IDENTIFICAR NA LITERATURA E PREVER O QUANTITATIVO DE EMISSÕES DE PRODUTO DE DEGRADAÇÃO DE AMINAS TRADICIONAIS NO PROCESSO DE CAPTURA DE CO_2 DE GASES DE EXAUSTÃO

Palavras-Chave: DEGRADAÇÃO, AMINAS, CO_2

Autores(as):

CAMILLY MARTINS MATOS, FEQ - UNICAMP

MATEUS TIBIRIÇÁ COUTINHO SALGADO MAIA, FEQ - UNICAMP

Prof(ª). Dr(ª). MARIA REGINA WOLF MACIEL, FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Com a crescente discussão sobre mudanças climáticas, causada pela intensificação do efeito estufa, diversos países têm se comprometido em reduzir a emissão de gases, principalmente o CO_2. Dessa forma, há vários processos industriais que o capturam, sendo uma das tecnologias mais conhecidas para remoção de gases ácidos, a absorção, que consiste na transferência de massa com reação química entre a solução de alcanoaminas e CO_2 à pressões atmosféricas. O gás de exaustão é alimentado no fundo da coluna de absorção, enquanto solução de amina no topo. Dessa forma, o CO_2 é lavado e a corrente de saída de amina passa a ser rica em monóxido de carbono. Após esse processo, essa corrente é direcionada para a coluna de dessorção, onde ocorre a separação do gás ácido e da base, a fim de regenerar a amina e reutilizá-la no processo e armazenar o CO_2, vale ressaltar que essa etapa só é possível devido ao aquecimento da mistura. Apesar das aminas apresentarem alta reatividade e eficiência nesse processo, elas são degradadas por oxidação, degradação catalítica química e pela degradação térmica. Assim, este trabalho visa identificar na literatura os produtos gerados na degradação de aminas como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e piperazina (PZ) bem como analisar experimentalmente a influência de seu armazenamento em sua degradação.

METODOLOGIA:

Os materiais e a metodologia para o desenvolvimento desse projeto de Iniciação Científica serão apresentados em nível teórico e de exploração do que a literatura aberta disponibiliza sobre o assunto. Haverá uma compilação de causas e consequências da degradação de aminas para o processo de absorção para captura de CO_2 e será proposta, com base nesta avaliação, quais métodos analíticos usar para comprovação dessa degradação e quais os parâmetros de processos que geram essa degradação. Com isso, será possível identificar melhorias no processo a ponto de sanar ou minimizar essa degradação. Esse assunto é de extrema importância nos dias atuais, tanto do ponto de vista da captura do CO_2 em gases exaustos pós combustão quanto de prospecção de novos solventes para o processo de absorção (potencialmente de grande relevância para a indústria). Além disso, para a análise experimental da degradação da amina durante seu armazenamento, foi realizado o planejamento fatorial completo de 4 fatores, variáveis de entrada (qualitativas ou quantitativas). Dessa maneira, serão avaliados a

concentração real, a temperatura, o tipo de material e a absorção de CO_2, Tabela 1, com o objetivo de verificar se esses parâmetros estão relacionados à degradação da amina, por meio da comparação dos espectros de absorbância no UV-VIS e outras técnicas analíticas.

Níveis (2^4 - 16 amostras)		
Variáveis	(-1)	(+1)
Concentração Real	25%	35%
Temperatura	Ambiente	Geladeira
Material	Sem	Aço
Absorção de CO2	Não	Sim

Tabela 1 - Níveis do planejamento de 4 fatores

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A remoção de CO_2 por absorção e dessorção com aminas aquosas é uma tecnologia bem compreendida e amplamente utilizada. O processo básico, patenteado em 1930 por Bottoms, envolve: Absorção do CO_2 de gases combustíveis ou de combustão (em temperatura ambiente) em uma solução aquosa de amina com baixa volatilidade; Regeneração da amina por meio de dessorção com vapor de água a 100–120 °C. A água é condensada do vapor do regenerador, restando CO_2 puro que pode ser comprimido a 100–150 bar para armazenamento geológico (Rochelle, 2009). Vale ressaltar que a degradação da amina, por oxidação, degradação térmica ou catalítica química é um desafio nesse processo, já que os produtos gerados dificultam a sua recuperação.

No processo de absorção de CO_2, o solvente amplamente utilizado é a solução aquosa de MEA a 30% em massa, que possui alta taxa de absorção desse gás ácido e baixo custo, entretanto o consumo de energia para regeneração é muito alto (Wang et al., 2025). É importante mencionar que as aminas primárias apresentam maiores taxas de absorção, ao passo que na terciária, este parâmetro diminui. Em contrapartida, as aminas terciárias apresentam melhor desempenho na regeneração e são menos corrosivas (Luo et al., 2024). Por isso, diversas pesquisas têm investigado o MDEA e outras aminas terciárias com baixo consumo de energia de regeneração, buscando desenvolver soluções mistas — ou seja, combinações de aminas com propriedades complementares — que resultem em alta capacidade e taxa de absorção, aliadas a um baixo consumo energético na etapa de regeneração (Wang et al., 2025).

As aminas terciárias possuem um mecanismo de absorção de CO_2 diferente das aminas primárias e secundárias. Embora tenham uma taxa de absorção mais baixa, promovem a formação de bicarbonato e carbonato, aumentando, assim, a capacidade de captura de CO_2 e reduzindo o calor necessário para a regeneração. Por isso, são componentes essenciais na formulação de absorventes de CO_2 de alto desempenho. A N-metildietanolamina (MDEA) é a amina terciária mais utilizada, frequentemente combinada com MEA ou DEA para melhorar o desempenho da absorção de CO_2 em relação a soluções de amina única (Luo *et al.*, 2024).

A degradação térmica da amina geralmente ocorre em temperaturas elevadas durante a regeneração da solução, onde a temperatura da solução excede 120 °C e reação irreversível entre amina e CO_2 pode acontecer. Esse processo leva à perda de amina e reduz a eficiência de captura de CO_2, além de gerar subprodutos (Luo *et al.*, 2024).

O acúmulo de produtos de degradação altera as propriedades da solução, levando a vários problemas indesejados, incluindo formação de espuma, corrosão da tubulação e bloqueio e falha do equipamento. Além disso, a degradação térmica limita a temperatura operacional da torre de dessorção (Luo *et al.*, 2024).

Normalmente, a degradação térmica de aminas primárias e secundárias é desencadeada pela reação irreversível do carbamato, de acordo com o mecanismo zwitteriônico. Enquanto, no caso de aminas terciárias, devido a ausência de um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, não há formação de carbamato. Dessa maneira, a absorção ocorre por meio de um mecanismo de hidratação catalisado por uma base (amina), no qual os produtos desse processo são: amina protonada e bicarbonato. A MDEA e DMEA foram estudadas experimentalmente por 21 dias a 120°C, 135°C e 150°C (Luo *et al.*, 2024). Assim, percebeu-se que a degradação

exibe uma relação linear com o tempo do experimento e que quanto maior a temperatura, maior é a perda dessa base.

A degradação térmica geralmente envolve a quebra e rearranjo de ligações intramoleculares para formar novos compostos. Já a degradação oxidativa costuma envolver reações de radicais livres, como mecanismos de transferência de elétrons e transferência de átomos de hidrogênio (Lu *et al., 2025)*.

A degradação oxidativa exige a presença de O_2 e ocorre principalmente na torre de absorção e no trocador de calor. A perda por degradação oxidativa representa cerca de 70% do total da degradação (Lu et al., 2025). Durante a degradação, os absorventes de amina geram vários subprodutos, nos quais foram analisados a partir do equipamento de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC–MS), como: aminas (metilamina e amônia), aldeídos (formaldeído e acetaldeído), ácidos carboxílicos (ácido fórmico, oxálico, acético, glicólico e glicina), amidas, aminas alquiladas, piridinas, nitrosaminas e nitraminas. Vale ressaltar que a piperazina (PZ) sobre abertura de anel por protonação em solução rica em amina ou em meio ácido. Além disso, alguns autores relataram que toda a degradação oxidativa dos absorventes de amina gera ácidos carboxílicos (Lu *et al., 2025)*.

A composição da corrente gasosa na entrada da coluna de absorção é uma das causas da degradação de aminas, sendo estas utilizadas como absorvente. Quando o solvente é exposto a temperaturas mais altas em combinação com os componentes dos gases de combustão, as reações de degradação são aceleradas. Além disso, a acumulação de elementos metálicos de transição no solvente devido à corrosão pode contribuir para a degradação (Morken et al., 2017).

A degradação catalítica química frequentemente ocorre em conjunto com a degradação oxidativa e térmica. Por exemplo, o efeito sinérgico do SO_x e NO_x com o O_2 na degradação oxidativa pode tanto promover quanto inibir a degradação, assim como o efeito catalítico do CO_2 na degradação térmica. A quantidade de gases impuros (como NO_x, SO_x, etc.) nos gases de combustão industriais é muito pequena em comparação ao conteúdo de CO_2. Antes de o gás entrar no equipamento de captura, o conteúdo de impurezas pode ser reduzido para menos de 10 ppm por meio de pré-tratamentos, como remoção de poeira e dessulfurização, remoção de dióxido de enxofre. Por isso, essas impurezas têm pouco efeito na degradação dos absorventes de amina. Portanto, os estudos de degradação se concentram principalmente na degradação térmica e oxidativa (Shijian et al., 2025). Tendo em vista os três mecanismos de degradação, levantou-se os principais produtos advindos desses processos, Tabela 2. Essa tabela foi construída pelo autor com base em busca na literatura, por exemplo, para MEA (Morken et al., 2017) (Reynolds; Verheyen; Meuleman, 2016) (Vevelstad et al., 2011) para MDEA (Reynolds; Verheyen; Meuleman, 2016) e para PZ (Reynolds; Verheyen; Meuleman, 2016).

Sabe-se que as aminas interagem com metais e outros materiais e, por esta razão, a seleção dos materiais de revestimento de colunas, tubos e bombas além de embalagens para o armazenamento afetará significativamente a degradação das aminas, assim como o uso de aditivos antioxidantes e anti corrosivos. Curiosamente, longos períodos de armazenamento de aminas foram correlacionados com os produtos de degradação de aminas e taxas de degradação oxidativa de aminas durante campanhas independentes de PCC, captura pós-combustão, em escala piloto (Reynolds; Verheyen; Meuleman, 2016).

Com o objetivo de analisar a influência do armazenamento da amina com a sua degradação, obteve-se o espectro no UV-VIS para diferentes concentrações de MEA, e Espectro no UV-VIS de amostras submetidas a diferentes tempos de absorção de CO2. Os resultados, no entanto, estão, ainda, sendo analisados por Tibiriçá, aluno de doutorado, e não se chegou a uma conclusão definitiva em relação aos solventes, uma vez que os resultados são complexos e necessitam de melhor análise quanto à degradação. Paralelamente a esse estudo, com o objetivo de investigar outros parâmetros envolvidos no armazenamento das aminas, foi realizado um planejamento fatorial e iniciada a execução dos experimentos, os quais ainda estão em andamento.

As relações entre a degradação da amina e os parâmetros físicos (por exemplo, velocidade sônica, densidade, índice de refração, condutividade) ou características espectroscópicas (por exemplo, ultravioleta-visível, infravermelho) mostraram-se recentemente promissores para medir a degradação da amina como bem como concentração de amina e carga de CO_2. Esses parâmetros podem ser medidos continuamente usando instrumentos bem estabelecidos e disponíveis comercialmente (Reynolds; Verheyen; Meuleman, 2016).

Dessa forma, a tecnologia de captura de CO_2 por absorção com aminas aquosas, embora consolidada, ainda apresenta limitações operacionais associadas à degradação dos solventes. Os mecanismos térmico, oxidativo e catalítico-químico comprometem a eficiência do processo, principalmente devido à perda de amina ativa. Adicionalmente, as condições de armazenamento dos solventes podem influenciar na taxa de degradação,

especialmente devido a interações com materiais de revestimento. Por essa razão, estão sendo conduzidos experimentos que avaliam esse efeito.

Amina	Degradação Térmica	Degradação Oxidativa	Degradação pela reação de nitrosação e nitração (Degradação catalítica química)	Degradação pela polimerização do Carbamato (Aminas na presença de CO2 e altas temperaturas)
MEA	-	Oxalato - COO^- Glioxilato - ácido com um grupo aldeído e um carboxilato Glicolato - ácido com um grupo hidroxila (OH) e um carboxilato Acetato - CH_3COO^- Formiato - $HCOO^-$ Nitrato - NO_3^- Amônia - NH3 Nitrito, Metilamina Formaldeído e formiato Acetaldeído e acetato Glicina, Oxalamida Ácido oxâmico, Ácido fórmico Formamina, Ácido Acético Álcool Vinílico, Ácido glicólico Ácido Glicoxílico Ácido Nítrico, Ácido Nitroso N-(2-hidroxietil)formamida (HEF) N-(2-hidroxietil)acetamida (HEA) 2-metilaminoetanol (MMEA) 2-((2-(2-hidroxietil)amino)etil)amino)etanol (BHEEDA) N-(2-hidroxietil)etilenodiamina (HEEDA) 1-(2-hidroxietil)imidazol (HEI) 4-(2-hidroxietil)piperazina-2-ona (4-HEPO) 1-(2-hidroxietil)piperazina-2-ona (1-HEPO)	Dietanolamina (DEA) Nitrosaminas	Oxazolidona Hidroxietiletilenodiamina
MDEA	DMEA Óxido de Etileno 3-(hidroxietil)-2-oxazolidona (HEOD) N,N-bis-(2-hidroxietil)-piperazina (BHEP) N,N,N-tris-(hidroxietil)etilenodiamina (THEED) DEA Carbamato (mecanismo zwitteriônico)	Metilamina Dimetilamina Formaldeído e formiato Acetaldeído e acetato Glicoxal e oxalato Glicolato Dietanolamina (DEA) Trietanolina (TEA) N-(metil)etanolamina (MAE) N,N-di(metil)etanolamina (DMAE) Bicine - N,N-Bis(2-hidroxietil)glicina	Nitrosaminas Nitrito Nitrato	-
PZ	-	Etilenodiamina (EDA) Formaldeído e formiato Acetaldeído e acetato Glicoxal e oxalato Glicolato Glicina	n-nitrosopiperazina (MNPZ) 2-piperazinol (2-PZOH)	-

Tabela 2 - Principais produtos de degradação da MEA, MDEA e PZ

CONCLUSÕES:

A degradação de aminas durante o processo de absorção de CO_2 em correntes de gases de exaustão representa um dos principais desafios na captura desse gás ácido. Tal degradação pode ocorrer por mecanismos térmicos, catalíticos, químicos ou por oxidação, resultando na formação de subprodutos que dificultam a recuperação e reutilização da amina. Foi conduzido um experimento preliminar com o objetivo de avaliar a absorbância da monoetanolamina (MEA) em diferentes concentrações, bem como o efeito do tempo de absorção de CO_2 sobre esse parâmetro. A partir dos resultados, formulou-se a hipótese de que as variações observadas nas bandas do espectro podem estar associadas à degradação da amina. Atualmente, está sendo realizado um experimento adicional visando investigar a influência de parâmetros relacionados ao armazenamento da MEA — como concentração, quantidade de CO_2 absorvido, temperatura e tipo de material do recipiente — sobre a degradação da amina e a formação de produtos secundários.

BIBLIOGRAFIA

LU, S. et al. Forced degradation of AEEA under full CO_2 loading, high temperature and high O_2 partial pressure conditions: Degradation reaction pathway and degradation inhibitor studies. *Separation and Purification Technology*, Amsterdam, v. 363, p. 132010, 2025. ISSN 1383-5866. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132010. Acesso em: 30 jul. 2025.

LUO, T. et al. Thermal degradation of tertiary amine for CO_2 capture: Structure–activity relationships and density functional theory calculations. *AIChE Journal*, Hoboken, 2024. e18702. DOI: https://doi.org/10.1002/aic.18702. Acesso em: 30 jul. 2025.

MORKEN, A. K. et al. Degradation and emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO_2 Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, Amsterdam, v. 114, p. 1245–1262, 2017. ISSN 1876-6102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379. Acesso em: 30 jul. 2025.

MORKEN, A. K.; PEDERSEN, S.; KLEPPE, E. R. K.; WISTHALER, A.; VERNSTAD, K.; ULLESTAD, Ø.; FLØ, N. E.; FARAMARZI, L.; HAMBORG, E. S. Degradation and Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO_2 Technology Centre Mongstad. *Energy Procedia*, v. 114, p. 1245–1262, 2017. ISSN 1876-6102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1379.

REYNOLDS, A. J.; VERHEYEN, T. V.; MEULEMAN, E. Degradation of amine-based solvents. In: **FERON, P. H. M.** (ed.). *Absorption-based post-combustion capture of carbon dioxide*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. p. 399–423. ISBN 9780081005149. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00016-0. Acesso em: 30 jul. 2025.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO_2 capture. *Science*, Washington, v. 325, p. 1652–1654, 2009. DOI: https://doi.org/10.1126/science.1176731. Acesso em: 30 jul. 2025.

VEVELSTAD, S. J.; EIDE-HAUGMO, I.; SILVA, E. F.; SVENDSEN, H. F. Degradation of MEA; a theoretical study. *Energy Procedia*, v. 4, p. 1608–1615, 2011. ISSN 1876-6102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.031. Acesso em: 30 jul. 2025.

WANG, Y. et al. Synergistic inhibition of degradation and corrosion in monoethanolamine solvent for CO_2 capture solvents: Experimental and simulation studies. *Separation and Purification Technology*, Amsterdam, v. 362, p. 131712, 2025. ISSN 1383-5866. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131712. Acesso em: 30 jul. 2025.