

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE GASES COM PLYGORSKITA

GAS ADSORTION STUDY WITH PLYGORSKITE

Victor Hugo Lopes dos Reis da Rocha

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 3º período, UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2023 a julho de 2023

victorhugolopesrr@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Andresa Viana Ramos

Coorientadora, Engenheira de Agronegócios, MSc.

andresa@pent.coppe.ufrj.br

RESUMO

A mudança da composição química da atmosfera causa danos as mais diversas áreas da natureza e estão diretamente relacionadas aos gases emitidos pelas ações humanas da agroindústria e indústrias de combustíveis. Membranas poliméricas possuem muitas aplicações na separação de gases e em suas adsorções, podendo ter sua seletividade e capacidade alteradas pela presença de argilominerais com essas características em sua composição. A palygorskita é um argilomineral de fórmula química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, com grande capacidade de troca catiônica, área superficial e as substituições isomórficas de Si^{+4} por íons trivalentes e Al^{+3} por cátions bivalentes conferem a ela uma carga superficial negativa. Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção dos gases hidrogênio, nitrogênio, metano, dióxido de carbono, etano e eteno pelo argilomineral palygorskita. As amostras, de aproximadamente 460 mg, tiveram seus coeficientes de sorção calculados através do modelo de Rezende (2016), seguindo um processo em duas câmaras, uma para adsorção e coleta de dados e outra para controle, em tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio. Previamente a este processo, as amostras foram mantidas em uma estufa a 60°C para desidratação e mantidas em temperatura ambiente. Durante o processo, todas foram mantidas em banho a 30°C para estabilização da temperatura. Os coeficientes de sorção e gráficos de pressão *versus* tempo na câmara de adsorção indicam que os gases dióxido de carbono, propano e propeno são mais facilmente e rapidamente adsorvidos, os gases hidrogênio e nitrogênio são mais lentamente e pouco adsorvidos, enquanto o gás metano é um intermediário em adsorção, embora rapidamente adsorvido por essas amostras.

Palavras-chaves: palygorskita, adsorção, adsorção de gases.

ABSTRACT

The chemical composition change of the atmosphere causes damages to the most diverse areas of nature and are directly related to the gases emitted by human actions in agro and fuel industries. Polymeric membranes have many applications in gas separation and their adsorption, being capable of altering its selectivity and capacity by the presence of clay minerals with these characteristics in its composition. Palygorskite is a clay mineral with chemical formula $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, with high cationic exchange capacity, specific area and the isomorphic substitutions of Si^{+4} for trivalent ions and Al^{+3} for bivalent ions give palygorskite a negative superficial charge. This work had the objective of studying the adsorption of the gases hydrogen, nitrogen, methane, carbon dioxide, ethane and ethene by the clay mineral. The samples, approximately 460 mg, had their sorption coefficient calculated by the method of Rezende (2016), following a two chambers process, one for adsorption and data collection and other for control, in sufficient time for the equilibrium to be established. Previously to this process, the samples were kept in a 60°C stove for dehydration and left in room temperature.

During the process, all were kept in a 30°C bath for temperature stabilization. The sorption coefficient and pressure *versus* temperature graphics in the adsorption chamber indicates that the gases carbon dioxide, propane and propene are more easily and rapidly adsorbed, that the hydrogen and nitrogen gases are more slowly and low adsorbed while the methane gas is an intermediary in adsorption, still being rapidly adsorbed by the samples.

Keywords: palygorskite, adsorption, gas adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é uma mistura complexa de diversos gases, sendo estes em sua maioria presentes em quantidades traço, mas ainda em níveis suficientes para impactar o ambiente local e global, que está em mudança devido a variação da concentração de diversos gases por ação humana (LAJ et al., 2009). O metano é o terceiro gás estufa mais influente depois do vapor de água e o dióxido de carbono, tendo uma emissão anual de aproximadamente 340 teragramas por ações antropogênicas, sendo 230 teragramas provenientes de ações da agroindústria e exploração de combustíveis fósseis (VAN AMSTEL, 2012). Já com relação ao dióxido de carbono, é relatado o aumento de 61% das emissões entre 1990 e 2013, intensificando o efeito estufa em 64% por conta das ações humanas, também associadas a combustíveis fósseis, sendo um dos gases mais influentes nas mudanças climáticas (JAMIL et al., 2020).

Membranas poliméricas correspondem a um método de adsorção e separação de gases com fabricação simples e menor custo energético comparadas aos demais métodos, além de uma funcionalidade otimizada muito utilizado atualmente (HABIB et al., 2020). A palygorskita é um argilomineral de fórmula química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, pertencente ao grupo dos filossilicatos, do tipo 2:1, sendo um silicato de magnésio hidratado com uma camada octaédrica deste metal entre duas camadas de tetraedros de silício (LUZ e ALMEIDA, 2005). Ela também possui elevada superfície específica (125 a 210 $m^2 g^{-1}$) e capacidade de troca catiônica (30 a 50 meq $100g^{-1}$), sofrendo também substituições isomórficas as quais os íons Si^{+4} são substituídos por cátions trivalentes (Al^{+3} e Fe^{+3}) e os íons Al^{+3} são substituídos por cátions bivalentes (Mg^{+2} e Fe^{+2}), gerando uma carga parcial negativa em sua superfície, contribuindo para sua aplicação como agente de sorção (ASSIS, 2020).

2. OBJETIVO

Essa pesquisa teve como objetivo principal avaliar a adsorção dos gases hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6) por amostras do argilomineral palygorskita para determinação do melhor aditivo a membranas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de palygorskita provenientes de Guadalupe (PI) beneficiadas e com granulometrias entre 20 e 44 μm . O processo se deu, previamente, com as amostras deixadas em estufa a 60°C para retiro de umidade. Após essa etapa, as amostras foram deixadas destampadas minutos antes do procedimento em temperatura ambiente. Posteriormente, as análises foram realizadas utilizando valores de aproximadamente 460mg de amostra.

As amostras foram colocadas em uma célula (câmara) com volume conhecido, ao lado de uma segunda célula para controle (pré-câmara). Ambas então foram despressurizadas. O gás desejado foi introduzido através de uma válvula de controle na pré-câmara, que era isolada novamente. A pressão foi dividida com a câmara de sorção de modo a manter ambas a 3 bar. As duas câmaras permaneceram em banho a 30°C para estabilização da temperatura. A pressão inicial na câmara de sorção foi determinada e foi monitorada até atingir o equilíbrio.

O coeficiente de sorção foi calculado baseado na diferença de pressão da câmara, que indica a massa de gás adsorvida, a partir da relação dos gases ideais como descrito na Equação 1, segundo Rezende (2016).

$$S = \frac{V_{gás(CNTP)}}{V_{pl} \cdot P_f} = \frac{\Delta P \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T_{sist} \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pl}}{m_{pl}} \cdot \frac{1}{P_f} \quad (1)$$

Cálculo do coeficiente de sorção (REZENDE, 2016).

Sendo S o coeficiente de sorção, $V_{gás(CNTP)}$ o volume do gás nas condições normais de temperatura e pressão, V_{pl} o volume da amostra de palygorskita usada, p_f a pressão final em equilíbrio, ΔP diferença da pressão inicial para a final do equilíbrio (p_f), V_{sist} o volume da câmara de pressão, T_{sist} a temperatura do sistema, ρ_{pl} a densidade da amostra e m_{pl} a massa da amostra de palygorskita.

Uma desvantagem desse método está nos erros que podem ser introduzidos no início do procedimento, ao alimentar o gás na câmara, isto se dá devido às flutuações iniciais da pressão ou devido à rápida sorção do gás pela amostra, fazendo com que a leitura do valor da pressão inicial fique subestimada. Entretanto, esses efeitos são minimizados ao utilizar-se um sistema com duas câmaras, uma que contenha a amostra e uma que seja a referência, como no caso deste trabalho (REZENDE, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os testes experimentais, os coeficientes de sorção foram calculados com os dados obtidos, estando descritos na Tabela 1. A pressão da câmara permanecia monitorada até que o equilíbrio fosse atingido, como ilustrado na Figura 1.

Tabela 1: Relação entre os coeficientes de sorção (g/g) de cada amostra com seus respectivos gases testados.

Amostras	Coeficiente de Sorção (g/g)					
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
P-01	0,001	0,009	0,341	0,062	0,568	0,567
P-02	0,001	0,003	0,026	0,038	0,298	0,182
P-03	0,003	0,035	0,494	0,01	0,315	0,467
P-04	0,004	0,085	0,483	0,02	0,642	0,538
P-05	0,158	0,158	0,079	0,132	0,579	0,289
P-06	0,002	0,009	0,241	0,049	0,613	0,723

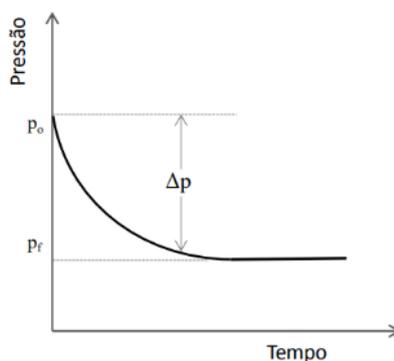


Figura 1: Representação da queda de pressão na câmara (REZENDE, 2016).

É possível observar que os gases hidrogênio e nitrogênio são os menos e mais lentamente adsorvidos pelas amostras (ainda não superior a 0,158 g/g em ambos os gases para a amostra P-05), que o gás metano é pouco, mas ainda mais adsorvido do que os gases anteriores, enquanto os demais gases são rapidamente e bem adsorvidos.

Podemos verificar os dados através dos gráficos de pressão *versus* tempo na câmara de sorção, presentes nas figuras. Estes indicam uma baixa variação de pressão e longo período até que o equilíbrio seja atingido (ou seja, até que a variação da pressão fosse decorrente quase exclusivamente das variações mínimas de temperatura do banho nos casos dos gases hidrogênio e nitrogênio), enquanto que para os demais gases, a adsorção é realizada mais rapidamente com uma maior queda da pressão interna da câmara, indicando uma maior adsorção das amostras. Já com relação ao gás metano, vemos que ele não é adsorvido com tanta eficiência quanto estes gases, mas ainda é mais rapidamente adsorvido quando comparado aos gases hidrogênio e nitrogênio, sendo um intermediário entre os valores de sorção em algumas amostras.

5. CONCLUSÃO

Os coeficientes de sorção e curvas de pressão *versus* temperatura indicaram que os gases hidrogênio e nitrogênio são pouco e lentamente adsorvidos, o gás metano é um pouco melhor e mais rapidamente adsorvido. Os gases dióxido de carbono, propano e propeno são mais facilmente e rapidamente adsorvidos pela maioria das amostras de palygorskita, evidenciando que estas possuem potencial para melhoria da funcionalidade de membranas poliméricas na separação destes gases.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Orientador Luiz Carlos Bertolino, a Coorientadora Andresa Ramos, a infraestrutura laboratorial e pessoal do CETEM, a infraestrutura laboratorial do Centro de Excelência em Gás Natural, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e sua contribuição financeira e ao PIBIC.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, T.C.; BERTOLINO, L.C.; RODRIGUES, P.V. Estudo cinético do processo de organofilização da palygorskita com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). XXVII Jornada de Iniciação Científica e IV Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2020.

HABIB, N. et al. Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax® 1657 and NOTT-300 for CO₂ capture. Separation and Purification Technology, vol. 234, p. 116101, 2020.

JAMIL, A. et al. Development and performance evaluation of cellulose acetate-bentonite mixed matrix membranes for CO₂ separation. Advances in Polymer Technology, vol. 2020, p. 1-12, 2020.

LAJ, P. et al. Measuring atmospheric composition change. Atmospheric environment, vol. 43, n. 33, p. 5351-5414, 2009.

LUZ, A.B. DA; ALMEIDA; S.L.M. DE. CAPÍTULO 9: Argila/ Atapulgita e Sepiolita Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações (Editores: Adão B. Luz E Fernando F. Lind, 1 Edição, Rio De Janeiro, p. 201, 2005).

REZENDE, C.G.F. Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata. Doctorate Dissertation, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, Brazil, 2016.

VAN AMSTEL, A. Methane. A review. Journal of Integrative Environmental Sciences, vol. 9, n. sup1, p. 5-30, 2012.