

Adsorção de Dióxido de Carbono em Zeolita NaY "binder-free"

Marcella Golini Pires

Dissertação apresentada para a
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
Para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Outubro de 2021

Adsorção de Dióxido de Carbono em Zeolita NaY "binder-free"

Marcella Golini Pires

Dissertação apresentada para a
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
Para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Supervisor
José Antonio Correia Silva

Outubro de 2021

Resumo

Diante do cenário de grande desenvolvimento da industrialização mundial nas últimas décadas e as consequências geradas por tal fato, sendo observadas atualmente pelo aumento significativo da concentração de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases de efeito estufa na atmosfera, que são bastante prejudiciais ao meio ambiente, tem ocorrido a mobilização de empresas, as quais vem investindo fortemente em pesquisas e alternativas capazes de capturar e armazenar o CO₂ e também a sua separação de correntes contendo N₂ e H₂.

Uma das possibilidades encontradas mais viáveis, do ponto de vista do baixo custo de energia empregado e do baixo custo econômico envolvido, tem sido utilizar processos de adsorção em zeólitas binder-free comerciais.

A permuta iônica em zeólitas é bastante importante pois permite aumentar a eficiência dos processos de adsorção com zeólitas, através de alterações no equilíbrio e cinética de adsorção de vários compostos, como o CO₂, e a sua seletividade de separação de uma forma energeticamente eficiente.

Nesse aspecto, o presente trabalho foi dedicado a estudar a zeólita NaY binder-free comercial para a captura do CO₂, utilizando o processo de adsorção, em que foram realizados estudos do equilíbrio de adsorção por cromatografia gasosa através de curvas de ruptura, em leito fixo, para componente único puro CO₂, a fim de obter suas isotérmicas de adsorção nas temperaturas de 313, 333 e 353 K, com pressões parciais na faixa entre 0,1 e 3,5 bar.

Os resultados experimentais mostraram que as maiores capacidades de adsorção de CO₂ pela zeólita NaY binder-free comercial foram obtidas a 3,5 bar, sendo a carga de CO₂ a 313 K igual a 6,52 mol/Kg. Enquanto que, à mesma pressão, a carga de CO₂ a 333 K é igual a 5,85 mol/Kg e a 353 K é igual a 5,15 mol/Kg.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram melhor ajustados e representados pelo modelo Dual-Site Langmuir, uma vez que apresentou um valor de coeficiente de determinação R²=0,9996, capacidade de adsorção total igual a 7,12 mol/Kg e entalpia de adsorção ΔH_{ads} variando entre -29,21 KJ/mol e -51,71 KJ/mol.

Abstract

Given the scenario of world's great development industrialization in recent decades and the consequences generated due this fact, currently being observed by the significant increase in the concentration of carbon dioxide (CO₂) and other greenhouse gases in the atmosphere, which are quite harmful to the environment. environment, there has been a mobilization of companies, which have been investing heavily in research and alternatives capable of capturing and storing CO₂ and also separating it from streams containing N₂ and H₂.

One of the most viable possibilities found, from the point of view of the low cost of energy used and also the low economic cost involved, has been to use adsorption processes in commercial binder-free zeolites.

The ion exchange in zeolites is very important because it allows to increase the efficiency of the adsorption processes with zeolites, through changes in the equilibrium and adsorption kinetics of several compounds, such as CO₂, and their separation selectivity in an energy efficient way.

In this aspect, the present work was dedicated to study the commercial NaY binder-free zeolite for CO₂ capture, using the adsorption process, in which studies of adsorption equilibrium were carried out by gas chromatography through rupture curves, in a fixed bed, for pure single component CO₂, in order to obtain its adsorption isotherms at temperatures of 313, 333 and 353 K, with partial pressures in the range between 0.1 and 3.5 bar.

The experimental results showed that the highest CO₂ adsorption capacities by the commercial NaY binder-free zeolite were obtained at 3.5 bar, with the CO₂ load at 313 K being equal to 6.52 mol/Kg. While at the same pressure, the CO₂ charge at 333 K is equal to 5.85 mol/kg and at 353 K is equal to 5.15 mol/kg.

The adsorption equilibrium data were better adjusted and represented by the Dual-Site Langmuir model, since it presented a value of determination coefficient $R^2=0.9996$, total adsorption capacity equal to 7.12 mol/Kg and adsorption enthalpy ΔH_{ads} ranging from -29.21 KJ/mol to -51.71 KJ/mol.

Sumário

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | <i>Introdução</i> | 10 |
| 1.1. | Gases de Efeito Estufa e Aquecimento Global..... | 10 |
| 1.2. | Captura de pós-combustão de CO ₂ | 11 |
| 2. | <i>Objetivo</i> | 12 |
| 2.1. | Objetivo Geral | 12 |
| 2.2. | Plano de Trabalho..... | 12 |
| 3. | <i>Fundamentação Teórica</i> | 13 |
| 3.1. | Processos de Adsorção | 13 |
| 3.2. | Zeólitas | 14 |
| 3.3. | Cromatografia Gasosa | 16 |
| 3.3.1. | Definição..... | 16 |
| 3.3.2. | Instrumentos Básicos de Cromatografia Gasosa..... | 17 |
| 3.3.3. | Tempo de Retenção (t _R)..... | 19 |
| 3.3.4. | Método de Cromatografia Gasosa | 20 |
| 3.4. | Isotermas de Adsorção..... | 23 |
| 3.5. | Modelos de Isotermas de Adsorção..... | 25 |
| 3.5.1. | Modelo de Langmuir..... | 25 |
| 3.5.2. | Modelo Dual-Site Langmuir | 26 |
| 3.5.3. | Modelo de Sips | 27 |
| 4. | <i>Procedimento Experimental</i> | 28 |
| 5. | <i>Discussão de Resultados</i> | 33 |
| 6. | <i>Conclusão</i> | 39 |
| 7. | <i>Referências Bibliográficas</i> | 41 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 01: Partes componentes da instrumentação de um cromatógrafo gasoso | 17 |
| Figura 02: Cromatograma com a linha de base, largura e tempo de retenção corrigido | 20 |
| Figura 03: Diagrama esquemático do método utilizado para calcular a quantidade adsorvida de material em uma curva de ruptura. Fonte: elaborado pela autora | 22 |
| Figura 04: Classificação IUPAC das isotermas de adsorção | 24 |
| Figura 05: Imagens MEV de zeólita NaY binder-free a (a) 19X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 5000X e (e) 15000X | 29 |
| Figura 06: Fluxograma esquemático da configuração da unidade experimental utilizada para realizar experimentos de medição do equilíbrio de adsorção de um ou vários componentes | 31 |
| Figura 07: Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO ₂ em zeólita NaY | 33 |
| Figura 08: Curvas de Ruptura de componente único de CO ₂ em zeólita NaY binder-free a (a) 313 K, (b) 333 K e (c) 353 K. As condições experimentais de cada execução (run) estão resumidas na Tabela 03 | 35 |
| Figura 09: Isoterma de equilíbrio de adsorção de CO ₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo de Langmuir | 36 |
| Figura 10: Isoterma de equilíbrio de adsorção de CO ₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo DSL | 37 |
| Figura 11: Isoterma de equilíbrio de adsorção de CO ₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo de Sips | 37 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 01: Propriedades do Adsorvato e Coluna de adsorção | 29 |
| Tabela 02: Propriedades texturais da zeólita NaY binder-free estudada neste trabalho ... | 30 |
| Tabela 03: Condições experimentais do leito fixo para adsorção de componente único em zeólita NaY binder-free | 34 |
| Tabela 04: Parâmetros do modelo de Langmuir de equilíbrio de adsorção para CO ₂ em zeólita NaY binder-free | 36 |
| Tabela 05: Parâmetros do modelo DSL de equilíbrio de adsorção para CO ₂ em zeólita NaY binder-free | 37 |
| Tabela 06: Parâmetros do modelo de Langmuir de equilíbrio de adsorção para CO ₂ em zeólita NaY binder-free | 38 |

Símbolos

| | |
|------------------|--|
| b | constante de equilíbrio de adsorção, bar^{-1} |
| b_0 | fator de frequência da constante de equilíbrio de adsorção, bar^{-1} |
| C_0 | concentração da fase gasosa de alimentação na entrada do leito fixo, mol/m^3 |
| F_0 | vazão molar de alimentação na entrada do leito fixo, mol/min |
| F | vazão molar na saída do leito fixo, mol/min |
| ΔH_{ads} | calor de adsorção, kJ/mol |
| m_{ads} | massa de adsorvente, g |
| p | pressão parcial, bar |
| q | quantidade adsorvida (prevista pelo modelo de Langmuir), mol/kg |
| q_{exp} | quantidade adsorvida (experimentalmente), mol/kg |
| q_{max} | quantidade adsorvida na saturação do adsorvente, mol/kg |
| Δq | diferença absoluta entre q e q_{exp} , mol/kg |
| R | constante universal dos gases perfeitos, $\text{L}\cdot\text{bar}/\text{mol}\cdot\text{K}$ |
| T | temperatura, K |
| t | tempo, s |
| V_c | volume da coluna de adsorção, cm^3 |

Letras Gregas

| | |
|-----------------|-----------------------------------|
| ε_b | porosidade do leito, adimensional |
|-----------------|-----------------------------------|

Compostos

| | |
|------------------|--------------------|
| Al | alumínio |
| Ca | cálcio |
| Ca^{2+} | íon de cálcio |
| CH_4 | metano |
| CO_2 | dióxido de carbono |
| H_2 | hidrogênio |
| He | hélio |
| K^+ | íon de potássio |

| | |
|------------------------------|------------------|
| Mg ²⁺ | íon de magnésio |
| N ₂ | nitrogênio |
| Na ⁺ | íon de sódio |
| NH ₄ ⁺ | íon de amônio |
| O ₂ | oxigênio |
| Si | sílica |
| Sr ²⁺ | íon de estrôncio |

Abreviaturas

| | |
|-------|---|
| BPC | Controlador de Backpressure |
| CIMO | Centro de Investigação de Montanha |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| DCE | Detector de Captura de Elétrons |
| DCT | Detector de Condutividade Térmica |
| DEM | Detector por Espectrometria de Massa |
| DIC | Detector de Ionização em Chama |
| DSL | Dual-Site Langmuir |
| ECD | Elétron Capture Detector |
| ESTiG | Escola Superior de Tecnologia e Gestão |
| FID | Flame Ionization Detector |
| GEE | Gases de Efeito Estufa |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| LSRE | Laboratory of Separation and Reaction Engineering |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MFC | Mass Flow Controller |
| MS | Mass Spectrometer |
| TCD | Thermal Conductivity Detector |

1. Introdução

1.1. Gases de Efeito Estufa e Aquecimento Global

O acúmulo de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, como dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), é grande responsável pelo aumento do aquecimento global do nosso planeta. [1]

O aquecimento global é um fenômeno climático que se traduz pelo aumento da temperatura média superficial global e pode ser provocado por fatores internos e/ou externos. Os fatores internos são complexos e estão associados à sistemas climáticos caóticos não lineares (inconstantes), devido à variáveis como a atividade solar, a composição físico-química atmosférica, o tectonismo e o vulcanismo. Fatores externos são antropogênicos, isto é, gerados pela ação humana, e estão relacionados à emissões de gases estufa pela queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão e derivados de petróleo, indústrias, refinarias, motores, emissões de aterros sanitários, queimadas etc. [2]

Os gases responsáveis pelo efeito estufa absorvem uma parte da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra e irradiam, por sua vez, uma parte da energia de volta para a superfície. Como resultado, a superfície recebe quase o dobro de energia da atmosfera em comparação com a energia recebida do Sol, resultando em um aquecimento da superfície terrestre. [2] Os GEE são responsáveis por elevar a temperatura da Terra em cerca de 30°C acima da temperatura de equilíbrio ($-18^\circ\text{C} = 255\text{ K}$). [3] Contudo, sem esse aquecimento, a vida, como a conhecemos, também não poderia existir, pois espessas camadas de gelo cobririam nossos continentes. [2, 3] Felizmente a temperatura média da superfície da Terra não é 255 K , mas sim 288 K (15°C). [3]

Dessa forma, nota-se que problema ocorre quando há um desequilíbrio neste sistema, provocado pela grande concentração dos GEE na atmosfera, ocasionando o aumento descontrolado da temperatura do planeta.

Para que a Terra possa manter uma temperatura média aproximadamente constante, deve existir um equilíbrio entre a intensidade de energia que entra e a intensidade de energia que sai no topo da atmosfera. Um desequilíbrio no balanço de energia a longo prazo tem como consequência um aumento ou um decréscimo da temperatura planetária. [3]

Por isso se faz importante, no campo da produção de energia, a remoção e recuperação de CO₂ em fluxos de gás quente [1], como em fluxos de combustão liberados pelas chaminés das indústrias.

Embora o CO₂ seja removido da atmosfera pelas plantas no ciclo biológico do CO₂, a grande quantidade de CO₂ atual e a quantidade futura prevista estão além da capacidade de absorção dos nossos verdes. Além disso, esse ciclo natural é insuficiente quando, eventualmente, plantas e animais se decompõem e começam a liberar CO₂ capturado na atmosfera, tornando o ciclo natural ineficaz. [7, 8]

Em 2019, cerca de 84% da energia primária global veio do carvão, petróleo e gás natural. [9] Esta fonte de energia não pode ser eliminada rapidamente. Portanto, um amplo esforço de pesquisa será necessário para melhorar as tecnologias de captura e armazenamento de CO₂. [10]

1.2. Captura de pós-combustão de CO₂

A geração de dióxido de carbono é inerente à combustão de combustíveis fósseis, e a captura eficiente de CO₂ das operações industriais é considerada uma estratégia importante para se atingir uma redução significativa nos níveis de CO₂ atmosférico. A captura de CO₂ dos gases de combustão produzidos pela combustão de combustíveis à base de carbono, como carvão ou gás natural, é chamada de captura pós-combustão. Em vez de ser descarregado diretamente na atmosfera, o gás de combustão passa por equipamentos que separam a maior parte do CO₂. O dióxido de carbono é então direcionado para diferentes reservatórios de armazenamento e o restante do gás de combustão é liberado para a atmosfera. [11]

Um dos maiores desafios na captura pós-combustão é separar a concentração relativamente baixa de CO₂ das grandes quantidades de nitrogênio no gás de combustão. Os gases de combustão de plantas de ciclo combinado de gás natural normalmente contêm cerca de 5% de CO₂ por volume em comparação com uma concentração de CO₂ de 12-15% em gases de combustão de plantas movidas a combustível. [12]

A adoção da rota de captura pós-combustão evita os períodos de tempo potencialmente longos necessários para desenvolver tecnologias econômicas de separação de gás de síntese derivadas de carvão, tecnologia de turbina de hidrogênio e

tecnologia de célula de combustível, etc. Também pode fornecer meios de captura de CO₂ para usinas de energia movidas a combustível fóssil novas e existentes. [13]

As tecnologias de adsorção atuais que propõem a captura de CO₂ são caras e consomem muita energia. A tecnologia de membrana é uma opção atraente de captura de CO₂ devido às vantagens, como operação passiva com eficiência energética, sem uso de produtos químicos perigosos e tolerância a gases ácidos e oxigênio. No entanto, um desafio importante associado à tecnologia de membrana é como criar a força motriz de forma eficiente, porque o gás de combustão de alimentação está à pressão ambiente e contém um conteúdo de CO₂ relativamente baixo. [13]

Sorventes sólidos são outra tecnologia de captura promissora. Esses sorventes podem reagir com o CO₂ ou podem adsorvê-los na superfície. Os sorventes químicos que reagem com o CO₂ no gás de combustão podem ser constituídos por um suporte, geralmente de grande área superficial, com uma amina imobilizada ou outro reagente na superfície. Os adsorventes físicos podem separar o CO₂ dos outros constituintes dos gases de combustão, mas não reagem com ele. Em vez disso, eles usam sua estrutura em forma de “gaiola” para atuar como peneiras moleculares. Esses sorventes podem ser regenerados usando uma oscilação de pressão ou adsorção de oscilação de temperatura. Os adsorventes físicos, como as zeólitas, são seguros para o ambiente local e geralmente são baratos de fabricar. [13]

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

Estudar as zeólitas comerciais binderfree do tipo faujasite NaY para a adsorção de CO₂, através da medição de isotérmicas de equilíbrio de adsorção e a sua modelação.

2.2. Plano de Trabalho

Um aparelho cromatográfico de leito fixo instalado no CIMO / ESTiG será utilizado para obter:

- Uma série de curvas de ruptura de CO₂ nas zeólitas de troca iônica;
- A capacidade de adsorção das zeólitas NaY do tipo binderfree;

- A modelagem a partir de dados de curvas de ruptura para avaliar os parâmetros de desempenho.

3. Fundamentação Teórica

3.1. Processos de Adsorção

Os processos de adsorção envolvem a separação de uma substância de uma fase (gasosa ou líquida) acompanhada de seu acúmulo ou concentração na superfície de outra (sólida). A substância sendo adsorvida é o adsorvato (ou soluto) e o sólido no qual ocorre a adsorção é o adsorvente. Uma força de atração desequilibrada na superfície do sólido é geralmente responsável pela ocorrência da adsorção. A adsorção é, portanto, diferente da absorção, um processo no qual o material transferido de uma fase para outra (por exemplo, líquido) interpenetra a segunda fase para formar uma "solução". O termo sorção é uma expressão geral que abrange os dois processos. [14]

A adsorção de gases e solutos é geralmente descrita por meio das chamadas isotermas, ou seja, a quantidade de adsorvato no adsorvente em função de sua pressão (se gasoso) ou concentração (para solutos da fase líquida) em temperatura constante.

No processo de adsorção do gás, as moléculas do gás afastam-se temporariamente da fase gasosa quando se aproxima da superfície sólida e sofre uma interação com ela. As moléculas neste novo estado condensado permanecem por um curto período e então retornam à fase gasosa. A duração desta permanência depende da característica da superfície adsorvente e do adsorvato, o número de moléculas de gás que encontram a superfície, sua energia cinética e outros fatores como forças capilares, heterogeneidades superficiais. Além das características dos adsorvatos e adsorventes, a temperatura e pressão de adsorção também desempenham um papel importante no gás encapsulamento em matrizes sólidas. O efeito da temperatura na capacidade de adsorção depende muito da natureza das matrizes sólidas e do tipo de gás adsorvente. [10, 15, 16]

3.2. Zeólitas

A palavra zeólita é derivada do grego "zeo", que significa ferver, e "lithos", que significa pedra. O termo zeólita foi introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos. [4]

As zeólitas são aluminossilicatos de metal cristalino com uma estrutura de rede de interconexão tridimensional de tetraedros de sílica e alumina. Algumas ocorrem naturalmente e algumas são produzidos apenas sinteticamente. As zeólitas são interessantes porque têm a capacidade de sorver gases, vapores e líquidos, de catalisar reações e de atuar como trocadores de cátions. [17]

As zeólitas têm uma estrutura em formato de “favo de mel” ou em forma de “gaiola”, que foi identificada como o único mineral do mundo com carga negativa que ocorre naturalmente. As zeólitas convencionais têm tetraedros interligados de silicato e aluminato em vários arranjos regulares por meio de átomos de oxigênio compartilhados. A substituição de Si por Al (ou outros metais) leva a uma carga negativa na estrutura. A carga é equilibrada por cátions trocáveis geralmente metais alcalinos ou alcalino-terrosos (por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). As moléculas de água e os cátions estão livres para se mover dentro dos cristais e, portanto, podem ser facilmente removidos ou trocados, respectivamente. Esses cátions estão localizados nos canais e cavidades ao longo da estrutura dos poros. [10, 18, 19]

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituem-se livremente, um pelo outro, numa mesma espécie de zeólita e que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, 2Na^+ pode substituir 1Ca^{2+} , ou 2NH_4^+ substituir 1Sr^{2+} . É possível, por uma simples lavagem, produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca. [4]

Geralmente, a afinidade de adsorção de CO_2 diminui quando os cátions Na^+ de uma zeólita do tipo X ou Y são trocados pelos cátions M^{2+} . Este efeito está normalmente associado ao aumento / diminuição do campo elétrico nas cavidades da zeólita.

Além disso, a difusão através das estruturas dos poros também pode ser fortemente influenciada por sua interação com a superfície. Para cada tetraedro de alumina na estrutura da zeólita, uma carga positiva é necessária para tornar toda a estrutura neutra. Assim, quanto menor a proporção de sílica-alumina, maior será o número

de cargas catiônicas. O campo elétrico e a basicidade deste material normalmente variam inversamente com a razão Si / Al. Uma proporção mais baixa de Si / Al tem uma basicidade mais alta. A basicidade aumenta a interação específica entre o CO₂ e as zeólitas, que resulta em alto valor de adsorção de CO₂. [20]

Os tamanhos dos poros das zeólitas também podem influenciar a capacidade e a taxa de adsorção de CO₂. A presença de pequenos cátions trocáveis que podem penetrar mais facilmente nas cavidades das zeólitas terá maior interação com o CO₂ como os grandes cátions e, portanto, aumentará a adsorção. A relação entre a capacidade de adsorção de CO₂ das zeólitas e o tamanho dos seus poros depende principalmente da pressão (*loading*). De fato, em baixas pressões, a densidade do adsorvato é maior nos poros menores, enquanto que é maior nos poros maiores em altas pressões. Isso foi comprovado por Barrer ao indicar que a afinidade da zeólita NaA pelo CO₂ é maior do que a das zeólitas NaX e NaY em baixas pressões, isso se deve ao pequeno diâmetro da zeólita A. [30]

As zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condições de formação. Nesse universo, predominam cinco espécies de zeólitas: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita e phillipsita, e em menor proporção chabazita, erionita, mordenita, natrolita (com gonnardita) e wairakita. [4, 21]

Existem diferentes tipos de zeólitas naturais e sintéticas, como Tipo A (Zeólitos 4A e 5A), Faujasita (Tipo X, Y), Mordenita e Clinoptilolita. Cada uma delas exhibe diferentes tamanhos, razão Si / Al, formas iônicas, estrutura química, propriedades adsorptivas, capacidade de troca catiônica (CTC) e muitas outras especificações. Essa variedade de zeólitas traz uma enorme versatilidade de adsorventes disponíveis para a indústria hoje. [1]

O vasto campo de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais. Sua importância econômica tem estimulado o crescimento da sua obtenção por síntese de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório. [4]

Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura

crystalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos. [4]

Outra propriedade intrínseca das zeolitas é a elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions. É normalmente expressa em miliequivalentes por 100 g de material. [4]

A vantagem das zeolitas sintéticas é apresentar uniformidade no tamanho e forma dos canais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as zeolitas sintéticas são reservadas à aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição.

As zeolitas naturais, por outro lado, são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas in natura, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos.

Uma importante diferença entre as zeolitas sintética e natural, por exemplo, é que a natural pode conter impurezas e não apresentar cavidades uniformes, além da distribuição de tamanho de partículas ser heterogênea, enquanto que as zeolitas sintéticas apresentam alta pureza por conta do processo de síntese química.

3.3. Cromatografia Gasosa

3.3.1. Definição

A cromatografia é, antes de tudo, um método físico-químico de análise largamente empregado tanto na separação de compostos químicos como na identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) das espécies separadas. A palavra cromatografia é derivada das palavras gregas: “chroma”, que significa cor, e “grafein”, que significa escrita. A cromatografia é uma técnica de separação que, quando acoplada a técnicas hifenadas, torna-se uma ferramenta muito importante na investigação de compostos químicos. De acordo com a IUPAC, é um método físico de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel, que se move em uma direção definida. [5]

A cromatografia gasosa é um processo de separação em que a fase móvel é um gás, e a fase estacionária é um sólido (cromatografia gás-sólido) ou um líquido (cromatografia gás-líquido). [5]

Gases ou substâncias orgânicas voláteis podem ser separados utilizando-se a técnica da cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição de substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel, em que um gás quimicamente inerte, chamado gás de arraste, tem a função de eluir da coluna (fase estacionária) os componentes constituintes da mistura. Os compostos introduzidos na coluna que não têm muita interação com a fase estacionária são primeiramente eluídos pelo gás de arraste até o detector, sendo eluídos, em seguida, os que têm mais afinidade com a fase estacionária. A análise é rápida, podendo ser efetuada em minutos. Entretanto, na maioria das vezes, há necessidade de etapas de preparação da amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica. [22]

3.3.2. Instrumentos Básicos de Cromatografia Gasosa

Na Figura 01 temos os principais componentes: o sistema de introdução do gás de arraste (1), controlador de fluxo (2), sistema amostrador-injetor (3), coluna (4), forno (5), detector (6) e sistema de aquisição de dados (7). [5]

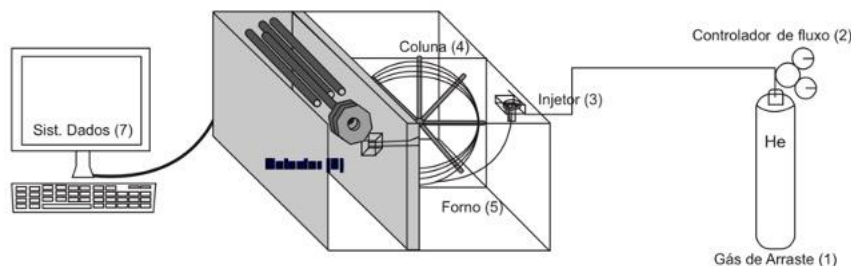


Figura 01: Partes componentes da instrumentação de um cromatógrafo gasoso. [5]

- Gás de arraste

O objetivo principal do gás de arraste é transportar a amostra através da fase estacionária sem alterar sua estrutura e conduzi-la ao detector com o mínimo de interferência possível. Devido a estes requisitos, o gás de arraste deve ser de alta pureza,

inerte e deve ser adequado ao tipo de detector. Os principais gases de arraste são He, N₂ e H₂.

- Reguladores de pressão

Os reguladores de pressão são importantes no controle de abastecimento dos gases de arraste. Reguladores mal instalados ou desgastados podem apresentar vazamentos, ocasionando perda de gás.

- Controlador de fluxo

A medição e controle do gás de arraste são importantes para a reprodutibilidade dos resultados. Cromatógrafos atuais já possuem um sistema avançado de controle de fluxo que permite realizar esse controle. O controle e aferição podem ser realizados com fluxômetros de bolha, mais conhecidos como bolhômetros, ou medidores de fluxos eletrônicos.

- Sistema amostrador-injetor

O sistema amostrador-injetor é composto de vários itens que integram o sistema de injeção: seringa de injeção, septo, *inlet liner*. O sistema de injeção pode ser automático ou manual.

- Coluna

A coluna deve ser escolhida de acordo com as propriedades do analito a ser analisado: polaridade, peso molecular, volatilidade, quantidade de analitos na amostra.

- Forno

A coluna fica localizada no forno, e um bom controle de temperatura é essencial para a separação. O forno tem que ser robusto e ao mesmo tempo sensível para manter a temperatura programada e permitir um rápido aquecimento e resfriamento.

- Detectores

Os detectores são escolhidos de acordo com o analito que será analisado. Para muitos casos, é requerido um detector seletivo que responda a uma determinada classe de compostos com propriedades físicas e químicas comuns, entre os quais temos o detector de ionização em chama (DIC ou FID - flame ionization detector) e o detector de captura de elétrons (DCE ou ECD - electron capture detector). Outras vezes, podemos usar um

detector universal, como o detector de condutividade térmica (DCT ou TCD - thermal conductivity detector) ou o detector por espectrometria de massa (DEM ou MS - mass spectrometer). Escolher um detector seletivo é uma boa opção para análises industriais específicas, entretanto, para análises em pesquisa, um detector universal é mais útil devido à possibilidade de analisar uma diversidade maior de compostos.

- Sistema de aquisição de dados

A maioria dos cromatógrafos atualmente já vem com um sistema de aquisição de dados em que é possível, além do registro, fazer uma auditoria no sistema de aquisição. Entretanto, ainda se usam alguns outros métodos de aquisição de dados, como registro em papel.

3.3.3. Tempo de Retenção (t_R)

O tempo de retenção (t_R) é o tempo decorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico. Esse tempo é característico do soluto, da fase líquida do fluxo do gás de arraste e da temperatura da coluna. O tempo de retenção e a posição do máximo do pico irão mudar se ocorrer qualquer modificação nas condições de operação. Portanto, mantendo-se as mesmas condições de análise, o pico será sempre obtido no mesmo tempo de retenção. Logo, esse fato nos permite utilizar os tempos de retenção para a identificação dos picos, a qual pode ser feita mediante a comparação do tempo ou do volume de retenção de um padrão com a amostra. Porém, isso não é conclusivo porque dois compostos podem sair no mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise. Na Figura 02, é mostrado um cromatograma em que cada pico representa um composto, cada um em um tempo de retenção específico (t_R). O tempo corrigido (t_R') é calculado em função do tempo morto (t_m), tempo que o soluto leva para transitar pelo espaço vazio da coluna, o qual pode ser calculado pelo tempo em que um composto não retido sai da coluna. Pode-se usar metano ou ar para determinar o tempo morto. É importante lembrar que essa opção só funciona se o metano ou o ar (N_2/O_2) não tiverem interação com a coluna. [5]

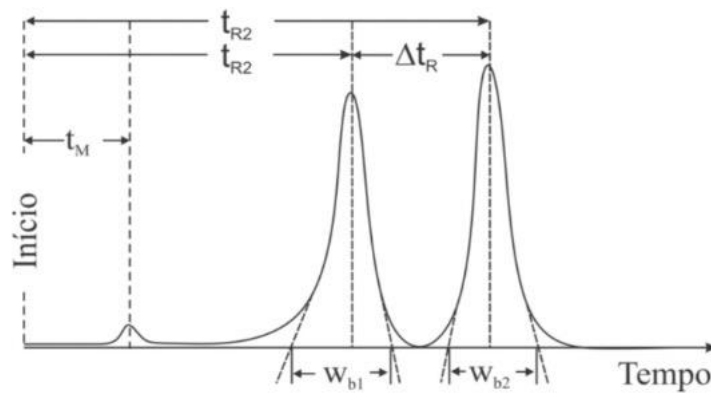


Figura 02: Cromatograma com a linha de base, largura e tempo de retenção corrigido. [5]

3.3.4. Método de Cromatografia Gasosa

Os métodos de cromatografia gasosa são uma alternativa para determinar as isotermas de equilíbrio de adsorção. O cromatógrafo de gás funciona usando um transportador não adsorvente no qual um componente adsorvível é injetado por uma seringa ou adicionado (para criar uma mistura de gás) usando uma válvula de amostra. Uma vez que a velocidade da onda de concentração através de uma coluna cromatográfica é determinada pela inclinação da isoterma de equilíbrio, o método pode ser facilmente estendido para a determinação da isoterma de componente único completa. [1]

A coluna é operada com um transportador misto contendo o componente adsorvível (CO_2) e um gás não adsorvível (hélio - He) em proporções conhecidas, e os tempos de retenção são medidos para pequenos pulsos do componente adsorvível em uma série de diferentes composições transportadoras. Existem duas maneiras pelas quais a isoterma pode ser encontrada diretamente por integração: (a) usando o método do momento; (b) usando curvas de ruptura. [1]

(a) Os picos de resposta cromatográfica obtidos são processados e integrados numericamente para determinar o primeiro e o segundo momentos. Informações sobre o equilíbrio e a cinética de adsorção podem ser obtidas por meio de análises matemáticas. A análise pode ser precisa apenas nas condições de baixa concentração de sorbato, operação isotérmica, regime de fluxo em pistão disperso axialmente na coluna, equilíbrio instantâneo entre o sorbato contendo gás de arraste e fases adsorventes para concentração e temperatura e queda de pressão desprezível na coluna empacotada. [23]

O tempo médio de retenção é uma medida do equilíbrio de adsorção (constante da Lei de Henry), enquanto a dispersão do pico de resposta é determinada pelos efeitos combinados da resistência à transferência de massa e da mistura axial na coluna. Ao

realizar medições em uma gama de condições, é possível separar as contribuições para o alargamento do pico da resistência de transferência de massa e mistura axial.

Realizar os experimentos em baixas concentrações dentro da região da Lei de Henry da isoterma simplifica a interpretação dos dados. Nesta região da isoterma, o tempo de retenção torna-se independente do tamanho do pulso de sorbato, portanto, alterando o tamanho do pulso, a validade da suposição de linearidade pode ser verificada. [24]

(b) Uma curva de ruptura é um gráfico da duração do teste contra a concentração do adsorvato na corrente de efluente da mistura de gás transportador-adsorvato. Inicialmente, conforme a mistura de gás entra em um leito definido preenchido com zeólitas, o adsorvido é adsorvido e o gás transportador sai do leito livre do gás adsorvido. Isso continua enquanto o leito de zeólitas tiver capacidade de adsorção. Quando a saturação se aproxima, o gás adsorvido é detectado no gás efluente e sua concentração aumenta até que nenhuma adsorção ocorra e a composição da mistura do efluente seja igual à composição da mistura de entrada.

Para uma situação idealizada, a curva de ruptura é em forma de S, é simétrica e é descrita em termos de seu (a) ponto médio, (b) inclinação e (c) forma. O ponto médio é uma função da taxa de fluxo da mistura de gás através do leito, da concentração do adsorvato na mistura e da capacidade do leito (tamanho e quantidade / qualidade dos zeólitos no leito), bem como da temperatura operacional da cama. Temperaturas mais altas reduzem a capacidade de adsorção e, portanto, reduzem a retentividade, produzindo tempos de ruptura mais curtos. A inclinação da curva depende da taxa na qual a mistura de gás passa pelo leito. Quanto mais lenta for a taxa de fluxo, mais íngremes serão as curvas de rompimento. Informações sobre o equilíbrio de adsorção e a cinética podem ser obtidas por meio de análises matemáticas. [25]

O experimento consiste em medir continuamente a vazão molar como função do tempo, na saída do leito de adsorção, pelo TCD, mantendo-se a temperatura constante. Para cada experimento realizado, de acordo com a pressão parcial da espécie adsorvável, a quantidade adsorvida do sólido, obtida na curva de ruptura é correspondente a área A da Figura 03, obtida por meio da Equação 1, pela integração dos perfis de concentração da curva de ruptura. [6]

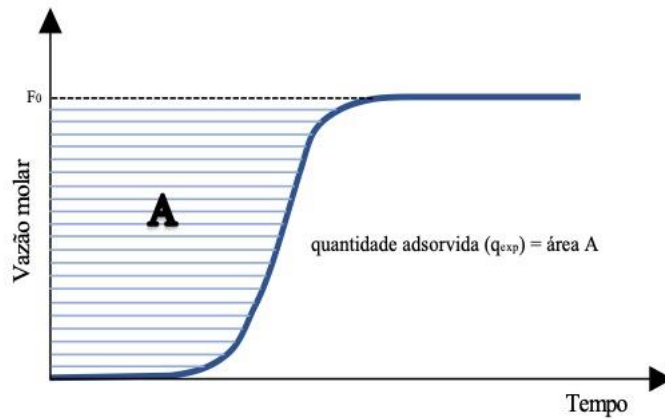


Figura 03: Diagrama esquemático do método utilizado para calcular a quantidade adsorvida de material em uma curva de ruptura. Fonte: elaborado pela autora.

$$q_{exp,i} = \frac{1}{m_{ads}} \left(F_{0,i} t_n - \int_0^{t_\infty} F_i dt - \varepsilon_b V_c C_{0i} \right) \quad (1)$$

onde, $q_{exp,i}$ é a medida experimental da concentração de equilíbrio de adsorção, m_{ads} corresponde à massa de adsorvente na coluna, $F_{0,i}$ é a vazão molar de alimentação do componente i na entrada do leito fixo, F_i é a vazão molar do componente i na saída do leito fixo, t_∞ é o tempo de saturação suficiente para considerar que o leito de adsorção encontra-se em equilíbrio com a concentração de alimentação, ε_b é a porosidade do leito, V_c é o volume da coluna de adsorção e C_{0i} é a concentração da fase gasosa de alimentação do componente i na entrada do leito fixo.

Deve-se notar que para a adsorção em fase gasosa, a quantidade de gás adsorvido nos espaços vazios da coluna, pode ser desconsiderada em relação a quantidade adsorvida pelo leito adsorvente. [6]

Esses métodos também podem ser estendidos para a determinação da isoterma de equilíbrio binário para uma mistura com dois componentes adsorvíveis, mas com uma abordagem diferente para a análise dos dados experimentais. [6]

Ambos os métodos cromatográficos oferecem simplicidade e rapidez na produção de dados, adequação para temperatura e pressão mais altas, aplicabilidade em uma faixa mais ampla de valores de difusividade e em medições de baixa concentração de sorbato do que os métodos estáticos convencionais. No entanto, o método do momento é limitado à região de baixa concentração e leva muito mais tempo, pois requer muitas execuções para adquirir todos os pontos para completar a análise para uma única temperatura. Portanto, neste trabalho, o método de cromatografia gasosa utilizando a curva de ruptura

foi utilizado exclusivamente para a determinação do equilíbrio de adsorção e cinética de CO₂ em zeólita Y binder-free. [1]

3.4. Isotermas de Adsorção

A adsorção é um processo fundamentado no fenômeno da transferência de massa, e para determinar o limite desse processo, utiliza-se dos dados de equilíbrio dessa transferência de massa, sendo esses, obtidos nas isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de material adsorvido em relação a concentração, para substâncias líquidas, ou em relação a pressão parcial, no caso de misturas gasosas. [6]

Os dados de equilíbrio de adsorção, constituem da informação mais importante para o entendimento de um processo de adsorção. As medidas experimentais de isotérmicas de adsorção, fornecem, a uma dada temperatura, a relação existente entre as pressões parciais dos diferentes componentes na fase de fluido e a concentração existente de material adsorvido na superfície sólida, nas condições de equilíbrio. [26]

As isotermas de adsorção são curvas muito importantes, pois através delas, obtém-se quantitativamente informações necessárias para um determinado processo, por exemplo: como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação desejada será alcançada; fornece informações capazes de determinar a viabilidade econômica do adsorvente no processo de purificação, por meio de estimativas da quantidade máxima de material que será adsorvido pelo adsorvente. [6]

As isotermas de adsorção possuem formatos diferentes de acordo com o mecanismo de adsorção dominante, e dependem da natureza do sólido, seu tipo de porosidade, e do fluido. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotérmicas de adsorção são classificadas em seis tipos, como mostra a Figura 04. [6]

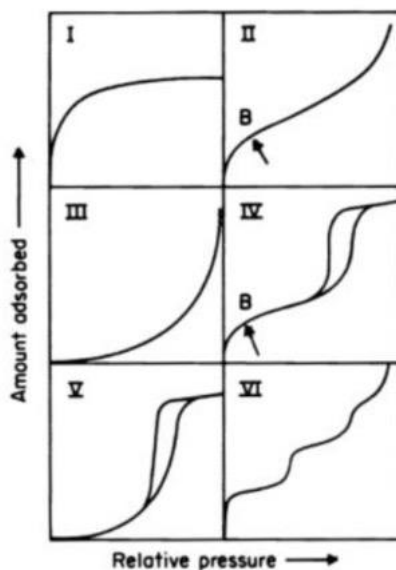


Figura 04: Classificação IUPAC das isotermas de adsorção. [6]

As isotermas do tipo I são características de sistemas onde são empregados adsorventes microporosos, contendo pequenas superfícies externas, tais como zeólitas de peneira molecular, e a adsorção é governada pelo volume de microporos acessíveis e não pela área de superfície interna do material, formando apenas uma monocamada.

As isotermas do tipo II são características de sistemas que empregam adsorventes não porosos ou macroporosos, existindo assim uma grande variação no tamanho dos poros. Os pontos de inflexões observados nesses sistemas (B) caracterizam a progressão contínua da adsorção monocamada para a multicamada.

As isotermas do tipo III, não são comuns. É convexa ao longo do eixo da pressão parcial, não apresentando pontos de inflexão (B). Nesse caso, as interações adsorvato-adsorvato possuem mais intensidade do que as interações adsorvato-adsorvente.

Isotermas do tipo IV, são características de sistemas que utilizam adsorventes mesoporosos. A parte inicial desse tipo de isoterma é semelhante a parte inicial da isoterma do tipo II, ocorrendo a adsorção em monocamada e multicamada, a partir do ponto de inflexão (B), porém a isoterma do tipo IV possui uma região em que ocorre um grande aumento de material adsorvido com pouca variação de pressão relativa.

Isotermas do tipo V são incomuns e relacionam-se com as isotermas do tipo III, uma vez que as interações existentes entre as moléculas adsorvidas são mais intensas do que as interações entre adsorvato e superfície.

Isotermas do tipo VI representam a adsorção em multicamadas em uma superfície porosa uniforme. A altura do degrau representa uma monocamada formada, e nos casos

mais simples, esse valor é praticamente constante na formação de duas ou três camadas adsorvidas. [6]

3.5. Modelos de Isotermas de Adsorção

Diversos modelos foram desenvolvidos para interpretar ou prever a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente e a pressão parcial ou concentração na fase fluida. Alguns desses modelos são de natureza empírica, derivados da observação de dados experimentais, e outros possuem fundamentação teórica. [6]

3.5.1. Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918), é um modelo teórico bastante utilizado e também o mais simples para compreender os mecanismos de adsorção. [6]

A equação de Langmuir tem sido amplamente aplicada para estimar o equilíbrio de adsorção de gases individuais devido à sua simplicidade com apenas dois parâmetros e precisão suficiente para vários adsorventes. [27]

O modelo de Langmuir é muito utilizado para representar as isotermas do tipo I, devido sua boa reprodutibilidade. [6]

As premissas utilizadas para descrever o modelo de Langmuir são:

- As moléculas são adsorvidas sobre um número finito de sítios bem definidos - O equilíbrio de adsorção é dinâmico e a taxa de adsorção é igual à de dessorção da superfície;
- Cada sítio adsorve apenas uma molécula, ou seja, cada local pode conter apenas uma molécula de adsorvato;
- A superfície adsorvente é homogênea e a energia de todos os locais de adsorção são iguais. Isto é, todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção, formando assim uma superfície energeticamente homogênea;
- As moléculas adsorvidas não interagem com os sítios vizinhos, a adsorção é independente - a interação entre as partículas de adsorvato pode ser desprezada.

O modelo de Langmuir para um único componente pode ser representado pela seguinte Equação 2:

$$q = \frac{q_{max} * b * p}{1 + b * p} \quad (2)$$

onde p é a pressão parcial, q é a quantidade adsorvida, q_{max} é o número total de sítios por unidade de massa ou volume de adsorvente e b é a constante de equilíbrio de adsorção.

A constante de equilíbrio de adsorção b , representa o quão forte uma molécula de adsorvato é atraída sobre uma superfície, e é determinada pela Equação de Van't Hoff :

$$b = b_0 * e^{(\Delta H_{ads}/RT)} \quad (3)$$

$$\ln b = \ln b_0 + \frac{\Delta H_{ads}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

onde b_0 é o fator de frequência da constante de afinidade, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A energia de interação entre a molécula de adsorvato e do adsorvente, ΔH_{ads} , é equivalente a variação de entalpia por adsorção física, a qual deve ser negativa devido à natureza exotérmica da adsorção.

A Equação de Langmuir é perfeita para representar a adsorção em sítios de superfícies homogêneas, em que uma molécula de adsorvato ocupa um local ativo quando adsorvida, sem nenhuma interação com as outras moléculas adsorvidas. [6]

3.5.2. Modelo Dual-Site Langmuir

No modelo Dual-Site Langmuir (DSL), as espécies adsorvíveis são distribuídas em dois sítios, cada um seguindo as suposições do modelo de Langmuir, com diferentes energias de ligação e capacidade máxima de adsorção em cada sítio. [28] O modelo de Langmuir de local duplo para um único componente pode ser representado pela Equação 5:

$$q = \frac{q_{max1} * b_1 * p}{1 + b_1 * p} + \frac{q_{max2} * b_2 * p}{1 + b_2 * p} \quad (5)$$

onde q_{max1} e q_{max2} são as concentrações máximas adsorvidas no local 1 e 2, respectivamente; b_1 e b_2 são as constantes de afinidade de adsorção em cada sítio. Este modelo se desvia do modelo de Langmuir ideal, considerando certa heterogeneidade da superfície adsorvente. Ele reverte para a equação do modelo de Langmuir se considerarmos apenas um local.

3.5.3. Modelo de Sips

O modelo de Isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich. Esta isoterma considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas. [29] A baixas concentrações de adsorvato, este modelo se reduz ao modelo de Freundlich. Já em altas concentrações de adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo Langmuir.

Equação para o modelo de Sips:

$$q = \frac{q_{max} * b * p^{\frac{1}{a}}}{1 + b * p^{\frac{1}{a}}} \quad (6)$$

onde a é um parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema, representa um valor médio da quantidade de moléculas/íons do adsorvato presentes por sítio do adsorvente. O parâmetro a pode admitir valores fracionários. À medida que $a \rightarrow 1$, o modelo de Sips se transforma no modelo de Langmuir.

4. Procedimento Experimental

Adsorvente e Adsorvato

A zeólita Y com troca iônica de sódio estudada neste trabalho foi sintetizada na forma livre de aglutinante (“binder-free”) nos laboratórios da Chemiewerk Bas Köstritz GmbH (Alemanha). O diâmetro das partículas dos grânulos varia entre 1,6-2,5 mm.

A Air Liquide forneceu o adsorvato e gases inertes com as seguintes especificações: He ALPHAGAZ 2 (99,9998%), CO₂ N48 (99,998%), CH₄ N35 (99,95%) e N₂ N50 (99,999%).

Caracterização da Amostra

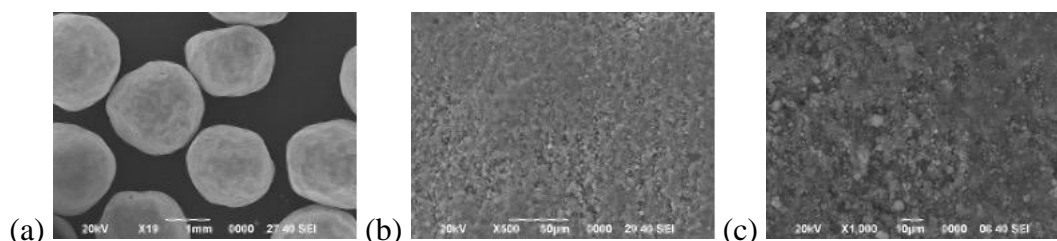
A natureza porosa da zeólita NaY binder-free foi acessada por adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K e pressão de até 101,3 kPa, usando um Sistema de Área de Superfície Acelerada e Porosimetria (Micrometrics ASAP 2020 V4.02). Antes dos experimentos, a amostra foi gaseada a 573 K por 12 h em uma atmosfera de vácuo.

A porosidade dos materiais foi avaliada por porosimetria de intrusão de mercúrio, realizada em Analisador de Tamanho de Poros (Micromeritics AutoPore IV 9500), cobrindo a faixa de pressão entre 0,003 - 207 MPa, após ativação nas mesmas condições descritas anteriormente.

A morfologia da superfície da zeólita NaY binder-free foi analisada usando um instrumento de Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL Modelo JSM-6490) com uma alta resolução de 3,0 nm.

Todos os estudos de caracterização foram realizados no Laboratório de Sólidos Porosos da Universidade de Málaga.

Na Figura 05 (a – e), tem-se imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de zeólita NaY binder-free.



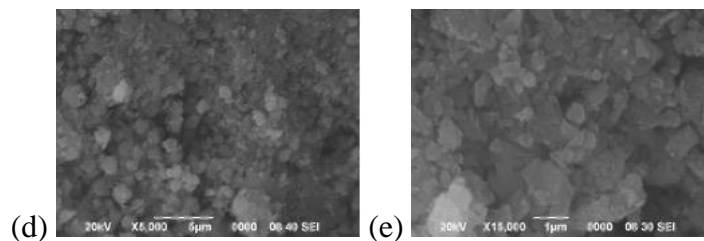


Figura 05: Imagens MEV de zeólita NaY binder-free a (a) 19X, (b) 500X, (c) 1000X, (d) 5000X e (e) 15000X.

Cristais pouco nítidos com um tamanho médio de cerca de 1µm com características ligeiramente cúbicas podem ser observados na Figura 05-e.

A Tabela 01 mostra as propriedades do adsorvente e da coluna de adsorção utilizados nos experimentos realizados neste trabalho.

Tabela 01: Propriedades do Adsorvato e Coluna de adsorção.
Estudos realizados no Laboratório de Sólidos Porosos da Universidade de Málaga.

| Parâmetro | Valor |
|----------------------------------|-------------------------|
| Propriedades Adsorvato | |
| Massa total | 26,7 g |
| Diâmetro das pelotas | 1,60 – 2,50 mm |
| Propriedades da Coluna | |
| Densidade do leito | 0,663 g/cm ³ |
| Porosidade do leito | 0,4 |
| Comprimento da Coluna | 6,46 cm |
| Diâmetro interno da coluna (I.D) | 2,82 cm |
| Área Transversal | 6,24 cm ² |
| Volume | 40,3 cm ³ |

As propriedades texturais do material zeólita NaY binder-free estudado estão resumidas na Tabela 02.

Tabela 02: Propriedades texturais da zeólita NaY binder-free estudada neste trabalho. Estudos realizados no Laboratório de Sólidos Porosos da Universidade de Málaga.

| Tipo Adsorvato | Zeólita NaY |
|---|--------------------------------------|
| <i>N₂ adsorption / desorption</i> ^a | |
| Área de superfície Langmuir ($S_{Langmuir}$) | 943 m ² g ⁻¹ |
| Área de superfície externa (S_{ext}) | 13,97 m ² g ⁻¹ |
| Área de superfície de microporo (S_{mic}) | 929 m ² g ⁻¹ |
| Volume do microporo (V_{mic}) | 327 mm ³ g ⁻¹ |
| Largura média dos poros (W_{mic}) | 1,41 nm |
| Volume total de poros (V_{Total}) | 570 mm ³ g ⁻¹ |
| <i>Mercury porosimetry</i> | |
| Volume total de intrusão | 0,180 mL g ⁻¹ |
| Área total de poros | 5,35 m ² g ⁻¹ |
| Diâmetro médio dos poros (volume) | 293 nm |
| Diâmetro médio dos poros (area) | 36,4 nm |
| Média do diâmetro dos poros (4V/A) | 135 nm |
| Densidade aparente a 0,0036 MPa | 1,42 g mL ⁻¹ |
| Densidade aparente (esquelética) | 1,90 g mL ⁻¹ |
| Porosidade | 0,255 |

^a O método de Langmuir foi aplicado para determinar a área de superfície específica ($S_{Langmuir}$). A área de superfície externa (S_{ext}) e o volume do microporo (V_{mic}) foi acessado via *t*-plot method (usando equação de Harkins e Jura para avaliação de espessura multicamadas). A área de superfície microporosa (S_{mic}) foi calculada subtraindo S_{ext} de $S_{Langmuir}$. A largura média dos poros (W_{mic}) foi calculada através de $4V_{mic}/S_{mic}$. O volume total do poro (V_{Total}) foi determinado em $p/p^0 = 0,94$.

Aparato Experimental de Curvas de Ruptura

Um aparato de obtenção de curvas de ruptura de único componente e multicomponente foi utilizado para estudar a cinética de adsorção em leito fixo de CO₂ em zeólita NaY.

Este aparato experimental está localizado no LSRE (Laboratory of Separation and Reaction Engineering), da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, situada no Instituto Politécnico de Bragança. A Figura 06 ilustra o esquema da unidade experimental utilizada.

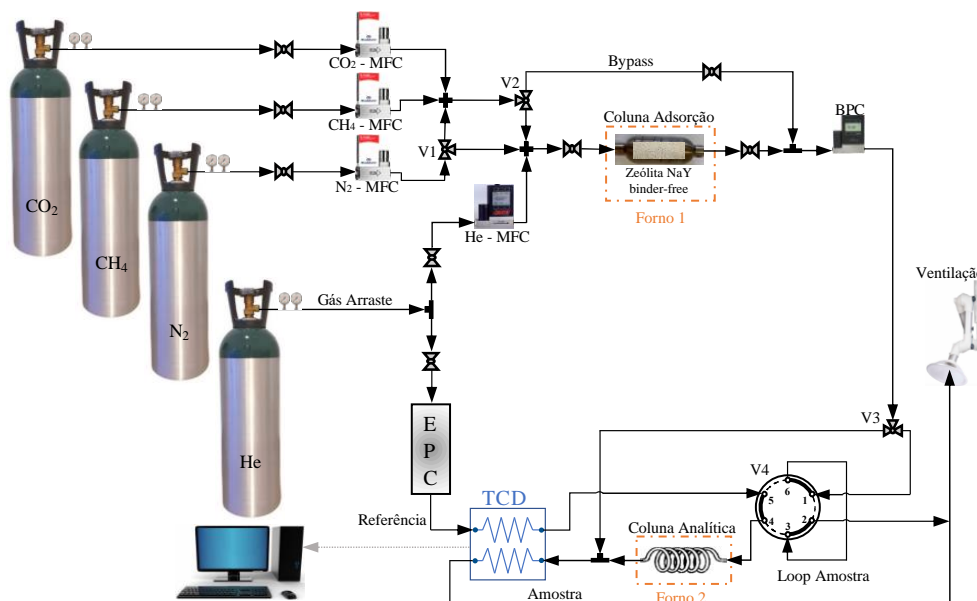


Figura 06: Fluxograma esquemático da configuração da unidade experimental utilizada para realizar experimentos de medição do equilíbrio de adsorção de um ou vários componentes. Fonte: elaborado pela autora.

Neste trabalho realizou-se o estudo da cinética de adsorção de único componente utilizando-se apenas o cilindro de CO₂ da unidade experimental.

Antes da primeira execução, a coluna de adsorção em leito fixo, preenchida com zeólita NaY binder-free, é ativada por pelo menos 12 horas a 623 K sob vácuo e fluxos de hélio puro (10 mL/min). Esta etapa de ativação sob alta temperatura e vácuo é importante para remover quaisquer componentes pré-adsorvidos indesejáveis, como por exemplo, a água. O peso da coluna antes e depois da ativação foi registrado para definir a quantidade de água desidratada (umidade removida).

A unidade experimental consiste principalmente de três seções: Sistema de preparação de gás; Sistema da Coluna de adsorção e Sistema analítico usando uma cromatografia de gás TCD.

Na seção de preparação de gás, o hélio é usado como gás transportador (de arraste) à medida que entra no sistema através do fluxo transportador. A pressão parcial da espécie adsorvível (CO₂) é definida antes de ser introduzida na coluna de adsorção.

O gás de arraste é enviado diretamente para a coluna para manter o material limpo e também é conectado diretamente ao detector de condutividade térmica (TCD) para ser

usado como referência. Enquanto isso, o gás adsorvido está contornando primeiro a coluna para verificar a vazão.

Os controladores de fluxo de massa (MFC) são usados para definir as taxas de fluxo de He (Alicat MFC) e CO₂ (Bronkhorst MFC). A taxa de fluxo volumétrico total é medida usando a técnica do medidor de fluxo de bolha, que é feita desviando o fluxo para a ventilação que está equipado com medidor de fluxo de bolha. O controlador de backpressure (BPC) é usado para definir a pressão total do sistema.

Na seção de adsorção, a espécie adsorvível se junta ao gás de arraste e esta mistura segue para a coluna de adsorção que está alocada dentro de um forno de temperatura controlada.

O gás que sai da coluna de adsorção é enviado para que o fluxo possa passar pelo circuito, e então ir para a ventilação ou para a seção analítica, conforme o gás de arraste que sai do lado de referência do TCD entra na válvula e arrasta a amostra contida no circuito.

Na seção analítica, o gás segue para a coluna cromatográfica, sendo o efluente detectado no lado da amostra do TCD.

A mistura que sai da coluna e entra no TCD fornece um sinal eletrônico proporcional à concentração dos gases. Inicialmente, conforme a mistura de gás entra, o adsorvato é adsorvido e o gás de arraste sai do leito livre do gás adsorvido. Isso continua enquanto o leito de zeólita tiver capacidade de adsorção. Quando a saturação se aproxima, o gás adsorvido é detectado no gás efluente e sua concentração aumenta até que não ocorra mais adsorção e a composição da mistura do efluente seja igual à composição da mistura de entrada. A curva, que se parece com uma forma de S, detectada através do software PeakSimple, é coletada e transferida em dados para permitir a análise matemática da adsorção ocorrida.

Este experimento foi repetido com diferentes pressões parciais nas seguintes temperaturas: 313 K, 333 K, 353 K. Após cada execução, deve-se realizar a dessorção das espécies, limpando a coluna com alto fluxo de He puro, a 473 K, por cerca de 90 minutos, para remover qualquer espécie e garantir que a zeólita esteja limpa e pronta para nova adsorção.

5. Discussão de Resultados

Os dados de equilíbrio de adsorção de componente único de CO₂ em zeólita NaY binder-free foram coletados em três temperaturas, 313, 333, 353 K e pressões de 0,1 até 3,5 bar. As condições experimentais de todas as execuções realizadas, incluindo as taxas de fluxo de adsorvato (CO₂) e gás inerte (He), pressões parciais de adsorvato, pressão total do processo e quantidades adsorvidas, estão relatadas na Tabela 03.

Ao representar graficamente a capacidade de adsorção sobre a pressão parcial, obtêm-se as isotermas experimentais de adsorção de CO₂ em zeólita NaY binder-free, ilustradas na Figura 07.

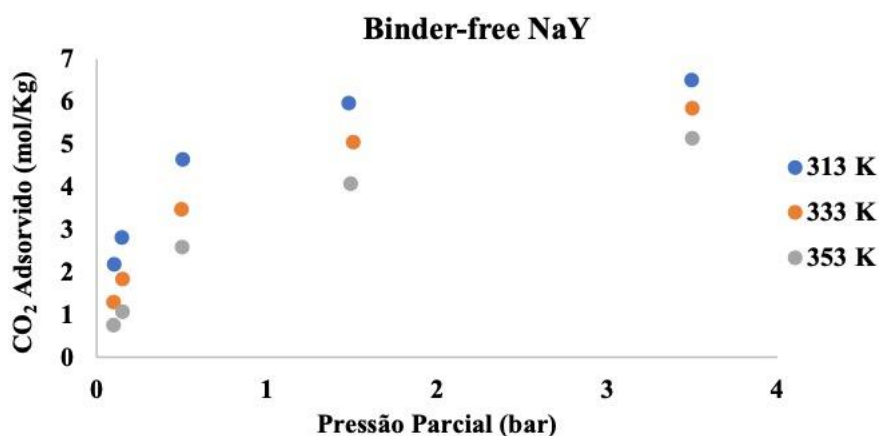


Figura 07: Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita NaY.

Observa-se que as isotermas são do tipo I de acordo com a nova classificação da IUPAC, sendo côncavas para o eixo da pressão e com a carga atingindo um valor limite, característica própria dos materiais microporosos.

Tabela 03: Condições experimentais do leito fixo para adsorção de componente único em zeólita NaY binder-free.

| Run | temperatura (K) | pressão (kPa) | vazão He * (mL/min) | vazão CO ₂ * (mL/min) | pressão parcial (bar) | quantidade adsorvida (mol/kg) |
|-----|-----------------|---------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1.1 | 313 | 100 | 75,2 | 8,8 | 0,10 | 2,19 |
| 1.2 | | 100 | 71,1 | 12,4 | 0,15 | 2,82 |
| 1.3 | | 100 | 41,5 | 42,8 | 0,50 | 4,64 |
| 1.4 | | 500 | 83,1 | 35,1 | 1,50 | 5,98 |
| 1.5 | | 500 | 35,8 | 83,3 | 3,50 | 6,52 |
| 2.1 | 333 | 100 | 71,3 | 8,1 | 0,10 | 1,30 |
| 2.2 | | 100 | 67,5 | 12,1 | 0,15 | 1,85 |
| 2.3 | | 100 | 39,6 | 39,7 | 0,50 | 3,48 |
| 2.4 | | 500 | 79,1 | 34,2 | 1,50 | 5,06 |
| 2.5 | | 500 | 33,7 | 78,8 | 3,50 | 5,85 |
| 3.1 | 353 | 100 | 67,3 | 7,5 | 0,10 | 0,75 |
| 3.2 | | 100 | 63,5 | 11,3 | 0,15 | 1,08 |
| 3.3 | | 100 | 37,2 | 37,6 | 0,50 | 2,59 |
| 3.4 | | 500 | 74,8 | 31,9 | 1,50 | 4,08 |
| 3.5 | | 500 | 32,0 | 74,6 | 3,50 | 5,15 |

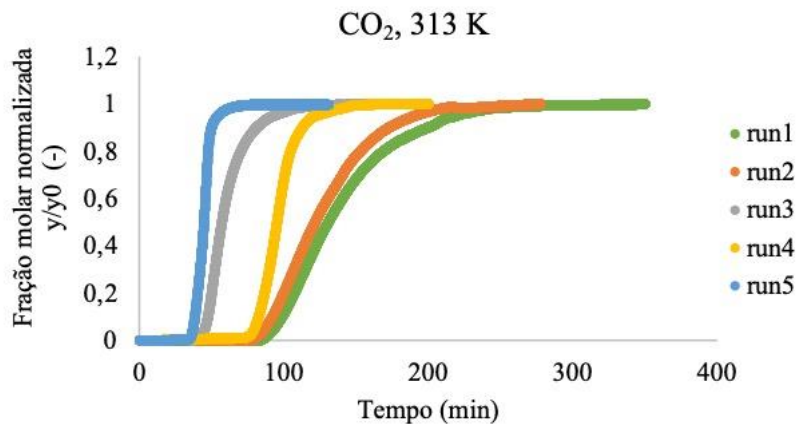
* Standard Temperature and Pressure condition (273.15 K, 100 kPa)

A partir da Tabela 03 acima, pode-se notar que o aumento da pressão parcial aumenta a quantidade adsorvida de CO₂ em zeólita NaY. A uma pressão fixa, a capacidade de adsorção diminui quando a temperatura é aumentada, de acordo com o comportamento exotérmico do processo de adsorção.

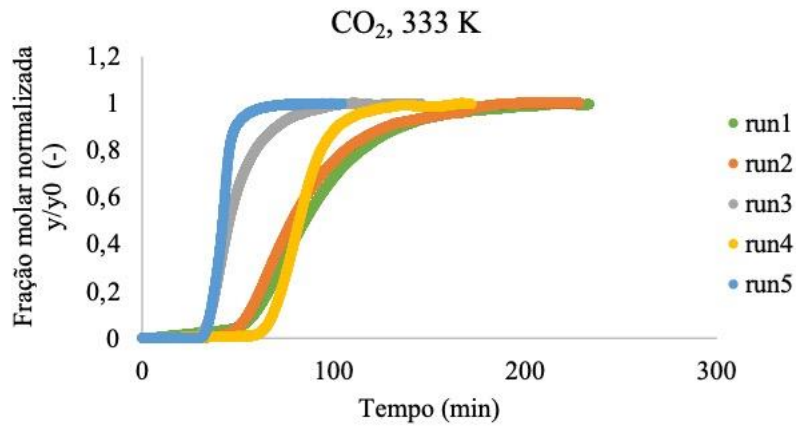
A partir dos dados das curvas de ruptura (Figura 08) em leito fixo, a quantidade adsorvida de cada execução foi determinada diretamente utilizando a equação

$$q_{exp,i} = \frac{1}{m_{ads}} \left(F_{0,i} t_n - \int_0^{t_n} F_i dt - \varepsilon_b V_c C_{0i} \right).$$

(a)



(b)



(c)

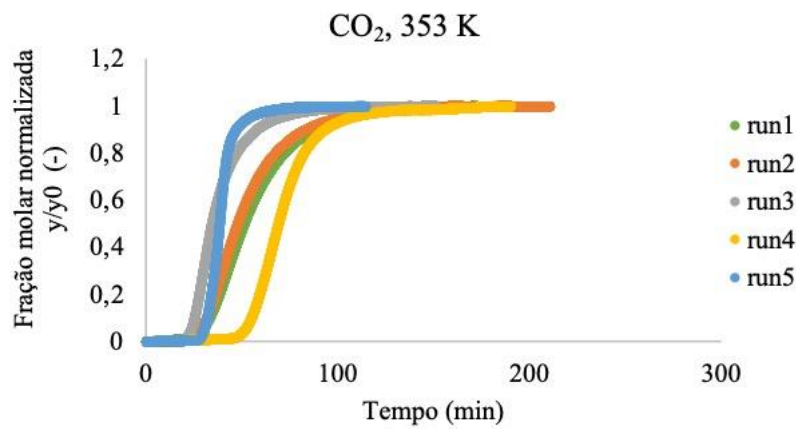


Figura 08: Curvas de Ruptura de componente único de CO₂ em zeólita NaY binder-free a (a) 313 K, (b) 333 K e (c) 353 K. As condições experimentais de cada execução (run) estão resumidas na Tabela 03.

As isotermas foram inicialmente modeladas por um procedimento numérico a fim de minimizar a diferença absoluta (Δq) entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores calculados (q) em todas as execuções experimentais (N), para cada um dos modelos: Langmuir, DSL e Sips. Portanto, o objetivo é minimizar a Equação 7 e assim obter os valores dos respectivos parâmetros dos modelos de isotermas estudados:

$$\Delta q = \sum_{i=1}^N (q_{exp} - q)^2 \quad (7)$$

Ao aplicar o modelo Langmuir à isoterma de equilíbrio de adsorção de CO₂ na zeólita NaY binder-free, obtêm-se a Figura 09.

Os valores dos parâmetros do modelo Langmuir q_{max} , b e ΔH podem então ser determinados e estão descritos na Tabela 04. Também se encontra na Tabela 04, o coeficiente de determinação R^2 do ajuste do modelo realizado.

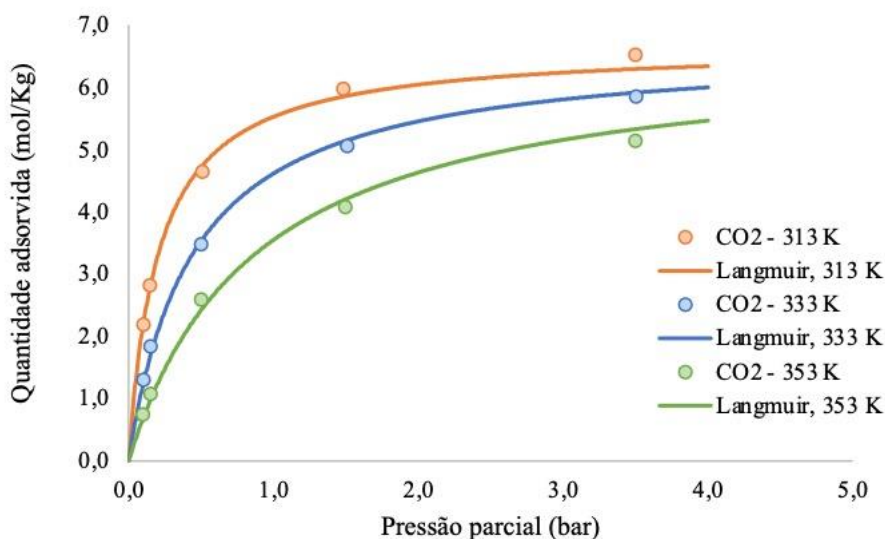


Figura 09: Isoterma de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo de Langmuir.

Tabela 04: Parâmetros do modelo de Langmuir de equilíbrio de adsorção para CO₂ em zeólita NaY binder-free.

| q_{max} (mol/Kg) | b^* (bar ⁻¹) | $-\Delta H$ (KJ/mol) | R^2 |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|--------|
| 6,67 | 4,85 | 33,29 | 0,9960 |

* Temperatura de referência utilizada 373,15 K

Na Figura 10 está representada a aplicação do modelo Dual-Site Langmuir (DSL) à isoterma de equilíbrio de adsorção de CO₂ na zeólita NaY binder-free.

Utilizando o modelo DSL, obtêm-se os valores descritos na Tabela 05.

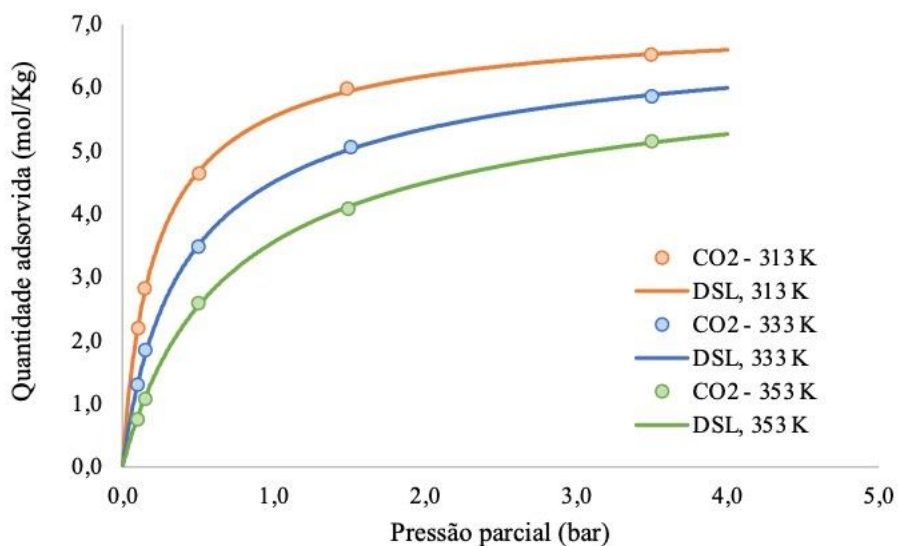


Figura 10: Isotherma de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo DSL.

Tabela 05: Parâmetros do modelo DSL de equilíbrio de adsorção para CO₂ em zeólita NaY binder-free.

| q_{max} (mol/Kg) | | b^* (bar ⁻¹) | | $-\Delta H$ (KJ/mol) | | R^2 |
|-----------------------|------------|-------------------------------|-------|----------------------|---------------|--------|
| q_{max1} | q_{max2} | b_1 | b_2 | $-\Delta H_1$ | $-\Delta H_2$ | |
| 5,44 | 1,68 | 5,83 | 1,15 | 29,21 | 51,71 | 0,9996 |

* Temperatura de referência utilizada 373,15 K

Na Figura 11 está representada a aplicação do modelo de Sips à isoterma de equilíbrio de adsorção de CO₂ na zeólita NaY binder-free.

Utilizando o modelo Sips, obtêm-se os valores descritos na Tabela 06.

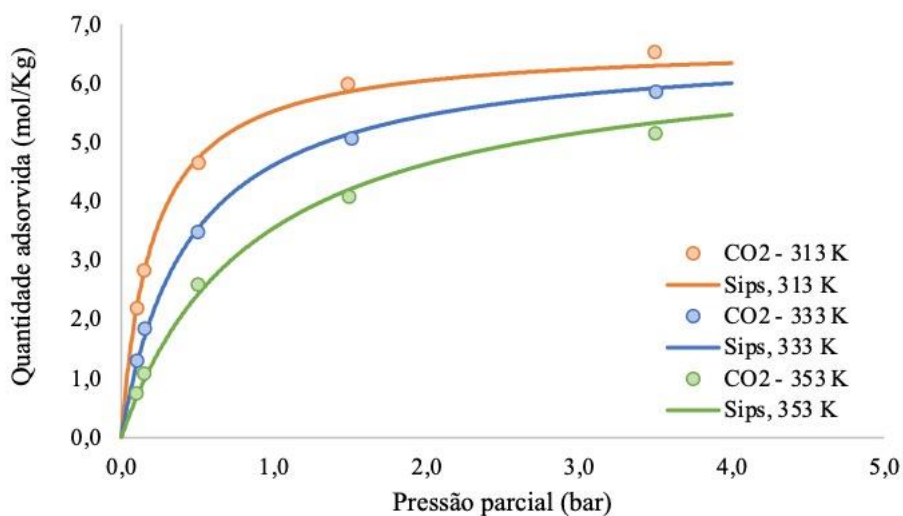


Figura 11: Isotherma de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita NaY binder-free e ajuste com o modelo de Sips.

Tabela 06: Parâmetros do modelo de Langmuir de equilíbrio de adsorção para CO₂ em zeólita NaY binder-free.

| q_{max} (mol/Kg) | b * (bar⁻¹) | a | -ΔH (KJ/mol) | R² |
|---|---|----------|-------------------------------|----------------------|
| 6,87 | 6,87 | 1,42 | 33,29 | 0,9960 |

* Temperatura de referência utilizada 373,15 K

Após a realização dos ajustes dos modelos citados acima, pode-se perceber que o modelo Dual-Site Langmuir é o que melhor se ajusta às isotermas de adsorção de CO₂ em zeólita NaY binder-free estudadas, apresentando um valor de coeficiente de determinação R²=0,9996, capacidade de adsorção total igual a 7,12 mol/Kg e entalpia de adsorção ΔH_{ads} variando entre -29,21 KJ/mol e -51,71 KJ/mol.

6. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo observar esses fenômenos de adsorção de CO₂ em uma nova classe de zeólitas comerciais binderfree do tipo faujasite NaY.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram medidos para CO₂ em zeólita NaY comercial binder-free a partir de uma técnica cromatográfica inovadora. Em geral, os resultados experimentais mostram que as maiores capacidades de adsorção de CO₂ pelo NaY binder-free foram obtidas na região de pressões parciais entre 1,5 e 3,5 bar.

A 313 K e 1,5 bar, a carga de CO₂ em NaY binder-free é igual a 5,98 mol/Kg. Enquanto que à mesma pressão, a carga de CO₂ a 333 K é igual a 5,06 mol/Kg e a 353 K é igual a 4,08 mol/Kg.

A 313 K e 3,5 bar, a carga de CO₂ em NaY binder-free é igual a 6,52 mol/Kg. Enquanto que à mesma pressão, a carga de CO₂ a 333 K é igual a 5,85 mol/Kg e a 353 K é igual a 5,15 mol/Kg.

O modelo Dual-Site Langmuir mostrou ser o ajuste mais adequado para representar a adsorção estudada, uma vez que apresentou um valor de coeficiente de determinação $R^2=0,9996$, capacidade de adsorção total igual a 7,12 mol/Kg e entalpia de adsorção ΔH_{ads} variando entre -29,21 KJ/mol e -51,71 KJ/mol.

Desta forma, os resultados indicam que o desempenho de adsorção de CO₂ em NaY binder-free é bom em baixa pressão, e que esta zeólita é um recurso eficaz para a captura de CO₂ de fluxos de pós-combustão.

Trabalho Futuro:

Para experimentos em leito fixo que permitem estudar e conhecer a interação entre o material adsorvente e as espécies adsorvíveis, os resultados discutidos neste trabalho mostram que a zeólita NaY binder-free (livre de aglutinante) é um adsorvente promissor por apresentar ótimas características para ser aplicada na recuperação de CO₂ de correntes de pós-combustão.

Para o trabalho futuro sugere-se estudar a adsorção de CH₄ e N₂ na zeólita NaY binder-free comercial, assim como misturas binárias CO₂/CH₄, CO₂/N₂, CH₄/N₂ e também o sistema de misturas ternárias CO₂+CH₄+N₂, em temperaturas e composições distintas.

Além disso, para o futuro trabalho é bastante interessante estudar a adsorção destes compostos em outros tipos de zeólitas Y binder-free comercial, de outros cátions, como por exemplo Ca(56) e Ca(71), com intuito de verificar se há mais benefícios destes ou não em relação ao NaY no que tange à capacidade de adsorção de CO₂.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Ezz El Din Wael Ezz El Din Hamdy Aly (2020). “Sorption of CO₂ and N₂ in Binder-free Zeolite KY studied by a Chromatographic Method”. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.
- [2] Silva, R. W. C.; Paula, B. L. 2009. “Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural”. [Versão eletrônica]. *Terræ Didactica*, 5(1):42-49.
- [3] Junges, A. L.; Santos, V. Y.; Massoni, N. T.; Santos, F. A. C. 2018. “Efeito Estufa e Aquecimento Global: Uma Abordagem Conceitual a partir da Física para Educação Básica”. *Experiências em Ensino de Ciências* V.13, No.5
- [4] Resende, N. G. A. M.; Monte, M. B. M.; Paiva, P. R. P. “Zeólitas Naturais”. IN: *Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 889-915.
- [5] Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Barbosa, P. G. A.; Silva, V. P. A. “Cromatografia Gasosa: Aspectos Teóricos e Práticos”, 2018.
- [6] Henrique, A. “Purificação do Biogás em Sólidos Porosos” (2015). Tese de Mestrado em Engenharia Química. Escola Superior de Tecnologia e Gestão - Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.
- [7] E. T. Sundquist and K. Visser, “The geologic history of the carbon cycle” *Treatise on Geochemistry*, vol. 10, pp. 425–472, 2014.
- [8] H. B. Dulal and S. Akbar, “Greenhouse gas emission reduction options for cities: finding the “Coincidence of Agendas” between local priorities and climate change mitigation objectives.” *Habitat Int*, vol. 38, pp.100-105, 2013.
- [9] H. Ritchie (2017) "Fossil Fuels". *OurWorldInData.org*. Available: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels> Last accessed 9th Oct 2020.
- [10] M. Younas, M. Sohail, L. K. Leong, M. J. K Bashir, S. Sumanthi “Feasibility of CO₂ adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems”, *Int. J. Environ. Sci Technol.*, vol. 13, pp. 1839-1860, 2016.
- [11] K. Thambimuthu, M. Soltanieh, J. C. Abanades, *Carbon dioxide Capture and Storage*. Cambridge: Cambridge University Press. p.109, 2005.
- [12] M. Kanniche et al. “Pre-combustion, Post-combustion and Oxy-combustion in thermal power plant for CO capture.” *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, vol.30, no. 1, pp.53, 2009.
- [13] T. L. P. Dantas, A. E. Rodrigues, R. F. P. M. Moreira “Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas Using Adsorption on Porous Solids”, *InTech*, pp. 57 – 80, 2012.

- [14] S. O. Yong, D. C. W. Tsang, J.M. Novak, *Biochar from Biomass and Waste*. 1st ed. Chennai, India: Candince Janco, pp.169 – 209, 2019.
- [15] V. Goetz, O. Pupier, A. Guillot, “Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon.” *Adsorption*, vol.12, no. 1, pp. 55–63, 2006.
- [16] T.H. Ho, T. Howes, B.R. Bhandari, “Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications.” *Powder Technol*, vol. 259, pp. 87–108, 2014.
- [17] R. I. Meacham, “SORPTION-EFFECT CHROMATOGRAPHY”, A Doctoral Thesis, Loughborough University of Technology, 1990.
- [18] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E Bland, I. Wright, “Progress in carbon dioxide separation and capture.” *J Environ Sci*, vol. 20, no. 1, pp. 14-27, 2008.
- [19] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, “CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends.” *Energ. Environ. Sci.* vol.4, no. 1, pp. 42–55, 2011.
- [20] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, “Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites.” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 7–13, 200.
- [21] Hay, R. L. e Sheppard, R.A. (1981). Zeolites in open hydrologic systems. In: Mumpton, F. A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p. 93-102).
- [22] Bartle, K. D.; Myers, P., “History of gas chromatography”. *Trends Anal. Chem.*, v. 21, p. 547-557, 2002.
- [23] R. Triebe. “Seperation and Purification of Gases with Molecular Sieves.” A Master Dissertation, University of Ottawa, 1994.
- [24] G. Narin, S. Yilmaz, S. Ulku “A Chromatographic Study of Carbon Monoxide Adsorption in Clinoptilolite”, A Master Dissertation, Izmir Institute of Technology, 2001.
- [25] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. UK: Elsevier. pp. 143-242, 2006.
- [26] Bárcia, P. S. Separation of Light Naphtha for the Octane Upgrading of Gasoline Adsorption and Membrane Technologies and New Adsorbents. Tese (doutorado). Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Porto, 2010.
- [27] N. A. Rashidi, S. Yusup, A. Borhan, “Isotherm and thermodynamic analysis of carbon dioxide on activated carbon.” *Procedia Eng*, vol.148, pp. 630–637, 2016.
- [28] B. H. Hamed and K. Y. Foo, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” Elsevier, vol. 8, pp. 2–10, 2010.

[29] Tóth, J. Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis, Marcel Dekker Inc., 1st edition, 2001.

[30] Barrer, R. M.; Gibbons, R. M. Zeolitic Carbon Dioxide: Energetics and Equilibria in Relation to Exchangeable Cations in Faujasite. *Trans. Faraday Soc.* 1965, 61, 948.