

ADSORÇÃO DE CO₂ EM ADSORVENTES COMPÓSITO MICRO-MESOPOROSO DO TIPO ZSM-12/MCM-41

S. C. G. Santos¹; S. W. M. Machado²; A. M. G. Pedrosa²; M. J. B Souza^{1,3}

1- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Sergipe

2- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe

3- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe

Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49100-000 – São Cristóvão - SE – Brasil

Telefone: (79) 2105-6825 – Email: silviaqmc@yahoo.com.br

RESUMO: Os materiais micro-mesoporosos são potenciais adsorventes por apresentarem uma alta área superficial e uma boa difusividade, o que os tornam promissores na adsorção do CO₂. No presente trabalho, materiais compósitos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41 foram sintetizados via síntese hidrotermal e caracterizados por DRX e análise de adsorção de N₂ a 77 K. Os difratogramas indicaram que os materiais sintetizados apresentam os picos característicos das estruturas micro (ZSM-12) e mesoporosa (MCM-41). Os materiais compósitos apresentaram maior capacidade de adsorção de CO₂, que o material mesoporoso MCM-41, confirmando a promissora aplicação na captura de CO₂.

PALAVRAS-CHAVE: dióxido de carbono, captura, ZSM-12/MCM-41.

ABSTRACT: The micro-mesoporous materials are potential adsorbents for presenting a high surface area and good diffusivity, which make them promising for the adsorption of CO₂. In this work, micro-mesoporous composite materials ZSM-12/MCM-41 type were synthesized by hydrothermal synthesis and characterized by XRD analysis and N₂ adsorption at 77 K. The XRD patterns indicated that the synthesized materials exhibit the characteristic of the micro (ZSM-12) and mesoporous structures (MCM-41) peaks. The composites showed higher adsorption capacity of CO₂, the mesoporous MCM-41 materials, confirming the promising application in CO₂ capture.

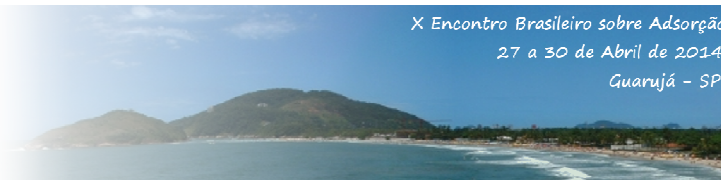
KEYWORDS: carbon dioxide, capture, ZSM-12/MCM-41

1. INTRODUÇÃO

A redução dos níveis de CO₂ do meio ambiente tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente com a atual preocupação da sociedade em relação ao aquecimento global.

O seqüestro ou captura de CO₂ tem sido avaliado como uma das principais opções para redução da

emissão de CO₂. Existem três métodos para purificação do ar através da captura de CO₂. O primeiro é baseado na utilização de soluções de alcanolamina. Este é o mais utilizado, no entanto, esta tecnologia requer muita energia e é associada a graves problemas de corrosão (Audus, 1997). O segundo método seria de captura do CO₂ por pulverização de solução caustica. Este método tem sido bem desenvolvido,



com ênfase na industrialização, contudo apresenta a desvantagem da utilização de grandes quantidades de água e de hidróxido de sódio (Mahmoudkhani, 2009). Por fim temos a adsorção, que se apresenta como um método promissor para a remoção de CO₂ por exigir baixa energia, apresentar uma grande área interfacial e flexibilidade operacional, menos problemas operacionais e por ser ambientalmente amigável.

Pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de maximizar a capacidade de adsorção dos adsorventes e minimizar a quantidade de material retido no adsorvente após as etapas de adsorção e dessorção. Os materiais micro e mesoporosos são potenciais adsorventes para esse tipo de processo, pois apresenta uma alta área superficial e largo tamanho de poros o que poderá facilitar capacidades de absorção do CO₂ diferenciadas como também uma boa difusividade de outras espécies.

Materiais compósitos que combinam a microporosidade zeolítica com mesoporos de fase amorfa da família M41S têm atraído especial atenção devido às potenciais propriedades e aplicações nas áreas de adsorção e catálise (Kuwahara, 2012). Estas propriedades não estão relacionadas com as características das fases zeolíticas e mesoporosas individuais, mas sim do conjunto final e da sinergia que conseqüentemente é formada entre as duas estruturas (Pariente *et al.* 2005).

No presente trabalho materiais compósitos do tipo ZSM-12/MCM-41 foram sintetizados, caracterizados e avaliados como adsorventes para captura de CO₂.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

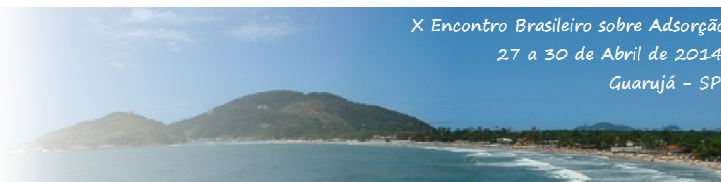
2.1.1. Síntese da zeólita ZSM-12: Materiais de partida para síntese da zeólita com composição molar: 20MTEACl:10Na₂O:100SiO₂:200H₂O:0,5Al₂O₃. Sílica gel (Merck, 99%), Pseudoboemita (Vista Chemical, 70%), Cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl, Sigma-Aldrich, 97%), Hidróxido de sódio (Vetec, 97%) e água destilada.

2.1.2. Síntese do MCM-41: Materiais de partida para a síntese da peneira molecular MCM-41 com composição molar: 1,0CTMABr: 0,437Na₂O: 4,58SiO₂: 200H₂O. Sílica gel (Carvalhães, 99%), Silicato de sódio (Vetec, 81%), Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Vetec, 98%) e água destilada.

2.2. Métodos

2.2.1. Síntese da ZSM-12: A zeólita foi sintetizada a partir de soluções aquosas saturadas, contendo fontes dos elementos estruturais (fonte de Al e fonte de Si), um agente mineralizante (OH⁻) e o agente direcionador da estrutura desejada (MTEACl). O gel foi cristalizado em autoclave a temperatura de 140°C por um período de 120 horas. O sólido obtido, depois de lavado para eliminação dos resíduos, foi calcinado a 450°C/2h para remoção do direcionador de estrutura.

2.2.2. Síntese do MCM-41: A solução aquosa contendo uma fonte de sílica foi adicionada a outra solução contendo o agente direcionador de estrutura sob agitação constante até a formação do gel de síntese. O gel foi envelhecido via tratamento hidrotérmico a 100°C por um período de 24 h. As amostras foram lavadas com água destilada e secas a 100°C por 2 horas. O sólido obtido foi calcinado a



450°C/2h para remoção do direcionador de estrutura.

2.2.3. Síntese do composto ZSM-12/MCM-41: Adicionou-se 1g da zeólita ZSM-12 calcinada, obtida por síntese hidrotérmica a 140 °C por 120 horas, em soluções de NaOH com diferentes concentrações (1,5 mol/L, 2,0 mol/L e 2,5 mol/L) sob agitação a 40 °C por 60 minutos. Posteriormente, foi adicionada à solução uma solução a 10% em título do direcionador (CTMABr) e o sistema foi agitado por 60 minutos. A solução resultante foi transferida para um recipiente de teflon revestido com autoclaves de aço inoxidável para envelhecimento em tratamento hidrotérmico a 100 °C por 24 horas. Decorrido o tempo de envelhecimento, o pH do meio reacional foi ajustado para 9 e deixado em repouso por 24 horas. As amostras foram lavadas com água destilada e secas a 100 °C por 2 horas. O sólido obtido foi calcinado a 450°C/2h para remoção do agente direcionador de estrutura. Os adsorventes foram denominados de ZM-R2A, ZM-R2B e ZM-R2C quando preparados com 2,0; 1,5 e 2,5 mol/L de NaOH, respectivamente.

2.2.4. Teste de adsorção de CO₂: Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados na temperatura de 25 °C, pressão atmosférica e utilizando-se um sistema de leito fixo. Antes dos testes de adsorção, as amostras de adsorventes foram previamente secas a 120 °C por 4 horas. Os ensaios foram conduzidos durante 60 minutos e utilizando-se de um fluxo contínuo de CO₂. Todos os testes de adsorção foram realizados em triplicata e valores médios são apresentados. A quantificação do CO₂ adsorvido foi realizada utilizando-se o método gravimétrico (Nakashima et al, 1995). Este método é baseado na determinação direta para quantificação

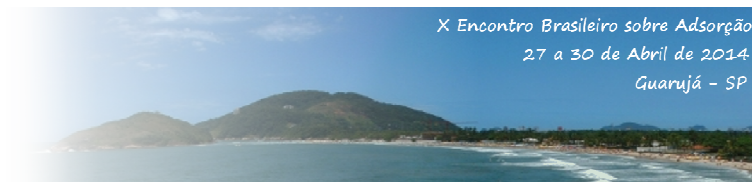
de dióxido de carbono adsorvido, a qual consiste na adsorção do gás sobre o adsorvente limpo seguido da determinação de sua massa a partir da massa ganha pelo adsorvente. A capacidade de adsorção de cada adsorvente foi determinada em massa de dióxido de carbono adsorvido por massa de adsorvente.

2.2.5. Caracterização dos adsorventes: Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos numa varredura angular entre 1,5 a 60° em um equipamento da Rigaku Mini Flex II p X-Ray Diffractomete. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiação CuK α e filtro de níquel com uma voltagem de 40 kV e 40 mA. A fenda apresentou uma abertura de 10 mm e o feixe de raios-X foi defasado em relação á amostra com uma velocidade de 2°/min e passo de 0,02. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K usando um equipamento da Quantachrome Instruments e foram usadas para determinar as propriedades texturais tais como diâmetro de poro, volume de poro e área superficial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ZSM-12 é formada pela cristalização controlada do gel de síntese, onde o aluminato e os ânions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 1, podem-se observar os principais picos característicos de matérias com estrutura ZSM-12. Os dois picos de difração em $2\theta = 7,5$ e $8,9^\circ$, referente aos planos (200) e (202) e os picos de difração entre $2\theta = 20,9$ e $23,3^\circ$, referente aos planos (310) e (406).

Na Figura 2 tem-se o difratograma de raios-X da amostra de MCM-41 calcinada. O padrão de DRX da amostra são típicos da mesofase MCM-41 e



apresentam os picos (100), (110), (200) e (210), localizados em valores de 2θ de 2,3; 3,7; 4,2 e 5,5°, respectivamente.

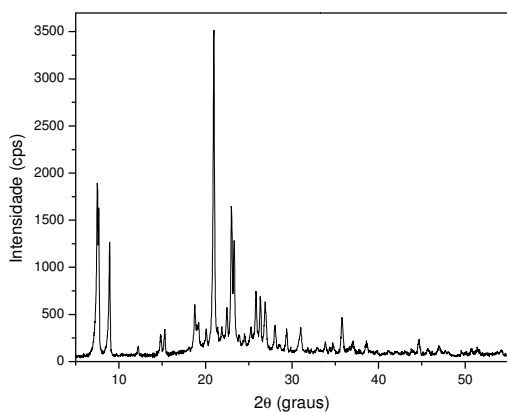


Figura 1. DRX da ZSM-12 calcinada.

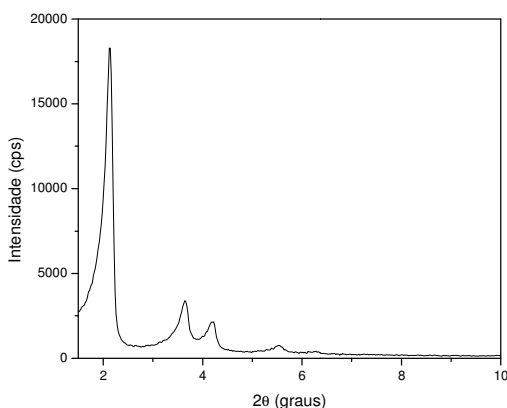


Figura 2. DRX do MCM-41 calcinado.

Os difratogramas de raios X dos adsorventes ZM-R2A, ZM-R2B e ZM-R2C exibidos na Figura 3 mostraram a presença de picos de difração de raios X característicos das estruturas micro (ZSM-12) e mesoporosa (MCM-41). A fase mesoporosa foi identificada através dos picos de difração (100), (110) e (200) que aparecem em valores de $2\theta \approx 2,3, 4,0$ e $4,6^\circ$, respectivamente. Simultaneamente a fase ZSM-12 foi caracterizada através de diversos picos de difração na faixa de 7,5 a 36° . Os difratogramas apresentados são para as amostras calcinadas. Após a calcinação é possível constatar que a estrutura das fases micro e mesoporosa são mantidas.

Em geral, as intensidades dos picos do material compósito são menores que os observados para as amostras padrões de MCM-41 e ZSM-12. Estes resultados podem, provavelmente, ser atribuídos ao efeito interfacial entre a ZSM-12 e a fase mesoporosa MCM-41 (Si-O-Al/estrutura).

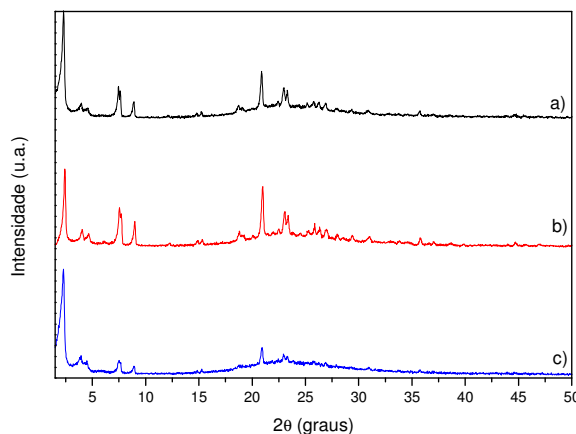
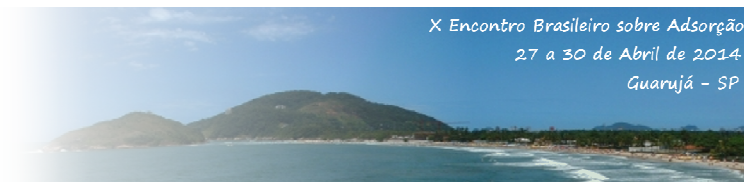


Figura 3. DRX das amostras a) ZMR2A; b) ZMR2B e c) ZMR2C calcinadas.



Assim, pode-se sugerir que uma estrutura com ordenação hexagonal do tipo MCM-41 foi crescida sobre a fase ZSM-12 para formar biporos com uma fase ZSM-12 (micro) e outra hexagonal MCM-41 (meso).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3 com o aumento da concentração da solução de NaOH, empregada no processo de dessilicação, é possível observar a diminuição na intensidade dos picos característicos da ZSM-12.

Na Figura 4 pode-se observar as isotermas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K para o adsorvent MCM-41. Em valores de $P/P_0 < 0,4$ observa-se um salto na quantidade de N₂ adsorvido, o que pode ser atribuído à formação de multicamadas de adsorção, resultante do preenchimento dos mesoporos do material.

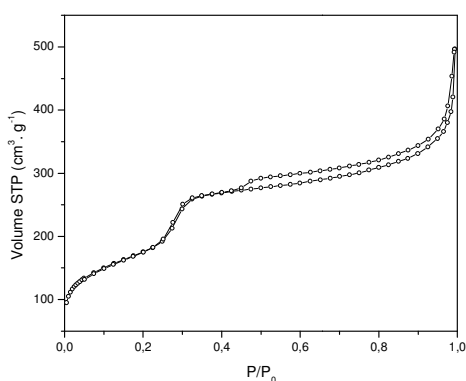


Figura 4. Isotherma de adsorção-desorção de N₂ para o MCM-41.

Observa-se na Figura 5, a isoterma de adsorção-desorção de N₂ a 77 K para a amostra de ZSM-12. A adsorção aumenta linearmente com o aumento de pressão, sem a presença de um aumento considerável na adsorção de N₂. O perfil da isoterma é do tipo I,

para esta amostra pode-se sugerir que houve adsorção de N₂ apenas na superfície externa e nas paredes dos poros.

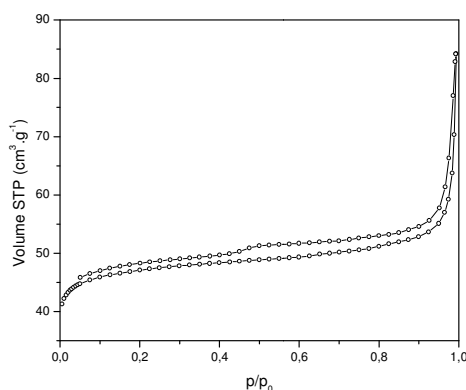


Figura 5. Isotherma de adsorção-desorção de N₂ para a ZSM-12.

Na Figura 6, pode-se observar as isotermas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K para as amostras dos compósitos ZM-R2A, ZM-R2B e ZM-R2C. Todos apresentaram um perfil de isoterma do tipo IV. Na faixa de $0,3 < P/P_0 < 0,4$ observa-se um salto na quantidade de N₂ adsorvido, o que pode ser atribuído à formação de multicamadas de adsorção, resultante do preenchimento dos mesoporos do material (Sing, 2001). As isotermas ainda apresentaram um perfil de histerese, classificada de acordo com a IUPAC, como sendo do tipo H4. Este tipo de histerese é normalmente encontrado em sólidos que consistem de agregados ou aglomerados de partículas, que formam fendas em forma de poros com tamanho e forma uniforme. A histerese do tipo H4 também pode ocorrer em isotermas de materiais zeolíticos (Leofanti, *et al.*, 1998).

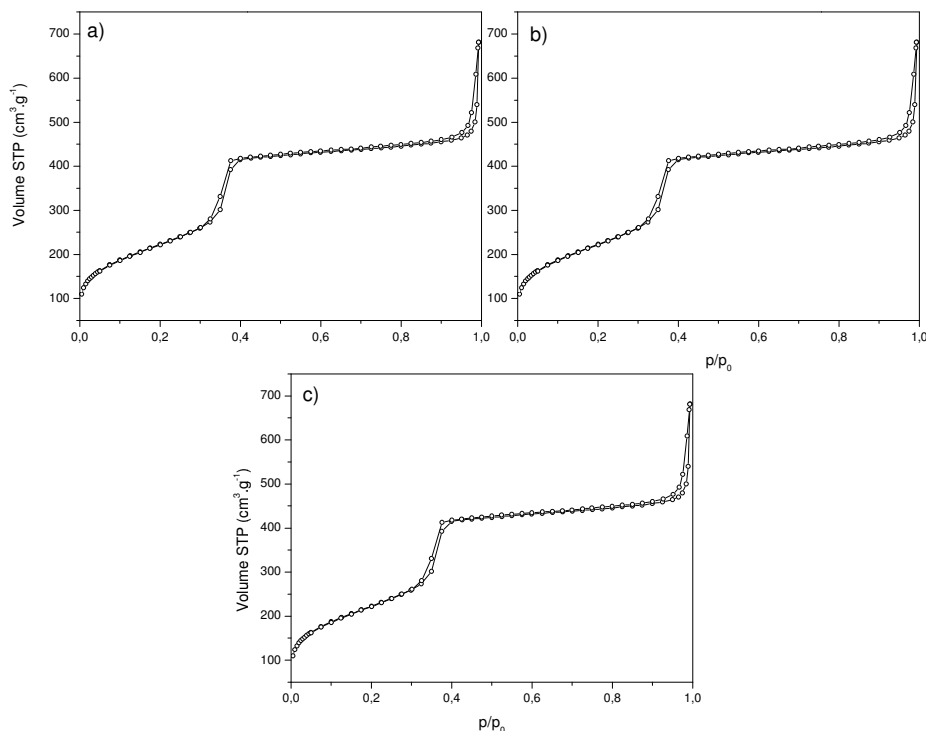
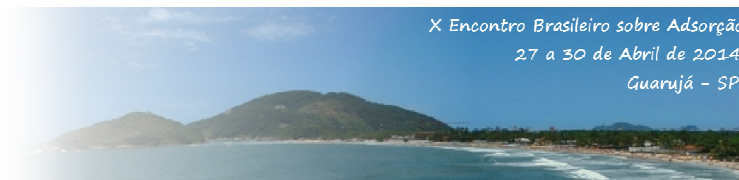


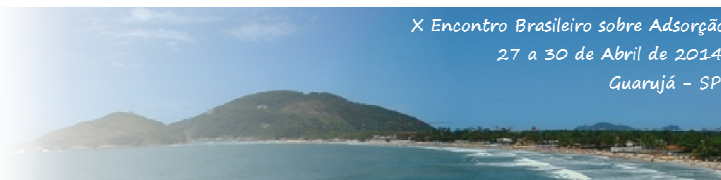
Figura 6. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 das amostras a) ZMR2A; b) ZMR2B e c) ZMR2C.

Na Figura 7 são apresentados os resultados de adsorção de CO_2 para os materiais adsorventes micro, mesoporosos e micro-mesoporosos. A capacidade de adsorção medida para cada amostra ZSM-12, MCM-41, ZM-R2A, ZM-R2B e ZM-R2C foi de 37,7; 17,3; 17,7; 26,9 e 21,9 mg/g, respectivamente. De acordo, com trabalhos apresentados na literatura, sabe-se que a capacidade de adsorção de um material pode estar diretamente relacionada com sua área superficial e volume de poros. Contudo, com base nos resultados obtidos pode-se observar que a amostra ZSM-12 (com área superficial de $254 \text{ m}^2/\text{g}$), apresentou maior capacidade de adsorção quando comparada o material MCM-41 (com área superficial de $805 \text{ m}^2/\text{g}$) e dos materiais compósitos (ZM-R2A, área superficial de $712 \text{ m}^2/\text{g}$; ZM-R2B, área

superficial de $606 \text{ m}^2/\text{g}$; ZM-R2C, área superficial de $829 \text{ m}^2/\text{g}$).

A adsorção do CO_2 em materiais microporosos zeolíticos e em materiais mesoporosos tais como o MCM-41 ocorre principalmente devido às interações eletrostáticas entre o CO_2 e o adsorvente. Para os adsorventes micro e mesoporosos estudados neste trabalho é esperado que a captura do CO_2 ocorra principalmente via adsorção física. Essa adsorção física ocorre devido à interação eletrostática entre o dióxido de carbono e a superfície do adsorvente, que por sua vez se deve ao significativo momento quadrupolo das moléculas de CO_2 e à variação no campo elétrico da superfície do adsorvente (Hedin *et al.* 2010).

Esta adsorção diferenciada para a zeólita em comparação com os



materiais mesoporosos e os compósitos micro-mesoporosos deve-se aos fatores mencionados acima, bem como ao fato de, além disso, a contribuição de uma adsorção diferenciada devido à presença

dos íons sódio também ter uma forte influência.

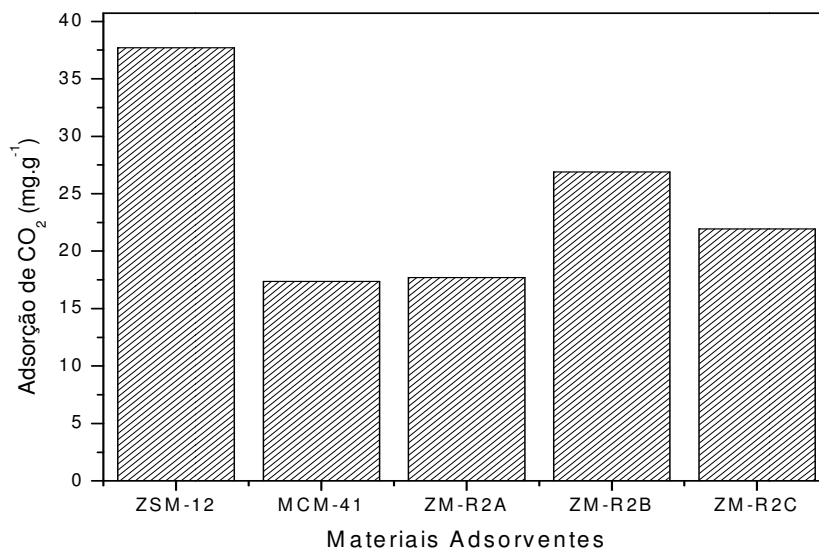


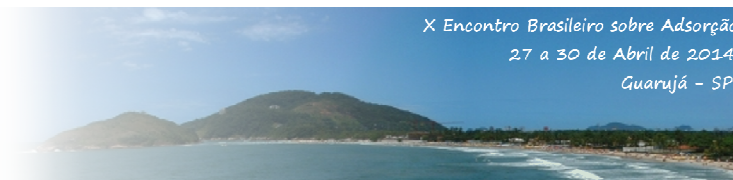
Figura 7. Quantidade de CO₂ adsorvido por tipo de adsorbente utilizado.

4. CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X indicaram que a composição do gel de síntese, as condições de síntese e o processo de calcinação foram satisfatórios para a obtenção dos materiais ZSM-12 e MCM-41. Os materiais compósitos obtidos são compostos de uma matriz de sílica/alumina amorfa contendo domínios zeolíticos na superfície ou dentro dos poros. Os dados apresentados através da análise de adsorção-dessorção de N₂ confirmam que as rotas de síntese utilizadas são satisfatórias para a obtenção dos materiais ZSM-12 e MCM-41. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos materiais compósitos apresentaram perfil do tipo IV com histerese do tipo H4, indicando a coexistência de micro e mesoporos na estrutura dos materiais.

Os dados da adsorção de CO₂ indicam que o processo de adsorção é favorecido por forças de natureza eletrostática, em virtude disso, a amostra ZSM-12 apresentou maior capacidade de adsorção. Por outro lado, os materiais compósitos apresentaram maior capacidade de adsorção que o material MCM-41. Sendo assim, mesmo a zeólita pura tendo apresentado maior capacidade de adsorção, o custo de manufatura da zeólita ainda é elevado o que talvez justifique ter um material alternativo, que embora seja um pouco menos ativo, apresente melhor custo de manufatura.

A amostra ZM-R2B apresentou maior capacidade de adsorção, quando comparada aos demais compósitos obtidos, devido à maior cristalinidade da fase zeolítica presente em sua estrutura.



5. REFERÊNCIAS

AUDUS, H. Greenhouse gas mitigation technology: an overview of the CO₂ capture and sequestration studies and further activities of the IEA Greenhouse gas R&D programme. *Energy*, v.22, p. 217–221, 1997.

HEDIN, N.; CHEN, L.; LAAKSONEN, A. Sorbents for CO₂ capture from flue gas-aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale*, v.2, p. 1819-1841, 2010.

KUWAHARA, Y., KANG, D-Y., COPELAND, J.R., BOLLINI, P., SIEVERS, C., KAMEGAWA, T., YAMASHITA, H., JONES, C. W. Enhanced CO₂ adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: impact of heteroatom type on loading on sorbent structure and adsorption performance. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v. 18, 16649-64, 2012.

LEOFANTI, G., PADOCAN, M., TOZZOLA, G., VAENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, 207-219, 1998

MAHMOUDKHANI, M., KEITH, D. W. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air-thermodynamic analysis. *Int. J. Greenhouse GasControl*, v.3, p. 376, 2009.

NAKASHIMA, M.; SHIMADA, S.; INAGAKI, M. On the adsorption of CO₂ by molecular sieve carbons – Volumetric and gravimetric studies. *Carbon*, v. 33, p. 1301-1306, 1995.

PARIENTE, J.P.; DÍAZ, I.; AGÚNDEZ, J. Organising disordered matter: strategies for ordering the network of mesoporous materials.

Comptes Rendus Chimie, v. 8, p.569-578, 2005.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187-188, 3-9, 2001.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelos auxílios concedidos.