

# ESTUDOS DE MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM ZEÓLITOS “BINDER FREE” COM DIFERENTES CÁTIOS DE COMPENSAÇÃO

A. A. SOARES<sup>1</sup>, B. M. de FREITAS<sup>1</sup>, F. W. M. da SILVA<sup>1</sup>, D.P. BEZERRA<sup>1</sup>, M. BASTOS-NETO<sup>1</sup> e D. C. S. AZEVEDO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química  
e-mail para contato: [diana@gpsa.ufc.br](mailto:diana@gpsa.ufc.br)

RESUMO – A adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em zeólitos peletizados, sem ligante e contendo diferentes cátions de compensação, foi estudada por manometria combinada com microcalorimetria de adsorção. O zeólito comercial NaX foi submetido a troca iônica para obter LiX e NH<sub>4</sub>X. Os adsorventes foram caracterizados por isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K, obtendo áreas superficiais de 652, 605 e 544 m<sup>2</sup>/g para NaX, LiX e NH<sub>4</sub>X, respectivamente. Os adsorventes foram avaliados por medições simultâneas de isotermas e curvas de entalpias diferenciais de adsorção de CO<sub>2</sub>. A capacidade de adsorção a 100 kPa e 298K aumentou na ordem NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup>. Por sua vez, as curvas de entalpias exibiram perfis típicos de materiais microporosos, com diminuição da entalpia em função do aumento da concentração adsorvida. A cobertura zero, as entalpias iniciais foram: 70,2 kJ/mol (NaX); 59,3 kJ/mol (NH<sub>4</sub>X); e 51,4 kJ/mol (LiX). A amostra que contém lítio mostrou-se superior em termos de capacidade de trabalho em base mássica (diferença entre quantidades adsorvidas a 100 e 1 kPa) e menor consumo de energia para sua regeneração.

## 1. INTRODUÇÃO

O CO<sub>2</sub> é um dos problemas ambientais mais preocupantes da atualidade. Este gás, provindo principalmente da queima de combustíveis fósseis em veículos e indústrias, causa danos à humanidade e ao meio ambiente, tais como: o efeito estufa, a chuva ácida, aquecimento global, entre outros males. Tecnologias de separação têm sido estudadas para capturar o CO<sub>2</sub> em situações de pré-combustão e pós-combustão, tais como: absorção, separação por membranas, adsorção e criogenia (Ebner e Ritter, 2009). Embora a adsorção seja uma operação unitária industrial comum, sua aplicação na captura de CO<sub>2</sub> é relativamente nova e bastante atrativa devido à importância do tema (Bulánek *et al.*, 2010). O objetivo de capturar CO<sub>2</sub> por adsorção é produzir um vapor concentrado do gás a elevada pressão, de modo que possa ser transportado a um sítio de armazenamento. Dependendo do sistema, o CO<sub>2</sub> deve ser separado a diferentes intervalos de temperatura e concentração. Portanto, é desejável encontrar materiais para os quais a afinidade pelo CO<sub>2</sub> possa ser ajustada, a fim de capturá-lo a determinada temperatura e concentração (Song, 2006).

A captura de CO<sub>2</sub> em materiais adsorventes como zeólitos, carbonos ativados e MOF's (*metal-organic frameworks*), está sendo amplamente estudada por vários grupos científicos no mundo. Estes materiais apresentam características favoráveis para a detenção

do principal gás causador do efeito estufa, tais como: estrutura porosa bem desenvolvida, alta seletividade e baixos calores de adsorção; o que facilita os processos de regeneração do material utilizado (Dunne *et al.*, 1996a; Rouquerol *et al.*, 1999; Cavenati *et al.*, 2004; Neves e Schwartzman, 2005; Ghoufi *et al.*, 2009; Wang e LeVan, 2010).

Microcalorimetria associada com manometria de adsorção é uma importante ferramenta experimental para obtenção das relações de equilíbrio de adsorção (Llewellyn e Maurin 2005; Garcia-Cuello *et al.*, 2009; Silva, 2011). Entalpias de adsorção têm duas importantes aplicações. A primeira aplicação é que o perfil da curva de calores de adsorção revela o grau de heterogeneidade energética das interações gás-sólido. Outra importante aplicação dos calores de adsorção é no balanço de energia em colunas de separação, visto que tal parâmetro é necessário no projeto de processos de adsorção e dessorção. A maior parte das colunas em sistemas de separação de gases opera em condições aproximadamente adiabáticas, e o calor de adsorção determina o perfil de temperatura no interior da coluna e tem influência sobre a dinâmica de adsorção/dessorção. Além disso, permite estimar a energia necessária para regenerar o adsorvente de uma unidade de separação, o qual é um custo de operação importante de unidades do tipo TSA (*Thermal Swing Adsorption*).

Pretende-se neste estudo avaliar uma série de zeólitos com diferentes cátions de compensação por meio de microcalorimetria de adsorção. Um zeólito comercial (NaX) peletizado e sem ligante foi submetido a troca catiônica obtendo LiX e NH<sub>4</sub>X. Assim, o efeito do cátion de compensação foi investigado através de experimentos de microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub>.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Adsorventes e troca iônica**

Zeólito NaX, sob a forma de pellets (sem o uso de ligantes em sua composição), foi fornecido pela empresa alemã CWK Chemiewerk Bad Köstritz (Bad Köstritz, Alemanha), sendo denominado comercialmente por zeólito KÖSTROLITH 13XBF. Assim, a troca iônica a partir da forma zeolítica com sódio foi realizada utilizando soluções aquosas de cloreto de lítio e de hidróxido de amônio, ambas a 1 M, utilizando procedimento adaptado de Walton *et al.* (2006). No processo de troca iônica, aproximadamente 2 g do material foram colocados em contato com 50 mL de solução sob agitação por um período de 3 h. O procedimento foi repetido por cinco vezes e o produto final foi filtrado e lavado com água destilada. As amostras foram, então, nomeadas conforme a Tabela 1. Note que os três cátions examinados são monovalentes, mas apresentam raios iônicos bastante diferenciados.

Tabela 1 – Nomenclatura dos adsorventes utilizados e raio do cátion

Adsorvente	Cátion de compensação	Raio iônico (nm)
NaX	Na <sup>+</sup>	0,095
LiX	Li <sup>+</sup>	0,068
NH <sub>4</sub> X	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,148

## 2.2. Caracterização textural

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K em um analisador de propriedades texturais, Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). A superfície específica ( $A_{BET}$ ) foi calculada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros foi estimado como sendo o volume total adsorvido para  $P/P_0 \approx 1$ , condição na qual se considera que os poros estão preenchidos com adsorbato líquido. Previamente à etapa de caracterização, as amostras foram regeneradas a uma temperatura de 573 K por um período de 12 h sob vácuo (aproximadamente  $1,8 \times 10^{-3}$  mbar).

## 2.3. Isotermas e entalpias de adsorção de CO<sub>2</sub>

Experimentos de microcalorimetria de adsorção foram realizados para avaliar os efeitos do cátion de compensação introduzido por troca iônica utilizando o dispositivo construído *inhouse* representado pela Figura 1. As amostras foram previamente regeneradas sob as seguintes condições: aquecimento sob alto vácuo ( $1,2 \times 10^{-4}$  mbar) desde temperatura ambiente até temperatura de 573 K a uma taxa de aquecimento 1 K/min, permanecendo na temperatura final por um período de 12-16 horas. Em seguida, medições simultâneas de isotermas e curvas de entalpias de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizadas a 298 K, sob pressões até 101 kPa, usando um microcalorímetro do tipo Tian-Calvet combinado com um dispositivo de medições de adsorção volumétrico.

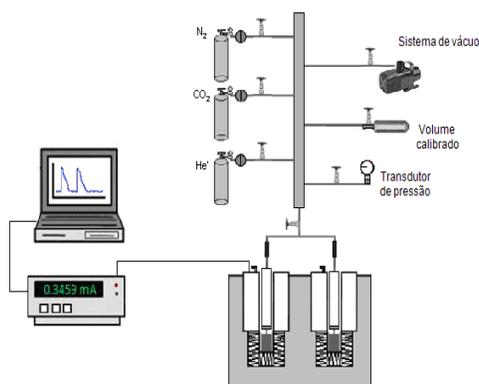


Figura 1 - Sistema de microcalorimetria de adsorção (adaptado de Silva (2012)).

O calor trocado de modo reversível em cada estágio de equilíbrio foi medido através de um microcalorímetro Tian-Calvet. Foi usado o método descontínuo para calcular as

entalpias diferenciais de adsorção a partir dos picos calorimétricos obtidos a cada incremento da pressão de gás. Esta é a técnica mais usada para avaliar as interações gás-sólido e está descrita em detalhes em Rouquerol *et al.*, (1999). Por sua vez, a quantidade adsorvida foi calculada através de balanços de massa da fase gás, utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura. Maiores detalhes sobre o procedimento experimental podem ser encontrados em Silva *et al.* (2011).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Caracterização textural dos adsorventes

As amostras de adsorventes foram caracterizadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, mostradas na Figura 2, em relação às suas propriedades texturais: área superficial específica (A<sub>BET</sub>) e volume total de poros (V<sub>P</sub>). A Tabela 2 resume os dados obtidos destas propriedades.

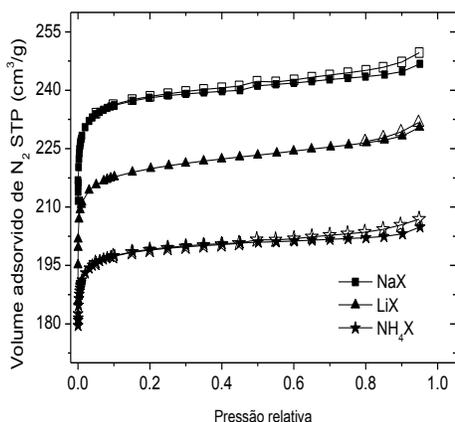


Figura 2 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos adsorventes

Adsorvente	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
NaX	652	0,43
LiX	605	0,38
NH <sub>4</sub> X	544	0,38

A partir da Tabela 2, observa-se que o procedimento de troca iônica reduziu os valores de superfície específica e volume total de poros em relação à matriz zeolítica. Este resultado é bastante coerente para a amostra NH<sub>4</sub>X baseando-se no tamanho do cátion de compensação. Uma vez que o raio do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é maior que do Na<sup>+</sup>, logo haverá redução do volume poroso disponível e, então, da sua área superficial em relação à NaX. Contudo, o menor tamanho do cátion Li<sup>+</sup> em relação ao Na<sup>+</sup> não explica a redução das propriedades

texturais para a amostra LiX. Provavelmente, pode ter ocorrido bloqueamento de alguns poros pelas moléculas de solvente.

Em relação às isotermas de adsorção de  $N_2$ , observa-se que estas apresentam comportamento típico de materiais microporosos, uma vez que houve um crescimento acentuado do volume adsorvido nas pressões relativas mais baixas menores que 0,1. O segundo aumento, porém menos acentuado, do volume adsorvido sob pressões relativas próximas a 1 é provavelmente devido à presença de macroporos na matriz zeolítica formados durante o processo de conformação dos cristais em pellets de zeólitos, ainda que na ausência de ligante.

### 3.2. Isotermas e entalpias de adsorção de $CO_2$

Para investigar o efeito da troca catiônica sobre a adsorção de  $CO_2$ , experimentos de microcalorimetria foram realizados usando um calorímetro Tian-Calvet acoplado a um sistema volumétrico de adsorção. As isotermas e suas respectivas curvas de entalpias de adsorção de  $CO_2$ , até pressões de 110 kPa, a 298 K em NaX, LiX e  $NH_4X$  são mostradas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

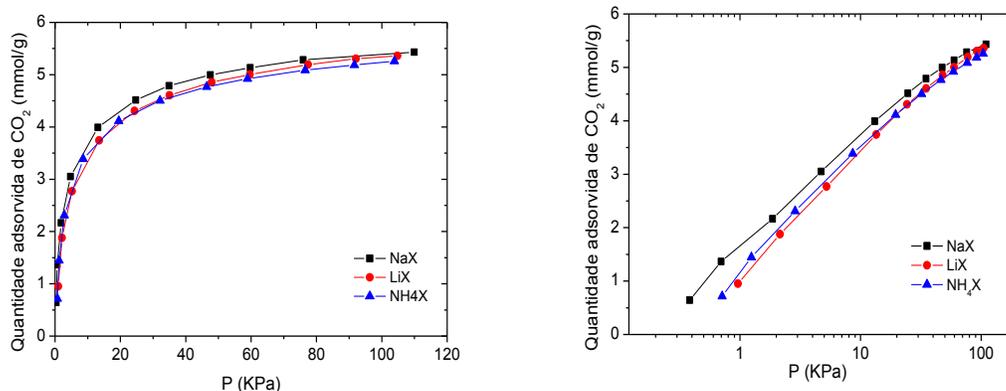


Figura 3 - Isotermas de adsorção de  $CO_2$  a 298K nas amostras de LiX, NaX e  $NH_4X$ . (a) Isoterma em escala linear; (b) Isoterma em escala logarítmica.

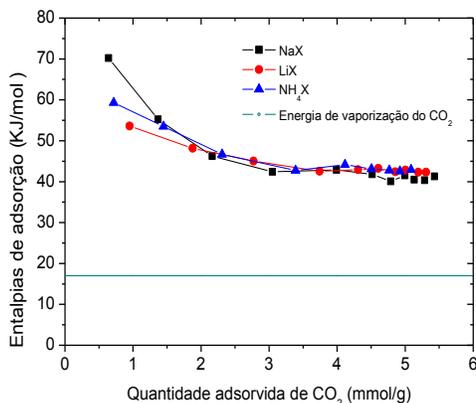


Figura 4 - Curvas de entalpia de adsorção de  $CO_2$  a 298K em NaX, LiX e  $NH_4X$ .

A partir da Figura 3(a), observa-se que todas as isotermas apresentaram o mesmo perfil côncavo não-linear bastante inclinado a pressões reduzidas, o que mostra um comportamento típico de fortes interações entre o CO<sub>2</sub> e os adsorventes zeolíticos (Bulánek *et al.*, 2010). Em baixas pressões (1 kPa), a capacidade de adsorção aumentou na ordem: NaX > NH<sub>4</sub>X > LiX (ver Figura 3(b)). Essa é a mesma ordem de aumento da entalpia inicial de adsorção para as amostras conforme veremos a diante. A 1 bar, a capacidade de adsorção para o NaX (5,45 mmol/g) também é maior que LiX (5,39 mmol/g) e NH<sub>4</sub>X (5,23 mmol/g). Em geral, quanto menor o raio iônico maior é a capacidade de adsorção em faujasitas do tipo X (Walton *et al.*, 2006). Contudo, neste estudo, a área superficial pode ter definido a maior capacidade de adsorção, uma vez que NaX possui maior superfície específica. Além disso, maiores capacidades de adsorção para a amostra contendo lítio podem eventualmente ser obtidas a pressões mais altas que 1 bar (101 kPa), quando a diferença entre os tamanhos dos cátions pode ser um fator preponderante para um confinamento mais compacto do CO<sub>2</sub>.

Analisando a curva de entalpias de adsorção, observa-se que os calores diminuem com o aumento da quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub>. Tal dependência dos calores de adsorção com a cobertura superficial fundamenta-se na heterogeneidade energética da superfície sólida, pois os primeiros sítios a serem ocupados são aqueles que possuem uma maior interação com o adsorbato, liberando quantidades maiores de energia, antes do preenchimento dos sítios mais fracos energeticamente (Arrigo *et al.*, 2010). Além disso, este decréscimo de entalpia é resultado da saturação dos sítios de energia com o aumento da pressão, na qual a energia das interações gás-sólido se dá principalmente por dispersão (Dunne *et al.*, 1996).

As entalpias iniciais de adsorção diminuíram na ordem Na<sup>+</sup> (70 kJ/mol) > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (59 kJ/mol) > Li<sup>+</sup> (51 kJ/mol). Deste modo, para verificar a validade das entalpias medidas, as interações gás-sólido a baixas pressões foram estimadas pela constante de Henry a partir dos parâmetros de ajuste do modelo de Toth (Equação 1).

$$q = \frac{q_m b P}{[1 + (b P)^m]^{1/m}} \quad (1)$$

Na Equação (1):  $q$  (mmol/g) representa a quantidade de adsorbato adsorvida na pressão  $P$  (kPa) de equilíbrio;  $q_m$  (mmol/g) é capacidade máxima adsorvida ;  $b$  é um parâmetro que relaciona a afinidade entre o adsorbato e o sólido, e;  $m$  é um adimensional que caracteriza a heterogeneidade da superfície do sólido. O produto entre os parâmetros  $q_m$  e  $b$  definem a constante de Henry,  $k_h$ . A constante de Henry é diretamente proporcional às interações adsorbato-adsorvente. Assim, quanto maior o valor de  $k_h$ , maior é interação adsorbato-adsorvente, já que a baixas coberturas há pouca contribuição energética das interações entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de Toth foi ajustado às isotermas de adsorção e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de ajuste do modelo de Toth.

Adsorvente	$q_m$ (mmol/g)	$b$ (KPa <sup>-1</sup> )	$m$	$R^2$	$k_h$ (mmol.g <sup>-1</sup> Kpa <sup>-1</sup> )
NaX	6,25938	0,69747	0,56852	0,99712	4,36573
LiX	6,23014	0,33803	0,63752	0,99803	2,105974
NH <sub>4</sub> X	5,867	0,3726	0,67722	0,99587	2,186044

Nota-se que a ordem da constante de Henry é  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ , a qual está de acordo com as medidas experimentais de entalpias de adsorção. No entanto, para uma análise mais completa entre estas duas informações, faz-se necessário medir as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> em outras temperaturas e observar como varia a constante de Henry. A menor entalpia de adsorção do zeólito contendo lítio é indicativo de que requeira menor energia para sua regeneração.

#### 4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, amostras de zeólitos com diferentes cátions de compensação (NaX, LiX e NH<sub>4</sub>X) foram analisadas por microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub>. Os materiais foram previamente caracterizados para a obtenção das suas propriedades texturais. A amostra matriz NaX apresentou a maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em todo intervalo de pressão avaliado, provavelmente devido às suas propriedades texturais superiores. Por outro lado, a amostra que contém lítio mostrou-se superior em termos de capacidade de trabalho em base mássica (diferença entre quantidades adsorvidas a 100 e 1 kPa). Em relação às curvas microcalorimétricas, as entalpias iniciais diminuíram na ordem  $\text{Na}^+$  (70 kJ/mol) >  $\text{NH}_4^+$  (59 kJ/mol) >  $\text{Li}^+$  (51 kJ/mol), as quais estão de acordo com as interações adsorbato-adsorvente estimadas pela constante de Henry a partir do modelo de Toth. A menor entalpia de adsorção do zeólito contendo lítio é indicativo de que requeira menor energia para sua regeneração.

#### 5. REFERÊNCIAS

ARRIGO, R.; HÄVECKER, M.; WRABETZ, S.; BLUME, R.; LERCH, M.; MCGREGOR, J.; PAROTT, E. P. J.; ZEITLER, J. A.; GLADDEN, L. F.; KNOPGERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; SU, D. S.; “Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination”, *J. American Chemical Society*, v.132, p. 9616-9630, 2010.

BULÁNEK, R.; FROLICH, K.; FRÝDOVÁ, E.; CICMANEC, P. Study of adsorption sites heterogeneity in zeolites by means of coupled microcalorimetry with volumetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 105 (2), p. 443-449, 2010.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.; “Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures”, *Journal Chemical Engineering*, 49, 1095 – 1101 (2004).

CEJKA, J., CORMA, A., ZONES, S, “*Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.

DUNNE, J.A.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS, A.L. Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *J. American Chemical Society*, v. 12, p. 5896-5904, 1996.

EBNER, A.D.; RITTER, J. A. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. *Separation Science and Technology*, v. 44, p. 1273-1421, 2009.

GARCIA-CUELLO, V.; MORERNO-PIRAJ.N, J.C.; GIRALDO-GUTIERREZ, L.; SAPAG, K.; ZGRABLICH, G.; “A new microcalorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 39-245, 2009.

GHOULI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VICENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.; “Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 117–128 (2009).

LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G.; “Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterize zeolites and related materials”, *Comptes Rendus Chimie*, 8, 283–302 (2005).

NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMAN, M.M.A.M; “Separação de CO<sub>2</sub> por meio da Tecnologia PSA”, *Química Nova*, 28 (4), 622-628 (2005).

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; “*Adsorption by Powders & Porous Solids*”. Ed. Academic Press, San Diego, 1999.

SILVA, Francisco Wilton Miranda. Microcalorimetria de adsorção aplicada à caracterização de adsorventes para captura de CO<sub>2</sub>. Fortaleza: UFC, 2011. 41 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SONG C.S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catal. Today*, v. 115, p.1 –32, 2006.

WALTON, K. S., ABNEY, M. B., LEVAN, M. D., “CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 78-84, 2006.