



IBP1246_06

RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO DA QUEIMA DE GÁS NATURAL, UMA PROPOSTA AMBIENTAL

Judas Tadeu da Costa Ferreira Neri¹, Gilson Gomes de Medeiros²

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Combustíveis fósseis abastecem cerca de 80% das necessidades energéticas do mundo. Sua queima, entretanto, é fonte de emissão de um dos principais gases do efeito estufa, o dióxido de carbono - CO₂. Sabendo que o gás carbônico está presente em concentrações relativamente altas (8 - 35%) nos gases de exaustão de chaminés de muitas indústrias, podemos recuperá-lo com um bom nível de eficiência através de um sistema de adsorção usando zeólitas. Casos em estudos de recuperação de CO₂ dos fluxos de gases exauridos de termelétricas ou outros processos industriais são tratados através do processo PSA (Pressure Swing Adsorption). Embora vários tipos de materiais possam ser empregados para a adsorção de CO₂, um fator importante para a maior eficiência do processo é a escolha de um adsorvente que tenha forte afinidade com o gás carbônico, além de uma boa capacidade de adsorção e de dessorção. Estudamos através da caracterização química e mineralógica uma zeólita natural que apresentou poder de adsorção superior ao da peneira molecular 5A e ao do carvão ativado, demonstrando também ser menos efetiva do que a peneira molecular 13X. A zeólita “estilbita”, foco desse estudo, apresentou resultados satisfatórios, abrindo novas opções de estudos sobre a sua aplicação.

Abstract

Fossil fuels supply more less 80% of the energy needs of the world. However, it burns of fossil fuels is emission source of one of the main of gases of the greenhouse effect, the carbon dioxide - CO₂. Knowing that the carbon gas is present in concentrations relatively discharges (8 - 35%) in the gases of exhaustion of chimneys of a lot of industries, we can recover it with a good efficiency level through a system of adsorption using a natural zeolite. Most of the cases in studies of recovery of CO₂ from power plants flue gas or other industrial processes are treated by Pressure Swing Adsorption - PSA. Although several types of materials can be used for the adsorption of CO₂, an important factor for the largest efficiency of the process is the choice of an adsorbent that has strong likeness with the carbon gas, besides a good capacity of adsorption and also a good desorption capacity. That work objective to seek, to identify and to compare, through characterization and labs tests, a mineral that it could serve as molecular sieve in the separation and use of CO₂ from flue gas, when of the it burns of natural gas, tends as focus a natural zeolite, with the purpose of direct adsorption of CO₂, in comparison with other molecular sieves of commercial use in the market. The zeolite “stilbite”, focus of that study, presented good news resulted, opening news options of studies about its application.

1. Introdução

O World Resources Institute, no seu relatório 1998-1999 (WRI, 1998), ao se referir sobre o estado do meio ambiente em nosso planeta, indica que cerca de 25% (vinte e cinco por cento) das mortes e das doenças do mundo têm como causa principal a poluição ambiental. Além disso, essa mesma poluição, nos grandes centros urbanos dos países mais desenvolvidos, chega a causar perdas econômicas que variam de US\$ 0,5 a 3,5 bilhões.

¹ Mestre, Engenheiro Químico – Centro de Tecnologias do Gás - CTGÁS

² Doutor, Químico – Departamento de Engenharia Química da UFRN & CEFET/RN

Combustíveis fósseis abastecem cerca de 80% das necessidades energéticas do mundo. Sua queima, entretanto, é fonte de emissão de um dos principais gases do efeito estufa, o dióxido de carbono - CO₂. É necessário desenvolver tecnologias que nos permitam utilizar os combustíveis fósseis reduzindo as emissões dos gases de efeito estufa. As tecnologias comerciais existentes hoje para obtenção de CO₂ ainda são muito caras devido aos altos custos de implantação e manutenção, além de necessitar de muita energia na sua operação. Tecnologias avançadas para captura de CO₂, preferencialmente de baixos custos energéticos e operacionais, são necessárias para se alcançar níveis aceitáveis de emissões.

O processo PSA (Pressure Swing Adsorption) é uma das técnicas potenciais que podem ser aplicáveis à remoção do CO₂ presente nas emissões de fluxos gasosos como os encontrados nas termoeletricas de Ciclo Combinado Integrado com Gaseificação - IGCC.

O Processo PSA está baseado na adsorção preferencial do gás desejado (CO₂) em materiais porosos a uma alta pressão. Quando a pressão é reduzida, o gás é dessorvido do leito poroso, que pode ser usado novamente em subseqüentes adsorções. A tecnologia de PSA ganhou interesse devido a baixas exigências de energia e baixos custos de investimento de capital. Desenvolvimento de adsorventes de alta regeneração e alta seletividade e capacidade de adsorção para o produto desejado (neste trabalho, CO₂) é crítico para o sucesso do processo de PSA.

Sabendo que o gás carbônico está presente em concentrações relativamente altas (8 - 35%) nos gases de exaustão de chaminés de muitas indústrias, como as que produzem aço e cal, utilizam processos de fermentação etc., e considerando que o CO₂ é fortemente adsorvido em diversos materiais, incluindo zeólitas e peneiras moleculares de carvão ativado, podemos recuperá-lo com um bom nível de eficiência através de um sistema de dessorção a vácuo. Uma alta seletividade na adsorção de CO₂ também pode ser alcançada pelo uso de adsorventes tipo peneiras moleculares de carbono de poros pequenos, semelhantes aos utilizados na produção de nitrogênio. Porém, o processo difere da produção de nitrogênio já que o produto (CO₂) é o componente mais fortemente adsorvido.

De uma maneira geral, o trabalho tem como foco a identificação e a caracterização de uma zeólita natural, que ainda não tenha sido estudada com a finalidade de adsorção direta de CO₂, em comparação com outras peneiras moleculares de uso comercial no mercado.

O objetivo desse trabalho é identificar e comparar, através de caracterização e testes laboratoriais, um mineral que possa servir como peneira molecular na separação e aproveitamento de CO₂ de gases de exaustão, quando da queima de gás natural, para reaproveitamento em processos industriais e, mais especificamente: (1) identificar um adsorvente zeolítico ainda não estudado, nas minas paralisadas no interior do Estado do Rio Grande do Norte, material esse ainda não avaliado como adsorvente de dióxido de carbono e, caso os resultados comparativos de adsorção de CO₂ sejam positivos num futuro estudo econômico atrativo, a exploração da mina para esse mineral possa ser retomada; (2) caracterizá-lo e compará-lo com adsorventes comerciais (13X, 5A, Carvão Ativado) já usados na adsorção de CO₂.

2. Caracterização do problema sob a ótica do Efeito Estufa e a influência do Dióxido de Carbono - CO₂

Hoje em dia, as mais diversas fontes de informação – rádio, jornal, televisão e cinema – tratam, com frequência, da poluição causada pela ação do homem em grandes transformações da natureza, destruindo espécies animais e vegetais, desviando cursos de rios, cortando montanhas, drenando pântanos e amontoando toneladas de detritos na atmosfera, na água e no solo. O problema da poluição atmosférica é cada vez mais grave nos grandes centros urbanos e industriais, principalmente nas grandes cidades dos países do chamado “primeiro mundo”. Tal problema vem crescendo em progressão geométrica, desde a época da Revolução Industrial, que se caracterizou pela alteração do comportamento sócio-econômico-ambiental do gênero humano e implicou, particularmente, num violento aumento da queima de combustíveis fósseis e também na alteração do uso da terra (devastação de áreas naturais).

A queima de combustíveis fósseis, ampliada ao longo de todo esse tempo, é hoje necessária para manter os novos padrões de produção industrial e implica na emissão e no aumento da concentração do CO₂ na atmosfera (emissão maior do que captação/seqüestro). Os países industrializados (praticamente concentrados no hemisfério norte) são responsáveis por 70% destas emissões (Schwartzman & Moreira, 2000), como mostra a Tabela 1.

O constante uso da terra também implica na emissão e no aumento da concentração do gás carbônico na atmosfera, sendo esta alteração de responsabilidade dos países em desenvolvimento, que contribuem com os restantes 30% das emissões. Outra resposta do ecossistema Terra para este aumento de temperatura é a elevação dos níveis dos oceanos, devido ao derretimento do gelo das calotas polares causado pelo efeito estufa (vide Figuras 1 e 3).

A Figura 2 mostra duas imagens, feitas a partir de dados de satélite, comparando as concentrações de gelo no Oceano Ártico em setembro de 1979 e de 2003. Setembro é o mês no qual o gelo do mar está em seu nível mínimo anual e 1979 marca o primeiro ano que dados deste tipo ficaram disponíveis em forma significativa. A mais baixa concentração de gelo no mar já registrada foi em setembro de 2002 (ACIA, 2004).

Tabela 1: Lista dos 10 países com maiores taxas de emissões de dióxido de carbono, para os fins do Artigo 25 do Protocolo de Quioto.

PAÍS	EMISSIONES (GtC)	PORCENTAGEM
Estados Unidos da América	4.957.022	36,1
Federação Russa	2.388.720	17,4
Japão	1.173.360	8,5
Alemanha	1.012.443	7,4
Reino Unido	584.078	4,3
Canadá	457.441	3,3
Itália	428.941	3,1
Polônia	414.930	3,0
França	366.536	2,7
Austrália	288.965	2,1

GtC = gigatoneladas de carbono equivalente (1 Gt = 1×10^9 t)

(Schwartzman & Moreira, 2000)

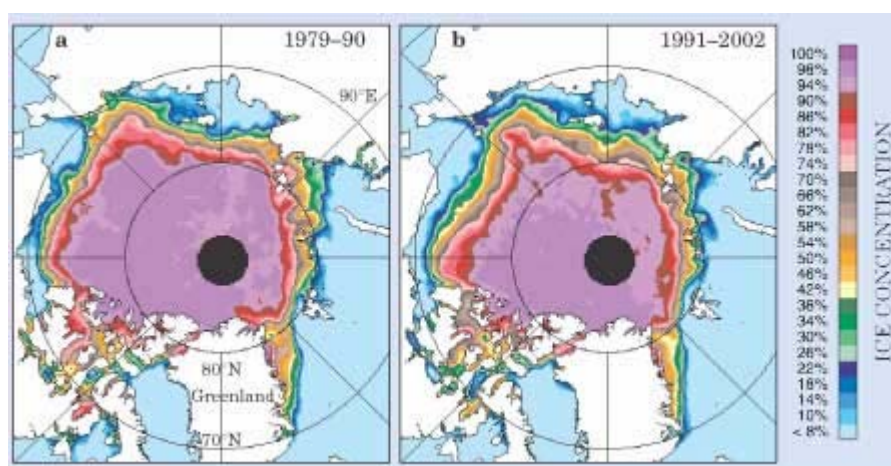


Figura 1 – Redução (12%) na área de concentração de gelo do Pólo Norte (www.physicstoday.org)

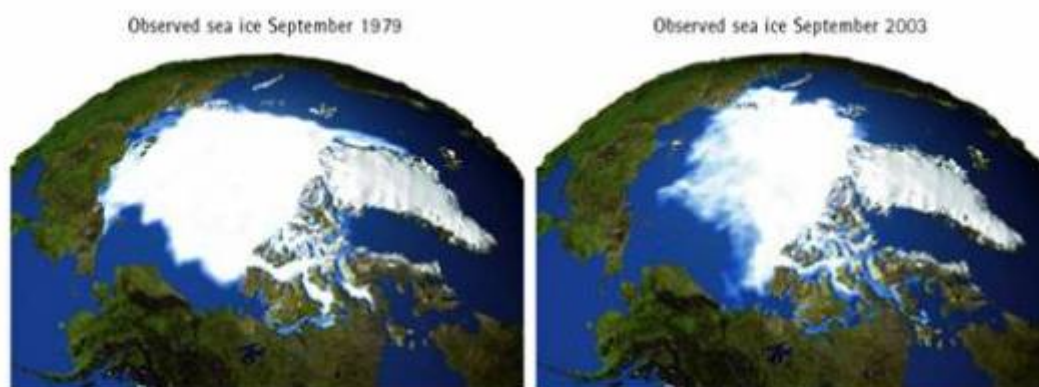


Figura 2 - Concentrações de gelo no Oceano Ártico, respectivamente, em setembro de 1979

e em setembro de 2003 (ACIA, 2004).

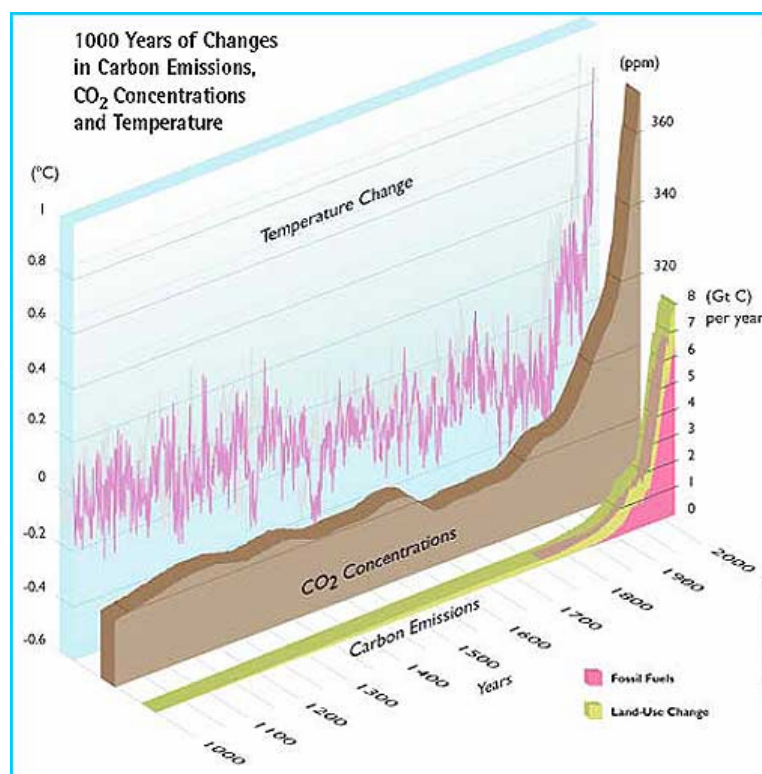


Figura 3 – Curva da evolução da concentração de CO₂ na atmosfera (ACIA, 2004).

As emissões antrópicas de CO₂, o gás que mais contribui para a intensificação do efeito estufa, decorrem principalmente da queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), em usinas termoeletricas e indústrias, veículos em circulação e sistemas domésticos de aquecimento. Dados de concentração dos principais gases do efeito estufa são apresentados na Tabela 2.

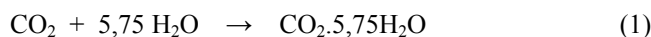
Reservatórios naturais e sumidouros que têm a propriedade de absorver o CO₂ do ar são também afetados por ação antrópica, como as queimadas e os desmatamentos.

Tabela 2: Dados sobre as concentrações atmosféricas e o tempo de residência dos principais gases do efeito estufa (IEAGHG, 2003).

GÁS	Concentração média 100 anos atrás (parte por bilhão - ppb)	Concentração média atual (parte por bilhão - ppb)	Tempo de residência médio na atmosfera (anos)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	290 000	360 000	100
Metano (CH ₄)	900	1 700	10
Óxido Nitroso (N ₂ O)	285	310	1 790
CFC's e outros Halogênios	0	3	60 a 100

2.1. Utilização do gás carbônico (CO₂)

O CO₂ não é muito reativo à temperatura ambiente, porém forma ácido carbônico, H₂CO₃, em solução aquosa. Isto desencadeará as reações típicas de um ácido fraco para formar sais e ésteres (IEAGHG, 2003). Um hidrato sólido, CO₂.5,75H₂O, separado de soluções aquosas de CO₂ resfriado a pressões elevadas, pode ser importante em esquemas de deposição de CO₂ no oceano. Esta reação é ilustrada abaixo na Equação 1.



O CO_2 é termodinamicamente muito estável, o que faz sua utilização muito difícil à temperatura ambiente, mas decompõe-se em CO e O_2 quando aquecido acima de 3350 K, como ilustrado na Equação 2, ou em carvão (C) e oxigênio (conforme a Equação 3).



O gás carbônico hoje utilizado nas indústrias não é normalmente derivado de gases de exaustão. A Figura 4 ilustra os principais usos industriais do gás carbônico. Algumas plantas de processo obtêm CO_2 de gás de exaustão para ser utilizado em processo EOR (aumento da recuperação de petróleo), mas na maioria dos casos o gás carbônico é produzido por processos tradicionais (absorção em MEA - monoetilamina), ou, como no caso dos projetos EOR, o CO_2 vem de fontes naturais. Estes poços naturais podem conter até 97% de gás carbônico por volume, podendo ser transportado por centenas de milhas para os campos de óleo (IEAGHG, 2003). Além disso, o gás carbônico é um subproduto de muitos processos químicos, inclusive da produção de amônia, hidrogênio, gás natural, fermentações, calcinação de calcário e vários outros processos, todos freqüentemente explorados como uma fonte de CO_2 .

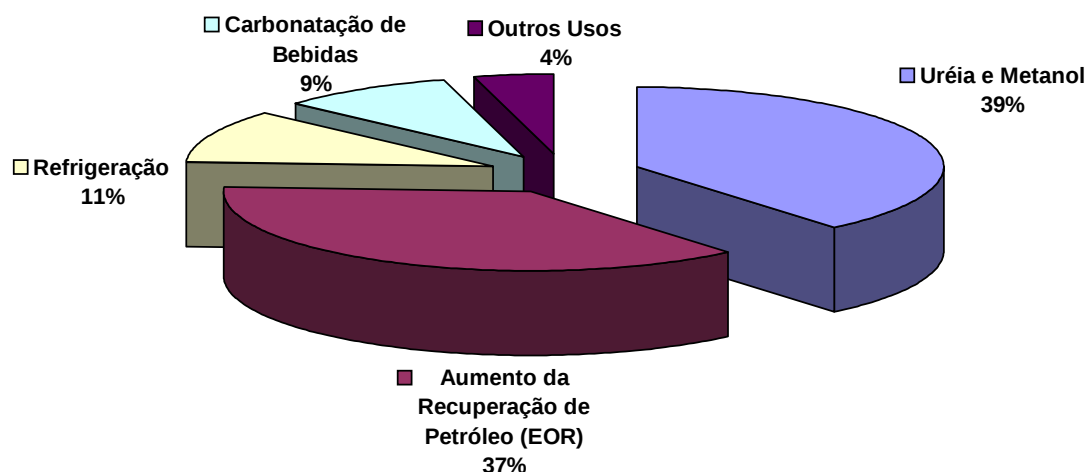


Figura 4 – Maiores usos de gás carbônico (CO_2) pela indústria (IPCC, 2001).

Recentes pesquisas desde o uso do fosgênio (COCl_2) para produção de dimetil sulfato $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4]$ e outros produtos a partir de sínteses orgânicas conduziram ao crescente interesse no uso do Dimetil Carbonato - DMC $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3]$ como um solvente e, misturado ao combustível dos motores de combustão interna, como um aditivo de octanagem (tendo também excelente propriedade antidetonante). Um processo para produzir DMC a partir de CO_2 está agora em operação comercial, usando catalisadores à base de cobalto, e o interesse nestas reações conduziu a um grande número de patentes de vários novos processos utilizando catalisadores de baixa e alta temperatura. Um problema em todos esses sistemas é a dificuldade de purificar o produto DMC devido a ele ser solúvel em água. Se for aceito como um elemento aditivo de gasolina, o potencial de utilização de CO_2 pode ser vasto.

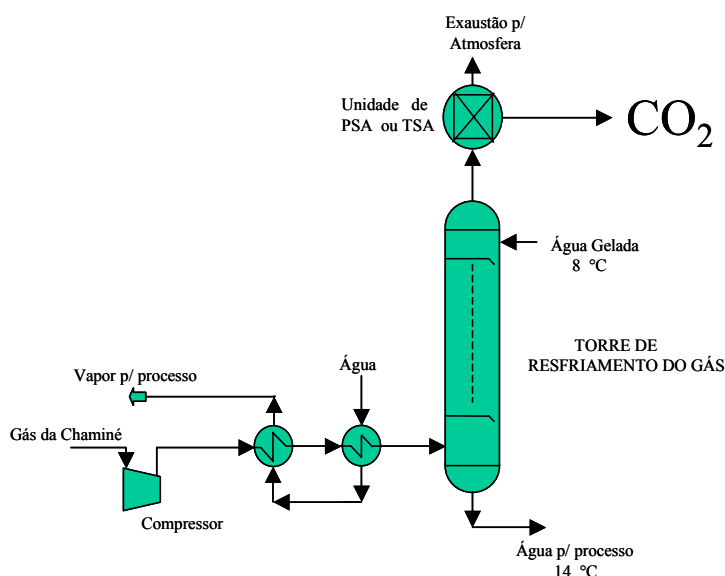
A maioria dos processos químicos que usam CO_2 requer relativamente pequenas quantidades, na ordem de milhões de toneladas, não de bilhões, como produzido pela queima de combustíveis fósseis. Alternativamente, grandes quantidades de CO_2 capturado poderiam ser armazenadas em formações geológicas e no fundo dos oceanos (Tabela 3). Depósitos geológicos para armazenamento de CO_2 incluem formações salinas profundas, reservatórios vazios de óleo e gás e depósitos não comerciais de carvão dispersos pelo mundo. Sabendo-se que o total global das emissões de carbono antropogênico é da ordem de $\sim 7 \text{ GtC}$, juntos, estes depósitos podem assegurar o armazenamento de centenas de milhares de gigatoneladas de carbono (GtC) (Herzog, 2001).

Tabela 3 – Capacidade global para estocagem de CO₂ em reservatórios (Herzog, 2001)

OPÇÕES DE SEQUESTRO	CAPACIDADE GLOBAL
Oceanos	1.000 GtC
Formações salinas profundas	100 a 1.000 GtC
Reservatórios vazios de óleo e gás	100 GtC
Depósitos de carvão	10 a 100 GtC
Outros depósitos terrestres	10 GtC
Utilização	< 1 GtC/ano

2.1. Tecnologias de captura de Dióxido de Carbono - CO₂

Várias técnicas de separação, tais como adsorção, absorção, separação por membrana e outras variantes, são aplicáveis para a remoção de gás carbônico (Suda et al., 1992; Osada et al., 1999; Sarkar & Bose, 1997). A adsorção de gases poluentes em leitos adsorventes, sob o ponto de vista da remoção e da recuperação de gases poluentes de misturas gasosas, tem se configurado em método particularmente eficaz. A maioria dos casos em estudos de recuperação de CO₂ a partir dos fluxos de gases exauridos de termelétricas ou outros processos industriais envolve a aplicação de PSA (Pressure Swing Adsorption) ou de TSA (Temperature Swing Adsorption). Um diagrama de fluxo típico para emprego desses métodos é mostrado na Figura 5.

**Figura 5 - Fluxograma típico de uma planta de obtenção de CO₂ por adsorção (IEAGHG, 2003).**

Há vários métodos de adsorção usados comercialmente nas indústrias de processo que podem ser aplicáveis para remover CO₂ dos gases de exaustão de processos industriais. Os sistemas típicos de adsorção gás-sólido podem ser aplicáveis para remoção de CO₂ dos gases de exaustão, empregando de alumina e peneiras moleculares de zeólitas (naturais ou fabricadas à base de aluminossilicatos) ou carvão ativado. Outros materiais sólidos usados comercialmente em processos de separação de gás são gel de alumina e sílica gel. Porém, processos que usam estes géis são um híbrido de adsorção e absorção. Métodos de adsorção empregam uma atração física entre o gás e os sítios ativos no sólido, enquanto os métodos de absorção empregam uma reação química para capturar o gás (geralmente em um líquido).

A maioria das unidades comerciais utiliza regeneração tipo PSA, ou uma combinação troca térmica/purga, método que também regenera a uma pressão reduzida. O método cromatográfico de liberar o gás capturado pelo adsorvente é normalmente empregado para produções de pequena escala. Os processos que utilizam alumina comercial e gel comercial empregam exclusivamente a regeneração de troca térmica.

3. Metodologia experimental

O experimento foco desse trabalho teve como seu ponto forte, a comparação da adsorção do dióxido de carbono entre diversos materiais adsorventes. O processo, relativamente simples, consiste em passar, através de um leito recheado com o material adsorvente, um fluxo gasoso contendo um determinado percentual de concentração volumétrica de dióxido de carbono, verificando-se, através de análise, como cada material adsorve o gás. Os adsorventes estudados na comparação com a estilbita foram as peneiras comerciais 5A (www.sigma-aldrich.com.br), 13X (www.sigma-aldrich.com.br) e Carvão Ativado (www.sutcliffespeakman.com).

Os fluxos gasosos contendo dióxido de carbono foram preparados de forma que sua composição fosse semelhante a composições originais de queimas industriais de gás natural. Diferentemente da grande maioria dos estudos referidos na bibliografia pesquisada, o experimento se desenvolveu sobre uma pressão relativamente baixa (345 kPa $\approx$ 50 psi), tendo em vista que em aplicações industriais, como se trabalha com grandes volumes gasosos, esses raramente são processados acima dessa pressão.

As amostras de estilbita, ainda inseridas na rocha matriz (Figura 6), foram limpas com pincel, e em seguida, com o auxílio de uma pinça, foram retirados por meio de catação, um a um, os cristais de zeólita de cada amostra. Com os cristais separados e catados, foi realizada a trituração. A trituração foi feita manualmente com a utilização de almofariz e pistilo. Depois de trituradas, as duas amostras em forma de pó foram peneiradas e novamente trituradas até que todo o material peneirado atravessasse a peneira padrão ASTM E-18.58T, # 170 mesh, com abertura de 0,088 mm. A fim de que pudéssemos contar com volumes e granulometria semelhantes entre os adsorventes a serem comparados, todos os demais materiais foram também triturados da igual forma, até que pudessem atravessar a mesma peneira acima referida.



Figura 6 – Estilbita (ampliada 7X)

A fórmula química da célula unitária da estilbita é: $\text{NaCa}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot n(\text{H}_2\text{O})$, onde n varia entre 28 e 32. Sua composição mais provável tem fórmula empírica $\text{NaCa}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, com peso molar igual a 2.877,96 g (www.webmineral.com).

Depois de prensadas, as amostras das peneiras moleculares e da zeólita caracterizada (estilbita), uma a cada vez, foram inseridas no reator para levantamento das curvas de adsorção. O gás dos ensaios teve sua composição padrão confeccionada pelo método gravimétrico, pela empresa White Martins Gases Industriais Ltda., conforme solicitação, e, foram certificados pelo laboratório da fornecedora (White Martins). A composição do gás para os ensaios foi montada de modo a refletir, em bases percentuais, uma aproximação o mais real possível dos gases emitidos por uma chaminé após a queima de gás natural.

O reator utilizado nos experimentos foi um reator do tipo cilíndrico, com diâmetro interno de 4,0 mm e comprimento interno de 40,0 mm (10,0 mm de rosca e 30,00 mm para o adsorvente), confeccionado em aço inoxidável 316, com conexões rosqueáveis para adaptação à tubulação de gás.

O gás contendo CO_2 foi injetado no reator nas seguintes condições: temperatura de 25 °C; pressão de aproximadamente 345 kPa ($\sim$ 50 psi); vazão, ajustada pelo rotâmetro na saída do reator, de 15 mL/min, vazão essa semelhante à citada por Siriwardane (2001).

3. Resultados e discussão

Nos gráficos das figuras 8 a 11, são apresentados os resultados da adsorção da mistura gasosa sobre os diversos materiais. As curvas apresentadas mostram a evolução da concentração de CO_2 , no analisador, após passar pelo leito do material adsorvente. O poder de adsorção (quanto maior o tempo na concentração “zero”, maior o poder de adsorção do material) é diretamente proporcional à quantidade de material e ao “empacotamento” do leito. Quanto mais material e quanto melhor “empacotado” no leito, ou seja quanto menor a probabilidade de criação de caminhos preferenciais dentro do leito, melhor será a adsorção.

As curvas de adsorção foram levantadas de forma sequencial e sempre com uma carga nova de material no leito e elas apresentam que alguns adsorventes saturam antes de atingir uma adsorção plena do CO_2 , concentração “zero” no analisador, que foi o caso do Carvão Ativado e da Peneira 5A. Como se pode observar, todos os adsorventes (peneiras moleculares 13X e 5A, carvão ativado e zeólita natural) mostraram preferencial adsorção de CO_2 sobre nitrogênio e oxigênio na pressão estudada. A peneira molecular 13X mostrou melhor captação de CO_2 que os demais materiais estudados, seguida da zeólita natural estilbita. Isso ficou demonstrado nas curvas, pelo maior tempo na concentração “zero”, até se dar o início da saturação.

Este trabalho comparativo tem os seus resultados semelhantes aos estudos apresentados por Siriwardane (2001), Harlick (2001) e Pakseresht (2002), apresentados na figura 7.

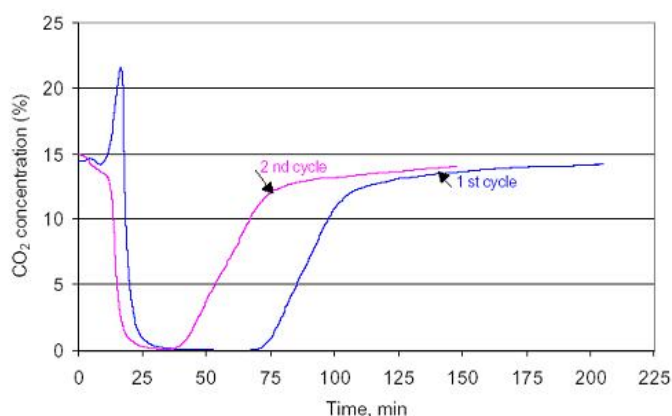


Fig 7 - Adsorção de CO_2 em 13X a 22 °C, 250 psi, Siriwardane (2001)

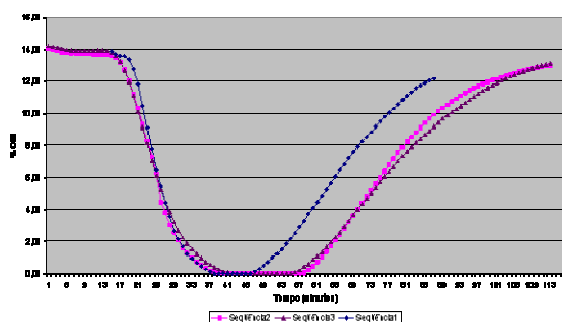


Fig. 8 – Adsorção de CO_2 em 13X a 25 °C, 345 kPa

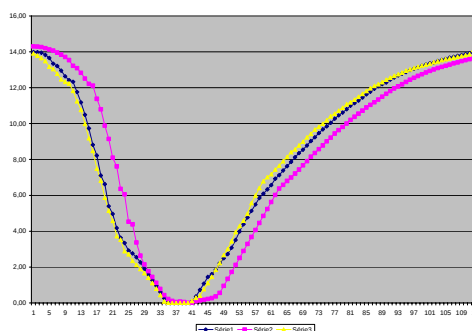


Fig. 9 – Adsorção de CO_2 em Estilbita a 25 oC,

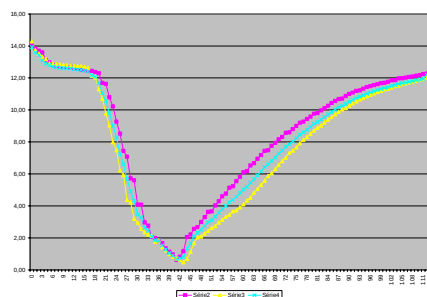


Fig. 10 – Adsorção de CO₂ em 13X a 25 °C, 345 kPa

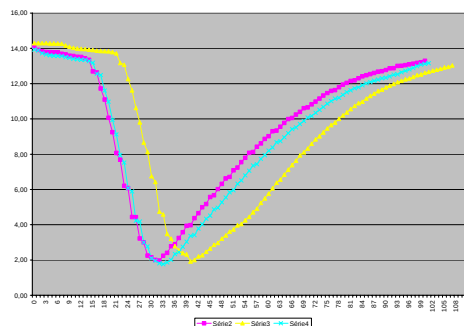


Fig. 11 – Adsorção de CO₂ em Estilbita a 25 oC, 345 kPa

4. Conclusões

O material pesquisado e encontrado na Mina Brejuí no município de Currais Novos/RN foi caracterizado tecnologicamente e comprovado como sendo uma zeólita natural – Estilbita.

O estudo comparativo de adsorção de CO₂ entre a zeólita caracterizada e outros adsorventes comerciais mostrou que a estilbita além de possuir uma preferencial adsorção pelo gás carbônico frente a outros gases (nitrogênio e oxigênio), também mostrou maior capacidade volumétrica de adsorção que as peneiras comerciais 5A e Carvão Ativado e menor que a peneira 13 X.

Tomando por base os estudos aqui apresentados, sugerimos o aprofundamento dos mesmos no sentido de se determinar outras características da zeólita estilbita, de modo a promover mais e melhor seu aproveitamento comercial e industrial.

Sugerimos também um estudo de viabilidade econômica de exploração do mineral, visando dar uma nova frente de trabalho à Mina Brejuí, hoje paralisada, e, caso esse estudo denote rentabilidade, um posterior estudo de comércio e mercados.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS a liberação dos seus laboratórios e equipamentos para elaboração desse trabalho.

6. Referências

- ACIA - ARCTIC CLIMATE IMPACT ASSESSMENT *Impacts of a Warming Arctic*, Cambridge University Press, 2004, disponível em www.acia.uaf.edu, acessado em 10/12/2004;
- HARLICK, Peter J. E.; TEZEL, F. Handan *CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ binary adsorption isotherms with H-ZSM5: the importance of experimental data regression with the concentration pulse method*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 79, April 2001;
- HERZOG, Howard J. *What future for carbon capture and sequestration?*, Environmental Science & Technology, April 1, 2001 / Volume 35, Issue 7 / pp. 148 A – 153 A, disponível em www.sciencedirect.com;
- IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME (IEAGHG) *Climate change*, disponível em www.ieagreen.org.uk, acessado em 13/09/2003;
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) *Climate change 2001: mitigation*, disponível em www.ipcc.ch, acessado em 14/10/2003;
- NERI, Judas Tadeu da Costa Ferreira *Caracterização e aplicação da zeólita estilbita para recuperação de dióxido de carbono na queima de gás natural*, 2005. 138p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química Programa de Pos-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- OSADA, K. ET AL. *Development of inorganic membranes by sol-gel method for CO₂ separation*, in: P. Riemer, B. Eliasson, A. Wokaun (Eds.), *Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier Science, Oxford, 1999;
- PAKSERESHT, Saeed; KAZEMEINI, Mohammad; AKBARNEJAD, Mohammad M. *Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus*, Separation and Purification Technology 28 (2002) 53–60, disponível em www.sciencedirect.com;
- SARKAR, S. C.; BOSE, A. *Role of activated carbon pellets in carbon dioxide removal*, Energy Conservation Management. 38, S105–S110, 1997;

- SCHWARTZMAN, S.; MOREIRA, A. G. *O protocolo de kyoto e o mecanismo de desenvolvimento limpo*, Brasília: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, 2000;
- SIRIWARDANE, Ranjani V. ET AL. *Adsorption and desorption of CO₂ on solid sorbents*, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, USA, 2001;
- SUDA, T. ET AL. *Development of flue gas carbon dioxide recovery technology*, Energy Conservation Management 33, 317, 1992;
- WORLD RESOURCES INSTITUTE *1998-99 World Resources - A guide to the global environment - Environmental change and human health, Chapter 3. Improving health through environmental action*, 1998, em http://pubs.wri.org/pubs_content_text.cfm?ContentID=1515, acessado em 16/12/2004.