

SINTESE DE NANOCATALISADOR PARA ADSORÇÃO DE NO_x e SO_x

Alexandra Boaventura de Oliveira (Graduanda em Química pela Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

Adriana Paula Batista dos Santos; (Técnica de nível superior – Físico-Química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

Anne Gabriella Dias Santos; (Prof^a. Ad. do Dq e do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

Luiz Di Souza; (Prof. Ad. do Dq e do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

Vinicius Patrício da Silva Caldeira; (Prof. do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN)

E-mail: alexandra_uzl@hotmail.com

Resumo:

Este trabalho teve como objetivo sintetizar o suporte mesoporoso do tipo MCM-41, através de síntese hidrotérmica e caracterizá-lo por DRX. Foram realizados testes, a fim de avaliar a capacidade de captura dos gases poluentes de NO_x e SO_x, utilizando o MCM-41 puro. Após o processo de adsorção dos gases, os adsorventes (MCM-41 puro e MCM-41 após a captura) foram caracterizados por DRX, TG e DSC mostrando que estavam fisicamente adsorvidos ao MCM-41. A análise de UV-vis foi utilizada para quantificar o NO_x absorvido, mostrando que foi de 5.03 ppm. Este resultado mostra que esse material é bastante interessante podendo ser utilizado como adsorvente para diminuir as emissões de NO_x no meio ambiente. Não foi possível quantificar o SO_x, já que a presença de vapor alcalino interferem nos resultados.

Palavras-chave:

MCM-41; NO_x; SO_x; captura; adsorção.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a emissão de gases poluentes, oriundos da combustão dos motores de automóveis, caldeiras e fornos industriais, tornou-se um assunto indispensável no que diz respeito à poluição atmosférica. Dentre os principais gases poluentes, destacam-se os NO_x(GALLO, 2012). Além disso, contaminantes sulfurados (SO_x) e nitrogenados (NO_x) presentes também nos combustíveis fósseis são conhecidos pelo impacto negativo no ambiente devido as suas emissões. Como consequência, a remoção desses contaminantes está se tornando um desafio de caráter mundial, reforçado por regulamentações sempre mais rigorosa e restritiva(GUIMARÃES,2011). Atividades antropogênicas e naturais produzem estes gases, que de um modo geral, são substâncias responsáveis por significativa poluição atmosférica.

Tais emissões contribuem para aumentar a acidez na atmosfera, sendo o dióxido de enxofre (SO₂) um dos principais causadores da chuva ácida e como um importante precursor de aerossóis secundários na atmosfera. Embora o efeito ácido seja neutralizado no contato com substâncias alcalinas presentes na água e no solo, este equilíbrio é rompido principalmente em regiões industrializadas devido a grande emissão deste componente(ÁVILA, 2005; GAUDIN et al., 2015). Já os gases NO_x produzidas como consequência de motor de altas temperaturas é também prejudicial ao meio ambiente e a saúde humana, uma vez que promovem também a chuva ácida e pode atuar do mesmo modo como os freons na destruição da camada de ozônio na estratosfera (CÓNSUL, 2004).

Materiais mesoporosos com estrutura bem ordenada são objeto de um número crescente de estudos para diferentes aplicações. Dentre os materiais desta família, o MCM-41 tem sido investigado e aplicado em vários processos químicos e é bastante promissor na área de catálise e adsorção. Sua alta área superficial, estrutura hexagonal de mesoporos bem definidos e boa estabilidade térmica são características favoráveis para aplicações em diversos processos. Estes materiais possuem áreas específicas de até 1400 m².g⁻¹, com poros cilíndricos de estreita distribuição, na faixa de 15 a 120 Å (BARBOSA, 2013; SCHWANKE e PERGHER, 2012).

Um dos processos que mais tem despertado o interesse de pesquisadores e vem apresentando avanços tecnológicos é o processo de adsorção. O motivo é a sua alta eficiência diante de outros métodos de separação tradicionais. As principais aplicações destes processos estão ligadas à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos. Este processo consiste na transferência de um componente de uma mistura gasosa para um líquido absorvente devido à solubilidade e à diferença de concentração entre as fases (LEITE et al, 2005; SILVEIRA, 2001).

Diante disto, este trabalho tem como objetivo sintetizar o suporte mesoporoso do tipo MCM-41, caracteriza-lo por meio de DRX, TG, DSC, MEV e BET e avaliar a sua capacidade na adsorção de gases de NO_x e SO_x presentes nas proximidades da empresa Cal Norte e Nordeste (CNN), localizada no município de Baraúnas/RN.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 Síntese do MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado segundo o método hidrotérmico descrito por Araújo e Jaroniec (2000). No processo de síntese foi utilizado sílica gel (Aldrich) e hidróxido de sódio (Merck) como precursores, brometo cetiltrimetilamônio (CTMABr - Vetec) como direcionador orgânico e água destilada como solvente. Os precursores foram adicionados na proporção estequiométrica, a fim de se obter um gel com a seguinte composição molar: 1CTMABr: 2NaOH: 4SiO₂: 200H₂O. A síntese foi realizada em uma autoclave de teflon revestido por aço inox e aquecida a 100 °C, em estufa durante um período de 5 dias, com correção diária de pH no intervalo de 9-10 utilizando uma solução a 30% de ácido acético. Após a síntese hidrotérmica, o material obtido foi filtrado e lavado com 100 mL de água destilada

para remover os íons de bromo e de resíduos de sódio. A fim de remover CTMABr dos poros, o material foi calcinado a 550 °C em uma taxa de aquecimento de 2 °C. min⁻¹ por 6 h.

2.2 Caracterização

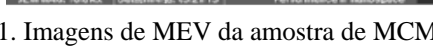
O adsorvente obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), por meio de equipamento da Rigaku modelo Miniflex II 6000 com radiação de CuK α (λ = 0,1542 nm) e ângulos de difração (2 θ) variando de 1-10°. As análises de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando uma termobalança da Netzsch modelo STA 449 F3, no intervalo de temperatura de 25-900 °C, sob fluxo de nitrogênio 25 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Em cada experimento, uma massa de aproximadamente 5 mg de amostra foi utilizada. A morfologia foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio TESCAN Mira FERG, em uma ampliação da faixa de 6000-16000, sob vácuo. Os grupos funcionais contidos nas estruturas foram identificados utilizando o Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 4000-400 cm⁻¹ com a resolução 4 cm⁻¹ por um espectrofotômetro da Shimadzu IR modelo Prestige-21. As medições foram realizadas utilizando pastilha de KBr, preparada a uma concentração de 1%. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas a uma temperatura de 77 K em um equipamento ASAP 2020 modelo Micromeritics. Antes da análise, a amostra foi desgaseificada sob vácuo a uma temperatura de 70 °C durante 3 h e em seguida a 100 °C durante 7 horas. As áreas superficiais específicas foram determinadas usando a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A distribuição de tamanho de poro foi calculada usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.3 Adsorção de NOx e SOx

As adsorções de NOx e SOx foram realizadas na empresa CNN situada no polo industrial da cidade de Baraúna-RN. Foi utilizado um equipamento amostrador de pequeno volume (APV) para a coleta simultânea de até três gases (APV TRIGÁS), no qual 1 g do adsorvente (MCM-41) foi inserido em um tubo de vidro presente no equipamento. Antes do teste de adsorção, o equipamento foi calibrado através da técnica do bolhometro e colocado próximo a uma das chaminés que expeli a fumaça, e consequentemente os gases poluentes presentes no ar, permanecendo durante um período de 24 horas. Após o devido tempo de adsorção, esse material foi retirado e novamente pesado, para que previamente já pudesse ter noção da quantidade de material capturado. Em seguida, o material foi colocado em um tubo de ensaio, fechado e lacrado e posteriormente foi levado ao Laboratório de Catalise, Ambientes e Materiais (LACAM), situado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) e analisado através das análises de termogravimetria e UV-Visível. Para isto foi empregando o método de colorimetria, em comprimento de onda de 580 nm, de acordo com o procedimento de determinação de NOx descrito pela US EPA – N° EQN-1277-026 (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1977). O equipamento de Uv-Vis utilizado foi o da Thermoscientific, modelo Genesis 10S, utilizando cubeta de quartzo. Foram pesados aproximadamente 0,1g do MCM-41 e MCM-41 adsorvido em um erlenmeyer e adicionado 50 ml de água deionizada e colocado para agitar a temperatura ambiente por 30 minutos, com a boca do erlenmeyer fechada com papel filme. Esse procedimento foi adotado para que os gases adsorvidos diretamente no MCM-41 fossem transferidos para a água, com a finalidade da mesma ser analisada por UV-Vis. Para a determinação de SOx, foi utilizada a metodologia descrita pela ABNT NBR: 12979.(ABNT, 1993)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico 1 mostra o DRX dos MCM-41 calcinado e não calcinado. No gráfico é possível perceber que as duas amostras apresentam os três picos referentes aos planos de difração (100),



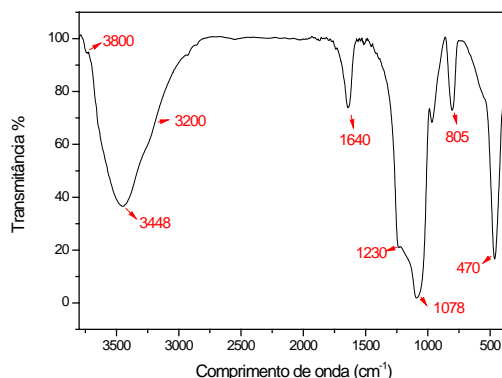


Gráfico 2: FTIR do MCM-41 puro.

No Gráfico 3a) pode-se ver as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do MCM-41. Segundo a IUPAC, são isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos em que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas. O aparecimento do ponto de inflexão ocorre em pressão relativa intermediária (P/P_0 na faixa de 0,25-0,50) associada à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (FASOLO, 2006). O Gráfico 3b) mostra a distribuição do diâmetro de poro do MCM-41, apresentando tamanho de poro entre 4.0 e 6.0 nm e uma área superficial de 225 m^2/g .

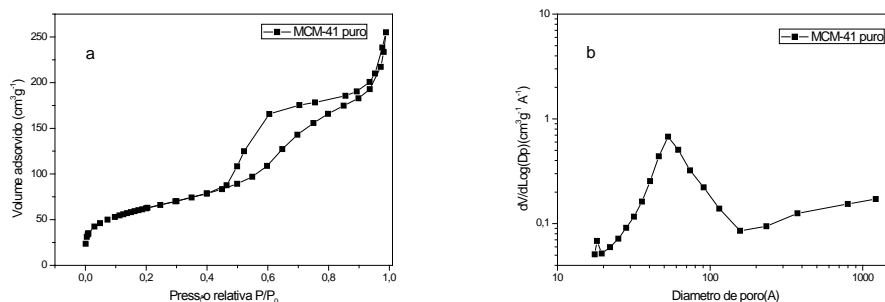


Gráfico 3: a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e b) Distribuição do diâmetro de poro

O gráfico 5 mostra as curvas de TG do suporte antes e após o processo de adsorção. É perceptível a diferença de perda de massa no suporte após o processo de adsorção de NO_x . O evento que acontece antes da faixa dos 100 $^{\circ}C$, para os dois casos, se mostra maior na amostra após a adsorção dos gases apresentado um acréscimo de massa de 0,06671 mg, aproximadamente 1,44 % a mais. Este evento pode estar associado não somente a saída de água fisiossorvida pelo material, mas também a dessorção dos gases que por estarem adsorvido fisicamente ao suporte, se desorvem a temperaturas mais baixas. Acima de 200 $^{\circ}C$ não se observa presença de eventos de perdas de massa.

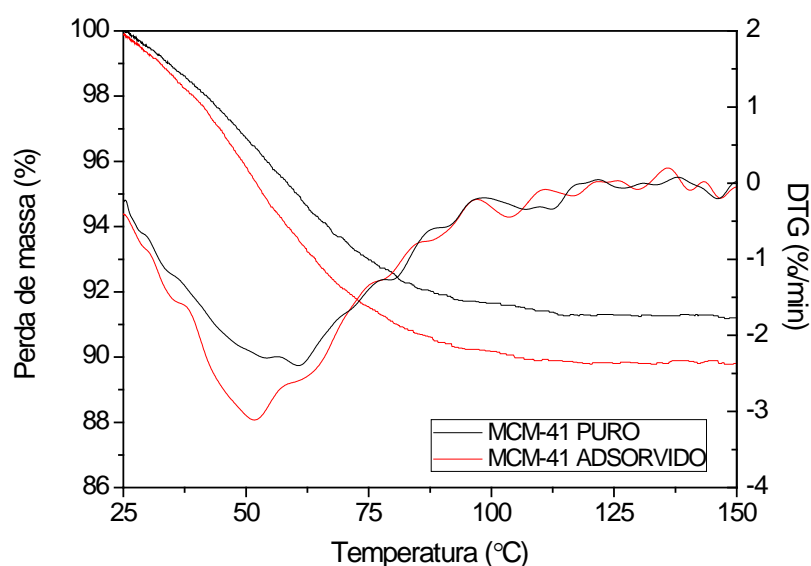


Gráfico 5: TG/DTG das amostras de MCM-41 e MCM-41 após a adsorção de NO_x e SO_x

O gráfico 6 mostra as curvas de DSC das amostras em estudo. Assim como visualizado anteriormente nas curvas TG, pode verificar somente um único evento endotérmico. Para a amostra de MCM-41 puro é possível notar o pico referente à saída de água que esta apenas fisiossorvida ao material. Já na amostra adsorvida existe um acréscimo na energia de 0,22636 mW/mg, necessário para que haja a saída dos gases que foram adsorvidos. É clara a diferença de energias envolvidas nas duas amostras, o que é mais um indicativo da presença de gases adsorvido no suporte.

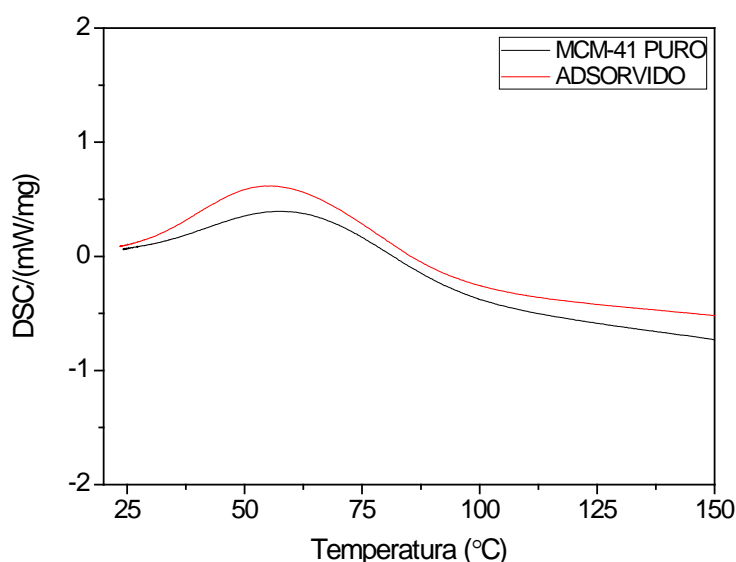


Gráfico 6: DSC das amostras de MCM-41 e MCM-41 após a adsorção de NO_x e SO_x.

As adsorções de NO_x e SO_x realizadas mostraram um aumento de massa em relação ao valor que foi colocado inicialmente no tubo para o teste de captura. A massa inicial ao teste foi de 1g de MCM-41 puro. Após as 24 horas de adsorção foi obtido uma massa de 1,34g, conferindo um aumento de massa de 34%. Esse aumento pode ser atribuído ao ganho de massa referente à presença dos gases poluentes NO_x e SO_x próximo a chaminé.

Os resultados das análises de UV-Vis mostrou uma concentração de 4,38 ppm (ou 4,38 g/ por milhão da solução) de NO_x presente no suporte antes da adsorção e 5,03 ppm (ou 5,03 g/ por milhão da solução) para o MCM-41 após o processo de adsorção. É importante ressaltar que mesmo antes do processo de adsorção no trigás a análise mostrou presença de NO_x, o que indica a grande facilidade deste material em adsorver NO_x mesmo sem ser inserido ao aparelho trigás. Contudo os resultados da concentração de NO_x no ar atmosférico nas proximidades da empresa CNN mostrou uma concentração de 5,03 ppm de NO_x.

Na metodologia utilizada para determinação da quantidade de SO_x, após a adição do indicador, o adsorvente que apresentava os gases mostrou coloração verde. De acordo com o procedimento, isto é indicativo de presença de gases ou vapor alcalino adsorvido (geralmente amônia). Por este motivo não foi possível determinar a quantidade de SO_x adsorvida no suporte.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o material sintetizado foi obtido com sucesso, apresentando estrutura mesoporosa típica do MCM-41, o que pôde ser comprovado com a análise de Difração de raios-X. Os resultados da caracterização térmica indicaram que estes gases são adsorvidos por meio de forças físicas, já que são desorvidos em temperaturas baixas. As imagens de MEV mostraram a morfologia típica para esse tipo de material, assim como o FTIR que identificou suas bandas características. O MCM-41 mostrou isotermas do tipo IV características desse tipo de material mesoporoso. Contudo, o material mostrou uma área superficial baixa, comparada com as normalmente encontradas para materiais do tipo MCM-41. Apesar da impossibilidade de quantificação de SO_x no material, a capacidade de adsorção de NO_x da chaminé também foi bastante interessante, mostrando que o material pode ser utilizado como adsorvente para diminuir as emissões de NO_x quando inserido nas proximidades das chaminés de parques industriais.

Abstract:

This study aimed to synthesize the mesoporous support of the MCM-41 type, by hydrothermal synthesis and characterize it by XRD. Tests were conducted to assess the ability of the capture of gaseous NO_x and SO_x, using MCM-41 pure. After the adsorption of gases, adsorbents (MCM-41 and MCM-41 pure after capture) was characterized by XRD, TG and DSC showing that was physically adsorbed to the MCM-41. UV-vis analysis was used to quantify the absorbed NO_x, showing that it was 5.03 ppm. This result shows that this material is quite interesting and can be used as an adsorbent to reduce NO_x emissions in the environment. It was not possible to quantify the SO_x since the presence of alkali vapor interfere with the results.

Keywords:

MCM-41; NO_x; SO_x; capture; adsorption.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ARAUJO, Antônio de Souza; JARONIEC, Mietek. **Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis**. *Thermochimica Acta*. Vol. 363, nº 1, : 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **Determinação da concentração de dióxido de enxofre, pelo método de peróxido de hidrogênio**. Rio de Janeiro, 1993.
- ÁVILA, Ivonete. **Estudo termogravimétrico da absorção de dióxido de enxofre por calcário**. Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 97p,: 2005
- BARBOSA, Marcela Nascimento. **Estudo de materiais mesoporos funcionalizados com diferentes aminas para captura de dióxido de carbono através do processo de adsorção**. Programa de pós-graduação em química. Universidade federal do Rio Grande do Norte. 108p,: 2013.

CAO, Julin; et al. **Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH₂-MCM-41**. J. Taiwan Inst. Chem Eng. Vol. 45, nº 3,: 2014.

CÓNSUL, Júlia Maria Diaz, et al. **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio**. Quimica. Nova, Vol. 27, No. 3,: 2004.

FASOLO, Wanderson Vittorazzi. **Peneiras Moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 54p. 2006.

GAUDIN, Pierrick. et al. **Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal**. Applied Catalysis A: General. V. 504, ,: 2015.

GUIMARÃES, Iara do Rosário. **Oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre empregando óxidos de ferro modificados**. Programa de pós-graduação em agroquímica. Universidade Federal de Lavras. 106p,: 2011

LEITE, André Burigó; et al. **Absorção Química De Dióxido De Nitrogênio (NO₂)**. Eng. sanit. Ambiental. Vol.10, Nº 1,: 2005.

OLIVEIRA, Tiago Gallo. **Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO₂**. Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal de Sergipe. 123p,: 2012.

PARIDA, Kula Mani, RATH, Dharitri. **Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction**. J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 310, nº 1,: 2009.

SCHWANKE, Anderson Joel; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. **Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica**. PERSPECTIVA. v.36, n.135,: 2012.

SILVEIRA. Saionara Vitoria. **Remoção de poluentes gasosos por adsorção - tratamento numérico**. Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 128p,: 2001.

TANG, Tao; et al. **Functionalized SBA-15 materials for bilirubin adsorption**. Appl. Surf. Sci. Vol. 257, nº 14,: 2011.

TRINDADE, Fabiane Jesus; REY, José Fernando Queiruga; BROCHSZTAIN, Sergio. **Modification of molecular sieves MCM-41 and SBA-15 with covalently grafted pyromellitimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 368,nº 1 2012.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Sodium arsenite method for thae determination of nitrogen in the atmosphere**. North Carolina. Ed. Nº EQN-1277-026,: 1977.

WU, Hai-Yan. et al. **Alkali-hydrothermal synthesis and characterization of W-MCM-41 mesoporous materials with various Si/W molar ratios**. Applied Surface Science. Vol. 270,: 2013.

ZHENG, Ying.; et al. **Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-41**. Materials Letters. Vol. 60 nº 27,: 2006.

ural do Rio de Janeiro. 54p. 2006.