

Síntese, Caracterização e Modificação de Hidróxidos Duplos Lamelares para a Aplicação na Adsorção de Gás Carbônico.

T.C.M. Dantas¹; L. A. Morais¹; A. P. S. Batista²; F. A. Bezerra¹; A.P.M. Alves¹; A.A. Araujo¹.

1- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – Lagoa Nova - CEP: 59078-970 – Natal – RN – Brasil

Telefone: (84) 3215-3119 – Email: taisacristine@hotmail.com

2- Departamento de Química – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Rua Professor Antônio Campos, s/n, BR 110, km 48 - Bairro Costa e Silva – CEP: 59600-000 – Mossoró – RN – Brasil

Telefone: (84) 3315-2198 – Email: adriana_pbs@yahoo.com.br

RESUMO: Uma alternativa para minimizar as emissões de gases poluentes na atmosfera, entre eles o CO₂, é a captura desses gases utilizando materiais adsorventes com propriedades texturais e químicas apropriadas. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) estão entre esses materiais, uma vez que apresentam uma boa estabilidade e caráter básico. O método de síntese utilizado foi o de co-precipitação com sais de cátions de (Mg²⁺) e (Al³⁺), após a síntese, os materiais foram tratados com template para expandir as lamelas. As amostras foram caracterizadas por técnicas de DRX, TGA/DTG, adsorção/dessorção de N₂ e MEV/EDX onde se confirmou a obtenção dos materiais. Em seguida, foi realizado um estudo de adsorção de CO₂ para verificar a influência da temperatura na capacidade adsorção do material de acordo com o tempo de contato entre o gás e o adsorvente. O material modificado obteve propriedades adsorptivas superiores ao HDL não modificado.

PALAVRAS-CHAVE: Poluentes; Dióxido de Carbono; Material Poroso; Adsorção.

ABSTRACT: An alternative to minimize emissions of greenhouse gases in the atmosphere, including CO₂, is the capture of these gases using adsorbent materials with appropriate textural and chemical properties. The layered double hydroxides (LDH) are among these materials, since they exhibit good stability and basic character. The method of synthesis used was the co-precipitation of salts of cations (Mg²⁺) and (Al³⁺) after synthesis, materials were treated with template to expand the layered. The samples were characterized by XRD techniques, TGA/DTG adsorption/desorption of N₂ and SEM/EDX confirmed where the obtaining of materials. Then a CO₂ adsorption study was conducted to determine the influence of temperature on adsorption capacity of the material in accordance with the contact time between the gas and the adsorbent. The modified material obtained higher adsorptive properties to unmodified LDH.

KEYWORDS: Pollutants; Carbon Dioxide; Porous Material; Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Os gases de efeito estufa, naturalmente presentes na atmosfera, formam uma camada que retém o calor irradiado pela terra. A este fenômeno natural dá-se o nome de Efeito Estufa (IPCC,

2001). Dentre os gases que ocasionam o efeito estufa, estão o dióxido de carbônico (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O) (COTTON, 1995). O dióxido de carbono é um componente da atmosfera essencial à vida de vegetais e de alguns organismos marinhos. Contudo, é considerado o principal contribuinte para o efeito estufa,



supostamente responsável por 60% do aumento da temperatura da atmosfera, comumente referido como aquecimento global (YAMAKASI, 2003). Entre as várias fontes de CO₂, aproximadamente 30% são geradas de plantas energéticas que utilizam combustíveis fósseis, correspondendo com a maior contribuição para o aquecimento global (BENSON, et al., 2008).

Um dos desafios tecnológicos atualmente é encontrar um adsorvente que tenha alta capacidade de adsorção, uma boa seletividade e ainda apresente uma boa regeneração por dessorção, possibilitando o emprego em escala industrial. Um material para ser considerado ideal e ter boa eficiência, deve adsorver grande quantidade de CO₂ em condições brandas de temperatura e pressão, e possibilite também uma total dessorção do CO₂ deixando seus sítios de adsorção regenerados para uma nova etapa do processo. O material hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresenta alta estabilidade, área superficial e volume de poros. Estas propriedades são de grande importância para a aplicabilidade como adsorventes, tornando o material promissor para uma boa difusão de CO₂.

No presente trabalho foi realizada a síntese dos HDLs como descrito na literatura por Reichle et al. (1986). Após a síntese o material foi modificado onde os mesmos passaram por um tratamento com Pluronic P123 ((EO)₂₀ (PO)₇₀ (EO)₂₀), sendo removido em seguida através de calcinação. Os adsorventes obtidos foram caracterizados e, em seguida, fizeram-se testes de adsorção de CO₂, onde foram calculadas estas capacidades.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle et al. (1986). Inicialmente para a síntese do HDL, foi preparada uma solução de Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O em água destilada, formando a solução A, e adicionou-se esta a uma outra solução chamada de B, que continha NaOH e Na₂CO₃ em água destilada. A adição foi feita por gotejamento dos reagentes a temperatura ambiente, sob agitação constante. Em seguida, o gel obtido foi envelhecido a 60 °C por 24 horas, mantendo a mesma agitação. A

suspensão resultante foi filtrada e o sólido obtido lavado com água destilada até atingir um pH final entre 8-9. O material foi seco a 105 °C em estufa por 2 horas. A relação Al/(Al+Mg) utilizada na síntese foi de 0,33. Depois de seco, os precursores foram pulverizados e submetidos à calcinação.

Parte do material sintetizado e calcinado foi tratado com o direcionador Pluronic P123 ((EO)₂₀ (PO)₇₀ (EO)₂₀), seguindo o método de síntese do SBA-15 desenvolvidas por Zhao et al. (1998a). O pH reacional foi ajustado para um valor de 10 por meio da adição de uma solução de NaOH de concentração 4M (WHANG et al., 2010).. Após o tratamento o material foi novamente calcinado para a remoção do direcionador.

2.1. Caracterização

Os difratogramas de raios-X dos adsorventes sintetizados foram obtidos por meio de equipamento Rigaku modelo Miniflex II, Fonte de RX – Cu Ka. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5 a 70°. Os experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizados a 77K em um equipamento modelo Nova-1200e. O material foi previamente tratado por meio de um aquecimento de 120 °C por 3 horas. As isotermas foram obtidas numa faixa de pressão parcial (p/p₀) de 0,01 a 0,95. A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método de BET e o diâmetro de poros foi calculado pelo método BJH. A degradação térmica foi avaliada através da Termogravimetria onde utilizou-se equipamento TGA-50 modelo Shimadzu. As amostras foram aquecidas de 25 °C até cerca de 900 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de N₂, com fluxo de 25 ml/min. Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas usando um microscópio JEOL SM 840, trabalhando a 15 kV. As amostras foram colocadas em um tambor de alumínio e metalizadas com um filme de ouro usando um íon JEOL Sputter JFC 1100. Para as medidas de raios-X de energia dispersiva usou-se uma sonda EDAX CM200ST baseado em um detector de SiLi. As amostras foram dispersos em 2-propanol e deixado cair sobre uma grade de Cu.

2.1. Testes de Adsorção de CO₂

Os adsorventes obtidos após a síntese e tratamento térmico foram avaliados através do



processo de adsorção de CO_2 . No procedimento utilizou-se uma balança termogravimétrica da TA Instrument modelo DSC-TGA SDT Q600. Os materiais passaram por um período de pré-tratamento in situ sendo aquecidos a 140°C em $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de fluxo de N_2 durante 30 min, sendo esse processo necessário para retirada da água e, conseqüentemente, a ativação da amostra. Após esta etapa iniciou-se a adsorção de CO_2 onde as temperaturas foram fixadas em 30° , 40° , 50° e 60°C saturando a amostra com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}$ por 1h 30min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difratomia de raios -X, DRX, e Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV.

No difratograma da Figura 1(a) foram encontrados os planos de difração em (003), (006) e (009) com seus picos em $2\theta = 11,64^\circ$, $23,42^\circ$ e $35,44^\circ$, indicativos de formação de estrutura cristalina lamelar com simetria romboédrica (3R) (OTHMAN, 2006) e os planos cristalinos em (110) e (113), referentes a dois picos de difração $2\theta = 60,45^\circ$ e $61,79^\circ$. Os valores de espaçamentos foram obtidos utilizando os picos de difração referentes aos planos (003), (006) e (009), os quais corresponderam a $d = 7,66$, $3,80$ e $2,57 \text{ \AA}$ respectivamente. É revelada também a formação da fase periclase (MgO) em menor proporção com o plano de difração em (200) referente ao pico de difração em $2\theta = 43,03^\circ$ (JCPDS 003-0998). Quando a amostra é tratada com P123 os mesmos picos característicos do material antes do tratamento foram apresentados, observou-se apenas uma diminuição da intensidade, sendo uma evidência que a estrutura permaneceu a mesma como é mostrada na Figura 1(b). O difratograma contém três picos de difração em $2\theta = 11,71^\circ$, $23,58^\circ$ e $35,59^\circ$ correspondentes aos planos em (003), (006) e (009). Três planos de difração em (111), (200) e (220) referentes aos picos de difração em $2\theta = 37,01^\circ$, $43,00^\circ$ e $62,44^\circ$ são atribuídos a MgO nos quais apresentaram-se bem definidos e nenhuma outra fase cristalina, indicando que a formação dos óxidos mistos é MgO cúbico dopado com espécies amorfas de Al_2O_3 (WANG et al., 2010). Também foram

observadas o aparecimento de impureza, através do cloreto.

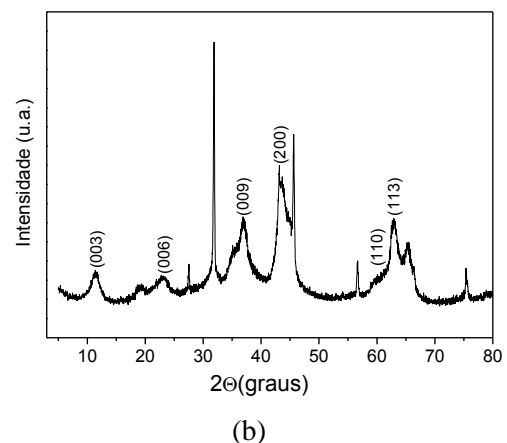
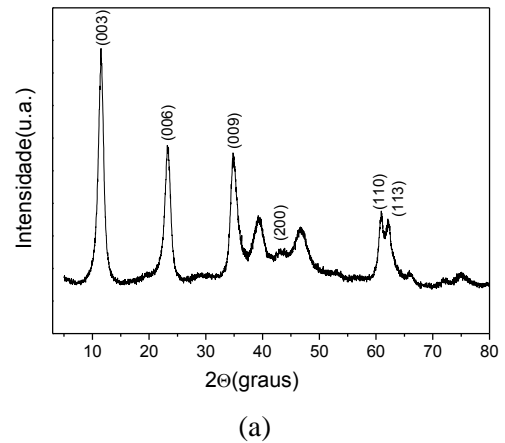
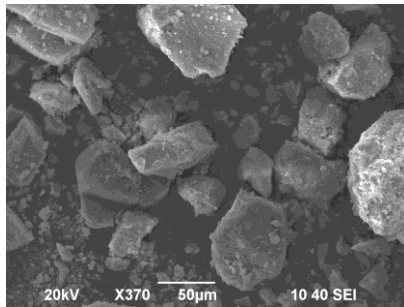
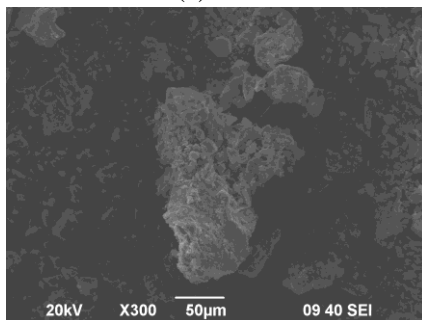


Figura 1. DRX para a)HDL e b) HDL-P123.

As micrografias da Figura 2 (a) e (b) mostram a morfologia do HDL e do HDL-P123, respectivamente. Elas indicaram partículas com superfícies irregulares, formas não bem definidas, como também, agregados de partículas com diferentes tamanhos e morfologia. Nota-se que a forma plana das partículas é consistente com a estrutura lamelar. Pode ser visto que todos os tamanhos de partículas de HDL's e suas lamínas são empilhadas como folhas perpendiculares sobre a superfície (WANG et al., 2010).



(a)



(b)

Figura 2. Micrografias do HDL (a) HDL- P123 (b).

3.2 Análise química e Textural

As isotermas de adsorção/dessorção dos HDL's tanto na ausência quanto na presença de P123 estão representadas na Figura 3. É mostrada uma isoterma do tipo III, onde caracterizam materiais os quais a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. Apresentam histerese tipo H3, sendo associada a partículas agregadas em forma de placas, originando poros em fenda. São apresentadas isotermas nas quais houve um aumento tanto na área superficial como também no volume e diâmetro de poros para as amostras tratadas com template. Isso pode ser uma evidência de que os poros do material tiveram um alargamento, provavelmente sendo indicativo de que o tratamento foi eficaz para obter melhores dimensões no material. Para o HDL os valores de área superficial e diâmetro de poro foram de $50,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1,53 \text{ nm}$, já para o HDL-P123 a área foi de $61,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o diâmetro de poro de $1,80$.

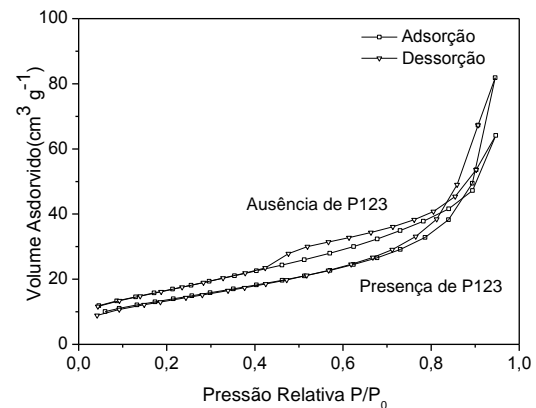


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do HDL e HDL-P123.

A Tabela 1 mostra os componentes elementares. A análise evidenciam as composições semi-quantitativa dos materiais. A partir dos percentuais de massa de cada elemento presente podemos prever a fórmula mínima.

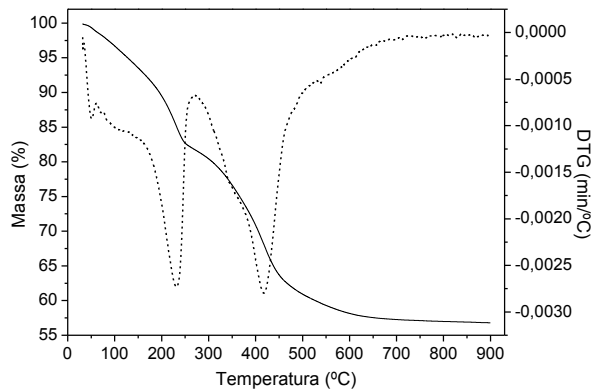
Tabela 1. Componentes Elementares das Amostras

Sólidos	Composição Química (%)		Razão molar
	Mg	Al	Mg/Al
HDL	16,90	10,40	1,75
HDL-P123	15,52	12,40	1,28

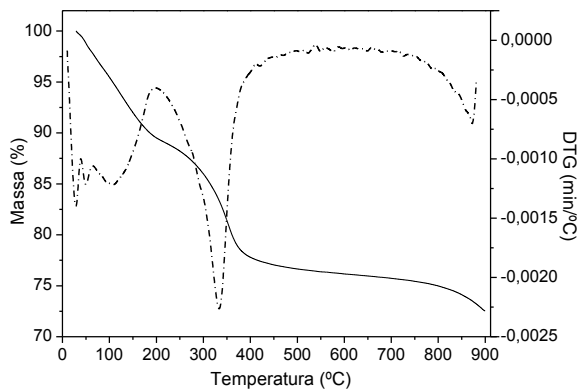
A fórmula mínima para os HDL's são as seguintes: $\text{Mg}_{0,70}\text{Al}_{0,40}$ com razão de $\text{Mg}/\text{Al} = 1,75$, para HDL ; $\text{Mg}_{0,64}\text{Al}_{0,50}$ com razão $\text{Mg}/\text{Al} = 1,28$, HDL-P123. Os valores numéricos das fórmulas mínimas são referentes aos números de moles de cada elemento presente nos materiais. Observa-se que com relação a razão utilizada na síntese que foi de $\text{Mg}/\text{Al} = 2$, as encontradas foram menores, evidenciando possivelmente que parte do Mg não participou da estrutura. O aparecimento do Cl na composição do material corrobora com os resultados encontrados nos difratogramas de raio-X, devido a contaminação por cloreto encontrada no material.

3.3. Termogravimetria

As análises termogravimétricas dos HDL e do HDL-P123 estão representadas na Figura 4 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 4. Curvas termogravimétricas dos HDL (a) e HDL-P123 (b).

São observadas na Figura 4(a) duas perdas de massa, a primeira com 17,21 % que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 250 °C proveniente a saída da água fisissorvida e estrutural juntamente com parte das hidroxilas e o carbonato intercalado, já a segunda perda de 24,75 % que vai de 250 °C até 630 °C referente à saída das hidroxilas restantes. Após essas perdas a estrutura torna-se um óxido, destruindo assim as fases lamelares. Já para o HDL-P123 mostrada na Figura 4(b) são evidenciadas três perdas de massa, a primeira começando da temperatura ambiente até 180 °C equivale a aproximadamente 6 % relativas à saída da água fisissorvida e estrutural. A segunda

perda de 200 °C até 450 °C relacionada à saída de carbonato e a parte das hidroxilas, com aproximadamente 11%. E uma terceira perda de 2,8% que vai de 750 a 900 °C devido provavelmente ao restante das hidroxilas formando um óxido de magnésio e alumínio. Esse retardamento na perda de parte das hidroxilas pode ter sido ocasionado pelo tratamento com o template ao qual o material foi submetido.

3.4. Estudos de Adsorção de CO₂

Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados para avaliar a capacidade adsorviva do material. Na Figura 5 são vistos que entre as temperaturas estudadas, a de 30 °C apresentou o melhor resultado para a adsorção de CO₂, sendo apresentado também o mesmo resultado para o HDL-P123(Figura 6). Dessa forma, escolheu-se essa temperatura para que fossem realizados os cálculos da capacidade de adsorção. A capacidade foi calculada com base nas seguintes fórmulas:

$$\Delta m = n \cdot MM_{(CO_2)} \text{ e } Cap.Ads. = n / m_{(ads)}$$

Onde:

Δm = variação de massa (%) obtida na pesagem da amostra;

n = número de *mols* de gás carbônico adsorvido;

MM = massa molar do gás carbônico;

Cap.Ads. = capacidade de adsorção da amostra ou adsorvente;

m = massa do adsorvente inicial ou sem gás adsorvido (puro).

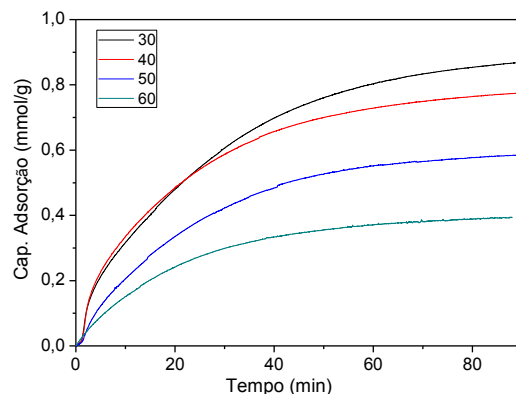


Figura 5. Adsorção de CO₂ para o HDL em diferentes temperaturas.

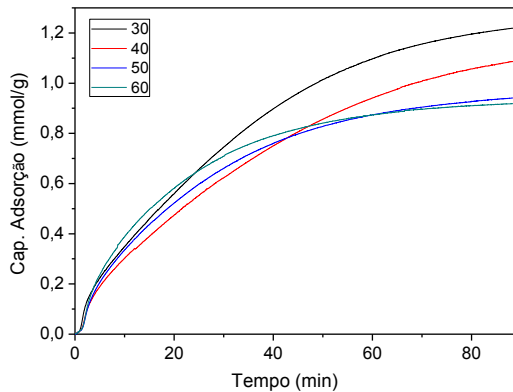


Figura 6. Adsorção de CO₂ para o HDL-P123 em diferentes temperaturas.

Na Figura 7 é mostrado o gráfico da capacidade de adsorção do CO₂. Observa-se que o HDL antes do tratamento mostrou uma boa interação com o CO₂. A melhor adsorção é mostrada na temperatura de 30 °C que foi de 0,72 mmol.g⁻¹, sendo visto que quando a o aumento da temperatura, conseqüentemente, a uma diminuição na capacidade de adsorção, como também, a uma diminuição no tempo de equilíbrio.

Para a amostra tratada com o template percebe-se que a quantidade de CO₂ foi maior, na mesma temperatura de 30 °C a adsorção foi de 1,36 mmol.g⁻¹, tendo a amostra um comportamento semelhante com relação a diminuição da quantidade de gás com o aumento do tempo de contato entre o gás e a amostra quando há o aumento da temperatura.

Os resultados corroboraram com as propriedades texturais do material, já que após o tratamento foi apresentado um aumento tanto na área superficial quanto nos diâmetros de poros como pode ser visto na Tabela 2.

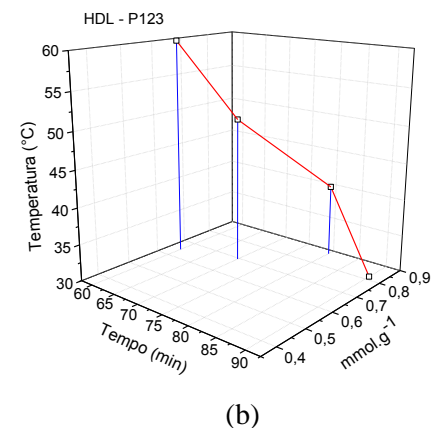
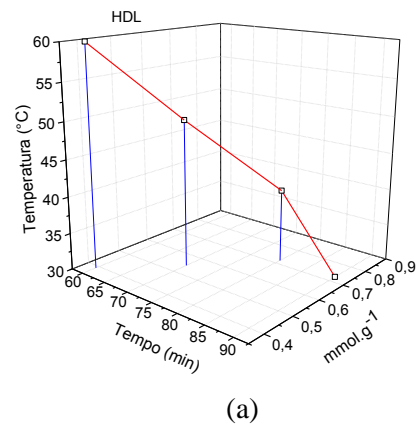


Figura 7. Capacidade de Adsorção dos HDL (a) e HDL-P123 (b).

Tabela 2. Correlação das propriedades texturais e da capacidade de adsorção dos materiais a 30°C.

Sólidos	N _f mmol/g)	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)
HDL	0,72	50,1	1,53
HDL-P123	1,36	61,1	1,8

N_f = Cap. de Adsorção; S_{BET} = Área Superficial ; D_p = Diâmetro de Poros

4. CONCLUSÕES

Após a síntese, o material foi caracterizado mostrando que os HDL's sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante apresentou uma boa cristalinidade, mesmo após o tratamento com o copolímero P123, corroborando com os materiais encontrados na literatura. As características dimensionais dos HDL's tiveram um pequeno aumento, sendo o tratamento uma forma de obter matérias com melhores propriedades texturais. As

amostras que apresentaram maiores áreas texturais, obtiveram melhores capacidades de adsorção de CO₂ como esperado. Em maiores temperaturas a capacidade de adsorção foi diminuída e, conseqüentemente, o tempo de contato entre o gás e a amostra.

copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of American Chemical Society*. v 120, p. 6024-2036, 1998a.

5. AGRADECIMENTOS

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas pela realização das análises de DRX.

6. REFERÊNCIAS

BENSON, S. M.; ORR, F. M. Carbon Dioxide Capture and Storage. *Harnessing Materials for Energy*, p. 303-305, v. 33, n p. 303-306, 2008.

COTTON, W. R.; PIELKE, R. A. Human impacts on weather and climate. *Cambridge: Cambridge University Press*, p 288, 1995.

DING, Y.; ALPAY, E. Adsorption-enhanced steam reforming. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 3929-3940, 2000a.

OTHMAN, M. R.; RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N. Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 5, p. 1555-1560, 2006.

REICHILE, W.T.; KANG, S.Y.; EVERHARDT, D.S. *J. Catal.* v. 101, p. 352-359, 1986.

WANG, J.; ZHOU, J.; LI, Z.; HE, Y.; LIN, S.; LIU, Q.; ZHANG, M.; JIANG, Z. Mesoporous mixed metal oxides derived from P123-templated Mg–Al layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*. v 183, p. 2511- 2515, 2010.

YAMAKASI, A. J. An overview of CO₂ mitigation options for global warming emphasizing CO₂ sequestration options. *J. Chem. Eng. Jpn*, v. 36, n 4, p 361-375, 2003.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; KIM, J.; HAN, Y.; STUCKY, G.D. Nonionic triblock and star diblock