

Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólitas 13X e 5A através do Método Gravimétrico

Autores: Diego Oliveira Lisboa^{*1}, Rodrigo Carvalho Fagundes^{*1}, Yakine Santana Lima^{*2}

Orientadores: Paulo Roberto Britto Guimarães^{*3}, Luciene Santos de Carvalho^{*4}

Resumo

O aumento crescente da concentração de CO₂ tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de processos que atendam às futuras restrições ambientais. Ultimamente a adsorção de CO₂ é usada como um processo de separação e purificação bastante eficiente na separação de CO₂, principalmente com o recente desenvolvimento de novos adsorventes. Neste trabalho foram analisados os dados de equilíbrio de adsorção monocomponente (CO₂), em zeólitas 13X e 5A, ajustados ao modelo de Langmuir, utilizando o método gravimétrico através de uma microbalança digital.

Introdução

O controle da poluição vem sendo buscado por muitos países, principalmente quanto às emissões de CO₂, que é um dos principais agentes da poluição atmosférica e gerador do efeito estufa, o que tem impulsionado os governos e grupos de pesquisa a buscar soluções para a redução da concentração desse gás na atmosfera terrestre e evitar seus efeitos nocivos ao meio ambiente. A indústria química tem criado novas tecnologias para se adequar a esta nova realidade, enquanto a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologia e processos para que tais emissões atendam às futuras restrições ambientais, têm sido intensamente estimulada e executada.

¹ Alunos do 4º semestre do curso de Engenharia Química e bolsistas de iniciação científica pela FAPESB.

² Graduada em Química, Mestranda em Regulação da Indústria de Energia e pesquisadora da UNIFACS.

³ Doutor em Engenharia Química e professor da UNIFACS.

⁴ Mestra em Química e professora da UNIFACS

Dentre essas tecnologias estão a absorção com alcanolaminas, a adsorção por PSA, a criogenia e a separação por membranas, que apresentam grande potencial para a separação e purificação de CO₂ oriundo de fontes poluentes.

Em muitos países, o CO₂ já vem sendo utilizado em projetos de recuperação de petróleo em campos maduros, nos casos em que os custos de captação, separação, secagem, compressão e transporte justificam o seu emprego comercial. Além disso, parte do CO₂ injetado nos poços de petróleo tem o potencial de se fixar nos reservatórios, o que é muito positivo sob o ponto de vista ambiental.

Ultimamente a tecnologia de adsorção de CO₂ está sendo utilizada como um processo de separação e purificação bastante eficiente na separação de CO₂. Entre os diversos tipos de adsorventes existentes (carvão ativado, materiais inorgânicos, alumina ativada, sílicas), de acordo com a literatura especializada, as zeólitas são as mais seletivas na adsorção de CO₂, em particular as zeólitas 5A e 13X, que serão utilizadas neste estudo [2-5].

As zeólitas compreendem o maior grupo das peneiras moleculares e são intensamente usadas para a separação e purificação de gases, as trocas de íon e catálise. Segundo a definição, o termo zeólita refere-se a aluminosilicatos cristalinos hidratados.

Estes aluminosilicatos cristalinos apresentam canais e cavidades de dimensão molecular (3 - 13Å). Dentro dessas cavidades se encontram os cátions de compensação, moléculas de água e outros sorbatos e sais. As Figuras 1 e 2 mostram o esquema simplificado das estruturas das zeólitas 5A e 13X. Os canais e cavidades dão à zeólita uma estrutura microporosa que faz com que esta apresente uma estrutura interna extremamente grande quando comparada à superfície externa [8].

A microporosidade desses sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e o meio que a rodeia, sendo esta transferência limitada pelo diâmetro dos poros. Assim sendo, somente poderão entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam menores que o diâmetro dos poros, que variam com o tipo de zeólita. Para as zeólitas utilizadas neste estudo, os diâmetros dos poros são de 5 Å para a zeólita 5A e 7,8 Å para a zeólita 13X.

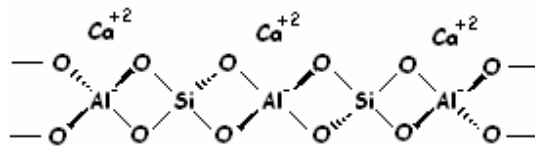


Figura 1 – Estrutura da zeólita 5A

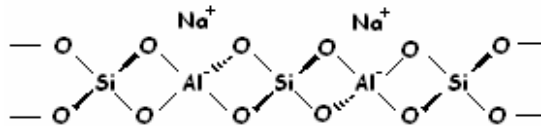


Figura 2 – Estrutura da zeólita 13X

A eficiência das zeólitas se deve a algumas de suas características, tais como alta área superficial e capacidade de adsorção, a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas, tamanho dos canais e cavidades compatíveis com a maioria das matérias primas encontradas na indústria e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (de reagente, de produto e de estado de transição) [10].

Além dos efeitos estéricos, a seletividade das zeólitas para um adsorbato em particular dependerá também da polaridade, da susceptibilidade magnética e da polarização das moléculas. As zeólitas do tipo X (faujasita) e do tipo A são largamente utilizadas na indústria devido às suas estruturas cristalinas estáveis e de possuírem grandes volumes de poros.

A zeólita comercial X e a zeólita natural faujasita possuem a mesma estrutura cristalina. Essa estrutura é descrita como a combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados de forma tetraédrica, formando dois canais tridimensionais.

A zeólita do tipo A possui uma estrutura que pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: um cúbico simples de oito tetraedros e um octaedro truncado de vinte e quatro tetraedros [1].

A seletividade de adsorção de dióxido de carbono pelas zeólitas dos tipos X e A pode ser explorada de modo econômico em um processo de separação de CO₂ de correntes gasosas industriais.

O objetivo deste trabalho é examinar a capacidade de adsorção de CO₂ nas zeólitas 13X e 5A através do método gravimétrico. Alguns trabalhos na literatura indicam que certos adsorventes comerciais são capazes de adsorver o CO₂, contudo não há estudos sistemáticos comparando-se, em condições idênticas, as diversas propriedades relacionadas à adsorção destes gases por estes adsorventes [3].

Metodologia

Os experimentos para a avaliação da capacidade de adsorção foram realizados utilizando o método gravimétrico, que consiste em submeter amostras as zeólitas 13X e 5A a uma determinada pressão de sorbato, observando a mudança da massa do adsorvente em função do tempo, usando para isso uma microbalança de alta precisão.

O aparato experimental utilizado inclui uma mufla à qual foram acoplados dois medidores de fluxo instalados na saída dos cilindros seguidos de um cromatógrafo a gás, de acordo com a Figura 3.

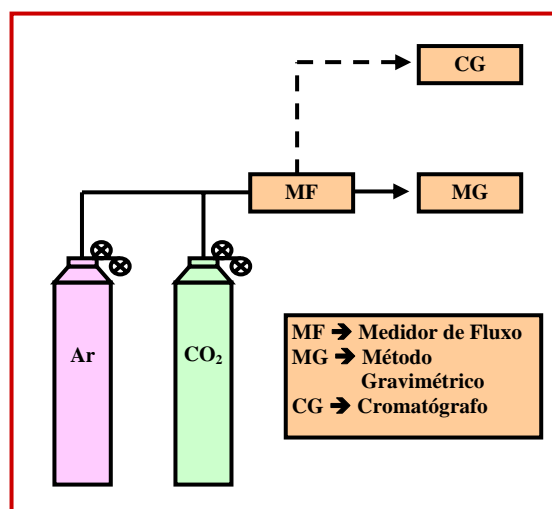


Figura 3 – Aparato experimental

Os medidores de fluxo foram dois “Mass Flow Meter” da Bronkhorst Hi-Tec calibrados para H₂ para vazões de 50 mL/min e 100 mL/min e pressões em torno de 40 bar. Para utilizá-los com CO₂ e Argônio (Ar) foi necessária a construção de uma nova curva de calibração para os medidores, fixando-se a pressão em torno de 4 bar, por ser esta a pressão de interesse para operação da unidade PSA.

Os testes realizados para a calibração dos medidores de fluxo foram feitos mantendo-se uma vazão fixa de Ar e variando a vazão de CO₂ através de um medidor de vazão digital onde foram relacionados: o tempo, a leitura do “set point” e a vazão prevista de cada gás, comparando-os com a vazão da mistura. Logo após a verificação da vazão dos gases, a análise é feita no cromatógrafo de modo a confirmar a concentração de cada componente presente na mistura.

O principal problema das zeólitas comerciais utilizadas neste estudo é que as mesmas adsorvem água muito facilmente. Deste modo, para que pudessem ser testada para a adsorção de CO₂ sem os efeitos da água adsorvida foi necessário retirar a água da amostra. Para tanto, as zeólitas 13X e 5A foram submetidas a um aquecimento de 343 K e 673 K, a uma taxa de aquecimento de 2,5 K/min, em atmosfera de argônio com uma vazão de 30 mL/min durante um período de 120 minutos.

A construção das isotermas de adsorção foi realizada a uma temperatura de 298 K; onde as concentrações da mistura gasosa foram variando com as vazões de CO₂ e Ar.

A cada intervalo de tempo era realizada uma pesagem para verificar o ganho de massa no adsorvente em estudo, pois à medida que o tempo passa a amostra vai adsorvendo o gás e a pressão vai sendo reduzida até atingir o equilíbrio. Com os dados de massa da amostra, pressão inicial e pressão final, pode-se então determinar qual o volume ou massa de gás que foi adsorvido na amostra por unidade de massa da mesma.

Os parâmetros utilizados no modelo de Langmuir monocomponente foram obtidos através de ajustes experimentais para os componentes puros. Foram realizados experimentos nas vazões de 0,1 a 5,3 mL/min da mistura gasosa.

Resultados e Discussões

Os testes realizados com as amostras de zeólitas 13X e 5A utilizando o método gravimétrico mostraram que a umidade presente no adsorvente influencia bastante na capacidade de adsorção de CO₂, conforme as isotermas de adsorção mostradas nas Figuras 4 e 5. Dessas figuras fica claro também que as isotermas obtidas se ajustam bastante bem ao modelo de Langmuir.

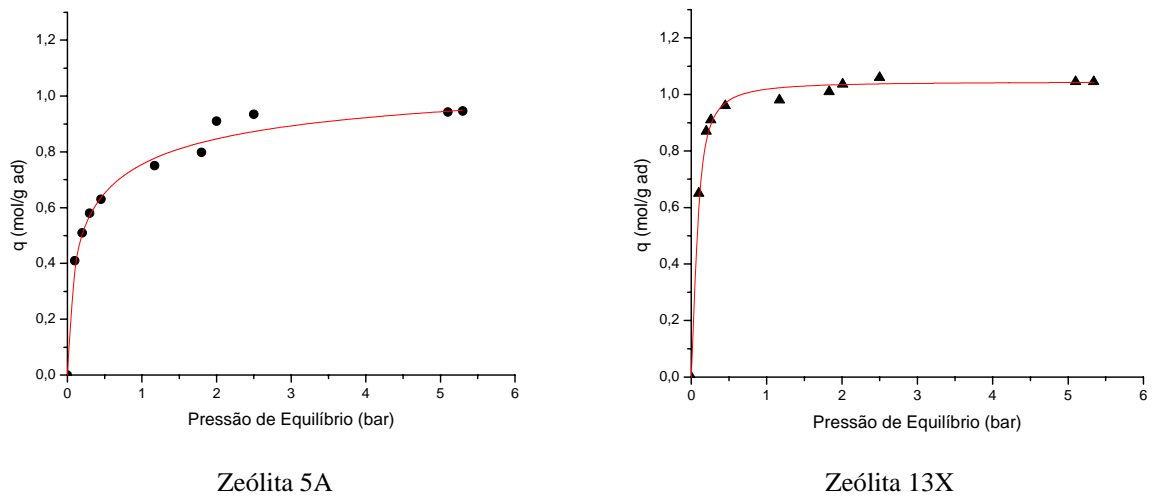


Figura 4 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K com zeólitas tratadas a 343 K

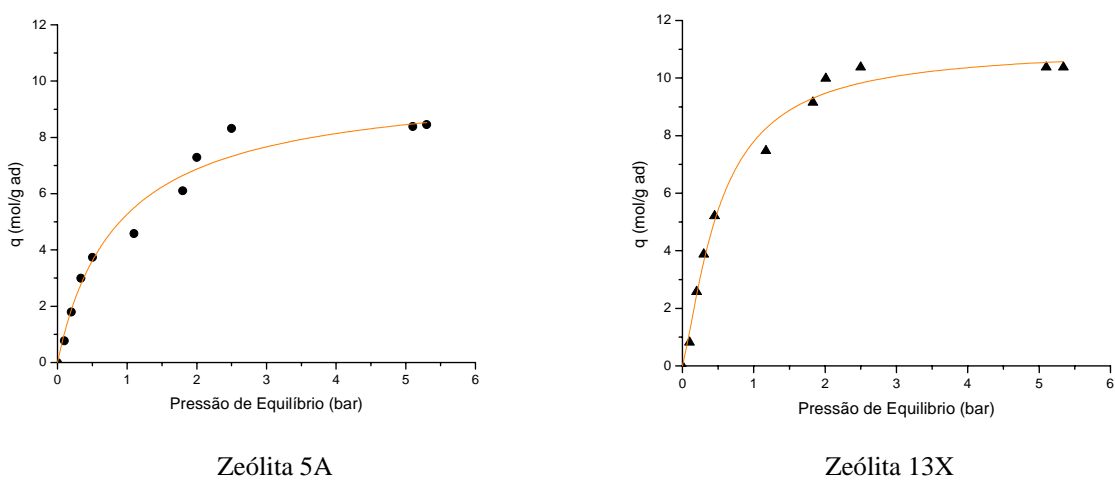


Figura 5 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 298 K com zeólitas tratadas a 673 K

Dentre os adsorventes comerciais estudados e testados, a zeólita 13X demonstrou uma maior capacidade de adsorção comparada com a zeólita 5A, em especial após o tratamento térmico a 673 K.

De acordo com os dados encontrados na literatura pode-se comprovar essa maior capacidade de adsorção devido ao fato do dióxido de carbono ser uma molécula de diâmetro aproximadamente 3,3 Å e a zeólita possui um diâmetro bastante maior, 5 Å para a zeólita 5A e 7,8 Å para a zeólita 13X, o que permite a captura da molécula de CO₂, em detrimento do Ar cuja molécula tem um diâmetro de 1,91 Å, conforme esquematizado na Figura 6 [3].

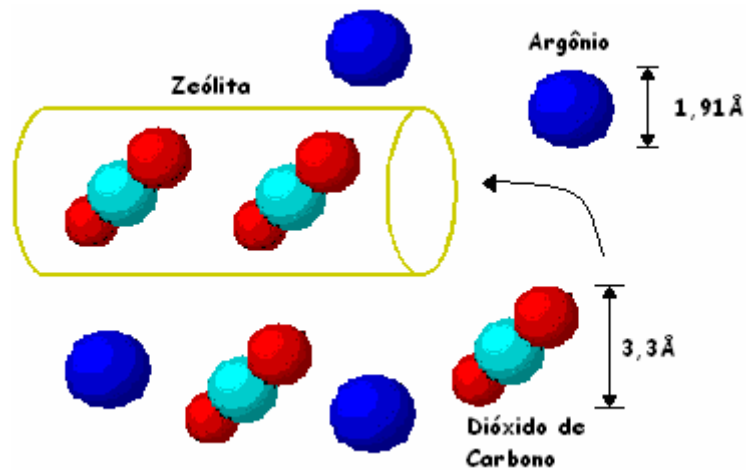


Figura 6 – Desenho esquemático da seletividade da zeólita no processo de adsorção de CO₂.

Conclusão

Foram estudados e testados dois tipos de adsorventes comerciais que têm potencial para a adsorção de CO₂. Dentre os adsorventes selecionados pode-se destacar a zeólita 13X tratada a 673 K, a qual obteve uma maior capacidade de adsorção de CO₂ do que a zeólita 5A. Os resultados das isotermas de adsorção apresentaram comportamento linear, ajustando-se bem ao modelo de Langmuir.

A tecnologia de adsorção de CO₂ por ser mais limpa do que a absorção com alcanolaminas poderá ser uma alternativa bastante viável industrialmente para a separação do CO₂ dos gases industriais, já que gera muito menos resíduo. Desta maneira os dados aqui obtidos serão utilizados para avaliar qual a melhor condição operacional favorece a melhor condição dinâmica de adsorção, visando uma melhor temperatura, porém sem comprometer a eficiência da separação de CO₂.

Agradecimentos

Este projeto vem sendo desenvolvido com o apoio financeiro da FAPESB, MCT/CNPq/FINEP/CTPETRO e da Petrobrás. Os estudantes envolvidos são bolsistas de iniciação científica do PIBIC/FAPESB/UNIFACS.

Referências

- [1]BRITO, M. H. F.; *Adsorção em zeólita A*. Monografia (Mestrado) – UNICAMP, Campinas, 1985.
- [2]CORREA, C. M.; *Eliminación de Contaminantes del Aire*, VI Curso Iberoamericano sobre Adsorbentes para la protección Ambiental, Ed. CYTED, Manágua, 2005.
- [3]GIANETTO, G.; *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Ed Caracas, 1990.
- [4]GOMES, V. G. e YEE, K. W. K., *Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases*, Separation and Purification Technology, vol. 28, p. 161-171, 2002.
- [5]NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; *Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA*, Química Nova, vol. 28,622-628. 2005

- [6]PASSOS, G. D.; *Injeção de dióxido de carbono (CO₂) como método de recuperação terciária de petróleo em campos maduros*. Monografia (Especialista) - UFBA, Salvador, 2001. 95 p.
- [7]BARROS, M.A.S.D; ARROYO, P. A; AGUIAR, E. F. S.; *Estudo da Reomoção do Cromo*.
- [8]SCOTT, R. P. W.; *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
- [9]WALTON, K. S., ABNEY, M. B., LEVAN, M. D.; *CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*, Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials, vol.91, p. 78-84, 2006.
- [10]LUNA, F.J.; SCHUCHADT, U.; *Modificação de Zeólitas para o uso em Catálise*, Quimica Nova, vol,24, p. 885 – 892, 2001.