



SÍNTESE DE ORTOSILICATO DE LÍTIO:SORÇÃO DE CO₂ EM Li₄SiO₄

A. Assad Filho¹; W. Schreiner², T. L. P. Dantas³.

1.-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná
Av. Cel. Francisco H dos Santos, s/n, Jardim das Américas
CEP: 81530-900 – Curitiba - PR – Brasil
Telefone: (41) 3361-3579– Fax: (41) 3361-3277 – Email: alfredoassad14@gmail.com
2- Departamento de Física – Universidade Federal do Paraná
Av. Cel. Francisco H dos Santos, s/n, Jardim das Américas
CEP: 81530-900 – Curitiba - PR – Brasil
3 - idem ao 1.

RESUMO: O gás natural tem crescido como opção energética em função de suas propriedades e de novas reservas descobertas no Brasil. No entanto, alguns contaminantes, como o CO₂, diminuem o poder de combustão do gás natural. Além disso, na presença de umidade, o dióxido de carbono gera o ácido carbônico que corrói tubulações e equipamentos. Estudos sobre o mecanismo de sorção do CO₂ em compostos a base de lítio mostraram que este material é promissor para captura de CO₂. O objetivo deste trabalho é sintetizar ortosilicato de lítio – Li₄SiO₄ – pela reação do carbonato de lítio com óxido de silício e compará-lo, com relação à capacidade de sorção para CO₂, com um sólido comercial. A capacidade de sorção do sólido sintetizado, analisada por curvas de ruptura, foi levemente superior àquela da amostra comercial. Análises XPS mostraram que o sólido sintetizado possui menor concentração de lítio; entretanto sua maior capacidade de sorção para o CO₂ pode ser atribuída ao método de síntese.

PALAVRAS-CHAVE: sorção; ortosilicato; gás natural.

ABSTRACT: Studies about the mechanism of adsorption of carbon dioxide on the basis lithium compounds showed this material is promising for capturing CO₂. The objective of this work is to synthesize lithium orthosilicate - Li₄SiO₄ - from the reaction of lithium carbonate to silicon dioxide. The sorption capacity for carbon dioxide on the samples synthesized, analyzed by breakthrough curves, it was slightly higher than that obtained for the commercial sample. XPS analyzes were performed and revealed that the solid synthesized has a lower lithium concentration, however greater sorption capacity for CO₂ can be attributed to the method of synthesis.

KEYWORDS: adsorption; ortosilicato; natural gas.

1. INTRODUÇÃO.

Algumas das opções atualmente identificadas para a separação e posterior captura do dióxido de carbono incluem as seguintes tecnologias: absorção, separação por membranas, fixação do carbono e sorção (adsorção física ou química).

A absorção de CO₂ em soluções aquosas contendo monoetanolamina (MEA) é um processo comercial já bastante estabelecido em indústrias que utilizam o gás natural; sendo que é um dos processos mais estudados em vários aspectos como: modificação de absorventes e otimização do processo operacional (Aboudheier *et al.*, 2006; Silva & Svendsen, 2006). Os processos com MEA



possuem algumas desvantagens tais como a baixa capacidade para CO₂, alta corrosão do equipamento e a alta quantidade de energia requerida para regeneração da solução de MEA (Fauth et al., 2005). Huang e colaboradores (2001) também propuseram uma modificação do processo Solvay em que amônia catalisa a reação entre dióxido de carbono e cloreto de sódio; neste tipo de processo, no entanto, são esperadas muitas correntes de produtos indesejáveis.

A utilização de processos com membrana tem também sido avaliada como método alternativo para a separação de CO₂. Preferencialmente, os estudos dessa tecnologia de separação tem se baseado em materiais poliméricos (Li & Freeman, 2004; Xu et al., 2002; Stern, 1994). No entanto, alguns estudos utilizando membranas inorgânicas (Luebke et al., 2006), membranas carbonosas (Shekhawat et al., 2003) e membranas zeolíticas (Aoki et al., 2000; Lin et al., 2000) tem sido feitos. Em gases de exaustão, a baixa pressão parcial de CO₂ leva a baixa força motriz para separação do gás; como resultado, muita energia é requerida. Portanto, a porcentagem máxima de CO₂ removido é mais baixa se comparado com um processo de absorção química padrão (IPCC, 2001).

Existem caminhos naturais e artificiais para fixação de carbono; como por exemplo: reflorestamento, armazenamento geológicos, fixação biológica e carbonatação mineral. Injeções em oceanos, aquíferos profundos e em minas de carvão desativadas são soluções de curto a médio prazos para o problema. No entanto, alguns autores acreditam que sequestro biológico de carbono, utilizando tecnologias de reações de fotossíntese controladas, pode aliviar bastante o problema. Stewart e Hessami (2005) estudaram sistemas que combinam energia solar e fibra ótica para estimular o crescimento de organismos. O foto-bioreator faz uso do processo natural de fotossíntese para converter luz, calor e dióxido de carbono em produtos úteis, como carboidratos, hidrogênio e oxigênio. O tipo de produto depende do meio biológico,

cianobactérias e micro algas têm sido sugeridas.

Outra forma de fixação natural é pela alteração das condições químicas sofridas por rochas; isto pode ocorrer naturalmente em escalas geológicas ou por caminhos artificiais. A carbonatação mineral resulta em CO₂ armazenado em uma forma sólida e estável. Alguns estudos têm relatado o processo de carbonatação mineral: (Haywood *et al.*, 2001; Liu et al., 2005; Maroto-Valer et al., 2005; Stolaroff *et al.*, 2005). Hughes e colaboradores estudaram a captura in situ de CO₂ em temperatura de até 950°C. Stendardo e Foscolo (2009) propuseram a captura de CO₂ com dolomita (MgCO₃-CaCO₃) e estudaram um modelo de reação gás-sólido com os grãos desse mineral.

A adsorção é uma técnica de CCS bastante promissora desde que o adsorvente possa ser utilizado em repetidos ciclos, além de ser seletivo para CO₂ e possuir grande capacidade adsortiva.

Na última década, vários adsorventes como peneiras moleculares (Rutherford & Do, 2000; Xu et al., 2005; Song, 2006), carvões ativados (Siriwardane et al., 2001), argilas pilarizadas (Ding & Alpay, 2000), hidrotalcita (Yong & Rodrigues, 2002; Soares et al., 2005) e resinas acrílicas (Birbara, 2002) têm sido investigados. Em baixas temperaturas, adsorventes zeolíticos e carvões ativados têm se mostrado adequados; no entanto, as altas temperaturas típicas dos gases de exaustão, e a presença de outros gases na mistura, são ainda impasses na utilização destes e de outros adsorventes.

Mais recentemente, alguns trabalhos de enriquecimento de carvões ativados com nitrogênio têm sido desenvolvidos para aumentar a capacidade de adsorção de dióxido de carbono sobre estes sólidos (Przepiórski, 2004; Arenillas et al., 2005a; Maroto-Valer et al., 2005; Drage et al., 2007). Alguns autores têm relatado que apesar de uma diminuição da área superficial BET, ocasionada pelo parcial bloqueio dos poros menores, o enriquecimento de sólidos carbonosos com N tende a aumentar



a capacidade para a adsorção de CO₂ (Arenillas et al., 2005b). Thote e colaboradores (2009) compararam a capacidade de adsorção de um carvão ativado com material carbonoso rico em nitrogênio e encontraram que este último adsorve cerca de 3 (três) vezes mais do que o sólido comercial. No entanto, o aumento da capacidade de adsorção tem se mostrado diretamente ligado com a origem da fonte de N para o aumento da basicidade da superfície. Dantas e co-autores (2010) relataram que ao se enriquecer um carvão ativado com a amina primária cloridrato de 3-cloropropilamina o aumento da basicidade da superfície não foi suficiente para se transpor ao parcial bloqueio de poros.

Na última década, a partir dos trabalhos de Ohashi e Nakagawa (1999), alguns poucos estudos de adsorção de CO₂ em sólidos baseados em lítio foram realizados. Ida e Lin (2003) foram um dos primeiros a estudarem o mecanismo de sorção de dióxido de carbono em zirconato de lítio (Li₂ZrO₃) e mostraram que este tipo de material é promissor para captura de CO₂ a partir de gases a elevada temperatura. A reação é reversível na faixa de temperatura de 450°C a 900°C. Ida e Lin (2003) observaram que a 500°C esta é uma reação muito lenta, apesar de a capacidade para sorção de CO₂ ser bastante elevada. No entanto, Nagawaka e Ohashi (1999) também relataram que a adição de carbonato de lítio e de carbonato de potássio ao Li₂ZrO₃ aumenta a velocidade de sorção; mas o mecanismo do processo de sorção ainda não é completamente compreendido.

Assim sendo, Kato e colaboradores propuseram vários aceptores baseados em lítio e identificaram que o ortosilicato de lítio (Li₄SiO₄) possui a maior capacidade de sorção.

Uma comparação entre Li₂ZrO₃ e Li₄SiO₄ pode ser feita através de seus mecanismos (Nagawaka *et al.*, 2002); Eq. (1) e (2).



Comparando-se as equações, existe uma aparente desvantagem com relação ao ortosilicato de lítio já que somente dois átomos seus participam do processo. No entanto, a sua capacidade de sorção é cerca de 28% maior se comparada com o Li₂ZrO₃; além do que, no caso do Li₄SiO₄, a matéria prima envolvida é bem mais barata. Kato e colaboradores (2005) relataram que Li₄SiO₄, adsorve CO₂ em temperaturas inferiores a 720°C e propuseram um sistema de separação que opera a cerca de 500°C.

Bretado e colaboradores (2005) sintetizaram Li₄SiO₄ a partir de diferentes métodos e a partir da caracterização relataram que a temperatura de síntese está associada à capacidade para sorção de CO₂.

2. METODOLOGIA

2.1 Reagentes Sólidos

Neste trabalho foi utilizada uma amostra comercialmente disponível de ortosilicato de lítio PA que foi gentilmente doada pela *Chemetall* (Alemanha). Carbonato de lítio também fora gentilmente cedido pela *Chemetall* (Alemanha).

Todos os sólidos eram de pureza mínima de 98,5%. Utilizou-se óxido de silício no formato sílca gel branca (1 a 4 mmm) da marca Vetec Brasil).

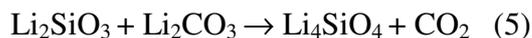
2.2. Síntese Do Ortosilicato De Lítio

O sólido, nomeado Ortosilicato-CSi, foi sintetizado a partir de carbonato de lítio (Li₂CO₃) e óxido de silício (SiO₂) diluído em solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Betrado *et al.*, 2005).

Primeiramente, foram dissolvidos 60g de SiO₂ em 200 mL de uma solução 10 mol/L de NaOH a 55°C e agitação constante por 40 minutos. Após, foram acrescentados a solução, 148 g de Li₂CO₃A mistura foi então mantida sob agitação constante por 90 minutos e a temperatura de 100°C, até que se observou que



toda a água evaporou. As reações a seguir representam as sequências da síntese; Eq. (3) a (5):



A reação (4) tem como produto o silicato de lítio; para que houvesse a formação do ortossilicato desejado, reagiu-se então o silicato formado com carbonato de lítio. Sendo assim, ao produto da reação (4) foi adicionada uma massa de carbonato de lítio necessária para a formação do ortossilicato de lítio.

2.3 Análises de XPS

Análises de XPS, para o sólido comercialmente disponível e para o sólido sintetizado, foram realizadas em espectrômetro MULTILAB ESCA3000 (VG Microtech, Reino Unido). A energia através do analisador era de 58,7 eV para obtenção de espectros de alta resolução. Concentrações relativas de elementos da superfície do adsorvente foram calculadas pelas medidas das áreas dos picos no espectro de alta resolução.

2.4. Sorção de Dióxido de Carbono

A capacidade de sorção para dióxido de carbono dos sólidos foi avaliada passando-se uma mistura padrão de 3000 ppm de dióxido de carbono – balanceado em hélio (inerte) – através de coluna de leito fixo, a uma vazão total de 30 mL.min⁻¹ e com fluxo descendente, e mantida a 500°C.

Os sólidos foram pré-tratados passando-se hélio puro a uma vazão de 100 mL.min⁻¹ durante 1 hora e a 150°C. As propriedades dos leitos de sorção são mostradas na Tabela 1.

O aparato experimental utilizado consistiu em uma coluna tubular (Parr Instrument, EUA) fabricada em aço inoxidável

T316SS. O aquecimento do sistema foi realizado em forno com temperatura interna controlada através de um termopar tipo K. O sistema foi considerado adiabático: a coluna e o forno se encontravam isolados com uma camada de 20 cm de fibra de vidro e material refratário.

Tabela 1. Propriedades dos leitos de sorção.

Propriedade do Leito	Ortossilicato comercial	Ortossilicato-CSI
Altura do leito	2,5 cm	2,5 cm
Diâmetro do leito	3,2 cm	3,2 cm
Massa do leito	25,54 g	17,29 g

A vazão de gás era medida por controladores de vazão modelo SLA5850S (Brooks® Instrument, EUA). Todos os experimentos foram realizados na pressão atmosférica.

Na saída da coluna, a quantidade de dióxido de carbono presente no gás era determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo gasoso CG450 (Bruker Chemical Analysis, Holanda) equipado com um detector de ionização de chama (FID) seguido de um metanador. A combinação metanador/FID foi utilizada por medir baixas concentrações de dióxido de carbono. A coluna utilizada no CG para análise do gás foi uma coluna Porapak-Q (Cromacon, Brasil) utilizando hidrogênio como gás de arraste.

A sorção de dióxido de carbono nos sólidos foi acompanhada por até 1 hora (60 minutos). A Figura 1 representa um esquema da instalação experimental utilizado para medir a capacidade de sorção para dióxido de carbono dos sólidos.

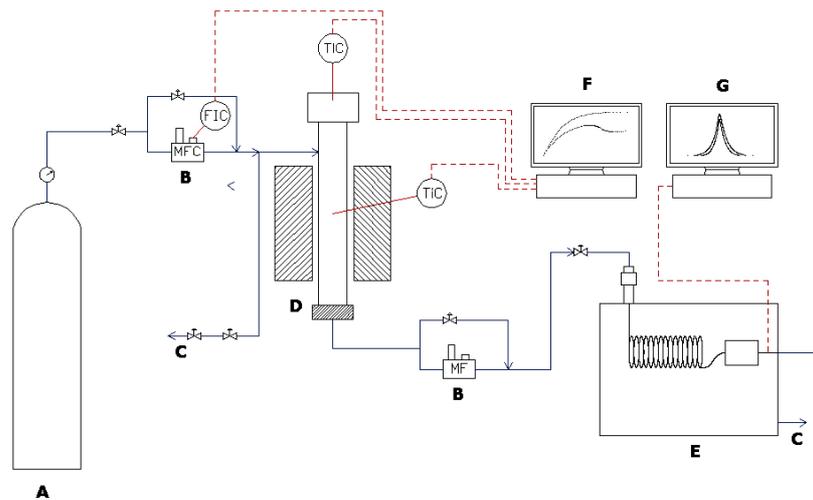


Figura 1. Esquema da instalação experimental de sorção de dióxido de (A – cilindro de mistura padrão; B – medidor e controlador de vazão; C – purga; D – coluna de adsorção; E – cromatógrafo a gás; F/G – microcomputador)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação do sólido sintetizado: Análises de XPS.

As análises elementares de Li, C, O e Si dos sólidos comercial e sintetizado são mostradas na Tabela 2. Na amostra sintetizada foi detectada a presença de sódio– que, no entanto, não foi quantificado.

Tabela 2. Análise elementar para dos sólidos comercial e sintetizado.

Elemento	Ortosilicato comercial	Ortosilicato -CSi
Li	32,90	22,48
C	19,63	17,80
O	46,26	48,99
Si	1,21	10,83

resultados obtidos relacionando a porcentagem de dióxido de carbono sorvido versus o tempo para o ortosilicato de lítio comercial e para o sólido sintetizado ortosilicato-CSi, respectivamente.

Li/C	1,68	1,26
Li/O	0,71	0,46

Observa-se que o sólido sintetizado possui menores quantidades relativas de Li. Fato confirmado pelas relações entre os elementos lítio, carbono e oxigênio.

3.2. Sorção de Dióxido de carbono.

A sorção de dióxido de carbono nos sólidos foi acompanhada por 1 hora monitorando-se a quantidade de dióxido de carbono que deixava o leito na saída em função do tempo. Ao longo de todos os experimentos, picos de outras substâncias foram observados, mas não puderam ser identificados por falta de padrão. No entanto, isto corrobora a teoria de que dióxido de carbono está reagindo na superfície dos sólidos.

As Figuras 2 e 3 representam os resultados experimentais obtidos. Nos resultados experimentais obtidos, observa-se que para o ortosilicato de lítio a capacidade de sorção para dióxido de carbono fica entre 70% e 90% - média de 83,05%. Já para o a amostrada sintetizada em laboratório, ortosilicato-CSi, a capacidade de sorção média



é superior a 90%. Salienta-se aqui que a amostra sintetizada em laboratório foi obtida através da reação de silicato de sódio com carbonato de lítio. Segundo Nagawaka e Ohashi (1999), a adição de carbonato de lítio

ao zirconato de lítio aumenta a velocidade de sorção; portanto, a síntese de ortosilicato de lítio via carbonato de lítio, situação aqui existente, poderia aumentar a capacidade de sorção.

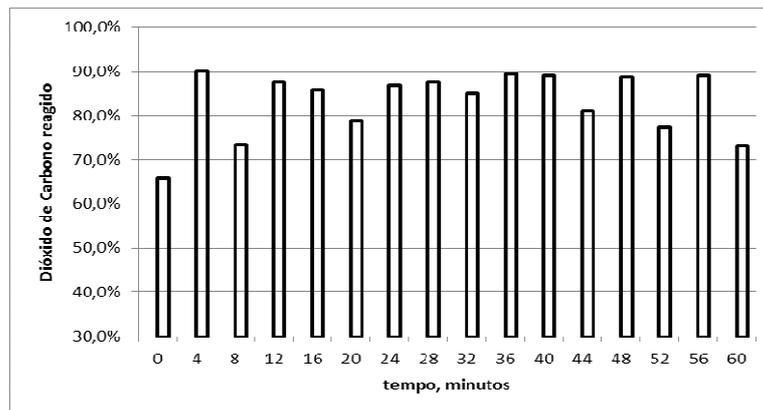


Figura 2. Porcentagem de dióxido de carbono sorvido versus o tempo para o ortosilicato comercial.

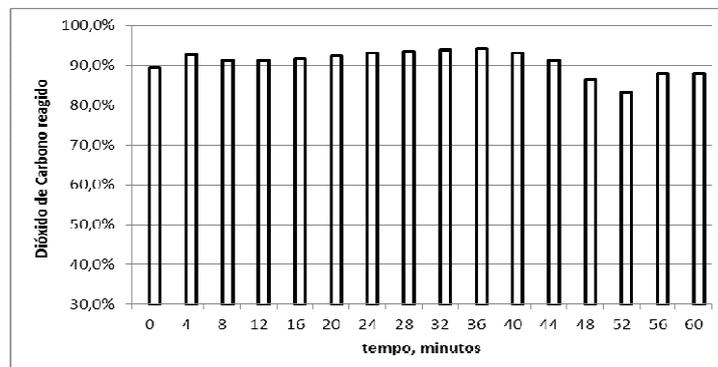


Figura 3. Porcentagem de dióxido de carbono sorvido versus o tempo para o ortosilicato-CSi.

4. CONCLUSÕES

A sorção é uma das mais promissoras técnicas de captura de dióxido de carbono. No entanto, o sorvente ideal para utilização em larga escala deve ser seletivo para CO₂ e possuir grande capacidade sorviva.

Este trabalho se propôs a sintetizar ortosilicato de lítio para ser utilizado na sorção de dióxido de carbono. A literatura, incipiente, relata que este sólido possui elevada capacidade de sorção para este gás; no entanto, esta capacidade está intimamente relacionada a metodologia de síntese. Uma

amostra comercial também foi utilizada para efeitos de comparação.

Observou-se que a capacidade de sorção para dióxido de carbono do Ortosilicato-CSi é superior àquela encontrada para o sólido comercialmente disponível e isto pode ser devido ao fato de que o sólido sintetizado foi obtido através da reação de carbonato de lítio com silicato de lítio.

5. REFERÊNCIAS

ABOUDHEIR, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; IDEM R. Rigorous model for predicting the



behavior of CO₂ absorption into AMP in packed-bed absorption columns. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, p. 2553-2557, 2006.

AOKI, K.; KUSAKABE, K.; MOROOKA S. Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, p. 2245-2251, 2000.

ARENILLAS, A.; DRAGE, T.C.; SMITH, K.M.; SNAPE, C.E. CO₂ removal potential of carbons prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, p. 298-306, 2005a. 18

ARENILLAS, A. et al. Surface modification of low costs carbons for their application in the environmental protection. *Applied Surface Science*, 252, p. 619-624, 2005b

BIRBARA, P. J. Regenerable solid amine sorbent. US Patent, 5876488, 2002.

DANTAS, T.L.P. et al. Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes, equilibrium and modeling of fixed-bed adsorption. *Separation Science and Technology*, 45, p. 73- 84, 2010.

DRAGE, T.C. et al. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*, 86, p. 22-31, 2007.

FAUTH D. J. et al. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1503-1521, 2005.

HAYWOOD, H.M.; EYRE, J.M.; SCHOLE, H. Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals –environmental barriers. *Environmental Geology*, 41, p. 11-16, 2001.

HUGHES, R.W. et al. Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO₂ capture using high temperature sorbents. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1523- 1531, 2005.

KATO, M. et al. Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2, p. 467-475, 2005.

LIN, H. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). *Journal of Membrane Science*, 239, p. 105-117, 2004.

LIN, X.; KITA, H.; OKAMOTO, K.I. Silicalite membrane preparation, characterization, and separation performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, p. 4069-4078, 2000.

LIU, N.; et al. Biomimetic sequestration of CO₂ in carbonate form: Role of produced waters and other brines. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1615-1625, 2005.

LUEBKE, D.; MYERS, C.; PENNLIN, H. Hybrid membranes for selective carbon dioxide separation from fuel gas. *Energy and Fuels*, 20, p. 1906-191, 2006.nn

MAROTO-VALER, M.M. et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1627-1645, 2005.

NAKAGAWA, K. et al. US Patent No. 6387845B1, assigned to Kabushiki Kaisha Toshiba, 2002.

NAKAGAWA, K.; OHASHI, T. A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. *Electrochemistry*, 67, p. 618-621, 1999.

OHASHI, T.; NAKAGAWA, K. Effect of potassium carbonate additive on CO₂ absorption in lithium zirconate powder, in: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Toshiba Corporation, Kawasaki, Japan, 1999.

PRZEPIÓRSKI, J.; SKRODZEWICZ, M.; MORAWSKI, A.W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Applied Surface Science* 225, p. 235-242, 2004.

RUTHERFORD, S.W.; DO, D.D. Adsorption dynamics of carbon dioxide on a carbon molecular sieve 5A. *Carbon*, 38, p. 1339-1350, 2000.

SILVA E. F.; SVENDSEN H. F. Study of the carbamate stability of amines using ab initio methods and free-energy perturbations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, p 2497-2504, 2006.

SIRIWARDANE, R.V.; SHEN, M-S; FISHER, E.P. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and



Activated Carbon. *Energy Fuels*, 15, p. 279-284, 2001.v

SOARES, J.L. et al. Experimental and Theoretical Analysis for the CO₂ Adsorption on Hydrotalcite. *Adsorption*, 11, p. 237-241, 2005.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, p. 2-32, 2006.

STENDARDO, S.; FOSCOLO, P.U. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chemical Engineering Science*, 64, p. 2343-2352, 2009.

STERN, S.A. Polymers for gas separations: The next decade. *Journal of Membrane Science*, 94, p. 1-65, 1994.

STOLAROFF, J.K.; LOWRY G.V.; KEITH D.W. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, 46, p. 687-699, 2005.

STEWART, C.; HESSAMI, M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration – the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 46, p. 403-420, 2005.

THOTE, J. A. et al. In Situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*, 48, p. 396-402, 2009.

XU, X.; SONG, C.; MILLER, B.G.; SCARONI, A.W. Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1457-1472, 2005.

XU, Z. K. et al. Novel poly(arylene ether) as membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 205, p. 23-31, 2002.

YONG, Z.; RODRIGUES, A.E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 43, p. 1865-1876, 2002.