

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA 13X PARA A SEPARAÇÃO DE GASES INDUSTRIAIS.

Yakine Santana Lima^{1*}, Paulo Roberto Britto Guimarães¹, Luciene Santos de Carvalho¹, Rodrigo Carvalho Fagundes¹, Allison Gonçalves Silva¹, Diego Oliveira Lisboa¹.

¹Departamento de Engenharia e Arquitetura – Universidade Salvador – UNIFACS – Avenida Cardeal da Silva, 132, 40.220 -141, Salvador – Ba, Brasil. Autor correspondente *: e-mail yakine.lima@unifacs.br

Ultimamente a tecnologia de adsorção de CO₂ está sendo utilizada como um processo de separação e purificação bastante eficiente na separação de dióxido de carbono, principalmente após desenvolvimento de adsorventes. Neste trabalho, foi realizado um estudo da adsorção de CO₂ utilizando o método gravimétrico, em diferentes temperaturas, com a zeólita comercial em *pellets* do tipo 13X, que vem sendo indicada na literatura como o adsorvente mais eficiente para este gás. O aparato experimental utilizado consiste numa mufla modelo EDG 3P-S, acoplada com dois medidores de fluxo, do tipo *mass flow meter* da Bronkhorst HI-TEC Modelo E5752, onde foi possível realizar a variação da concentração de Dióxido de Carbono e Argônio em conjunto com uma microbalança digital de alta precisão.

O comportamento da adsorção do dióxido de carbono em zeólita 13X foi estudado em função da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir da inclinação e interseção do gráfico $\ln K$ versus T^{-1} . Os resultados mostraram que o processo de adsorção do dióxido de carbono na zeólita comercial 13X foi espontâneo e exotérmico e a quantidade adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura, a concentração constante. Os resultados obtidos nas temperaturas de 298, 328 e 358 K mostraram que as isotermas obtidas através dos dados experimentais, para a avaliação da capacidade de adsorção, se ajustaram ao modelo de Langmuir, as quais apresentaram comportamento linear e estão de acordo com os valores encontrados na literatura, sendo bem correlacionado aos dados experimentais da adsorção em zeólitas 13X.

adsorção, zeólita, Langmuir.

1. INTRODUÇÃO

O controle da poluição vem sendo buscado por muitos países, principalmente, devido ao aumento das emissões de CO₂, que é um dos principais agentes da poluição atmosférica, gerador do efeito estufa, impulsionando os governos e grupos de pesquisa a buscar soluções para a redução da concentração desse gás na atmosfera terrestre e evitar os efeitos nocivos do excesso ao meio ambiente. A indústria química tem criado novas tecnologias para se adequar a esta nova realidade.

Diversas tecnologias estão sendo estudadas para a separação e purificação desse gás decorrente de fontes poluentes, dentre elas absorção com alcanolaminas, adsorção por PSA, criogenia e separação por membranas. Em alguns países, está sendo avaliada a utilização do CO₂ em projetos que buscam a recuperação de petróleo em campos maduros, caso os custos de captação, separação, secagem, compressão e transporte justifiquem o seu emprego comercial. Além disso, parte do CO₂ injetado nos poços de petróleo teria o potencial de se fixar nos reservatórios, o que é muito positivo sob o ponto de vista ambiental. Este trabalho avalia a capacidade de adsorção do dióxido de carbono em zeólitas 13X, em função da temperatura, através do parâmetro termodinâmico (ΔH) e das isotermas de Langmuir.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Atualmente, alguns autores consideram que mesmo as investigações científicas mais aprofundadas ainda não são avançadas o suficiente para fornecerem conclusões irrefutáveis acerca do controle e retrocesso da poluição ambiental, em especial, a poluição atmosférica (Brasseur, 1990 e Armor, 1992).

Dentre os diversos gases poluentes, o CO₂ liberado para a atmosfera destaca-se como um dos principais causadores de problemas ambientais. A redução da emissão deste gás para o meio ambiente constitui-se em um desafio e oportunidade de desenvolvimento tecnológico.

Os processos de separação, especialmente quando envolve gases, são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos mais econômicos e com menor consumo de energia tem sido uma constante nas últimas décadas (Yang, 1987). A

utilização de processos de separação por adsorção alcançou amplo campo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes, em especial as zeólitas (Rodrigues, 1996).

Dentre as técnicas mais abordadas na literatura, atualmente a mais utilizada é a remoção de CO₂ por absorção gasosa, empregando-se carbonatos e alcanolaminas como absorventes. Entretanto, este processo requer muita energia para a regeneração do solvente a qual é feita a alta temperatura, gera resíduos e provoca também diversos problemas de corrosão. A habilidade de materiais como as zeólitas em adsorver CO₂, seletivamente, de correntes gasosas tem sido estudada por diversos pesquisadores, como uma das alternativas mais limpas e econômicas de recuperação deste gás (Neves, 2005).

O fenômeno de adsorção é baseado na aderência de um soluto (substância dissolvida em um fluido) à superfície de um sólido. A importância dos processos adsorptivos tem aumentado nas últimas décadas com aplicações nas mais diversas áreas relacionadas ao meio ambiente, energia e biotecnologia. Os processos adsorptivos podem ser realizados com diferentes objetivos: purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componentes de uma mistura (Ruthven, 1984). 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 deste gás sobre estes adsorventes.

3. METODOLOGIA

3.1 Determinação da Área Específica e Volume Total de Poros

A porosidade dos materiais sólidos foi caracterizada pela técnica do BET, Brunauer-Emmett – Teller, que se baseia no estudo de adsorção do gás N₂. Este procedimento foi efetuado com um equipamento da Quantachrome, modelo Nova 2000, para avaliar a estrutura de micro e mesoporos do adsorvente. As amostras foram analisadas em seu formato original, *pellets*. A etapa de gaseificação foi feita à 350°C durante 180 minutos, tempo necessário para retirar todo o material fisicamente adsorvido e produzir vácuo suficiente para a execução dos experimentos.

3.2 Experimentos de Adsorção.

Para esta etapa, antes da obtenção dos dados de equilíbrio, os adsorventes foram submetidos a tratamento térmico que tinha por finalidade, eliminar a água ou outros componentes possivelmente adsorvidos. Para a realização deste tratamento os adsorventes foram colocados na mufla, com uma corrente de argônio e tratados na temperatura 673 K.

Para a obtenção de dados de equilíbrio, foi utilizado o método gravimétrico o qual consiste no aparato experimental indicado na Figura 1, que é formado de um medidor/controlador de fluxo do tipo “mass flow meter” (MF) utilizado para a mistura dos gases CO₂ e Argônio e uma balança analítica com cinco casas decimais. Cada ponto foi determinado observando-se a variação de peso da zeólita após concentrações sucessivas de gases que eram introduzidos em um reator. As pressões utilizadas nos cilindros de gases foram de 4 bar.

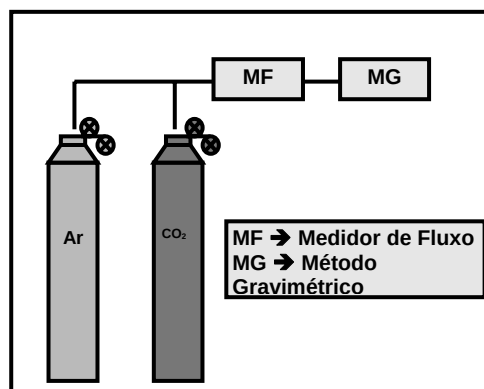


Figura 1. Aparato Experimental.

3.3 Obtenção das Isotermas de Langmuir.

Com o objetivo de verificar a capacidade de adsorção do material adsorvente em função da temperatura, foi realizada uma comparação quantitativa das isotermas onde foram correlacionados os dados experimentais de equilíbrio com o modelo da equação de Langmuir, de acordo com a Equação 1, (Ruthven, 1984):

$$q = \frac{q_s \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$

3.4 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos.

A relação entre as constantes de equilíbrio, K, e as temperaturas de análise experimental, T, representadas pela equação de van't Hoff ilustrada na Equação 2, (Ruthven, 1984) permitiu uma estimativa da energia de adsorção para o sorbato.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

4. RESULTADOS

4.1 Determinação da Área Específica e Volume Total de Poros.

A Tabela 1 mostra os valores da área específica e volume de mesoporos e macroporos da zeólita 13X verificando que o adsorvente em estudo possui elevada área superficial e grande volume total de poros.

Tabela 1. Caracterização das zeólitas 13X e 5A por medidas de fisissorção de N₂.

Parâmetro	Zeólita 13X
Volume do Poro (cm ³ /g)	0,3529
Área Superficial BET (m ² /g)	544

Na etapa de adsorção de N₂ foi possível a identificação do tipo de isoterma, que foi classificada como do tipo I, mostrada na Figura 2, devido à presença de microporos. Entretanto, a existência de inclinação positiva na curva, quando a razão P/P₀ é de 0,80, sugere a presença de meso ou macroporos na estrutura do adsorvente, zeólita 13X, levando a sua classificação para isoterma do tipo I e IV.

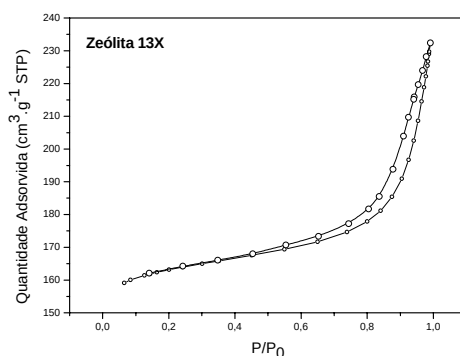


Figura 2. Isotherma de N₂ em zeólita 13X.

4.2 Experimentos de Adsorção.

As isotermas de equilíbrio dos gases puros dióxido de carbono e argônio foram levantadas através do método gravimétrico utilizando a zeólita 13X. Os testes ocorreram a uma temperatura de 298, 328 e 358 K, onde as composições dos componentes na mistura gasosa foram variando com as vazões de CO₂ e argônio. Foram realizadas pesagens em intervalos de 30 minutos para verificar o ganho de massa no adsorvente. Com o passar do tempo, a amostra vai adsorvendo o gás e a pressão vai sendo reduzida até atingir o equilíbrio, no instante em que não ocorre mais a adsorção. Com os dados de massa da amostra, pressão inicial e pressão final do sistema determinam-se o volume ou massa de gás que foi adsorvido na amostra por unidade de massa. Nos testes realizados com as amostras da zeólita 13X, utilizando o método gravimétrico, observou-se que a quantidade adsorvida de dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura, demonstrada na Figura 3, diferente do que é previsto no modelo teórico de Langmuir, que estabelece que os sítios de adsorção sejam idênticos e que o calor de adsorção é constante e, portanto, a capacidade da monocamada seria independente da temperatura. Esse resultado pode ser atribuído à heterogeneidade superficial do material poroso (Suzuki, 1990). Esses ajustes com Langmuir foram realizados em temperaturas independentes, dessa forma podemos classificar os parâmetros das isotermas como empíricos, em relação direta com o modelo de Langmuir, onde se verificou um bom ajuste de acordo com os valores de coeficiente de correlação (R^2).

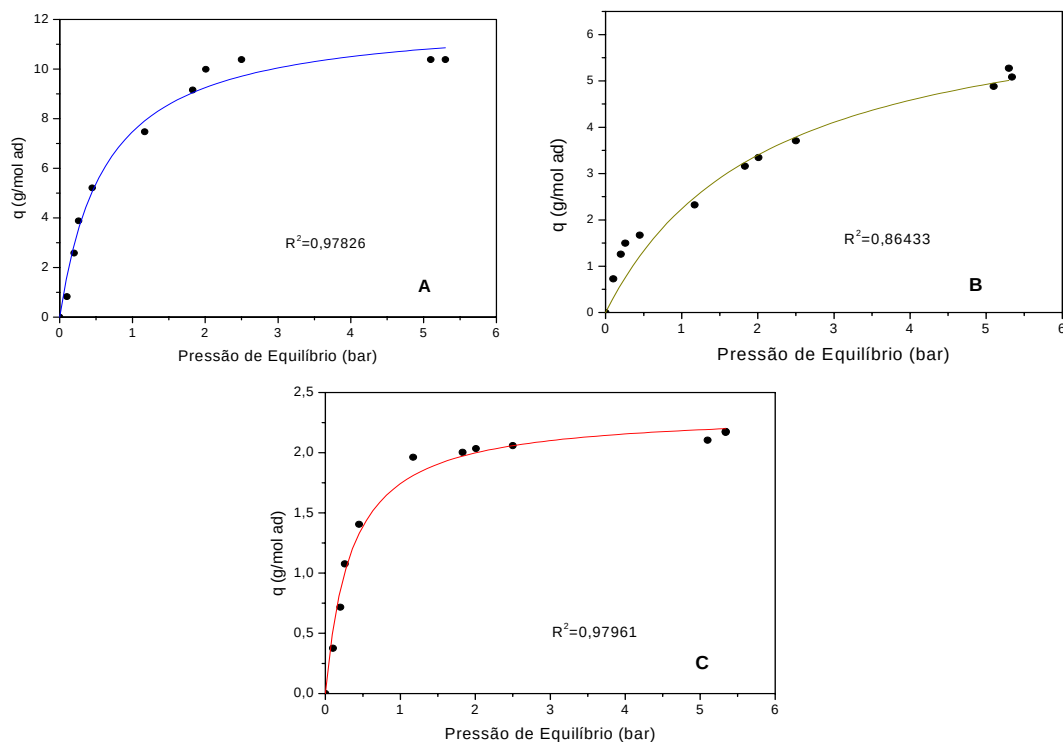


Figura 3. Isotermas de adsorção de CO₂. (A) Temperatura de 298 K, (B) Temperatura de 328 K e (C) Temperatura de 358 K de acordo com o modelo de Langmuir.

Pode-se observar também que na Tabela 2, os valores das constantes de Langmuir, K , diminuem com o aumento da temperatura, comportamento já esperado, pois uma vez que a adsorção é um processo exotérmico, obedecendo a Equação 2 de Van't Hoff.

Tabela 2. Valores da capacidade de adsorção e das constantes de equilíbrio obtidos pelo o modelo de Langmuir.

Temperatura	Capacidade de Adsorção (g/100g de adsorvente)	Constante de Langmuir
298	10,38	2,48603
328	5,55	0,85029
358	2,16	0,55841

O calor de adsorção foi calculado pela a relação de Van't Hoff, de acordo a Equação 2, onde os valores para o calor de adsorção de CO₂ em zeólita 13X obtidos a partir dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 3. A linearizando da Equação 2 representa o lnK em função do inverso da temperatura, calculou-se o valor de ΔH_{ads} , que esta ilustrado na Figura 4.

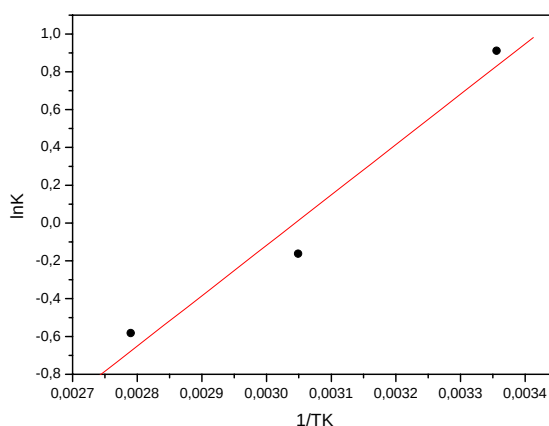


Figura 4. Coeficiente (lnK) versus temperatura da adsorção do dióxido de carbono em zeólita 13X.

Os resultados da Tabela 3 apontaram para uma diminuição da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, ou seja, como o processo de adsorção é exotérmico, o aumento da temperatura resulta no decréscimo da constante de equilíbrio. Os modelos das constantes físicas dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente.

Tabela 3. Valor da entalpia de adsorção para a zeólita 13X.

Zeólita 13X	Entalpia de Adsorção ΔH (J/mol)
Dióxido de Carbono	- 22,65

5. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o comportamento de adsorção do dióxido de carbono em zeólita 13X em função da temperatura. De acordo com os resultados obtidos, quando se variou a temperatura de adsorção para 298, 328 e 358 K, observou-se um decréscimo na capacidade de adsorção do CO₂. Esses resultados mostraram que a diminuição dos valores da capacidade de adsorção no sistema com o aumento da temperatura, este fato é

explicado pela a natureza exotérmica do processo de adsorção. No processo de adsorção estudado, os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs mostraram que termodinamicamente, houve uma redução do ΔG , como esperado para um processo espontâneo. Nas temperaturas analisadas, o modelo da isoterma de Langmuir foi bem correlacionado conforme, aos dados experimentais os coeficientes de correlação para o CO₂ adsorvido na zeólita 13X.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESB e a ANP pelo o auxilio a bolsa de pesquisa a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), a Petrobras pelo o apoio.

7. REFERÊNCIAS

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G. S. Em Atmosphere Chemistry and Global Change; Ed. Oxford, 1999.

DEGOBERT, P. Em Automobiles and Pollution; ed. **SAE Society of Automotive Engineers**, Warrendale: United States of America, 1995.

ARMOR, J. N.; Appl. Catal., B 1992, 1, 221.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA, **Química Nova**, vol. 28, 622-628. 2005.

Neves, C. F. C.; Jordão, E.; Processo de Separação de gases por adsorção em leito fixo, **XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M. S.; FISHER, E. P.; POSTON, J. A.; **Energy Fuels** 2001, 15, 279.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. 1 ed., Amsterdam: **Elsevier**, 1990.

WANG, Z. M.; ARAI, T.; KUMAGAI, M.; **Energy Fuels** 1998, 12, 1055.

PARK, J. H.; BEUM H. T.; KIM, J. N.; CHO, S. H.; **Ind Eng Chem Res.** 2002, 41, 4122.

KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T.; **Ind Eng. Chem. Res.** 1993, 32, 2714.

YANG, R. T.; Gas Separation by Adsorption Processes, **Butterworths**: Boston, 1987.

RODRIGUES, A. E. (1996), *Understanding Adsorption: Wave Propagation, Cycles, Permeable Adsorbents and Hybrid Processes*, **1º Encontro Brasileiro sobre adsorção**, Fortaleza, vol. 1, 02-20.

RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Process, **John Wiley & Sons**, New York, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S.; Pressure Swing Adsorption, VCH: New York, 1994, cap.1

STUDY OF THE CAPACITY OF ADSORPTION OF CO₂ IN ZEOLITE 13X FOR THE SEPARATION OF INDUSTRIAL GASES.

Lately the technology of adsorption of CO₂ has been used as a separation process and quite efficient purification in the carbon dioxide separation, mainly after adsorbents development. In this work, a study of the CO₂ adsorption was accomplished using the method gravimetric, in different temperatures, with the commercial zeolite in pellets of the type 13X, that it has been indicated in the literature as the most efficient adsorbent for this gas. The used experimental apparatus consists of a muffle model EDG 3P-S, coupled with two flow meters, of the type mass flow to put of “Bronkhorst HI-TEC Model E5752”, where it was possible to accomplish the variation of the concentration of Carbon dioxide and Argon together with and a precision micro scale.

The behavior of the carbon dioxide adsorption in zeolite 13X was studied in function of the temperature. The thermodynamic parameters were calculated starting from the inclination and intersection of the graph $\ln K$ versus T^{-1} . The results showed that the processes of the carbon dioxide adsorption in the commercial zeolite 13X were spontaneous and exothermic and the amount adsorbed decreased with the increase of the temperature, the constant concentration. The results obtained in the temperatures of 298, 328 and 358 K showed that the isotherms obtained through the experimental data, for the evaluation of the capacity of adsorption, they were adjusted to the model of Langmuir, which presented lineal behavior and they are in agreement with the values found in the literature, being well correlated to the experimental data of the adsorption in zeolite 13X.

adsorption, zeolite, Langmuir