

CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO HIDROTALCITAS COMO ADSORVENTES

T. M. ROSSI¹, A. F. R. THOMAZ¹, J. C. CAMPOS¹ e M. M. V. M. SOUZA¹

¹ Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mail para contato: marconcinirossi@hotmail.com

RESUMO – O dióxido de carbono é um dos gases causadores do aquecimento global. Esse trabalho busca desenvolver uma tecnologia capaz de capturar CO₂ a partir de um adsorvente sólido de baixo custo e de fácil regeneração. A hidrotalcita se destaca por suas propriedades, como alta área superficial, estabilidade térmica e boa capacidade de adsorção/dessorção, mostrando potencial para aplicação em altas temperaturas. Hidrotalcitas com composições molares Al³⁺/(Al³⁺ + Mg²⁺) de 0,20, 0,28 e 0,33 foram sintetizadas por coprecipitação dos cátions Mg²⁺ e Al³⁺, e posteriormente calcinadas para formar a fase de óxido misto de magnésio e alumínio. Padrões de difração de raios X indicaram a formação do óxido misto na calcinação em 400 e 500 °C. A adsorção foi realizada em um equipamento de análise termogravimétrica, sendo que a hidrotalcita com composição molar 0,28 calcinada em 400 °C adsorveu 0,87, 0,63 e 0,41 mmol de CO₂/g_{ads} nas temperaturas de 50, 100 e 200 °C, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

A crescente emissão de gases de efeito estufa vem preocupando a sociedade, devido aos grandes riscos ambientais inerentes a essas emissões. Muitos são os gases causadores do efeito estufa, dentre eles o dióxido de carbono (CO₂) é o que tem maior destaque, porque todos os anos toneladas de CO₂ são lançadas na atmosfera terrestre. Como consequência a temperatura do planeta aumenta cada vez mais, provocando desequilíbrios ambientais prejudiciais e irreparáveis. Com isso, tecnologias necessitam serem desenvolvidas a fim de impedir ou reduzir as emissões dos gases estufas.

Alguns adsorventes sólidos utilizados na captura de CO₂ são: zeólitas, carvões ativados, óxidos de cálcio, hidrotalcitas, híbridos orgânico-inorgânicos e estruturas de metal-orgânicos (Choi et al., 2009). A hidrotalcita possui alta seletividade e adsorvidade e boa resistência mecânica após exposição ao fluxo de alta pressão. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos tipo hidrotalcita são sólidos adsorventes de média temperatura, ou seja, operam em faixas de temperatura entre 200 e 400 °C. Alguns dos problemas inerentes à hidrotalcita estão relacionados com a baixa capacidade de adsorção de CO₂, cinética e estabilidade. Pesquisas vêm sendo realizadas para tentar aperfeiçoar esse tipo de adsorvente, através de variações em sua composição química e temperatura de tratamento térmico. A estabilidade da hidrotalcita, durante os ciclos de adsorção/dessorção, também tem recebido atenção especial, porque nessa operação existe oscilação de temperatura e pressão podendo comprometer a estabilidade (Wang et al., 2011).

O objetivo do trabalho é avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ sobre a superfície de hidrotalcitas de diferentes composições Mg/Al. A adsorção foi realizada nas temperaturas de 50, 100 e 200 °C sobre amostras calcinadas em 300, 400 e 500 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos adsorventes

A preparação da hidrotalcita (Mg-Al-CO₃) foi realizada a partir da coprecipitação de nitratos metálicos com carbonato de sódio e hidróxido de sódio. As hidrotalcitas sintetizadas possuem razões molares $X = \text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+})$ iguais a 0,20; 0,28 e 0,33.

Foram preparadas duas soluções, uma denominada de solução A contendo os nitratos metálicos e outra denominada de solução B contendo carbonato de sódio e hidróxido de sódio; as concentrações são mostradas na Tabela 1. A precipitação ocorreu através do auxílio de uma bomba peristáltica, onde 200 mL da solução A gotejou a uma taxa de 1 mL/min sobre 200 mL da solução B em um reator de Teflon, com agitação mecânica. Após ser esgotado o bombeamento da solução A o gel formado no reator se manteve em agitação por mais 1 hora para completar a precipitação. A suspensão formada a partir da reação de precipitação envelheceu em estufa a uma temperatura de 60 °C, com tempo de envelhecimento de 18 horas. Em seguida, a suspensão passou por uma filtração a vácuo e sucessivas lavagens até pH neutro, onde nessa lavagem utilizou-se água deionizada a 90 °C. E por fim, a hidrotalcita secou em estufa a 100 °C por um período de 18 horas, após a secagem a hidrotalcita foi macerada e calcinada. A calcinação foi realizada nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, por um período de 2 horas, em calcinador com fluxo de ar com uma vazão de 60 mL/min. A nomenclatura HTC 0,20 400 significa: hidrotalcita com X igual a 0,20 calcinada em 400 °C, seguindo essa mesma lógica para as outras amostras.

Tabela 1 – Concentração dos reagentes

X	Reagentes (mol/L)			
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Na ₂ CO ₃	NaOH
0,20	1,2	0,3	1,0	2,3
0,28	1,1	0,4	1,0	2,5
0,33	1,0	0,5	1,0	2,5

2.2. Caracterização dos adsorventes

Difração de raios X (DRX): A análise de DRX identificou as fases cristalinas dos materiais. Medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex com radiação de CuK α (30 kV e 15 mA).

Fisissorção de N₂: Essa técnica de análise utilizou os métodos de BET e BJH, onde foram investigadas as características texturais das amostras sintetizadas (área específica, tamanho médio de poros e distribuição de tamanho de poros). Medidas de fisissorção de N₂ foram realizadas no equipamento Micromeritics da marca TriStar II modelo 3020.

Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂: A análise de TPD determinou a quantidade e a natureza dos sítios básicos da hidrotalcita, onde esses sítios básicos são os responsáveis pela adsorção do CO₂. Medidas das análises de TPD de CO₂ foram realizadas em equipamento convencional acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER. Esse tipo de análise consiste basicamente em adsorver CO₂ e depois aquecer a amostra, a temperatura programada, a fim de dessorver o CO₂ adsorvido.

2.3. Avaliação dos adsorventes na captura de CO₂

Os ensaios de adsorção de CO₂ foram realizados em instrumento de análise termogravimétrica TA SDT Q600. Antes da adsorção é realizado um tratamento térmico *in situ* para a remoção de água de hidratação e possíveis moléculas de CO₂ adsorvidas da atmosfera. Em seguida, a amostra é resfriada à temperatura de adsorção (50-200 °C), onde a adsorção de CO₂ é processada. Após a adsorção foi realizada uma etapa de dessorção com elevação da temperatura para 300 °C, terminada a dessorção a amostra é resfriada novamente até a temperatura de adsorção. Uma segunda adsorção é realizada a fim de encontrar o CO₂ fisissorvido. Nitrogênio flui na vazão de 50 mL/min nas etapas de tratamento térmico, aquecimento, resfriamento e dessorção. Nas etapas de adsorção uma mistura com 10% de CO₂/He flui na vazão de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, já a taxa de resfriamento varia com a temperatura de adsorção: 2, 5 e 10 °C/min para 50, 100 e 200 °C, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de DRX das amostras antes da calcinação comprovou a formação da fase hidrotalcita, como mostrado na Figura 1. Com a confirmação da existência da hidrotalcita, as amostras foram calcinadas nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C de modo a produzir a fase óxida (óxido misto de magnésio e alumínio), o que aumenta a área superficial, proporcionando uma melhora na adsorção de CO₂. A caracterização da formação da fase óxida também pôde ser comprovada pela análise de DRX, conforme mostra os difratogramas apresentados na Figura 1. O tratamento térmico promove a perda de água entre as camadas, a desidroxilação e a descarbonatação transformando a estrutura da hidrotalcita em óxido misto (Yang et al., 2002).

Conforme visualizado na Figura 1 os padrões de difração mostraram a formação da fase hidrotalcita, e após o tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 500 °C foi formado a fase de óxido de magnésio e alumínio (Mg-Al-O). Na calcinação em 300 °C houve a formação de uma mistura de hidrotalcita e óxido de magnésio e alumínio. Wang et al. (2011), a partir das análises de DRX, observaram a transformação da hidrotalcita em óxido de magnésio em temperatura de calcinação de 400 °C. O MgO é a estrutura amorfa responsável pela captura de CO₂ (sítio ativo), por isso é indispensável sua formação. Foi observado pelos autores que a temperatura de calcinação é um parâmetro muito importante, porque se essa temperatura for elevada pode ocorrer a formação de cristais de MgO, provocando um decréscimo do número de sítios ativos e diminuindo a capacidade de adsorção do adsorvente.

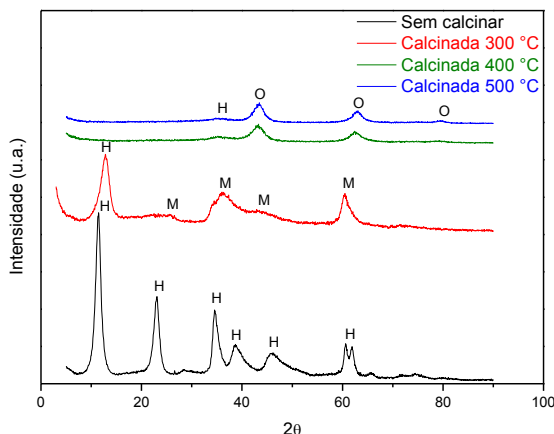


Figura 1 – Difratomogramas de raios X da hidrotalcita 0,28. H = hidrotalcita, M = mistura de hidrotalcita e óxido de magnésio e alumínio e O = óxido de magnésio e alumínio.

As características texturais das amostras, como tamanho médio de poros e distribuição de tamanho de poros, também foram alteradas com o tratamento térmico, conforme mostrado na Tabela 2. As amostras são mesoporosas e a área BET das amostras aumentou consideravelmente após a calcinação.

Tabela 2 – Propriedades texturais das amostras de hidrotalcita

Temperatura de calcinação (°C)	X								
	0,20			0,28			0,33		
	Área BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)	Área BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)	Área BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)
Não calcinado	91,6	0,27	120,18	54,2	0,18	140,23	76,4	0,23	117,09
300	79,5	0,26	137,65	49,1	0,19	161,18	73,7	0,26	147,87
400	212,6	0,38	96,21	205,9	0,23	64,27	186,8	0,31	98,66
500	192,5	0,35	81,22	189,3	0,29	62,26	160,1	0,35	98,59

A Figura 2 mostra os perfis da dessorção de CO₂ (TPD-CO₂) para as amostras de hidrotalcitas calcinadas em 400 °C. As hidrotalcitas com composição molar (X) igual a 0,20 e 0,28 apresentaram três picos ou ombros de dessorção, caracterizando três tipos de sítios básicos: fraco, moderado e forte. A hidrotalcita com X igual a 0,33 possui dois picos de dessorção, caracterizando sítios fracos e fortes. A força do sítio básico está relacionada com a temperatura do pico de dessorção, ou seja, quanto maior for a temperatura para dessorver o CO₂ maior é a força básica do sítio.

A Tabela 3 mostra a quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas e a temperatura do pico de dessorção. Conforme observado, a quantidade de sítios básicos fracos é menor do que a quantidade de sítios básicos fortes.

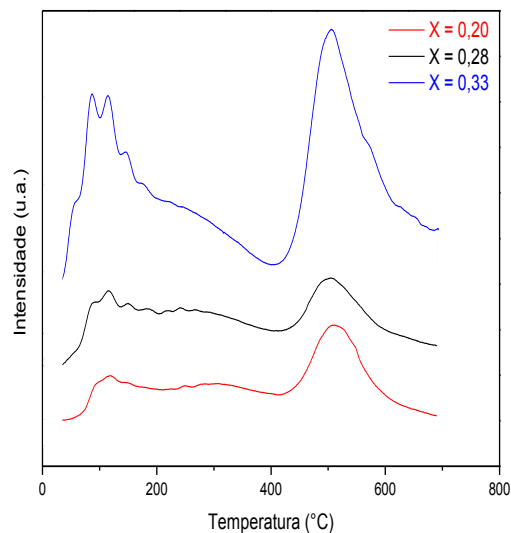


Figura 2 – Perfis de TPD-CO₂.

Hutson e Attwood (2008) estudaram a basicidade de hidrotalcita e apresentaram o perfil de TPD-CO₂, onde foi constatada a presença de dois picos ou ombros de dessorção, um na temperatura de 154 °C e outro em 285 °C, o que caracterizou a presença de dois tipos de sítios básicos. A quantidade total de sítios básicos foi de 0,692 mmol de CO₂/g.

Tabela 3 – Quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas calcinadas em 400 °C

X					
0,20		0,28		0,33	
Temperatura (°C)	Quantidade de sítios básicos (mmol CO ₂ /g)	Temperatura (°C)	Quantidade de sítios básicos (mmol CO ₂ /g)	Temperatura (°C)	Quantidade de sítios básicos (mmol CO ₂ /g)
117	0,05	113	0,08	113	0,04
282	0,16	267	0,21	-	-
509	0,18	503	0,24	504	0,06
Total	0,39	-	0,53	-	0,10

A Tabela 4 mostra as capacidades de adsorção combinada para cada uma das amostras, o termo combinada faz referência a soma da adsorção química e física. As amostras calcinadas em 300 °C apresentaram baixa adsorção do CO₂ e não formaram a fase MgO (sítio básico), então não foram realizados todos os experimentos nessa temperatura de calcinação. A capacidade de adsorção para as hidrotalcitas foi inferior a 1 mmol de CO₂/g, concordando com os estudos de Oliveira et al. (2008).

Tabela 4 – Capacidade de adsorção de CO₂ combinada

Temperatura de Adsorção (°C)	X								
	0,20			0,28			0,33		
	Temperatura de Calcinação (°C)								
	300	400	500	300	400	500	300	400	500
	Capacidade de adsorção combinada (mmol CO ₂ /g)								
50	0,2627	0,6779	0,6154	-	0,8742	0,7616	-	0,9113	0,5118
100	0,2290	0,6101	0,4130	-	0,6295	0,5420	-	0,5620	0,3235
200	0,2075	0,4245	0,3875	0,1629	0,4109	0,3956	0,1876	0,4118	0,2929

A capacidade de adsorção aumentou com a diminuição da temperatura de adsorção, isso pode ser explicado termodinamicamente, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico, então quanto menor a temperatura de adsorção mais favorecida é a adsorção. As amostras calcinadas em 400 e 500 °C foram as que formaram a fase MgO, caracterizando a existência de sítios básicos capazes de adsorver CO₂, mas em 400 °C a hidrotalcita apresentou maior área BET, o que proporcionou maior capacidade de adsorção. Comparando as composições dos adsorventes em 400 °C foi observado que para adsorção em 100 e 200 °C, considerando o erro experimental, não existiu variação significativa na capacidade de adsorção, mas para adsorção em 50 °C a hidrotalcita com composição (X) de 0,33 apresentou maior adsorção. Analisando a fração de adsorção de CO₂ reversível, considerando o erro experimental, as três composições não apresentaram variação significativa na reversibilidade para a adsorção em 100 e 200 °C, mas em 50 °C as composições 0,20 e 0,28 apresentaram melhores valores. A Figura 3 mostra as análises realizadas para as hidrotalcitas sintetizadas.

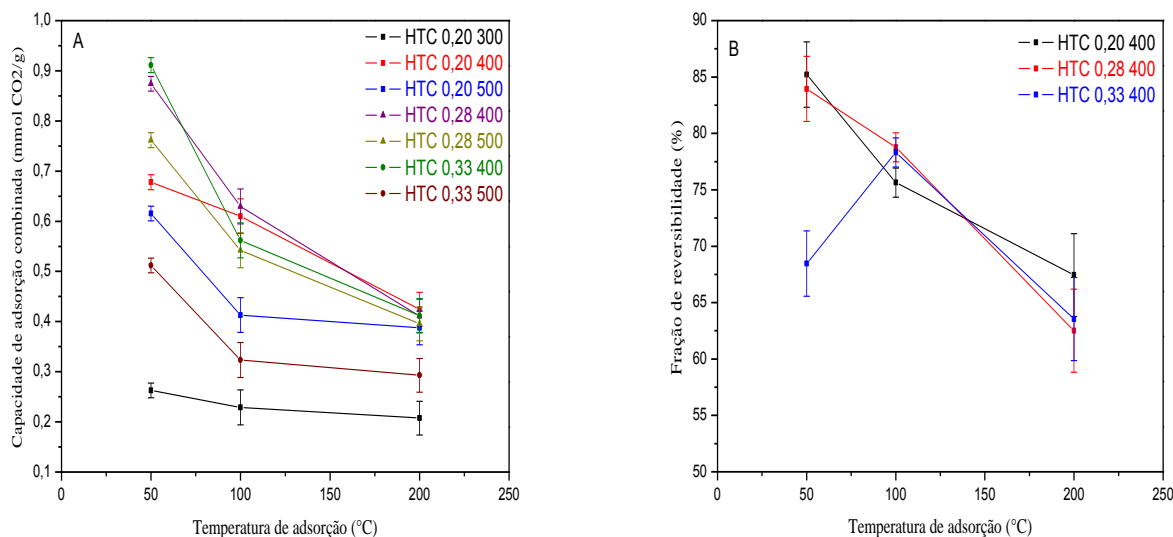


Figura 3 – Comparação das hidrotalcitas em função da (A) capacidade de adsorção e (B) fração de reversibilidade.

A Figura 4 relaciona a capacidade de adsorção de CO₂ com o número de sítios básicos presentes na superfície das hidrotalcitas. Para a adsorção em 50 °C há uma queda e depois um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da basicidade. Para a adsorção em 100 °C, considerando o erro experimental, há um pequeno aumento da capacidade de adsorção à medida que a basicidade é aumentada. Em 200 °C a adsorção não apresenta uma variação significativa com o aumento da basicidade.

Teoricamente a basicidade diminui com o aumento da composição molar de alumínio (X), uma vez que o caráter básico cresce com o aumento da quantidade de magnésio. Conforme pode ser observado pela análise de TPD-CO₂ a basicidade não aumenta com o decréscimo de X, ou seja, B(3) < B(1) < B(2) enquanto a teoria diz que B(3) < B(2) < B(1), onde B(1), B(2) e B(3) representam a basicidade para as composições 0,20, 0,28 e 0,33, respectivamente. Com isso, existe uma inconsistência com os pontos (1) e (2). Esse comportamento pode estar relacionado com possíveis erros experimentais na análise de TPD-CO₂. Além disso, o comportamento esperado é o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da basicidade, mas de uma forma geral esse comportamento não pode ser observado na Figura 4.

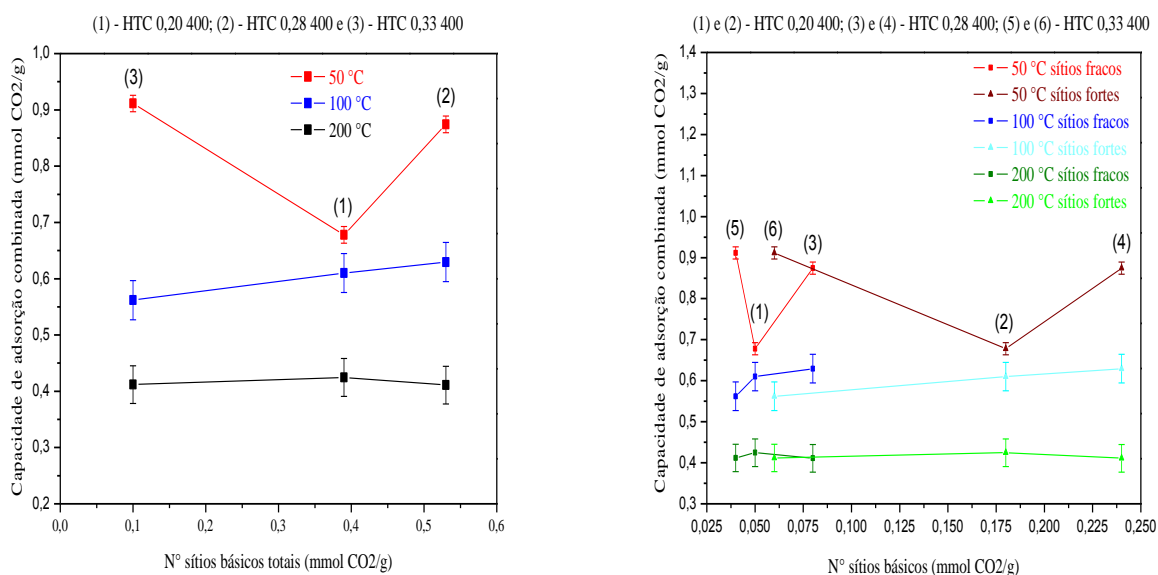


Figura 4 – Variação da capacidade de adsorção em função do número de sítios básicos.

O óxido de magnésio é a fase de maior força básica. Dessa forma, a presença de MgO na estrutura da hidrotalcita representa a existência de sítios básicos fortes. Nesse trabalho, um experimento de adsorção em 200 °C foi realizado para uma amostra de MgO, onde esse óxido foi sintetizado a partir da calcinação de nitrato de magnésio. O resultado mostrou uma capacidade de adsorção de CO₂ muito baixa (0,018 mmol CO₂/g), a partir disso foi possível concluir que a presença de sítios básicos fortes não é preponderante para maximizar a adsorção. Isso explica o comportamento da adsorção em 50 °C mostrado na Figura 4, onde a hidrotalcita com composição 0,33 possui a maior

capacidade de adsorção e uma quantidade pequena, mas equilibrada de sítios básicos fracos e fortes, enquanto para 0,20 e 0,28 os sítios básicos fortes estão em maior proporção, explicando a menor adsorção.

Portanto, de acordo com os resultados demonstrados fica evidente que a hidrotalcita calcinada em 400 °C é a melhor opção para maximizar a capacidade de adsorção de CO₂. Além disso, comparando as temperaturas de adsorção e as composições (X) utilizadas nesse trabalho, a escolha do melhor adsorvente irá depender do critério adotado pelo usuário. Ou seja, a escolha pode ser baseada na capacidade de adsorção e na fração de reversibilidade. Se o usuário priorizar o adsorvente com maior capacidade de adsorção a temperatura de adsorção e a composição escolhida deve ser 50 °C e 0,33, mas se a fração de reversibilidade for priorizada a temperatura de adsorção e a composição escolhida deve ser 50 °C e 0,28.

4. CONCLUSÕES

As hidrotalcitas sintetizadas foram bem formadas pelo método de coprecipitação, conforme demonstrado pelos padrões de DRX. A calcinação dos adsorventes forma óxido misto de Mg e Al, com os desejáveis sítios básicos responsáveis pela adsorção do CO₂, além de aumentar a área superficial. As temperaturas de calcinação e de adsorção que maximizaram a adsorção de CO₂ foram 400 e 50 °C, respectivamente. A composição (X) não caracteriza um adsorvente ótimo, mas sim o critério adotado pelo usuário do adsorvente é que será decisivo para a escolha da melhor composição. Entretanto, a hidrotalcita com composição molar 0,33 calcinada em 400 °C mostrou a maior capacidade de adsorção (0,9113 mmol/g) para a temperatura de 50 °C.

5. REFERÊNCIAS

- CHOI, S.; DRESE, J. H.; and JONES, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus. Chem*, v. 2, p. 796-854, 2009.
- HUTSON, N. D.; ATTWOOD, B. C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, v. 14, p. 781-789, 2008.
- OLIVEIRA, L. G.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Sep. Purif. Tech.*, v. 62, p. 137-147, 2008.
- WANG, Q.; WU, Z.; TAY, H. H.; CHEN, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z.; LUO, J.; BORGNA, A. High temperature adsorption of CO₂ on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Cat. T.*, v. 164, p. 198-203, 2011.
- YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Chem. Eng. S.*, v. 57, p. 2945-2953, 2002.