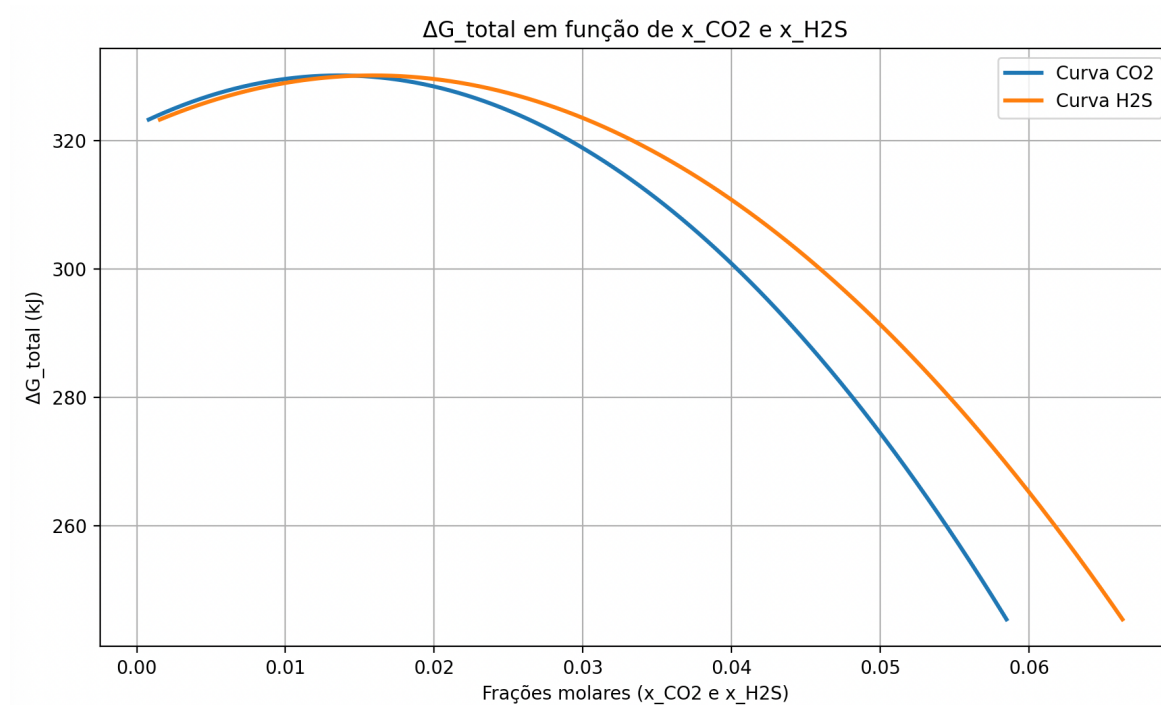
Este tópico tem como objetivo avaliar como variações em parâmetros operacionais influenciam diretamente o valor de ΔG_{total} , revelando comportamentos críticos e oportunidades de otimização no processo. A seguir, são apresentados os efeitos da alteração da carga de gases dissolvidos, da concentração de MDEA e da temperatura de operação sobre a energia livre total do sistema.

5.7.1. Sensibilidade à concentração de gases dissolvidos

Para além dos cálculos pontuais realizados, é fundamental compreender como pequenas variações nas condições operacionais impactam o desempenho termodinâmico do processo. Dentre os fatores mais relevantes, destaca-se a concentração de gases ácidos dissolvidos na solução de MDEA, notadamente o dióxido de carbono (CO₂) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S), cuja absorção e posterior dessorção determinam diretamente a eficiência energética da regeneração.

A Figura 8 apresenta a sensibilidade da energia livre de Gibbs total (ΔG_{total}) em função da variação simultânea das frações molares de CO_2 e H_2S dissolvidos na solução de MDEA. As faixas de variação adotadas para os gases seguem as condições reportadas por González et al. (2023), com a fração molar de CO_2 variando de 0,000806 a 0,0585, e de H_2S entre 0,00156 e 0,0663. Durante essa análise, a fração molar da MDEA foi mantida constante, enquanto a fração de água foi ajustada automaticamente para garantir o fechamento da composição da mistura. Os resultados indicam que o aumento da quantidade de gases dissolvidos provoca um decaimento significativo no valor de ΔG_{total} , refletindo uma menor exigência energética para o processo de regeneração da solução.

Figura 8 - Variação de ΔG_{total} com as frações Molares de CO_2 e H_2S



Fonte: Autor (2025)

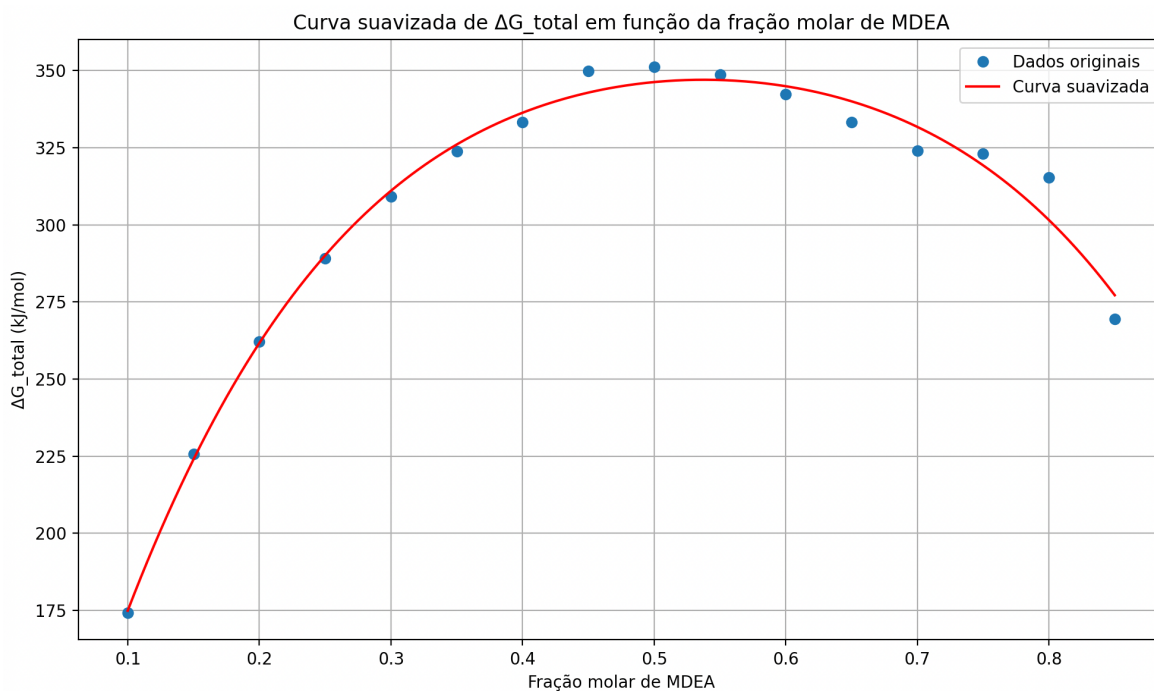
As duas curvas apresentam um máximo raso em baixas cargas (entre $x \approx 0,01$ e $0,02$) e, a partir daí, um declive monotônico: quanto maior a carga de gás ácido dissolvido, menor a diferença de energia livre entre o estado saturado e o estado regenerado. Termodinamicamente, esse comportamento decorre do aumento das atividades das espécies ácidas no líquido, que eleva os potenciais químicos do estado rico e encurta a distância para o estado pobre. Em outras palavras, o gradiente de Gibbs disponível por mol de solução se reduz quando a mistura se aproxima do equilíbrio químico de saturação (AUSTGEN et al., 1991; SEMAAN et al., 2017; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999). Importante notar que essa queda de ΔG_{total} é por mol de solução; na operação real, a energia

por massa de gás removido pode aumentar em cargas elevadas, porque há mais mols a serem dessorvidos e porque as irreversibilidades do processo passam a dominar (KOHL; NIELSEN, 1997; ROCHELLE, 2009).

A comparação entre as curvas indica ainda que, para a mesma fração molar, a solução contendo H_2S mantém ΔG_{total} ligeiramente maior do que a contendo CO_2 (curva de H_2S acima da de CO_2). No escopo do modelo e das condições avaliadas, isso sugere que o decréscimo da força motriz teórica é menos acentuado quando o carregamento é dominado por H_2S . Uma justificativa plausível está na especiação e na acidez mais pronunciada do H_2S , que favorece a formação de $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ com constantes de equilíbrio diferentes das do sistema carbonato/bicarbonato, além de coeficientes de atividade distintos, preservando parte do desbalanceamento de energia livre (KOHL; NIELSEN, 1997; AUSTGEN et al., 1991). Em termos práticos, isso não significa que H_2S seja “mais caro” de regenerar; significa apenas que, no limite termodinâmico calculado, a perda de ΔG_{total} com a carga é um pouco menor para H_2S do que para CO_2 , dada a química ácido-base e a não idealidade específicas de cada sistema.

5.7.2. Sensibilidade à variação da fração molar de MDEA

A fração molar de MDEA na solução exerce influência direta sobre a energia mínima necessária para regeneração do sistema, dado seu papel fundamental na absorção dos gases ácidos e na formação de espécies iônicas no meio aquoso. A Figura 9 mostra a variação da energia livre de Gibbs total (ΔG_{total}) em função da fração molar de MDEA (de 0,0 a 0,87), com os demais componentes ajustados para manter o fechamento da composição. A curva suavizada representa uma regressão polinomial aplicada aos pontos simulados, permitindo observar de forma clara o comportamento da energia teórica ao longo da composição.

Figura 9 - Variação de ΔG_{total} com a fração molares de MDEA

Fonte: Autor (2025)

Observa-se que ΔG_{total} aumenta com o acréscimo da fração molar de MDEA até atingir um valor máximo próximo a $x_{\text{MDEA}} \approx 0,5$, indicando uma composição ideal em termos de demanda energética para regeneração. A partir desse ponto, a curva decresce, sugerindo que frações muito elevadas de MDEA não resultam em maior energia de regeneração, o que pode ser atribuído à limitação da solubilidade dos gases ácidos e à menor contribuição de interações químicas relevantes no sistema. Esse comportamento não linear está alinhado com o trabalho de YU e SHI (2017), que aponta que sistemas aquosos com aminas exibem zonas de desempenho ótimo associadas a um balanço entre basicidade, solubilidade e estabilidade térmica.

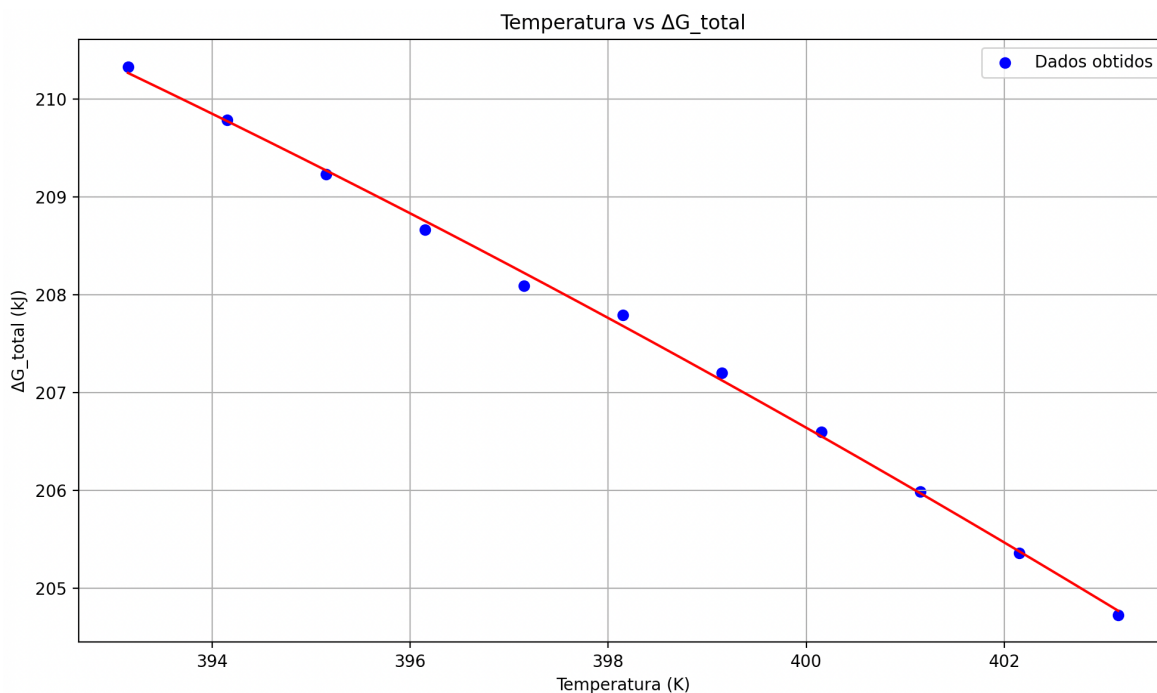
Essa análise reforça que a composição da solução deve ser cuidadosamente ajustada conforme as condições operacionais da planta, evitando tanto concentrações excessivamente diluídas quanto superconcentradas de MDEA, as quais podem comprometer o rendimento energético e a eficiência do processo. Em termos práticos, o gráfico indica que há um ponto ótimo de fração molar em que a energia de regeneração atinge seu pico, e ultrapassá-lo pode representar desperdício de reagente sem ganhos em absorção ou economia energética.

5.7.3. Sensibilidade à variação da temperatura

A influência da temperatura sobre a energia livre de Gibbs total (ΔG_{total}) é um fator crucial para a compreensão do desempenho termodinâmico dos sistemas de regeneração de

aminas. A Figura 10 apresenta o comportamento de ΔG_{total} em função da variação da temperatura entre 393,15 K e 403,15 K, mantendo constante a composição da solução simulada. Os dados demonstram uma relação aproximadamente linear, com excelente ajuste ($R^2 = 0,9998$), o que reforça a robustez do modelo termodinâmico adotado.

Figura 10 - Variação de ΔG_{total} com a temperatura do sistema



Fonte: Autor (2025)

Observa-se na Figura 10 que ΔG_{total} diminui de forma quase linear quando a temperatura é elevada no intervalo de 393–403 K. O ajuste linear indica uma dependência forte e monotônica: temperaturas mais altas reduzem a energia livre mínima teórica associada à regeneração. Em termos termodinâmicos, essa tendência é esperada porque a dessorção/liberação de CO_2 e H_2S está associada a ganho de desordem no sistema ($\Delta S > 0$); assim, o termo entrópico $-T\Delta S$ passa a diminuir ΔG à medida que T aumenta, tornando o processo mais favorável do ponto de vista do limite reversível. Essa leitura é consistente com as relações clássicas de Gibbs-Helmholtz/Van't Hoff e com a literatura de regeneração de aminas, que mostra o deslocamento do equilíbrio para a fase gasosa em temperaturas mais altas (ATKINS; DE PAULA, 2014; KOHL; NIELSEN, 1997; SEMAAN et al., 2017).

Do ponto de vista de engenharia, o resultado não implica que a planta consumirá menos energia ao simplesmente elevar a temperatura. O valor de ΔG_{total} representa um limite termodinâmico a cada 100 mols de solução; já o consumo real inclui irreversibilidades (diferenças finitas de temperatura, resistências de transferência de calor e massa, quedas de

pressão) e cargas de aquecimento (sensível e de vapor no refulvedor), que podem aumentar com T dependendo da estratégia operacional. Em outras palavras, temperaturas maiores reduzem o mínimo teórico, mas o ponto ótimo industrial resulta do balanço entre força motriz de dessorção, penalidades energéticas e restrições de equipamento (KOHL; NIELSEN, 1997; ROCHELLE, 2009).

Em síntese, o gráfico confirma que elevar a temperatura diminui ΔG_{total} no intervalo avaliado, comportamento coerente com um processo endotérmico e entrópico de regeneração, e reforça a necessidade de considerar a sensibilidade térmica do sistema ao definir condições de operação e metas realistas de desempenho.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo apresentou uma abordagem termodinâmica detalhada para estimar a energia mínima necessária à regeneração de soluções aquosas de MDEA saturadas com gases ácidos (CO_2 e H_2S) no contexto do refino de petróleo, utilizando modelagem computacional baseada no modelo eNRTL e na Equação de Gibbs para representar as interações moleculares e iônicas do sistema MDEA- H_2O - CO_2 - H_2S . Os resultados indicaram uma energia mínima teórica de 806,95 kJ/kg de CO_2 (207,8 kJ para 100 mol de solução), equivalente a 6,45% do consumo energético real reportado em processos industriais (12.500 kJ/kg de CO_2 , conforme González et al., 2023), situando-se dentro da faixa de eficiência termodinâmica típica para aminas terciárias (5–15%). Essa diferença significativa entre o consumo mínimo e o real destaca a presença de irreversibilidades práticas, como perdas térmicas e resistências à transferência de calor e massa no refeedor, sugerindo oportunidades para otimização operacional, como integração térmica ou ajustes de refluxo, que podem reduzir o consumo real e aproximá-lo do limite teórico. Economicamente, o custo mínimo de regeneração (R\$ 190,53/t CO_2 , com tarifa elétrica de R\$ 0,85/kWh) é altamente competitivo frente à substituição por MDEA nova (R\$ 24.000–48.000/t CO_2), mas o custo real (R\$ 2.951,39/t CO_2 , baseado em 3.472,22 kWh/t CO_2) reduz a viabilidade no mercado voluntário brasileiro de carbono (R\$ 26,50–53,00/t CO_2), embora permaneça vantajoso no mercado europeu (R\$ 410,00/t CO_2), reforçando a relevância de estratégias como uso de energia renovável para melhorar a competitividade. As análises de sensibilidade revelaram que operar com frações molares de MDEA entre 0,45–0,55 maximiza a eficiência energética, enquanto limitar a saturação do solvente reduz a demanda de energia e a degradação química, fornecendo diretrizes práticas para otimização de unidades de tratamento de gases ácidos. A possibilidade de reutilizar MDEA exausta em processos de captura de CO_2 do ar (*Direct Air Capture* - DAC) ou de gases de chaminé foi identificada como uma abordagem promissora, pois pode prolongar a vida útil do solvente, reduzir o descarte e gerar créditos de carbono de maior valor (US\$ 170–500/t CO_2 para remoções tecnológicas), alinhando o processo às metas de economia circular e descarbonização. Esses resultados confirmam a robustez do modelo eNRTL e sua aplicabilidade na previsão de comportamentos de processo, oferecendo suporte para decisões operacionais e estratégicas em refinarias.

No que se diz respeito às sugestões para trabalhos futuros, a presente pesquisa abre espaço para desdobramentos e aprofundamentos que podem ampliar a compreensão e aplicação prática dos resultados obtidos. Nesse sentido, recomenda-se que trabalhos futuros contemplem as abordagens a seguir.

- **Integração com modelos de transporte de calor e massa**

Sugere-se associar a modelagem termodinâmica adotada neste estudo a modelos cinéticos e hidrodinâmicos, permitindo representar não apenas o equilíbrio químico, mas também as limitações práticas impostas pelas taxas de transferência de calor e massa nas colunas de absorção e regeneração. Tal integração pode oferecer uma visão mais realista do desempenho do sistema e apoiar ajustes operacionais mais precisos.

- **Avaliação do uso de misturas de aminas e aditivos**

Indica-se o estudo de misturas binárias ou ternárias de aminas, bem como a adição de cossolventes, como o etilenoglicol, com o objetivo de avaliar o impacto sobre a eficiência energética, estabilidade química, viscosidade e perdas por arraste. Esses testes podem identificar formulações com melhor custo-benefício e menor impacto ambiental.

- **Avaliação ambiental pelo método de Análise de Ciclo de Vida (ACV)**

Sugere-se a incorporação de estudos de ACV para avaliar os impactos ambientais ao longo de todo o ciclo de vida do solvente MDEA, contemplando etapas de produção, uso, regeneração, possíveis reaproveitamentos e destinação final. Tal abordagem amplia a perspectiva do desempenho do processo, alinhando-o às diretrizes da sustentabilidade e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

- **Aplicação da metodologia a solventes emergentes**

Recomenda-se a aplicação da metodologia desenvolvida a outros solventes utilizados em processos de captura de CO₂ e H₂S, como aminas estericamente impedidas e líquidos iônicos. A comparação do desempenho energético e ambiental entre diferentes solventes pode contribuir para a seleção de alternativas mais eficientes e alinhadas às políticas de descarbonização.

- **Exploração de tecnologias de regeneração alternativas**

Propõe-se o estudo de tecnologias de regeneração com menor demanda energética, como processos híbridos combinando regeneração térmica e separações por membranas, eletrodialise ou extração líquida. Essas alternativas podem reduzir significativamente o consumo de vapor e ampliar a competitividade do processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. *Relatório de Sustentabilidade 2023*. Rio de Janeiro: ANP, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: 29 jul. 2025.

ALBUQUERQUE, J. C.; SILVA, F. R.; ALMEIDA, R. M. **Estimating the Energy Requirements for the Thermal Regeneration of Spent MDEA Using Gibbs Free Energy Calculations.** *Journal of Chemical Engineering*, v. 35, p. 102-115, 2019.

ALMUNTASHERI, A. H.; AL-ASHHAB, A.; ALMUSLEH, R. M. **Energy optimization of CO₂ capture using concentrated MDEA solvents in packed absorber–stripper systems.** *Energy Reports*, v. 9, p. 1115–1128, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.01.089>

ALTOÉ, F.S. et al. XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP – 2021. **Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos compostos por líquidos iônicos.** 2021.

ALTOÉ, M. V. et al. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas com solventes para captura de CO₂: modelagem e simulação com NRTL.** *Revista Virtual de Química*, v. 13, n. 4, p. 1022-1039, 2021.

AROUA, M. K. et al. **Modeling of CO₂ absorption in aqueous solutions of MDEA using PZ as a catalyst.** *Chemical Engineering Journal*, v. 90, n. 1-2, p. 39-51, 2002.

ASPEN TECHNOLOGY INC. *Aspen Plus® V12: Electrolyte Property Methods*. Burlington, MA, 2023.

ASTARITA, G.; CARRÀ, S.; MARRA, F. **CO₂ absorption in aqueous MDEA solutions.** *Chemical Engineering Science*, v. 38, p. 1713–1717, 1983.

AUSTGEN, D. M.; ROCHELLE, G. T.; CHEN, C.-C. **Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 28, n. 7, p. 1060-1073, 1989. DOI: 10.1021/i200003a011.

BIDKHORI, M. et al. **Heat integration of CO₂ capture and compression processes using amine solvents.** *Energy*, v. 229, p. 120638, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120638>.

BIDKHORI, M.; LI, J.; RAHIMPOUR, M. R. **Process integration and energy analysis of acid gas removal in amine-based CO₂ capture plants: a review.** *Journal of CO₂ Utilization*, v. 47, p. 101489, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101489>

BIELING, V. et al. **Thermodynamic properties of aqueous alkanolamine solutions for acid gas processing.** *Fluid Phase Equilibria*, Amsterdam, v. 49, p. 151-161, 1989. DOI: 10.1016/0378-3812(89)85011-2.

BLOOMBERGNEF. *Carbon Offset Market Outlook 2025*. Nova York: BloombergNEF, 2025. Disponível em: <https://www.bloombergnef.com>. Acesso em: 20 ago. 2025.

BNDES. *Mercado de carbono no Brasil: perspectivas e desafios*. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2023. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 2025.

BRASIL. **Lei Federal 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 12 jul. 2024.

CARROLL, J. *Acid Gas Treating and Sulfur Recovery*. 2. ed. Gulf Professional Publishing, 2010.

CHAPOY, A.; YANG, J.; TSIVINTZAS, I. **Thermodynamic modelling and analysis of CO₂-H₂S-MDEA systems using e-NRTL model for acid gas treating.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 517, p. 112616, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112616>

CHEN, C.-C.; EVANS, L. B. **A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems.** *AIChE Journal*, New York, v. 28, n. 4, p. 588-596, 1982. DOI: 10.1002/aic.690280411.

CROCETTA, M. S.; AQUINO, T. F. **Simulação da absorção de gases ácidos provenientes da gaseificação do carvão mineral brasileiro utilizando soluções aquosas de MDEA.** III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2019.

CULLINANE, J. T.; SEINFELD, J. H. **Amine Solvent Formulations for CO₂ Capture.** *Journal of Environmental Science & Technology*, 2006.

DE MELLO, L. **Estudo do Processo de Absorção de CO₂ em Soluções de Aminas Empregando-se Coluna Recheada.** [s.l.: s.n.]. Acesso em: 8 jul. 2024.

DOS SANTOS, K. **Implantação de Método Analítico para Determinação de Dietanolamina (DEA) e Metildietanolamina (MDEA) em Efluentes Industriais por Cromatografia Iônica.** [s.l: s.n.]. Acesso em: 8 jul. 2024.

DUMÉÉ, L.; SCHOLÉS, C.; STEVENS, G.; KENTISH, S. **Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A Review.** *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 10, p. 443-455, 2012.

EPE. **Balanço Energético Nacional 2024.** Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 2025.

FERNÁNDEZ-PRINI, R.; HARVEY, A. H.; PALMER, D. A. **Thermodynamics of Aqueous Electrolytes at High Temperatures and Pressures.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 32, n. 2, p. 903–916, 2003.

FERRARI, R.; ANDRADE, E. **Incineração De Resíduos Sólidos Para Recuperação De Energia E Seus Impactos ambientais: Um Estudo De Revisão No Brasil.** [s.l: s.n.]. Acesso em: 15 jul. 2024.

GAO, W. et al. **Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges.** *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 20, p. 8584-8686, 2020. DOI: 10.1039/D0CS00025F.

GLASSCOCK, D. A. et al. **A rate-based model for packed absorption columns for CO₂ absorption using MDEA.** *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 11, p. 2829–2845, 1991.

GONZALEZ, M. I.; BONILLA, J.; VILLALOBOS, A.; GÓMEZ, D. **CO₂ and H₂S absorption in aqueous MDEA with ethylene glycol: Electrolyte NRTL, rate-based process model and pilot plant experimental validation.** *Separation and Purification Technology*, v. 318, p. 123993, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123993>

GUSTAFSSON, L.; MORTENSEN, P.; DAHL, A. **Enhanced Predictive Capability of the UNIFAC Model for Industrial Applications.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, p. 891-905, 2021.

HAGHTALAB, A.; MAZLOUMI, S. H. **Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the solubility of CO₂ and H₂S in aqueous MDEA, DEA, and MDEA + DEA solutions.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 26, p. 8568-8582, 2018.

HASSE, H.; BEYER, D.; GMEHLING, J. **Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria in aqueous MDEA solutions.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 158–160, p. 821–829, 1999.

HENRIQUES, Cristina Vicente; CARNEIRO, Mariah Couzzi. **Projeto conceitual de planta de aminas para remoção industrial de H₂S do gás natural.** 2011. 99 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

HENRY, I. A.; KOWARZ, V.; ØSTGAARD, K. **Aerobic and anoxic biodegradability of amines applied in CO₂ capture.** *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 58, p. 266-275, 2017.

IBRAHIM, A. Y.; ASHOUR, F. H.; GADALLA, M. A. **Refining plant energy optimization.** *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, n. 5, p. 4593–4606, out. 2021.

IPCC. *Sixth Assessment Report – Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change.* Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/>. Acesso em: 06 ago. 2025.

ISLAM, M. S. et al. **Degradation Studies of Amines and Alkanolamines During Sour Gas Treatment Process.**

KAMALPOUR, M.; MEHABLIA, A. **Optimization of NRTL parameters in the absorption of CO₂ by aqueous MDEA using differential evolution algorithm.** *Applied Thermal Engineering*, v. 42, p. 89–95, 2012.

KAMPS, A. P.-S. et al. **Solubility of CO₂ in aqueous solutions of methyldiethanolamine.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, Washington, v. 46, n. 3, p. 713-717, 2001. DOI: 10.1021/jc000213m.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R. **Fundamentals of natural gas processing.** Boca Raton: CRC Press, 2006.

KIM, Y. S.; OH, S. Y.; LEE, C. H. **Impact of amine concentration on energy consumption in CO₂ regeneration from MDEA-based solvents.** *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 177, p. 109027, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109027>

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas purification**. 5th ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2017.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. 5. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

LARSEN, J. **Mathematical models for the physicochemical properties of different amine-based solvents in post combustion capture**. [s.l: s.n.]. Acesso em: 8 jul. 2024.

LAW, L. C.; YUSOFF AZUDIN, N.; ABD. SHUKOR, S. R. **Optimization and economic analysis of amine-based acid gas capture unit using monoethanolamine/methyl diethanolamine**. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 20, n. 3, p. 451–461, 6 out. 2017.

LEHMANN, J.; KÖNIG, B.; HENSEL, M. **Physical Chemistry for the Life Sciences**. 2. ed. Cham: Springer Nature, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-78629-2>.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

LI, X. et al. **Energy Optimization for Amine-Based CO₂ Capture Process: A Review**. *Energy Reports*, v. 6, p. 413-422, 2020.

Li, Xiu., Jiang, Y., Liu, Z., & Wang, Z. (2020). **Energy Optimization for Amine-Based CO₂ Capture Process: A Review**. *Energy Reports*, 6, 413-422.

LI, Y.-G.; SHEN, S.-F. **Vapor-liquid equilibria of H₂S and CO₂ in aqueous MDEA solutions**. *Chemical Engineering Science*, Oxford, v. 47, n. 9-11, p. 2743-2748, 1992. DOI: 10.1016/0009-2509(92)87138-8.

LIBRALATO, G.; GHIRARDINI, A. V.; AVEZZÙ, F. Evaporation and air-stripping to assess and reduce ethanolamines toxicity in oily wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 928-936, 2008.

LINSTROMBERG, S. M.; ADAMS, J. R.; STEVENS, M. J. **Application of the UNIFAC Model to Complex Chemical Systems**. *AIChE Journal*, v. 65, p. 243-251, 2019.

LIU, Y. et al. **Thermodynamic modeling of CO₂ solubility in aqueous solutions of methyldiethanolamine and piperazine**. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 84, p. 139-153, 2019.

MAHMOUDI, H.; VAHIDNIA, M.; MEHRPOUYA, M.; RAHIMPOUR, M. R. Modeling and simulation of CO₂ removal using aqueous MDEA solution in a packed-bed absorber. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 17, p. 239–247, 2013.

MARTINIANO, G. et al. **Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural Projeto de Final de Curso**. [s.l: s.n.]. Acesso em: 8 jul. 2024.

MARTINS, L. P.; OLIVEIRA, S. R.; BARROS, D. A. **Economic and Environmental Assessment of the Regeneration of Spent MDEA**. *Energy Conversion and Management*, v. 150, p. 118-127, 2021.

Metil-dietanolamina (MDEA). Disponível em: <https://www.equilex.com/pt/products/methyl-diethanol-amine-mdea>. Acesso em: 9 jul. 2024.

MOCK, B.; EVANS, L. B.; CHEN, C.-C. **Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems**. *AIChE Journal*, New York, v. 32, n. 10, p. 1655-1664, 1986. DOI: 10.1002/aic.690321004.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 7767, N-Methyldiethanolamine**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Methyldiethanolamine>. Acesso em: 10 jul. 2024.

NEUMANN, T. et al. **Thermodynamic Properties of Methyl Diethanolamine**. *International Journal of Thermophysics*, v. 43, n. 1, 3 nov. 2021.

OHTAGUCHI, K.; KOIDE, K.; YOKOYAMA, T. An ecotechnology-integrated MEA process for CO₂ removal. *Energy Conversion and Management*, v. 36, p. 401-404, 1995.

Óleo e Gás | Bureau Veritas Brazil. Disponível em: <https://www.bureauveritas.com.br/pt-br/mercados-servicos/industria/oleo-e-gas>. Acesso em: 8 jul. 2024.

OLI Systems. **ESP FLOWSHEET SIMULATION - Gas Sweetening using DEA**. Disponível em: <http://support.olisystems.com/ApplicationBriefs/Briefs%20%20Gas%20Sweetening%20using%20DEA.pdf>. Acesso em: 2 jan. 2011.

ORANGI, S. et al. **Simulation and economic analysis of MEA+PZ and MDEA+MEA blends in post-combustion CO₂ capture plant**. Linköping Electronic Conference Proceedings, p. 317–324, 22 set. 2021.

OUZOUNIS, C. A.; BRENNECKE, J. F. *Volumetric properties of aqueous solutions of methyldiethanolamine (MDEA)*. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 42, n. 5, p. 1045–1052, 1997. <https://doi.org/10.1021/jc960283z>.

Petrobras vai retomar obras na Refinaria Abreu e Lima. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-06/petrobras-vai-retomar-obras-na-refinaria-abreu-e-lima-em-recife>. Acesso em: 8 jul. 2024.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5^a ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRASSER, H. M.; BADER, T.; SCHMIDT, R. **Modeling of Liquid Mixtures Using the UNIQUAC Model: Recent Developments**. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 125, p. 55-65, 2018.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998. 870 p. ISBN 978-0139777455.

QIN, M. et al. **Techno-Economic Analysis of CO₂ Capture Using MDEA from Natural Gas Processing Plants**. Journal of Cleaner Production, v. 311, p. 127577, 2021.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4^a ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures**. AIChE Journal, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.

RINKEMA, J.; VAN DER SPEK, M.; FAAIJ, A. **Energy and economic analysis of amine-based CO₂ capture systems**. *Energy Conversion and Management*, v. 270, p. 116-130, 2023. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.116130.

ROBERTS, P. et al. **Sustainable methods for the management of spent amine solutions in gas treating processes**. Environmental Science & Technology, v. 55, n. 14, p. 9572-9585, 2021. DOI: 10.1021/acs.est.1c01708.

ROCHELLE, G. T. *Amine Scrubbing for CO₂ Capture*. *Science*, v. 325, n. 5948, p. 1652–1654, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1176731>.

RODRIGUES, A. L. et al. **Sustainability in Amine Regeneration**. *Journal of Cleaner Production*, 2021.

ROGERS, C. M.; TAN, Y.; WANG, T. **Advances in Thermodynamic Models for Electrolyte Solutions: The Debye-Hückel Approach**. *Chemical Reviews*, v. 119, p. 9396–9422, 2019.

ROGERS, W. J.; CHEN, C. C. **Industrial Applications of Amines**. *Chemical Engineering Progress*, 2013.

S&P GLOBAL. *Global Carbon Market Trends 2025*. Londres: S&P Global, 2025. Disponível em: <https://www.spglobal.com>. Acesso em: 20 ago. 2025.

SALEH, S. et al. **Optimization of MDEA-PZ Ratio and Concentration for CO₂ Removal in Semi-Lean Membrane Contactor Process**. *E3S Web of Conferences*, v. 287, p. 03009, 2021.

SANTOS, P. **Estudo do Reaproveitamento da Corrente de Gás de Refinaria para Produção de Petroquímicos**. Disponível em: https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/22149/1/PSantos_compressed.pdf. Acesso em: 7 jul. 2024.

SAVAGE, D. W.; SHANKAR, R.; VERA, J. H. *Physical and thermodynamic properties of aqueous hydrogen sulfide solutions*. *AIChE Journal*, v. 27, n. 6, p. 984–991, 1981. <https://doi.org/10.1002/aic.690270615>.

SCHMIDT, J. et al. Modelling electrolyte systems using the Electrolyte NRTL equation: A review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 254, n. 1–2, p. 27–49, 2007.

SCHMIDT, K.A.G.; MAHAM, Y.; MATHER, A.E. **Use of the NRTL equation for simultaneous correlation of vapour-liquid equilibria and excess enthalpy**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 1, p. 61–72, 2007.

IEA. *CCUS in Clean Energy Transitions*. Paris: International Energy Agency, 2020.

Disponível em: <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>. Acesso em: 06 ago. 2025.

SCHNEIDER, C. R. et al. **Amine-Based CO₂ Capture**. *Chemical Reviews*, 2012.

SILVA GUIMARÃES, A. R. **Estimação de parâmetros de preditores de loadings de equilíbrio de gases ácidos em soluções aquosas de etanolaminas: superfícies de resposta e modelo fenomenológico.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, J. J. et al. **Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + ácido acético + água.** Research, Society and Development, v. 11, n. 7, e9311729685, 2022.

SILVA, M. J. et al. **Advances in Wastewater Treatment Technologies.** Journal of Environmental Management, 2018.

SINGH, P. et al. **Energy Requirements for CO₂ Capture from Flue Gas Using Aqueous Amine-Based Solvents.** *Energy Procedia*, v. 63, p. 1107–1114, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.120>.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 7^a ed. São Paulo: LTC, 2007.

SMITH, P. G.; KAY, R. L.; WILLIAMS, J. L. **Thermodynamic Properties of MDEA Solutions Using the UNIQUAC Model.** Chemical Engineering Science, v. 223, p. 115-127, 2020.

VALOR ECONÔMICO. **Mercado de carbono regulado no Brasil avança com PL 182/2019.** São Paulo: Valor Econômico, 14 jan. 2025. Disponível em: <https://www.valor.com.br>. Acesso em: 20 ago. 2025.

WBCSD. **ESG Disclosure Handbook: ESG Integration and Reporting.** World Business Council for Sustainable Development, 2021. Disponível em: <https://www.wbcsd.org/Programs/Redefining-Value/ESG-Disclosure>. Acesso em: 06 ago. 2025.

WEILAND, R. H.; DINGMAN, J. C.; CRONIN, D. B. **Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions.** Journal of Chemical & Engineering Data, Washington, v. 38, n. 1, p. 105-109, 1993. DOI: 10.1021/je00010a034.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. Journal of the American Chemical Society, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.

Wu, P., Yang, X., Guo, X., & Zhao, X. (2023). **Advanced Strategies for Amine Solvent Regeneration in CO₂ Capture.** Energy & Fuels, 37(7), 3812-3825.

YANG, Q.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GUO, X.; HILL, F. ***Modeling the Solubility of CO₂ in Aqueous MDEA Solutions with Electrolyte NRTL Model***. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 22, p. 5070–5077, 2001. DOI: 10.1021/ie010083k.

ZHANG, W.; LIU, Y.; YANG, F. **Electrostatic Interactions in Ionic Solutions: Debye-Hückel Theory and Its Applications**. Journal of Physical Chemistry B, v. 124, p. 3125-3136, 2020.

ZHANG, Y.; WANG, T.; CHEN, G. **Regeneration of Spent Amine Solvent from Gas Sweetening Process: Energy and Environmental Considerations**. Chemical Engineering Journal, v. 435, p. 134917, 2022.

ZHANG, Z. et al. **Carbon capture and storage in industrial applications: current status and future development**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.

ZHENG, D. Q. et al. **A modified UNIQUAC model for the prediction of phase equilibria for electrolyte solutions and its application to the CO₂-NH₃-H₂O system**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 20, p. 4899-4909, 2003.