

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES MODIFICADOS PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PROVENIENTES DAS ATIVIDADES PETROLÍFERAS

AUTORES:

Taís Cristine de M. Dantas, Adriana Paula B. dos Santos, Lidiane A. de Moraes, Marcela N. Barbosa, Valter José F. Júnior, Antônio S. de Araújo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Instituto de Química, 59072-970, Natal RN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES MODIFICADOS PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PROVENIENTES DAS ATIVIDADES PETROLÍFERAS

Abstract

The greenhouse gases have become a major concern in the world today, being a major contributor to the increased temperature of the planet. Research shows that new technologies for CO₂ capture are becoming a great promise to reduce the release of this gas in the atmosphere. Among the materials studied we find the Layered Double Hydroxides (HDLs) who becomes a good applicability of material to be thermally stable. To obtain an increase in the size of HDLs became a treatment using the driver P123. After the synthesis the material was characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and method of N₂ adsorption/desorption. The adsorption tests carried out in forming a reactor, where the sample is saturated with gas and desorption performed at DTG.

Introdução

Os gases de efeito estufa, naturalmente presentes na atmosfera, formam uma camada que retém o calor irradiado pela terra. A este fenômeno natural dá-se o nome de *Efeito Estufa*. Se esse fenômeno não existisse, a temperatura da superfície terrestre seria, em média, 34°C mais baixa do que é hoje (IPCC, 2001). Em relação ao CO₂, atualmente têm-se observado um aumento sucessivo em relação às emissões CO₂ na atmosfera, devido a vários mecanismos provocados pela ação humana, principalmente na queima de combustíveis fósseis e processos químicos industriais. Estas emissões são decorrentes a partir da queima proposital ou acidental de diferentes produtos orgânicos pelo ser humano, como carvão, madeira e combustíveis fósseis (óleo diesel, gasolina e outros derivados de petróleo), principalmente (BARBOSA, 2009).

Recentemente um dos desafios tecnológicos é encontrar adsorventes que apresentem alta capacidade de adsorção, uma boa seletividade e ainda apresente uma boa regeneração por dessorção, possibilitando o emprego em escala industrial. Um material para ser considerado eficiente deve adsorver grande quantidade de CO₂ em condições brandas de temperatura e pressão, como também possibilitar uma total dessorção do CO₂ deixando seus sítios de adsorção regenerados para uma nova etapa do processo.

O material hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresenta alta estabilidade, área superficial e volume de poros. Estas propriedades são de grande importância para a aplicabilidade como adsorventes, tornando o material promissor para uma boa difusão de CO₂. Os HDLs formam um grupo de argilas do tipo aniônica que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercadas de ânions, como o carbonato. O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (YAMAMOTO et al, 1995 e DING et al., 2000). Neste trabalho, foi realizada uma posterior síntese dos HDLs após calcinação. As amostras foram tratadas com Pluronic P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀), sendo removido em seguida através de calcinação. Este tratamento teve como objetivo melhorar as características dimensionais do material.

Este trabalho propõe a obtenção e uma posterior aplicabilidade de materiais adsorventes mesoporosos, que apresentem boa eficiência, baixo custo, alta seletividade, além de possibilitar a sua regeneração para posteriores aplicações, como para a adsorção de CO₂.

Metodologia

Síntese da Hidrotalcita

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação segundo a sistemática descrita na literatura (REICHELE, 1985 e REICHELE et al., 1986). Inicialmente foi feita uma solução (A) a partir da adição de uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em água destilada; paralelamente foi feita uma outra solução de NaOH em água destilada, chamada de solução (B). A adição foi feita a temperatura ambiente, sob agitação, com agitador magnético TE-0851 da Tecnal, por gotejamento dos reagentes, o gel obtido foi envelhecido a 60 °C por 24 horas, mantendo-se a mesma agitação. A suspensão resultante foi filtrada e o sólido lavado com água deionizada até atingir um pH final na faixa de 8-9. O sólido foi seco a 105 °C em estufa por 2 horas. A relação Al/(Al+Mg) utilizada na síntese foi de 0,33. Depois de seco, os precursores foram triturados e sofreram um processo de calcinação que ocorreu a uma temperatura de 550 °C por 2 horas sob fluxo de ar sintético.

Síntese da Hidrotalcita na presença do P123

Parte do material sintetizado e calcinado foi tratado com o direcionador P123, seguindo o método de síntese do SBA-15 desenvolvidas por Zhao et al. (1998a). O pH reacional foi ajustado para um valor de 10 por meio da adição de uma solução de NaOH de concentração 4M (WHANG et al., 2010). Após o tratamento o material foi novamente calcinado para a remoção do direcionador.

Caracterização

Os difratogramas de raios-X dos adsorventes sintetizados foram obtidos por meio de equipamento Rigaku modelo Miniflex II, Fonte de RX – Cu Ka. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 5 a 70°. Os experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizados a 77K em um equipamento modelo Nova-1200e. O material foi previamente tratado por meio de um aquecimento de 120 °C por 3 horas. Para a obtenção dos valores de área superficial e da distribuição do tamanho de poro, foram utilizados os métodos BET e BJH respectivamente. As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foi realizada utilizando equipamento TGA-50 modelo Shimadzu.

Estudos de Adsorção

Os adsorventes foram tratados termicamente em uma estufa a uma temperatura de 120 °C durante uma hora. Após tratamento os materiais foram avaliados através do processo de adsorção de CO₂ utilizando reator. O procedimento consistiu em pesar inicialmente 40 mg do adsorvente e este foi colocado em um reator em um fluxo de CO₂ de 100 mL/min. O sistema foi submetido a uma temperatura de 30 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. A amostra ficou constantemente sob o fluxo de CO₂ durante 2 horas. Após esse período os adsorventes foram submetidos ao processo de dessorção de CO₂, da temperatura ambiente até 900 °C, sob fluxo de 25 mL/min de N₂ e uma razão de 10 °C/min. Este processo foi realizado através da termogravimetria utilizando o equipamento TGA-60 modelo Shimadzu.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresentam-se os difratogramas correspondentes as amostras sem a presença do carbonato na sua estrutura. Observa-se que os picos encontrados são equivalentes ao plano de difração (006), (015), (110) e (113), sendo picos similares atribuídos a estrutura da hidrotalcita. O pico de ângulo 2 θ em aproximadamente 23° indica a presença de uma fase de espinélio e a fase HDL, sendo mantida mesmo após posterior tratamento com P123. Devido a ausência dos ânions interlamelares não observa-se a presença do ângulo de reflexão em (003). Os ânions interlamelares podem estar

arranjados nas galerias tanto na forma manomelar quanto na bilamelar, dependendo de sua carga, tamanho e propriedade de empacotamento (OLANREWAJU et al, 2000).

As intensidades dos picos permanecem as mesmas após o tratamento na presença de P123, sugerindo há permanência do ordenamento da estrutura. Trabalhos reportam ser mais apropriado identificar o material calcinado como uma fase tipo espinel, por conter alumínio em posições tetraédricas (BELLOTO et al., 2002).

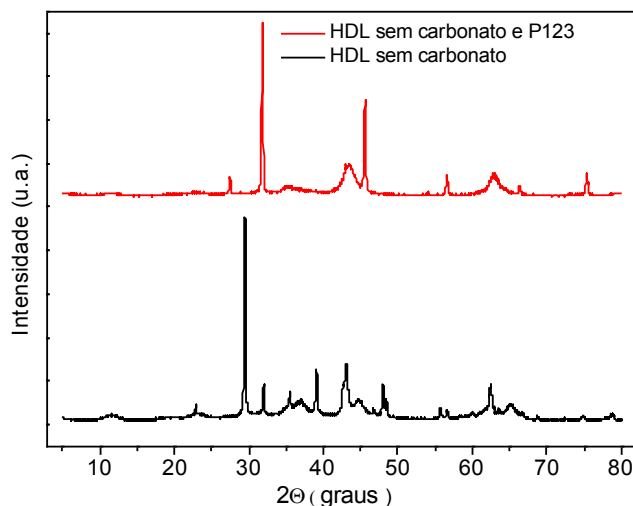


Figura 1: Difratograma de raio-x para os HDLs sem carbonato e sem carbonato e P123.

As análises termogravimétricas do HDL sem carbonato está representada na Figura 2. No termograma são evidenciadas duas perdas de massa, a primeira na faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C tendo-se a perda de aproximadamente 8% referente a água de hidratação e uma segunda perda na faixa de 570 °C a 730° C relativa a aproximadamente 25% das hidroxilas, formando um óxido duplo de magnésio e alumínio.

Alguns trabalhos encontrados na literatura conclui que a estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies consituíntes da lamela (tipo de cátions). Entretanto, é observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar esta decomposição (SCHUTZ, 1987 e VALCHEVA-TRAYKOVA et al., 1995) , sendo atribuído ao aumento da interação entre as lamelas e o referido ânion.

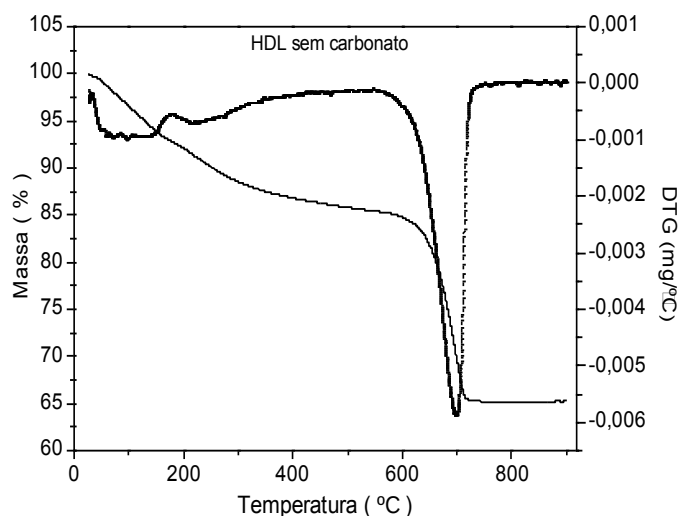


Figura 2: Curvas termogravimétricas do HDL sem carbonato.

Para as curvas termogravimétricas do material após tratamento com P123 estão reportadas na Figura 3 onde têm-se três perdas entre 64 °C e acima de 900 °C. A primeira perda com aproximadamente 4% encontra-se na faixa de 40 °C a 160 °C e é relativa a água de hidratação. A segunda entre 180 °C a 370 °C com aproximadamente 5% de perda é relacionada a parte das hidroxilas. A terceira e última perda de aproximadamente 11% se dá na faixa de 700 °C a 900 °C tratando-se da perda do restante das hidroxilas.

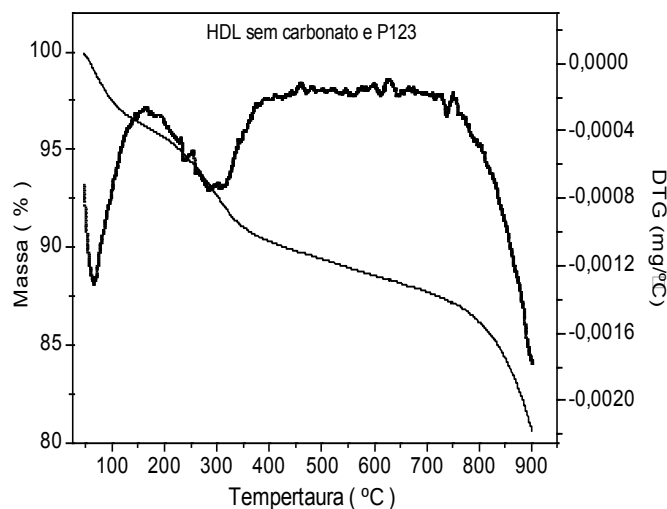


Figura 3: Curvas termogravimétricas do HDL sem carbonato e P123.

As isotermas de adsorção/dessorção e o tamanho da distribuição de poros das amostras estão apresentadas na Figura 4. A área superficial, volume de poro e diâmetro de poros são parâmetros de grande importância para a aplicabilidade dos materiais como adsorventes e catalisadores. Os valores reportados na literatura de área superficial específica para os HDLs estão geralmente numa faixa de 50 a 80 m²/g. Para se obter uma melhoria nas dimensões dos HDLs como, por exemplo, uma melhor área superficial, utilizou-se o P123 como template.

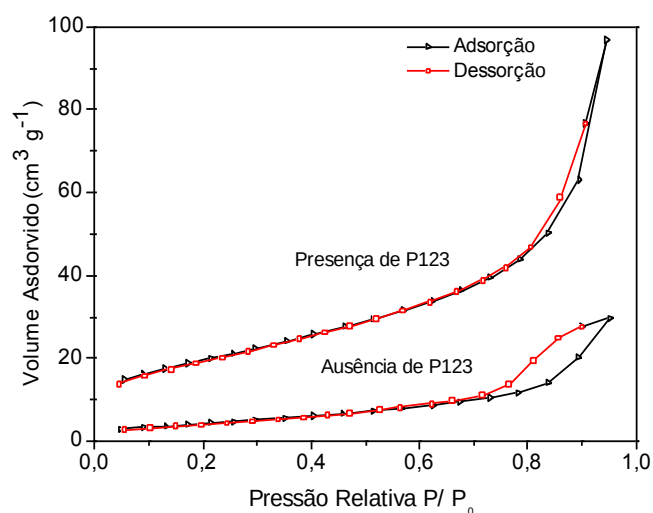


Figura 4: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos HDLs sem carbonato e sem carbonato e P123.

O material preparado sem P123 exibe uma menor histerese, já o material sintetizado com P123 apresentaram maiores histereses com isotermas do tipo VI indicando a presença de mesoporos. Os valores obtidos para as áreas superficiais foram de 16 m²/g para os HDLs sem o tratamento com P123, sendo que para o material após tratamento a área superficial obtida foi de 70 m²/g. Com relação ao diâmetro de poros os resultados foram os mesmos para os HDLs (1.54 nm).

Os estudos da adsorção de CO_2 foram realizados apenas para a amostra na presença de P123, já que apresentou uma área superficial mais apropriada para os testes. A curva termogravimétrica da amostra adsorvida com CO_2 está apresentada na Figura 5. A primeira perda na faixa de 40 °C a 160 °C é relativa a água de hidratação com uma perda aproximadamente 4%. A segunda perda entre 180 °C a 370 °C com aproximadamente 5% é relacionada a parte das hidroxilas. Com relação a esta segunda perda de massa, observa-se um pico bem característico, devido provavelmente a saída de CO_2 juntamente com parte das hidroxilas. A terceira perda se dá na faixa de 700 °C a 900 °C e trata-se do restante das hidroxilas com aproximadamente 11%.

Através de cálculos utilizando a porcentagem de massa perdida, fez-se a diferença entre 5% referente a perda de parte das hidroxilas as quais foram vistas anteriormente na Figura 3 onde é mostrada a curva TG/DTG da amostra antes da adsorção e 9% referente a segunda perda de massa da Figura 5, obtendo assim 4%, se dando provavelmente a saída de CO_2 .

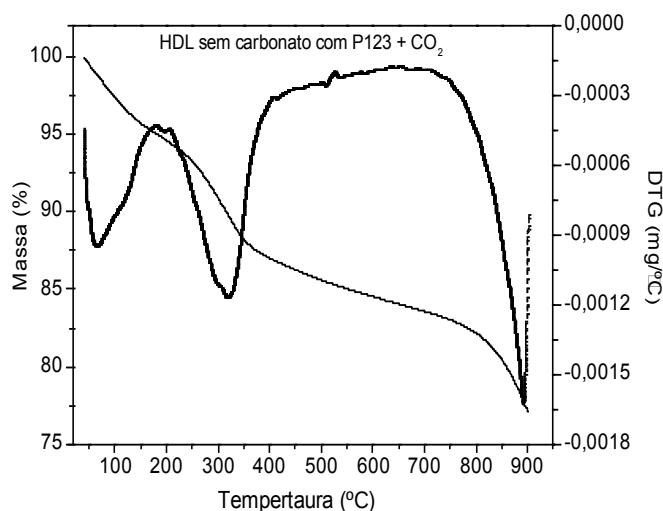


Figura 6: Curvas termogravimétricas do HDL sem carbonato e P123 após adsorção de CO_2 .

Conclusões

Através das caracterizações como DRX, TG/DTG, Adsorção/Dessorção de N_2 observa-se que a estrutura dos HDLs modificados não foram alteradas mesmo após a retirada do carbonato durante a síntese. Com relação ao tratamento com P123, viu-se que a área superficial teve um aumento significativo. Os resultados para a aplicação na adsorção de CO_2 mostraram que o material tem uma boa capacidade de adsorção.

Agradecimentos

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro, Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente e Laboratório de Catálise e Petroquímica pela realização das análises de TG/DTG e adsorção/dessorção de N_2 – UFRN e ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas pela realização das análises de DRX.

Referências Bibliográficas

BARBOSA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono**. 106 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

BELLOTO M., REBOURS B., CLAUSE O., LYNCH J., BAZIN D., ELKAÏN E. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A clue to the structure and Reactivity of spinel-like Mixed Oxides. **J. Phys Chem.** v. 100, p. 8535-8542, 2002.

DING, Y.; ALPAY, E. Adsorption-enhanced steam reforming. **Chem. Eng. Sci.**, v. 55, p. 3929-3940, 2000a.

IPCC. Climate Change 2001: The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.

OLANREWAJU, J., NEWALKAR B. L.; MANCINO C.; KOMARNENI S. **Materials Letters.** v. 45, p. 307, 2000.

REICHELE, W.T. **J. Catal.**, v. 94, p. 547-557, 1985.

REICHLE, W.T.; KANG, S.Y.; EVERHARDT, D.S. **J. CATAL.** v. 101, p. 352-359, 1986.

SCHUTZ, A.; BILOEN, P. **J. S. S. Chem.** v. 68, p. 360, 1987.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P.; WEISS, A. H. **J. Mater. Sci.** v. 28, p. 2157, 1995.

WANG, J.; ZHOU, J.; LI, Z.; HE, Y.; LIN, S.; LIU, Q. M.; JIANG, Z. Mesoporous mixed metal oxides derived from P123-templated Mg–Al layered double hydroxides, **J. S. S. Chem.** v. 183, p. 2511-2515, 2010.

YAMAMOTO, T.; KODAMA, T.; HASEGAWA, N.; TSUJI, M.; TAMAURA, Y. Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent, **Energy Convers. Mgmt.**, v. 36, p. 637-640, 1995.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; KIM, J.; HAN, Y.; STUCKY, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society.** v 120, p. 6024-2036, 1998a.