

## INCORPORAÇÃO DE METAIS ALCALINOS TERROSOS Ca, Mg, Ba e Sr EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE CO<sub>2</sub> NAS CORRENTES DE GÁS NATURAL DO PRÉ-SAL.

Thaís Regina Silva Ribeiro<sup>1</sup>; David Clebson Melo Silva<sup>2</sup>; Raí Melo de Oliveira<sup>3</sup>; Thereza Helena Azevedo Silva<sup>4</sup>; Antônio Osimar Sousa da Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Alagoas – [thais.ribeiro@hotmail.com](mailto:thais.ribeiro@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Alagoas – [dcms2@live.com](mailto:dcms2@live.com)

<sup>3</sup>Universidade Tiradentes – [raioliveira95@hotmail.com](mailto:raioliveira95@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Tiradentes – [therezazevedo@gmail.com](mailto:therezazevedo@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Alagoas – [osimar@yahoo.com](mailto:osimar@yahoo.com)

**Resumo:** Os novos campos de petróleo descobertos na Província do Pré-Sal possuem grandes reservas de petróleo, porém os desafios tecnológicos para a sua exploração de forma econômica são enormes. Um dos problemas com esses reservatórios são que o gás associado possui altas concentrações de dióxido de carbono, que deve ser removido e disposto apropriadamente, pois a legislação não permitirá a sua liberação direta na atmosfera. Dessa forma é necessária se desenvolver tecnologias para a separação de CO<sub>2</sub> de correntes de gás natural, mas há um complicador para estas novas tecnologias; o fato de que elas devem ser capazes de tratar correntes com concentrações relativamente altas de dióxido de carbono. Sílicamesoporosas como MCM-41, MCM-48 e SBA-15 estão em evidência devido suas possíveis aplicações como adsorventes ou suportes catalíticos para adsorção de gás, separação de fases, catálise, preparação de materiais nanoestruturados entre outras. Estes materiais são obtidos através de um mecanismo que envolve a formação de molde de surfactantes ou copolímeros de bloco de micelas numa mistura composta de uma fonte de solvente e de sílica apresentando uma matriz de poros regulares com distribuição de diâmetro com um valor médio que pode variar entre 2 e 20 nm, dependendo das condições de síntese. No presente projeto será feita a impregnação dos cátions alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr na peneira molecular MCM-41 para adsorção nas correntes de gás natural, pois esta modificação irá proporcionar a formação de sítios ácidos favorecendo a reação de adsorção.

**Palavras-chave:** Adsorção, Impregnação, MCM-41.

### 1. INTRODUÇÃO

A emissão excessiva de gases do efeito estufa nas últimas décadas tem ocasionado o aquecimento global, um problema que acarreta no aumento dos níveis dos oceanos, no aumento da ocorrência de tempestades, furacões, e outros fenômenos climáticos relacionados ao aquecimento da atmosfera. Gases como gás carbônico (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e o vapor d'água (H<sub>2</sub>O) são responsáveis pela manutenção da temperatura terrestre retendo a radiação no comprimento infravermelho emitida pela superfície terrestre, contudo, em excesso esses gases provocam o superaquecimento

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

do planeta. A necessidade de mitigar os impactos causados ao meio ambiente pela emissão de dióxido de carbono, aliada a possibilidade de utilizá-lo nos setores industriais e de geração de energia, tem impulsionado a busca de novas formas de captura e armazenamento deste gás. Nesse sentido, além das técnicas tradicionais para redução dos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera, como diminuição do consumo de energia e aumento da eficiência de equipamentos; os processos de sequestro de carbono surgem como uma importante alternativa. (ORR, 2004).

No caso do lançamento na atmosfera proveniente da separação do metano, o dióxido de carbono sequestrado é reinjetado na formação geológica da qual o óleo está sendo extraído. Esse procedimento já vem sendo realizado em alguns poços no mundo e recentemente começou a ser implantado no Brasil em campos do pré-sal de forma definitiva, não mais experimental, ao mesmo tempo em que trata do impacto ambiental também é uma alternativa que amplia a produtividade do poço, pois, a pressão do CO<sub>2</sub> injetado ajuda a aumentar o fator de recuperação de óleo de poços maduros e, com isso, aumenta-se a pressão dentro do poço. O desenvolvimento de tecnologias para a separação e captura de CO<sub>2</sub> tem sido considerada uma prioridade no campo de sequestro de carbono, principalmente, porque o custo da captura constitui-se em torno de 75% do custo total do sequestro geológico ou oceânico, e os outros 25% são com transporte e injeção (STRAZISAR et al., 2000).

A remoção do CO<sub>2</sub> em processos industriais de larga escala, como corrente de exaustão em usinas de carvão, é comumente realizada em colunas de absorção à base de aminas embora os problemas associados à corrosão e o alto custo do processo, principalmente na regeneração, sejam exaustivamente discutido na literatura (WANG et al. 2011; ZHAO et al. 2012).

A adsorção é considerada um método competitivo frente à tecnologia de lavagem com aminas (Amine Scrubbing). Nesta área, os avanços foram significativos principalmente com o desenvolvimento de novos materiais adsorventes e de novas estratégias nos processos de separação (SAYARI et al. 2011; SAMANTA et al. 2012).

Sílicas mesoporosas como MCM-41, MCM-48 e SBA-15 estão em evidência devido a suas possíveis aplicações como adsorventes ou suportes catalíticos para adsorção de gás, separação de fases, catálise, preparação de materiais nanoestruturados entre outras (COASNE et al. 2006).

A indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios básicos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por síntese

direta, por impregnação ou por troca iônica (ESWARAMOORTHI *et al.*, 2004).

A incorporação dos metais alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr, através da impregnação na peneira molecular MCM-41, irá proporcionar o aparecimento de sítios básicos favorecendo a reação de adsorção.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese da MCM-41

Para a síntese da MCM-41 um gel com a seguinte composição foi utilizado CTMABr: 2,62NaOH: 8,17TEOS: 2433H<sub>2</sub>O. A mistura reacional foi preparada da seguinte forma: dissolveu-se o hidróxido de sódio - NaOH (76% p/p, Merck) em toda a água requerida para a síntese, em seguida o brometo de cetiltrimetilamônio - CTMABr (98%, Sigma-Aldrich) foi inserido na solução onde permaneceu sob agitação mecânica (800 rpm), numa temperatura de 80°C, durante 30 minutos. Consecutivamente o tetraetoxisilano - TEOS (98%, Sigma-Aldrich) é adicionado (gota a gota) a mistura reacional permanecendo por mais 2 horas nas mesmas condições acima citadas.

Após essa etapa o sólido resultante do processo de síntese foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até pH neutro e seco em forno mufla a 70°C durante duas horas.

### 2.2 Incorporação dos Metais

O método utilizado para preparação de catalisadores suportados foi a impregnação baseado no trabalho de Quintella 2009.

Os sais utilizados na impregnação foram os seguintes:

- ✓ Cloreto de estrôncio (99%, Merck);
- ✓ Cloreto de bário (99%, Merck);
- ✓ Cloreto de cálcio (99%, Merck);
- ✓ Sulfato de magnésio (99%, Merck).

A quantidade de sal adicionada a solução foi cerca de 16% em massa da quantidade de MCM-41. O sal contendo o íon metálico foi dissolvido em 100 ml de água destilada. Em seguida a solução contendo o sal foi adicionada a um recipiente contendo a MCM-41 sintetizada, onde permaneceu por 1 hora sob agitação mecânica até completa homogeneização. Posteriormente a solução foi seca a 120°C em forno mufla.

### 2.3 Calcinação das Amostras

A eliminação dos resíduos orgânicos das amostras de MCM-41 foi feita por calcinação (BASTOS, 2004).

O método de calcinação empregado neste estudo foi o seguinte: em uma mufla com programação de tempo e temperatura, as amostras obtidas eram aquecidas em condições estáticas a 550°C por 5 horas sob ar, com razão de aquecimento de 2 °C/min.

## 2.4 Caracterização das amostras

### 2.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), pelo método do pó, utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 1 e 10°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

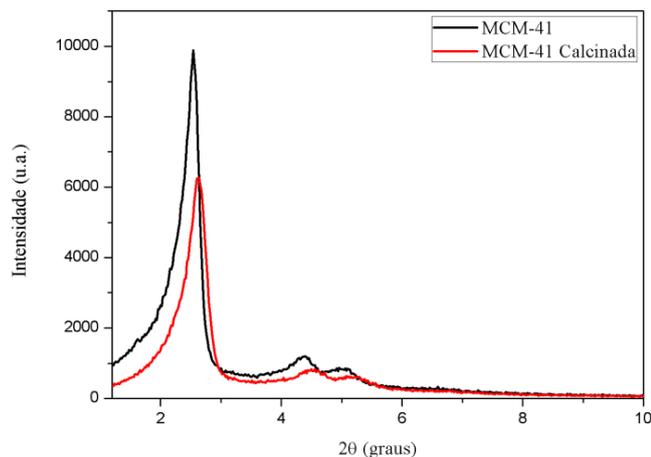
### 2.4.3 Dessorção a temperatura programada (TPD)

O procedimento de medida ocorre em várias etapas. Inicialmente 300 mg de MCM-41 é colocado em um reator e submetido a um tratamento de desgaseificação a fim de eliminar as substâncias adsorvidas fisicamente aos centros básicos. A desgaseificação ocorre em uma vazão 30ml/min de hélio e uma razão de aquecimento de 10°C até alcançar a temperatura de 500°C, mantendo-se nessa temperatura por 1 hora. Depois de feita a desgaseificação, esfria-se a amostra até a temperatura ambiente onde é submetida a uma corrente de  $\text{CO}_2$  (30ml/min) durante 30 minutos. Em seguida o catalisador é submetido a um fluxo de hélio (30ml/min) durante 30 minutos com o intuito de eliminar o  $\text{CO}_2$  adsorvido fisicamente na superfície para que permaneça somente o  $\text{CO}_2$  adsorvido quimicamente nos centros básicos da MCM-41. Por último se executa a dessorção térmica programada, submetendo a amostra a uma razão de aquecimento (10°C/min) sob fluxo de hélio (30ml/min) da temperatura ambiente até 800°C, mantendo-se nessa temperatura por 30 minutos. O  $\text{CO}_2$  que é desorvido em diferentes temperaturas é arrastado pela corrente de hélio e registrado obtendo-se assim a curva TPD- $\text{CO}_2$ .

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterização das amostras por difratometria de raios X

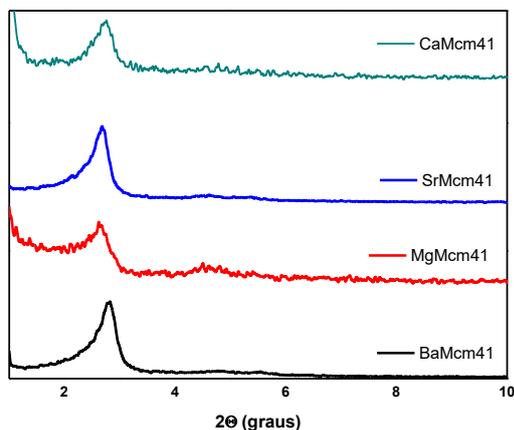
A partir dos procedimentos descritos na metodologia foram preparadas as amostras de MCM-41 pura e com impregnação dos sais Ca, Mg, Ba e Sr. A Figura 1 mostra o efeito da calcinação sobre a MCM-41.



**Figura 1.** Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41 e MCM-41 calcinada.

Após a calcinação percebeu-se uma diminuição da intensidade dos picos característicos da MCM-41. Esta diminuição da intensidade dos picos está provavelmente relacionada à remoção da matéria orgânica presente no interior dos poros. (MARLER et al., 1996).

A partir dos procedimentos descritos na metodologia foram preparadas as amostras de MCM-41 com incorporação dos sais Ca, Mg, Ba e Sr. Os difratogramas de raios X das amostras estão apresentados nas figuras:

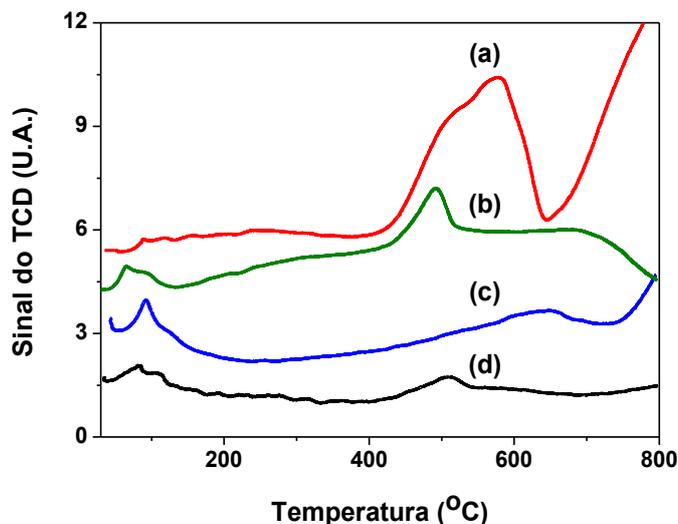


**Figura 2.** Difratoograma de raios X das amostras de CaMCM-41, MgMCM-41, BaMCM-41 e SrMCM-41.

As amostras de MCM-41 impregnadas com Ca, Mg, Ba e Sr apresentaram padrões de difração de raios X típicos de materiais mesoporosos MCM-41.

### 3.3 Medida da Capacidade de Adsorção de CO<sub>2</sub>

As medições de TPD-CO<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 3:



**Figura 3.** TPD-CO<sub>2</sub> de amostras de MCM-41 impregnadas, onde: (a) BaMCM-41, (b) SrMCM-41, (c) MgMCM-41 e (d) CaMCM-41.

O efeito da adição dos cátions alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr sobre as propriedades básicas da MCM-41 foi investigada por meio da técnica de TPD-CO<sub>2</sub>. O perfil TPD visto na Figura 3 mostra vários picos que se correlacionam com a desorção do CO<sub>2</sub> a partir de diferentes sítios superficiais básicos de intensidades variáveis. Ao analisar os resultados do TPD pode-se verificar que todas as amostras impregnadas apresentam picos de desorção entre 50°C /200°C provenientes do CO<sub>2</sub> ligado a sítios fracamente básicos. Os picos de desorção encontrados entre 450°C /650°C são provenientes da saída do CO<sub>2</sub> ligado a sítios básicos fortes. A amostra BaMCM-41 apresenta um pico maior indicando uma maior desorção de CO<sub>2</sub>. Estes perfis de desorção coincidem com os encontrados por diversos pesquisadores que utilizaram os mesmos cátions alcalinos, onde verificaram que a força dos sítios básicos aumenta na seguinte ordem BaO > SrO > CaO > MgO. (CADIGAN et al, 2012.)

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é visto que através das técnicas de caracterização, é possível entender a organização e a forma que o material se encontra e com isso analisar as amostras, de modo a concluir que a impregnação dos metais alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr foi realizada com êxito, a amostra BaMCM-41 apresentou uma maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em comparação com as outras amostras impregnadas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

UFAL, PRH-40 e ANP.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COASNE, B.; GALARNEAU, A.; RENZO, F.; PELLENQ, J. M. **Gas adsorption in mesoporous micelle-templated sílicas: MCM-41, MCM-48, and SBA-15.** *Langmuir*, v. 22, p. 11097-11105, 2006.

ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of C6-C7 n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves. **Microporous And Mesoporous Materials**, v.71, p.109-115, 2004.

MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VOLTMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of load mcm-41. **Microporous materials**, v.6, p.375-383, 1996.

ORR-JR, F. M. **Storage of Carbon Dioxide in Geologic Formations.** *Journal of Petroleum Technology*, v. 56, p. 90-97. 2004.

QUINTELLA, S.A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com latânio.** 2009. 88f. Tese (Doutorado em Engenharia Química ) Programa de Pós Graduação em Química da Universidade federal do rio Grande do Norte- UFRN

SAYARI, A.; **Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications.** *Studies in Surface Science Catalysis*, Canadá, v. 102, p. 1-46, 1996.

SAMANTA, A.; ZHAO, A.; SHIMIZU, G. K. H.;SARKAR, P.; GUPTA, R. **Post-combustion CO2 capture using solid sorbents: A review.** *Ind. & Eng.Chem. Res.*, v.51, p. 1438-1463, 2012.

STRAZISAR, BRIAN R.; ANDERSON. RICHARD R., WHITE. CURT M., **Degradation of monoethanolamine used in carbon dioxide capture from flue gas of a coal-fired electric power generating station.**National Energy Technology Laboratory clean air Technology Division, Pittsburgh, pp 15236, 2000.

WANG, X.; MA, X.; SCHWARTZ, V.; CLARK. J. C.; OVERBURY, S. H.; ZHAO, S.; XU, X.; SONG, C. **A solid molecular basket sorbent for CO2 capture from gas streams with low CO2 concentration under ambient conditions.** *Physical Chemistry Chemical Physics*2011, 14, 1485.

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W.; LI, L.; PENG, Y.**Post-combustion CO2 capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review.** *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 9, p. 355-371, 2012.

C. A. Cadigan; A. R. Corpuz; F. Lin; C. M. Caskey; K. B. H Finch; X. W. Richards; R. M.

Richards. **Towards Shape Control of Metal Oxide Nanocrystals in Confined Molten Media.** 2012, 3, 821–1152. .

H. Hattori. **Heterogeneous Basic Catalysis.** 1995, 95, 537-550.