

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Captura de CO₂ por Compostos Lamelares

AUTORES:

Lucas Vieira de Souza, Rayane Souza Soares, Giovana Passos Silva Gonzales, Luiza Cristina de Moura, Jussara Lopes de Miranda.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Captura de CO₂ por Compostos Lamelares

Resumo

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), constituem uma classe de compostos lamelares que apresentam estrutura derivada da hidrotalcita. Os HDL, assim como a hidrotalcita, também possuem uma estrutura lamelar, onde são formadas por folhas compostas por cátions divalentes e trivalentes em coordenação octaédrica cercados por íons hidroxilas. Esses compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{-m})_{x/2}.nH_2O]^{-x}$, com M^{2+} e M^{3+} representando os cátions di e trivalentes, A^{-m} o ânion intercalado e x a razão molar M^{2+}/M^{3+} . Deste modo, várias combinações de cátions e ânions podem ser utilizadas, formando HDL que podem ser utilizados em diversas aplicações. Os HDL também apresentam propriedades vantajosas para a captura de CO₂, como uma alta estabilidade térmica, alta área superficial e caráter básico. Contudo, os HDL suportam até cerca de 400°C antes do colapso de sua estrutura, formando um óxido metálico misto (OMM). Este novo sólido formado possui suas propriedades semelhantes do HDL de origem, no entanto com maior área superficial, estabilidade térmica, capacidade de adsorção e podendo também ser reutilizado até 10 vezes sem perda significativa de suas propriedades. Os HDL e os OMM possuem potencial para a captura de CO₂ e suas propriedades vem sendo estudadas visando melhorar a sua capacidade de adsorção. Os HDL apresentam capacidades de adsorção geralmente em torno de 1 mmol/g, podendo ser ampliada pela alteração de certos parâmetros como por exemplo a razão molar, temperatura e pressão. Os OMM por outro lado apresentam maior capacidade de adsorção devido ao colapso da estrutura da hidrotalcita e assim ocorre a formação de novos sítios em sua superfície, apresentando valores superiores de área superficial e número de sítios básicos disponíveis, que reflete em valores maiores de capacidade de adsorção quando comparados com os HDL precursor. Tendo em vista suas características, foram realizados testes de adsorção de CO₂ em HDL e OMM de forma a descobrir como a calcinação influencia em sua capacidade total. Foram estudados os HDL de MgAl-CO₃, obtidos pelo método de coprecipitação por alta saturação e OMM de MgAlO pela calcinação em diferentes temperaturas. Nota-se uma capacidade de adsorção de 0,51 mmol/g de CO₂ para os HDL e 3,09 mmol/g para os OMM, constando o efeito da calcinação e o melhor desempenho dos óxidos.

Palavras-chave: HDL, OMM, CO₂, Adsorção, Captura.

Abstract

The Layered Double Hydroxides (LDH) is a class of materials that present a structure similar to the hydrotalcite. The LDH, even as hydrotalcite, also have lamellar structure, Where are formed by layers composed by di and trivalent cations on octahedral coordination with hydroxils ions. These materials can be represent by the following general formula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{-m})_{x/2}.nH_2O]^{-x}$, where M^{2+} and M^{3+} representing the cations di and trivalentes, A^{-m} the anion intercalated and x the cation ratio M^{2+}/M^{3+} . Thereby, several combinations of cations and anions can be used, forming LDH that can utilized on many applications. The LDH also presents profitable properties for CO₂ capture, like a high surface area, thermal stability and alkaline behavior. Nevertheless, the LDH endures till 400°C before your structure collapses, forming a mixed metallic oxide (MMO). This new solid have properties similar to their LDH precursor, nonetheless with higher surface area, thermal stability and adsorption capacity and can be reutilize 10 times without significative loss of their properties. The LDH and The MMO have potential for carbon capture and their properties has been studied aiming improve their adsorption capacity. LDH have adsorption capacities generally around 1 mmol/g, which can be increased by changing certain parameters such as molar ratio, temperature and pressure. MMO, on the other hand, have a higher adsorption capacity due to the collapse of the hydrotalcite structure

and thus the formation of new sites on its surface occurs, presenting higher values of surface area and number of available basic sites, which reflects in higher values of capacity for adsorption when compared with the precursor LDH. In view of its characteristics, CO₂ adsorption tests were carried out in LDH and MMO in order to discover how calcination influences its total capacity. The LDH of MgAl-CO₃, obtained by the method of coprecipitation by high saturation and MMO of MgAlO by calcination at different temperatures, were studied. There is an adsorption capacity of 0.51 mmol/g of CO₂ for HDL and 3.09 mmol/g for MMO, showing the effect of calcination and the best performance of the oxides.

Keywords: LDH, MMO, CO₂, Adsorption, Capture.

Introdução

Nas últimas décadas, o estilo de vida moderno - sobretudo nos países desenvolvidos – vem causando efeitos negativos ao meio-ambiente. Um desses efeitos é a emissão de gases de efeito estufa (GEE), na qual o CO₂ é o principal. O Efeito Estufa é um fenômeno que mantém a temperatura do planeta em níveis propícios para a sustentação da vida, onde a radiação solar incide na atmosfera, aquecendo a superfície da Terra. Por sua vez, a energia é reemitida como uma vibração na região do infravermelho, a qual é absorvida pelo CO₂ e vapor de água na atmosfera e atua como um “cobertor” que envolve a Terra. Sem esse fenômeno natural, a temperatura média da superfície cairia para cerca de 21°C (Regufe, 2021). No entanto, o aumento da emissão de GEE leva a intensificação do Efeito Estufa, resultando no aumento da temperatura do planeta, uma vez que é majoritariamente causado pela interação dos gases de efeito estufa, como CO₂, CH₄, N₂O, com a energia solar. Esses gases possuem a capacidade de capturar calor, dando origem ao efeito estufa. Assim, o dióxido de carbono é excessivamente emitido pela ação antrópica (76%), sendo o principal responsável pelo Aquecimento Global (Miranda, 2018).

Em função das mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global, surge a necessidade e o interesse em reduzir os gases de efeito estufa na atmosfera. Nesse sentido, alguns materiais vêm sendo estudados e aplicados com esse objetivo, a exemplo dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e os Óxidos Metálicos Mistos (OMM). Os HDL são uma classe de compostos com estrutura semelhante a Hidrotalcita, um mineral formado por lamelas compostas por íons Mg²⁺ e Al³⁺ orientados octaédricamente por íons OH⁻ e intercaladas por CO₃²⁻ e H₂O. Sua estrutura advém da Brucita, Mg(OH)₂, onde a substituição parcial de íons Mg²⁺ por Al³⁺ em suas lamelas acaba levando a uma carga positiva adicional em suas lamelas, sendo necessário a intercalação do carbonato conforme é demonstrado na Figura 1.

Contudo, uma variedade de cátions di e trivalentes e ânions podem ser utilizados para a obtenção do HDL além de Mg²⁺, Al³⁺ e CO₃²⁻, sendo então utilizada a seguinte fórmula geral: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M²⁺ representa o cátion metálico divalente, M³⁺ representa o cátion metálico trivalente e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m (SUESCUM-MORALES et al., 2022) (Figura 1).

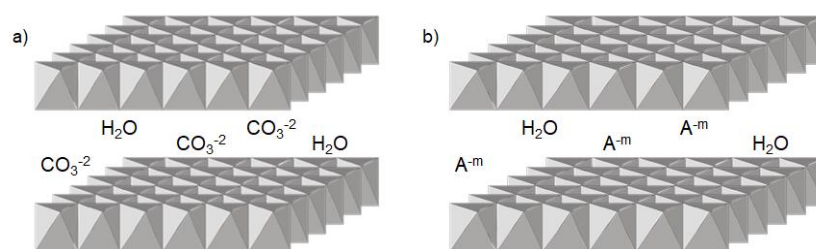


Figura 1. Representação das estruturas: (a) Hidrotalcita e (b) HDL.

Quando os HDL são submetidos à calcinação ocorre a eliminação da água interlamelar e decomposição de sua estrutura em Óxidos Metálicos Mistos (OMM), que são compostos porosos, nanométricos, de grande área superficial e com elevada resistência térmica. Dentre essas características comuns do HDL e OMM, pode-se destacar especialmente sua elevada área superficial e a basicidade de suas superfícies, que os tornam promissores na sua utilização como adsorventes para a captura de CO₂. (CHAGAS et al., 2012).

No presente trabalho, foi realizada uma revisão da literatura sobre a captura de CO₂ utilizando esses materiais. Além disso, foi realizada a síntese de HDL MgAl-CO₃²⁻ por meio do método de coprecipitação em alta saturação e a produção de seus OMM a partir da calcinação dos HDL obtidos a fim de compará-los e determinar as suas eficiências a respeito da adsorção de CO₂, com o objetivo de contribuir para a diminuição do principal gás de efeito estufa na atmosfera.

Metodologia

A revisão da literatura foi realizada a partir de buscas nas bases do Periódico Capes, *SciFinder* e *Science Direct*, utilizando as seguintes palavras-chaves: CO₂, LDH, adsorption, capture. Para o levantamento bibliográfico acerca dos OMM, foram realizadas buscas a partir dos mesmos portais, mas com o seguinte conjunto de palavras-chave: MMO, CO₂, LDH, adsorption, capture. Os artigos foram selecionados tendo em mente uma faixa de tempo mais recente, preferidos aqueles datados de 2000 até 2022.

Para a obtenção dos materiais que analisaremos nesse trabalho, foi utilizado o método de coprecipitação em alta saturação conforme apresentado na Figura 2.

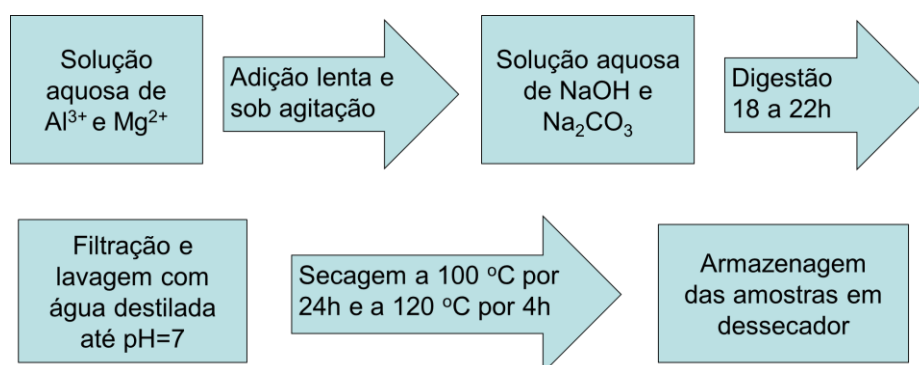


Figura 2. Esquema do método de sínteses realizadas em pH não controlado.

Após a obtenção dos HDL, este é calcinado à 450°C por 6 horas sob ar atmosférico em um forno para a obtenção dos OMM. Terminada a calcinação, tanto os HDL quanto os OMM são submetidos a caracterizações por Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Análise Termogravimétrica e então realizados os testes de adsorção de CO₂.

Os difratogramas foram obtidos utilizando filtro de níquel com fonte de radiação CuK α (1,5406 Å), 35kV em corrente de filamento de 15mA com 2 θ de 2° a 70°. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4,00 cm⁻¹. Os termogramas foram obtidos sob atmosfera de nitrogênio e taxa de temperatura de 10°C/min, 25°C até 700°C.

Resultados e Discussão

Os HDL apresentam várias propriedades vantajosas como estabilidade térmica e química, alta área superficial, capacidade de troca iônica e baixo custo de produção. Eles apresentam um grande potencial para serem utilizados em diversos setores da sociedade como, por exemplo, na agricultura, indústria, tratamento de água e na medicina. Dentre várias aplicações, os HDL são empregados na captura de gases estufa, devido suas características como alta estabilidade térmica, alta área superficial e caráter básico. Os HDL têm uma ótima afinidade com o CO₂, o principal gás do efeito estufa, uma vez que, ocorrem interações ácido-base entre eles. A adsorção do CO₂, adsorbato, nos HDL, adsorvente, ocorre devido às interações químicas e físicas, sendo predominantes as interações físicas. A adsorção física é um processo que demanda menor energia e possibilita a regeneração dos HDL para que possam ser reutilizados em um novo ciclo de adsorção (HUTSON, 2007).

Estudos relacionados aos diversos parâmetros do processo de obtenção dos HDL têm sido realizados de forma a otimizar a tecnologia de captura de GEE. Verifica-se que os cátions e a razão molar entre eles utilizadas, o ânion intercalado, a temperatura, o pH, assim como a pressão, desempenham um papel fundamental na capacidade de adsorção dos HDL. Wang e seus colaboradores (2011) avaliaram a capacidade de captura de CO₂ pelo HDL Mg₃Al-CO₃, obtidos em diferentes pH. O pH utilizado na síntese do HDL tem grande influência no desempenho da captura de CO₂ por esses materiais. Observa-se que a pH mais baixos (pH<10) a formação de estruturas lamelares não é favorecida, resultando uma queda significativa na capacidade de adsorção dos HDL. Isto é observado porque entre o pH 6,5 e 7,0 ocorre à formação, em maior parte, de oxi-hidróxido de alumínio (γ -AlOOH), ainda que esses materiais apresentem uma alta área superficial, eles não possuem sítios Mg-O suficientes para a adsorção do CO₂ devido à baixa formação do HDL. O aumento do pH favorece a formação de estruturas lamelares, que consequentemente aumenta a capacidade de adsorção do CO₂, devido à formação de um produto com maior quantidade de sítios Mg-O e área superficial. WANG, *et. al.* (2011), também avaliaram a captura de CO₂ pelos HDL-Mg₃Al, intercalados com os seguintes ânions: CO₃⁻², NO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻² e HCO₃⁻. Eles constataram que HDL intercalados com CO₃⁻² apresentaram alta área superficial e maior capacidade de adsorção. Isto ocorre devido a uma diferença morfológica entre os HDL intercalados com CO₃⁻² em relação aos outros, enquanto os HDL Mg₃Al-CO₃ apresentam uma forma como de uma flor, os outros HDL têm uma forma similar à de uma pedra, apresentando um tamanho de partícula menor e uma menor área superficial.

Avaliando todas as suas características de forma a estudar o seu comportamento na captura de CO₂, os HDL vêm apresentando excelentes resultados, com área superficial e capacidade de adsorção de CO₂ similares a materiais que já são conhecidos e utilizados nessa área como, por exemplo, as

zeólitas, minerais cuja estrutura é composta por microporos capazes de serem ocupados por diversas moléculas (CHOI *et al.*, 2009). Radha e seus colaboradores (2014) contribuem com esses resultados, mostrando que HDL MgAl-CO₃ com razões molares de 2 e 3, apresentaram áreas superficiais entre 68 e 71 m².g⁻¹, respectivamente, e uma capacidade de adsorção de até 0,650 mmol.g⁻¹, a baixas temperaturas e pressões. No entanto, zeólitas com área superficial de 369 m².g⁻¹, nessas mesmas condições alcançaram valores de captura de CO₂ > 1 mmol.g⁻¹. MÉGIAS-SAYAGO *et al.*, (2019) mostram que apesar da desvantagem do HDL em condições brandas de temperatura e pressão, sua capacidade de adsorção aumenta nos experimentos realizados em altas temperaturas, ≈ 0.5 mmol.g⁻¹, superando a zeólita nessas condições, > 0.2 mmol.g⁻¹.

Com a calcinação e a formação do OMM, propriedades dos HDL como alta área superficial, estabilidade térmica e capacidade de reciclo são mantidas, sendo materiais também bastante estudados para a captura de CO₂ (Sakr, 2021; Hanif, 2021).

Essas características estão relacionadas com a própria formação do material, pois com a desidroxilação e eliminação do ânion intercalado, mais espaço é liberado, tornando a superfície dos OMM macia e levando ao grande aumento da área superficial (Kim, 2018). Estas mudanças na superfície dos óxidos mistos refletem em sua capacidade de adsorção, proporcionando resultados maiores do que dos HDL, que segundo a literatura possui em geral uma capacidade de adsorção em torno de 1 mmol/g (Rocha, 2019).

Abaixo, na Tabela 1, são apresentados diversos OMM com suas respectivas áreas superficiais e capacidade de adsorção.

Tabela 1. Capacidade de Adsorção de CO₂ de diversos OMM utilizados pela literatura.

MMO M ²⁺ _x M ³⁺ _y	Adsorção De CO ₂ (mmol/g)	Pressão (Bar)	Temp. (°C)	Área superficial (m ² /g)	Referências
Mg ₂ AlO (CO ₃)	0,74	1,0	25,0	182	Radha, 2014
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,97	1,0	25,0	143	Radha, 2014
Mg ₃ AlO (CO ₃)	2,29	~0,01	330	177	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (Cl)	0,440	~0,01	330	221	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (ClO ₄)	3,55	~0,01	330	26	Hutson, 2008
Ca ₃ AlO (CO ₃)	1,79	~0,01	330	22	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (CO ₃)	2,13	1,01	50,0	216	Torres-Rodriguez, 2011
Mg ₃ AlO (CO ₃)	1,15	1,01	50,0	124	Léon, 2010
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,231	1	100	167	Reddy, 2006
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,486	1	200	167	Reddy, 2006

Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,249	1	300	167	Reddy, 2006
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,169	1	400	167	Reddy, 2006
Mg ₃ Al (CO ₃)	0,22	1	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	0,59	10	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	2,58	39	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	3,28	44	300	220	Garcés-Polo, 2018

Tendo em vista a extensão de trabalhos relacionados a captura de CO₂ por compostos lamelares, foram obtidos os HDL Mg₂Al-CO₃ e seu respectivo OMM para a sua aplicação na captura de CO₂. O HDL apresentou picos característicos da hidrotalcita em seu difratograma, presentes em 11,6°; 23,4° e 34,5° referentes aos planos (003), (006) e (009) respectivamente. Isto demonstra a concordância do material obtido com a literatura, que também apresenta o mesmo perfil cristalográfico.

Os espectrogramas obtidos também estão em concordância com a literatura, apresentando modos vibracionais da matriz na região de 1000-400 cm⁻¹ e o estiramento do CO₃⁻² em 1371 cm⁻¹. Os termogramas refletem a própria decomposição do HDL com o aumento da temperatura, apresentando uma faixa de desidratação de 100°C a 220°C e uma de desidroxilação e descarbonatação de 250° a 410°C. Nesta última faixa de temperatura é onde se inicia a formação do OMM.

A formação do OMM leva a destruição da estrutura da hidrotalcita, o que é constatado pelo desaparecimento do perfil cristalográfico do HDL após a calcinação. Com isso, apenas fases de periclase (MgO) são identificadas. Isto também se refletiu no infravermelho, onde os modos vibracionais relacionados ao ânion intercalado e a matriz desapareceram ou estão fracamente desdobrados no espectro.

O desempenho tanto do HDL quanto do OMM foi avaliado para a captura de CO₂ a partir de um teste de adsorção volumétrica, apresentando uma diferença significativa entre as capacidades de adsorção dos materiais. Para os HDL, vemos uma capacidade de adsorção máxima de 0,51mmol/g a 18,28 Bar, enquanto encontramos 3,09 mmol/g para os OMM nas mesmas condições de temperatura e pressão no pré-tratamento e na análise.

Conclusões

A partir das informações obtidas, vemos que os dois materiais apresentam grande potencial de aplicação na captura de CO₂, proporcionando diversas vantagens para o seu uso. Nota-se uma diferença significativa na capacidade de adsorção entre os OMM e os HDL visto que a calcinação resulta na destruição da estrutura lamelar dos hidróxidos duplos lamelares e assim aumentando sua área superficial e o número de sítios disponíveis.

Agradecimentos

Ao LABTECH pelas análises de Difração de Raios-X em pó, ao Laboratório de Multi-usuário do Instituto de Química da UFRJ pelos espectros de infravermelho e ao LARCHO pelas análises termogravimétricas.

Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, Dantiele WS et al. Evaluation of the behavior of hydrotalcite like-materials for CO₂ capture. In: Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 3-10.
- ANDERSON, T. R.; HAWKINS, E. JONES, P. D. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. 3. ed. Reino Unido: Elsevier, 2016. v. 40.
- CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117. 2012.
- GARCÉS-POLO, Siby Ines et al. Adsorption of CO₂ on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 24-32, 2018.
- HUTSON, Nick D.; ATTWOOD, Brian C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, v. 14, n. 6, p. 781-789, 2008.
- LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 49, n. 8, p. 3663-3671, 2010.
- MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C.; FERREIRA, H. B. P.; ABREU, T. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. *Revista Virtual de Química*. 10, 2018.
- RAM REDDY, M. K. et al. Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 22, p. 7504-7509, 2006.
- RADHA, S.; NAVROTSKY, Alexandra. Energetics of CO₂ adsorption on Mg–Al layered double hydroxides and related mixed metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 51, p. 29836-29844, 2014.
- REGUFE, Maria João et al. Current developments of carbon capture storage and/or utilization–looking for net-zero emissions defined in the Paris agreement. **Energies**, v. 14, n. 9, p. 2406, 2021.
- TORRES-RODRÍGUEZ, Daniela A. et al. CO₂ capture at low temperatures (30–80° C) and in the presence of water vapor over a thermally activated Mg–Al layered double hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 44, p. 12243-12250, 2011.
- SUESCUM-MORALES, David; JIMÉNEZ, José Ramón; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, José María. Review of the Application of Hydrotalcite as CO₂ Sinks for Climate Change Mitigation. **ChemEngineering**, v. 6, n. 4, p. 50, 2022.
- WANG, Qiang et al. Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al–CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent. *RSC advances*, v. 3, n. 10, p. 3414-3420, 2013.