

Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂

(Synthesis and characterization of mesoporous materials modified by nickel for capture of CO₂)

A. R. Nascimento¹, G. P. Figueredo¹, G. Rodrigues¹, M. A. F. Melo¹, M. J. B. Souza², D. M. A. Melo¹

¹Laboratório de Catálise do NUPPRAR, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova, C.P. 1524, Natal, RN, Brasil 59078-970

²Universidade Federal de Sergipe - UFS, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, S. Cristóvão, SE, Brasil 49100-000
ale3ufs@yahoo.com.br

Resumo

Materiais mesoporosos tipo SBA-15 e MCM-48 foram sintetizados com sucesso pelo método hidrotérmico e impregnados com níquel nas proporções de 5-20 peso% visando à captura de CO₂. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de análise por difração de raios X, adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. Testes de captura de CO₂ foram conduzidos em pressões entre 100 e 4000 KPa à temperatura constante de 298 K e revelaram que as capacidades de adsorção variam significativamente com as propriedades texturais dos materiais com diferentes teores de níquel, atingindo valores máximos de 14,89 e 9,97 mmol g⁻¹ para MCM-48 e SBA-15, respectivamente.

Palavras-chave: SBA-15, MCM-48, materiais mesoporosos, níquel, captura de CO₂.

Abstract

SBA-15 and MCM-48 mesoporous materials were successfully synthesized by the hydrothermal method and impregnated with nickel in proportions of 5-20 wt.% aiming to capture CO₂. The materials were characterized by X-ray diffraction analysis, N₂ adsorption and scanning electron microscopy. CO₂ capture tests were conducted at pressures between 100 and 4000 KPa at a constant temperature of 298 K and showed that the adsorption capacities vary significantly with the textural properties of these materials with different contents of nickel, reaching maximum values of 14.89 and 9.97 mmol g⁻¹ for MCM-48 and SBA-15, respectively.

Keywords: SBA-15, MCM-48, mesoporous materials, nickel, CO₂ capture.

INTRODUÇÃO

A quantidade de CO₂ liberada na atmosfera pode ser reduzida através da utilização de fontes alternativas de energia, tais como energia hidrelétrica, eólica, solar, nuclear, entre outras. Cada uma delas tem suas limitações e ainda haverá grande dependência de combustíveis fósseis para o transporte e produção de energia por algum tempo [1, 2]. Durante a queima desses combustíveis há uma elevada produção de CO₂, que é liberado diretamente na atmosfera. Portanto, a captura e estocagem de CO₂ será uma importante contribuição para a redução da emissão desse gás poluente.

A captura de CO₂ pode ser realizada diretamente nas principais fontes de emissão, como as usinas que geram eletricidade; nas indústrias de produção de aço, ferro e cimento que geram CO₂ como subprodutos; e na exploração do gás natural antes de sua utilização como combustível [3]. Os principais combustíveis fósseis utilizados em usinas de energia são gás e carvão, que são queimados

na presença de ar produzindo o CO₂, através da ligação do oxigênio do ar ao carbono do combustível. Para que o CO₂ seja armazenado de forma eficiente, se faz necessário a sua separação de outros gases de escape. Nesse caso, a técnica mais usada atualmente para captura do CO₂ emprega soluções alcalinas que podem solubilizar ou seqüestrar o CO₂, a exemplo das aminas. Elas absorvem CO₂ através de interações intermoleculares devido ao caráter ácido-base desses constituintes, particularmente quando estão sob alta pressão e baixas temperaturas. Esse processo é chamado de lavagem e a solução resultante é então aquecida e a pressão é reduzida, liberando CO₂ concentrado [4]. No entanto, o uso de aminas apresenta desvantagens por ser dispendiosa e causar problemas de corrosão [5]. Por conseguinte, a adsorção gás-sólido vem sendo utilizada como uma técnica de separação promissora para evitar os problemas com o uso da amina, citados anteriormente. Nesse caso, o processo de adsorção ocorre devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Dependendo da

natureza e magnitude das forças envolvidas, poderá haver adsorção física, causada por forças de interação moleculares fracas ou adsorção química, envolvendo o rearranjo dos elétrons do gás que interage com o sólido, formando uma ligação química forte [6, 7].

Adsorventes sólidos são materiais que têm boa capacidade de adsorção, são de fácil regeneração, além de apresentar considerável estabilidade química e mecânica durante longo período de ciclo do processo industrial. Diversos materiais estão atualmente em estudo para o processo de captura de CO₂, a exemplo dos óxidos metálicos e óxidos metálicos mistos, zeólitas, materiais carbonáceos, estruturas metalorgânicas (MOFs), organosílica e superfícies de sílica modificadas [1, 8]. Estes adsorventes diferem uns dos outros com base na sua estrutura química, composição e tipo de sítios de adsorção [9]. A família de peneiras moleculares de sílica mesoporosa apresenta considerável interesse para aplicação sem áreas como separação, catálise e adsorção [10]. Os materiais mesoporosos MCM-48 e SBA-15 apresentam alta área específica, além de elevada estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. O MCM-48 (Fig. 1a) possui uma célula unitária de simetria cúbica, com um arranjo de canais intergerminados que não se interseccionam. A abertura de poro tridimensional desse material aumenta o número de interações entre adsorbatos e sítios ativos do adsorvente, resultando em uma maior atividade adsorptiva e resistência ao bloqueamento de poros [11, 12]. A SBA-15 (Fig. 1b), constituída por um arranjo de canais hexagonais uniformes, vem se tornando um material promissor em diversos processos, por apresentar maior sistema e volume de poros em comparação ao MCM-48, em torno de 300 a 500 Å e até 2,5 cm³ g⁻¹, respectivamente,

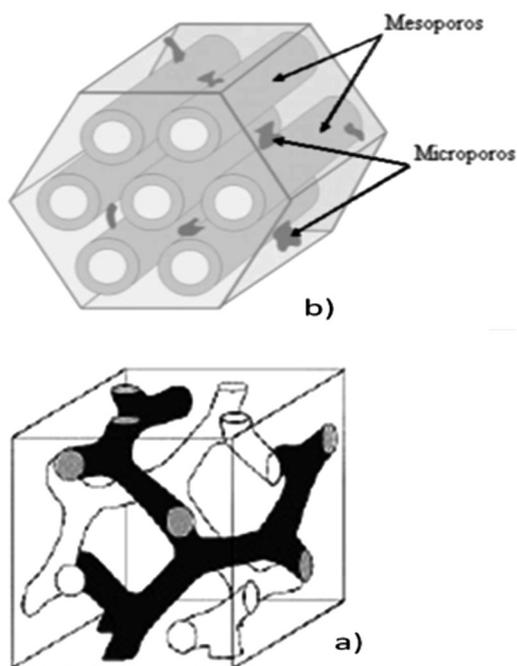


Figura 1: Estrutura mesoporosa do MCM-48 (a) e SBA-15 (b) [13, 14].

[Figure 1: Mesoporous structure of MCM-48 (a) and SBA-15 (b) [13, 14].]

além de espessas paredes dos poros (30 a 60 Å).

A parede dos canais dos materiais mesoporosos é constituída essencialmente por SiO₂ amorfo, onde a superfície exibe caráter neutro, apresentando poucos sítios ácidos. O dióxido de carbono é um ácido de Lewis, que aceita elétrons a partir de bases de Lewis (doadores de elétrons) [15]. Nesse sentido, modificações com aminas têm sido propostas no sentido de obter sólidos com melhor propriedade ácido-base. Essas aminas são volumosas e apresentam dificuldade de difusão para o interior dos poros dos materiais mesoporosos [16], reduzindo sua capacidade de adsorção. Assim, partículas de óxidos metálicos apontam como promissoras nesses processos de modificação, uma vez que pode melhorar a dispersão nos poros dos materiais. Nesse cenário vem ganhando destaque o óxido de níquel, já amplamente empregado em reações de reforma a seco de metano [17]. Nessa transformação, a etapa determinante é a adsorção do CO₂ sobre o níquel metálico depositado sobre o suporte poroso. De modo geral, quanto melhores forem às propriedades texturais do suporte, maior será a capacidade de dispersão da fase ativa e, conseqüentemente, maior a capacidade de adsorção e atividade catalítica. Apesar de suas propriedades texturais diferenciadas, os materiais mesoporosos MCM-48 e SBA-15 não têm sido estudados em processos de modificação com níquel para adsorção de CO₂, sendo a potencial aplicação dos óxidos de Ni em reações de reforma de metano. Na literatura são encontrados trabalhos que apontam resultados animadores da aplicação de materiais mesoporosos modificados com níquel em reações de hidrogenação e benzilação de benzeno [18, 19]; na reação de etileno/propeno [20], como também no armazenamento de hidrogênio [21]. A capacidade de adsorção é fortemente dependente da área específica e diâmetro de poros dos adsorventes, e, na presença de níquel, o diâmetro e volume de poros foram fundamentais na capacidade de armazenamento de hidrogênio [21]. Portanto, com o objetivo de associar as excelentes propriedades texturais dos materiais mesoporosos e as propriedades de atividade do óxido de níquel em reações de reforma, esse trabalho foi desenvolvido visando estudar o comportamento de adsorção de CO₂ em materiais tipo MCM-48 e SBA-15 modificados com diferentes teores de níquel para avaliação destes materiais em futuras reações de reforma de combustíveis, como o metano.

Os materiais mesoporosos reportados nesse trabalho têm diâmetros de poro maiores do que o diâmetro cinético do dióxido de carbono [16] e apresentam diferentes arquiteturas e estruturas dos canais porosos, o que torna esse trabalho estratégico na avaliação de diferentes estruturas no processo de impregnação do níquel e na captura de CO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese hidrotérmica do MCM-48

A preparação dos adsorventes mesoporosos tipo MCM-48 foi realizada através do método hidrotérmico [22] com as devidas adaptações. Foram utilizados TEOS (Sigma Aldrich)

como fonte de silício, NaOH (Vetec) como fonte de sódio, CTMABr (Vetec) como direcionador da estrutura e água destilada. As composições químicas molares dos géis de síntese foram obtidas com base na seguinte fórmula geral: $0,25\text{Na}_2\text{O}-1\text{SiO}_2-0,55\text{CTMABr}-100\text{H}_2\text{O}$. O procedimento geral de síntese consistiu no preparo de uma solução geral, sem controle de pH, contendo o direcionador da estrutura e hidróxido de sódio na quantidade de água requerida para a síntese. A solução foi submetida à agitação na temperatura de 50 °C até solubilização do direcionador. Em seguida a fonte de silício (TEOS) foi adicionada lentamente e a solução permaneceu em agitação à temperatura de 50 °C durante 40 min, sendo observada a formação de um gel branco. O material obtido foi transferido para uma autoclave de teflon encamisado em aço inox e conduzida à estufa mantida a 150 °C por 24 h. O material obtido foi seco a 100 °C e calcinado em ar sintético a 550 °C por 2 h.

Síntese hidrotérmica da SBA-15

A preparação dos adsorventes mesoporosos tipo SBA-15 foi feita pelo método hidrotérmico, seguindo procedimento reportado [12], com as devidas adaptações. Foram utilizados TEOS (Sigma Aldrich) como fonte de silício, HCl (Vetec) como diluente, P123 (Sigma Aldrich) como direcionador da estrutura, e água destilada. As composições químicas molares dos géis de síntese foram obtidas com base na seguinte fórmula geral: $2,8\text{HCl}-1\text{SiO}_2-0,017\text{P123}-180\text{H}_2\text{O}$. O procedimento geral de síntese consistiu no preparo de uma solução geral, sem controle de pH, contendo o copolímero tribloco P123, HCl concentrado e água destilada. A solução foi submetida a agitação constante a 45 °C, até solubilização do copolímero. Em seguida, foi adicionada lentamente a fonte de silício (TEOS) e a solução permaneceu em agitação por 24 h a 45 °C. O material obtido foi colocado em autoclave de teflon encamisado em aço inox e conduzido à estufa mantida a 100 °C por 24 h. O material resultante foi seco em temperatura ambiente e calcinado em ar sintético a 500 °C por 2 h.

Impregnação das amostras

As amostras de MCM-48 e SBA-15 foram impregnadas com níquel nas proporções 5%, 10% e 20% (m/m), usando uma solução de nitrato de níquel hexahidratado dissolvido em álcool isopropílico, por impregnação pós-síntese através do processo de contato. Os cálculos para as concentrações de níquel desejadas foram realizadas em função da massa das amostras utilizadas. Cada adsorvente, juntamente com o nitrato de níquel dissolvido em álcool, foi submetido à agitação por 2 h à temperatura ambiente, e, após esse tempo, os materiais foram secos em estufa a 60 °C por 2 h. Os adsorventes obtidos foram calcinados a 450 °C por 2 h, sob o fluxo de 100 mL min⁻¹ de ar sintético.

Caracterização das amostras

A análise de DRX pelo método do pó foi feita nas

amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15, nas faixas angulares 2°-80° e 0,5°-80°, respectivamente, com o objetivo de verificar se houve a formação das estruturas cúbica e hexagonal mesoporosas, como também identificar a presença do níquel na estrutura dos materiais analisados.

A determinação das áreas superficiais dos adsorventes obtidos foi feita correlacionando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K pelo modelo BET [23] na faixa de P/P_0 0,05-0,35. As distribuições de diâmetros de poros dos materiais mesoporosos foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por BJH [24] em uma faixa de poros 10-1000 Å.

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15, com o objetivo de observar a morfologia dos materiais adsorventes sintetizados.

Teste de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados pelo método gravimétrico, esquematizado na Fig. 2, em um micro-adsorvedor Rubotherm, constituído de uma cesta onde é colocada 0,3 g de adsorvente e inserido em um recipiente resistente à pressão em até 5000 KPa. A medida de adsorção alcança o fim quando atinge o equilíbrio, ou seja, sem variação na massa da amostra. Os resultados da medida de adsorção foram expressos por meio de gráficos da relação entre a massa adsorvida e a massa de adsorvente

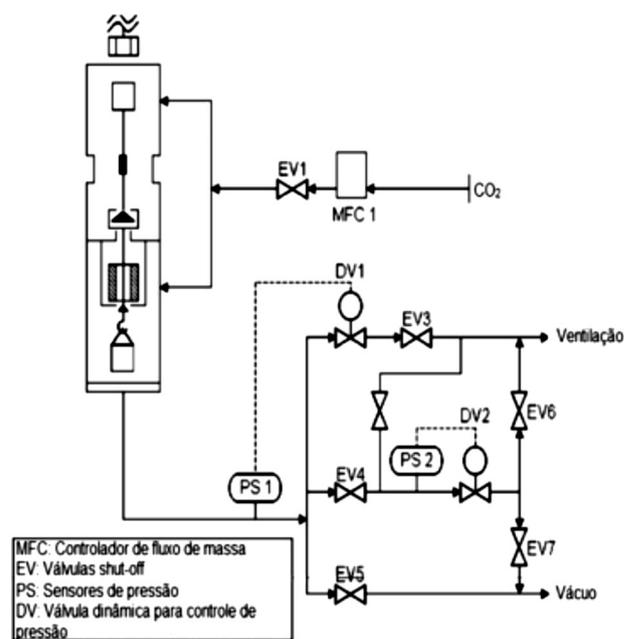


Figura 2: Diagrama esquemático da balança utilizada para de captura de CO₂.

[Figure 2: Schematic diagram of the system used to capture of CO₂.]

em função da pressão (isoterma). Os parâmetros utilizados para a realização das análises foram: temperatura (298 K); pressão absoluta (100-4000 KPa); temperatura de ativação da amostra (398 K); pressão de ativação da amostra (vácuo); tempo de ativação (2 h); adsorbato (CO_2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais MCM-48 e SBA-15

Os difratogramas de raios X para as amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15 são apresentados nas Figs. 3-6. Os materiais apresentaram os picos típicos característicos do material [12, 22], indicando que as estruturas cúbica (Fig. 3) e hexagonal (Fig. 5) mesoporosas foram mantidas ordenadas mesmo após a impregnação (Figs. 4 e 6). Após calcinação, o nitrato de níquel foi transformado em óxido de níquel e sua presença foi identificada pelo arquivo JCPDS 01-073-1523, pelos picos (2θ) em 37,16, 43,26 e 62,79. A presença da fase NiO é um indicativo de que parte do óxido permaneceu na parte externa do suporte [25].

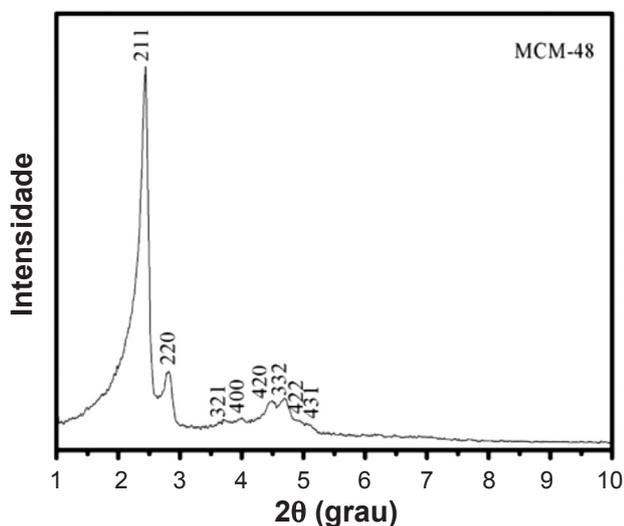


Figura 3: Difratograma de raios X da amostra MCM-48.
[Figure 3: X-ray diffraction pattern of sample MCM-48.]

As Figs. 7 e 8 apresentam as isotermas de adsorção e a distribuição de tamanho de poros das amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15, respectivamente. Em todos os casos foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, características de materiais mesoporosos. A Fig. 7 mostra que o MCM-48 apresenta histerese tipo H2. Segundo a IUPAC, este tipo de histerese indica que o MCM-48 possui poros com gargalo estreito e corpo largo. O estreitamento nas histereses em amostras mesoporosas pode ser atribuído a partículas com tamanho de poros em torno de 40 Å (4 nm) ao longo dos canais [26], como pode ser visto na distribuição do tamanho de poros para o MCM-48. A Fig. 8 mostra que a SBA 15 apresentou

histerese tipo H1, indicando que o material possui uma estrutura com canais cilíndricos [12]. A impregnação do SBA-15 proporcionou um aumento na simetria das histereses, sugerindo que houve a formação de uma camada de NiO no interior dos mesoporos.

Para o MCM-48, o aumento do teor de impregnação reduz a quantidade de poros menores, favorecendo o surgimento dos poros grandes, responsáveis, nesse caso, pelo maior percentual do volume de poros. Por sua vez, na SBA-15, a impregnação com níquel favorece a redução da quantidade de poros grandes, revelando, dessa forma, poros menores, os quais são os principais responsáveis pelo volume de poros referentes a esses materiais. Esse comportamento diferente pode estar relacionado com a diferença na arquitetura dos canais dos poros desses materiais.

As propriedades texturais dos materiais investigados

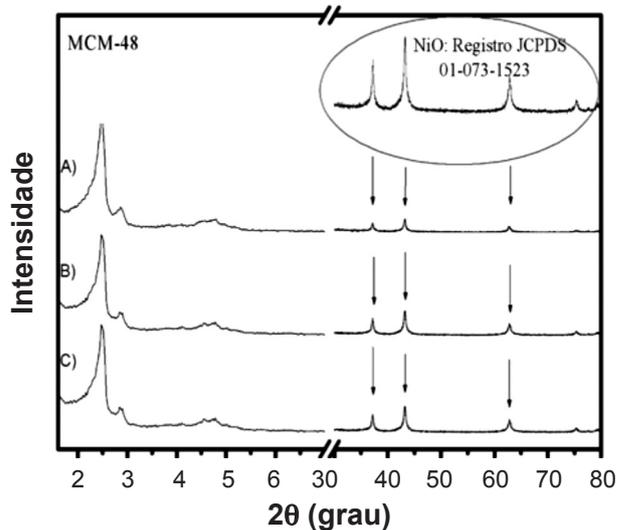


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras (a) 5Ni/MCM-48, (b) 10Ni/MCM-48 e (c) 20Ni/MCM-48.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of samples (a) 5Ni/MCM-48, (b) 10Ni/MCM-48 and (c) 20Ni/MCM-48.]

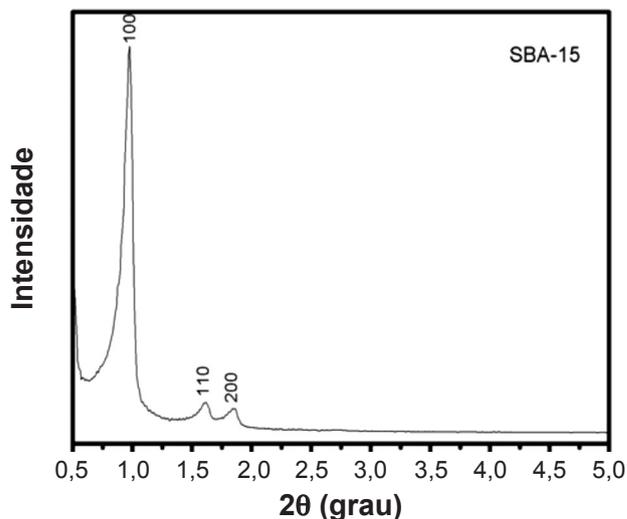


Figura 5: Difratograma de raios X da amostra SBA-15.
[Figure 5: X-ray diffraction pattern of sample SBA-15.]

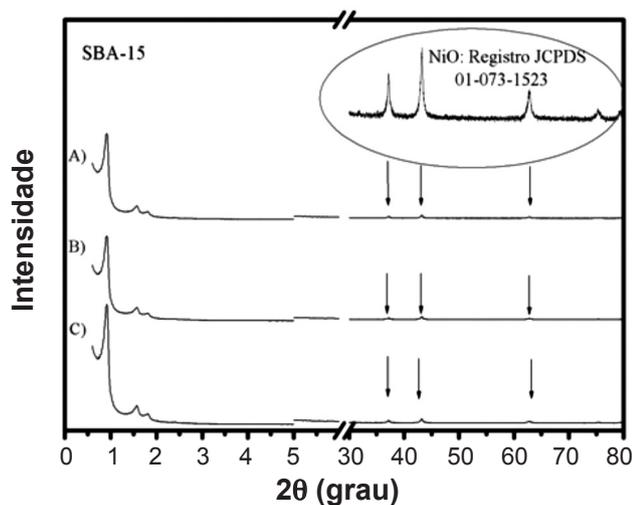


Figura 6: Difratogramas de raios X das amostras (a) 5Ni/SBA-15, (b) 10Ni/SBA-15 e (c) 20Ni/SBA-15.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of samples (a) 5Ni/SBA-15, (b) 10Ni/SBA-15 and (c) 20Ni/SBA-15.]

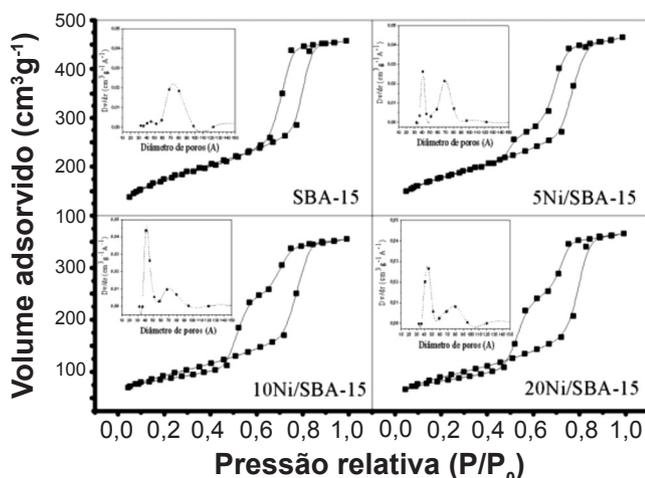


Figura 7: Isothermas de adsorção-desorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poros das amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48 e 20Ni/MCM-48.

[Figure 7: N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K and pore size distribution of the samples MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48 and 20Ni/MCM-48.]

estão indicadas na Tabela I. As faixas de volume de poros e de áreas específicas obtidas para o MCM-48 foram de 0,05 a 0,1 cm^3g^{-1} e de 798 a 924 m^2g^{-1} , respectivamente. A SBA-15 apresentou volumes de poros na faixa de 0,48 a 0,64 cm^3g^{-1} e áreas específicas totais na faixa de 248 a 587 m^2g^{-1} . Para as amostras de SBA-15 impregnadas observa-se uma relação direta entre o aumento do teor de níquel (5, 10 e 20 peso%) e o aumento da espessura da parede com conseqüente diminuição da área específica. Isso pode estar relacionado ao óxido de níquel depositado na superfície dos poros do material, causando o bloqueio local dos canais porosos, dificultando a difusão do N_2 até os sítios ativos presentes no interior dos poros. Essa dificuldade de acesso de gás

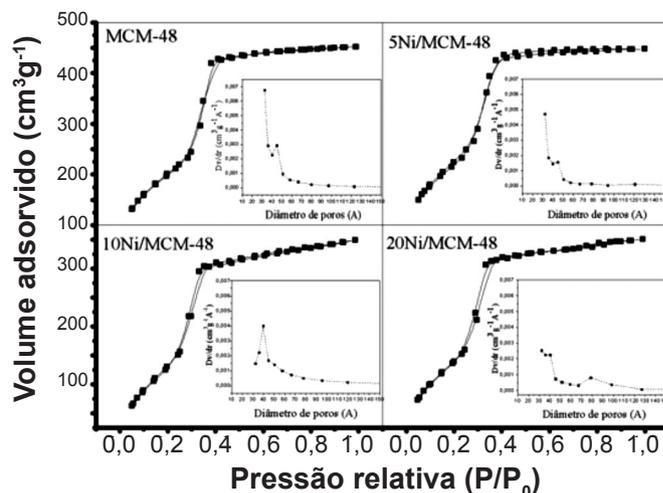


Figura 8: Isothermas de adsorção-desorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poros das amostras SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15 e 20Ni/SBA-15.

[Figure 8: N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K and pore size distribution of the samples SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15 and 20Ni/SBA-15.]

aos sítios de adsorção reduz, progressivamente, os valores de área específica do material [27]. Essa relação não foi observada para as amostras de MCM-48 impregnadas. Isso se deve as diferenças estruturais entre esses mesoporosos. A SBA-15 de estrutura hexagonal altamente ordenada com canais cilíndricos (histerese tipo H2), apresenta estrutura mais favorável ao fenômeno da difusão do que o MCM-48, com sua estrutura cúbica de poros com gargalo estreito e corpo largo (histerese tipo H1).

O diâmetro médio de poros foi estimado através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH e apresentaram valores na faixa de 3,2 a 3,9 nm para o MCM-48 e valores na faixa de 4,0 a 6,7 nm para o SBA-15.

Tabela I - Propriedades texturais das amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48, SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15 e 20Ni/SBA-15.

[Table I - Textural properties of samples MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48, SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15 and 20Ni/SBA-15.]

Amostra	a_0 (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)	Vp (cm^3g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})
MCM-48	8,88	3,25	1,23	0,087	924
5Ni/MCM-48	8,72	3,21	1,21	0,054	904
10Ni/MCM-48	8,72	3,96	0,84	0,11	971
20Ni/MCM-48	8,64	3,23	1,18	0,074	798
SBA-15	10,49	6,78	3,71	0,56	587
5Ni/SBA-15	9,95	4,02	5,93	0,57	420
10Ni/SBA-15	10,95	4,03	6,92	0,64	323
20Ni/SBA-15	11,51	4,51	7,00	0,48	248

a_0 = Parâmetro de estrutura mesoporosa; Dp = Diâmetro de poros; Wt = Espessura da parede de sílica; Vp = Volume de poros; S_{BET} = Área específica.

As Figs. 9 e 10 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15, respectivamente.

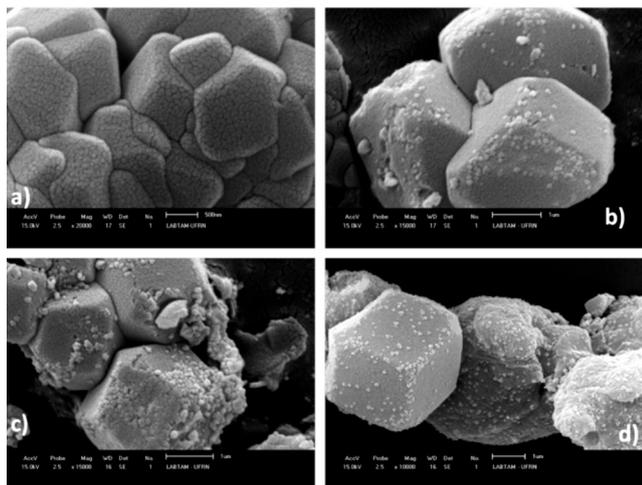


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) MCM-48, (b) 5Ni/MCM-48, (c) 10Ni/MCM-48 e (d) 20 Ni/MCM-48.

[Figure 9: SEM micrographs of samples (a) MCM-48, (b) 5Ni/MCM-48 (c) 10Ni/MCM-48 and (d) 20 Ni/MCM-48.]

A morfologia das partículas das amostras de MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48 e 20Ni/MCM-48 se mostram similares. Em todos os casos foram observadas partículas na sua maioria uniformes, dando o aspecto de cubos interligados, indicando ser provavelmente essa a fase correspondente ao MCM-48, já que as análises de DRX e adsorção de nitrogênio mostraram que essas amostras são puras e apresentam alto grau de ordenação. Com o aumento de 20000 x, micrografia (a), é possível observar a superfície uniforme e rachaduras oriundas do estado de agregação das partículas. Nas amostras (b) 5Ni/MCM-48, (c) 10Ni/MCM-48 e (d) 20Ni/MCM-48, observa-se a presença de rugosidades na superfície dos materiais, tornando-se mais nítidas com o aumento do teor de impregnação. A apresentação de superfícies rugosas nas amostras, observadas através das micrografias, podem ser atribuídas as partículas de NiO e estão de acordo com os difratogramas de raios X apresentados, onde a presença de óxido de níquel para os materiais impregnados foi identificada, como também estão de acordo com a distribuição do tamanho de poros, onde foi observada a redução do volume referente aos poros menores e a revelação dos poros maiores do MCM-48, ocasionado pela obstrução dos poros de diâmetros menores pelo NiO formado na entrada do canal do poro, discutidos anteriormente. Pode-se observar também, para a amostra 10Ni/MCM-48, que ocorreu uma distribuição bastante heterogênea do óxido de níquel na superfície do material, ocasionando a obstrução de poucos poros em regiões preferenciais da amostra. Como pode ser observada na Tabela I, essa amostra foi a que apresentou maior diâmetro de poro e área específica. Por sua vez, a amostra 20Ni/MCM-48

apresentou uma distribuição bastante homogênea das partículas do óxido de níquel, isso explica o fato dessa amostra apresentar um reduzido tamanho de poro e área específica, mais uma vez devido ao bloqueio da entrada dos canais dos poros. Além disso, de acordo com a literatura [28], a natureza do precursor de níquel influencia na dispersão e no tamanho médio das partículas de óxido de níquel sobre a superfície. Nitrato de níquel como precursor interage fracamente com o suporte de sílica, resultando em cristais grandes na superfície externa do suporte após calcinação. Apenas uma pequena quantidade do componente de metal situa-se no interior dos mesoporos.

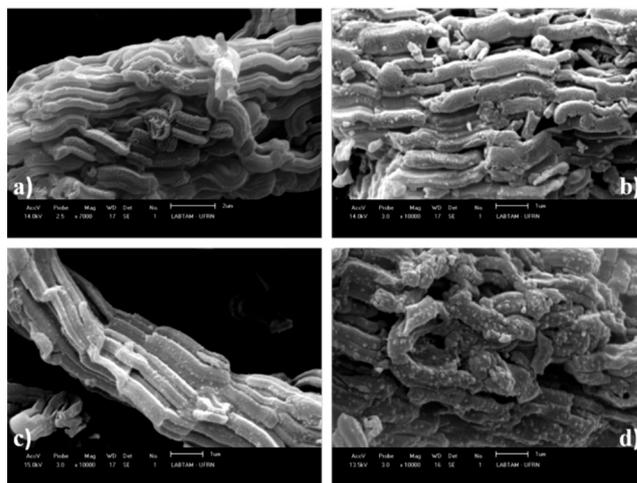


Figura 10: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) SBA-15, (b) 5Ni/SBA-15, (c) 10Ni/SBA-15 e (d) 20Ni/SBA-15.

[Figure 10: SEM micrographs of samples (a) SBA-15, (b) 5Ni/SBA-15 (c) 10Ni/SBA-15 and (d) 20Ni/SBA-15.]

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 10) mostram que as amostras SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15 e 20Ni/SBA-15 possuem uma morfologia tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos, consistindo de agregados tipo corda [12]. Com o aumento de 7000 x, micrografia (a), também é possível observar rachaduras oriundas do estado de agregação das partículas. Nas amostras (b) 5Ni/SBA-15, (c) 10Ni/SBA-15 e (d) 20Ni/SBA-15 observa-se a presença de rugosidades na superfície dos materiais, tornando-se mais nítidas com o aumento da concentração de impregnação. Nesse caso, observa-se uma distribuição uniforme do óxido de níquel sobre a superfície e nos poros do material, ao contrário do que ocorreu com o MCM-48. Isso revela o comportamento da distribuição do tamanho de poros e área específica conforme evidenciado pelas análises de DRX e adsorção de nitrogênio (Tabela I).

Testes de adsorção

A Fig. 11 mostra as isotermas de adsorção de CO₂ dos adsorventes investigados.

A adsorção de CO₂ apresentou um aumento uniforme ao longo da faixa de pressão investigada. Este fato pode

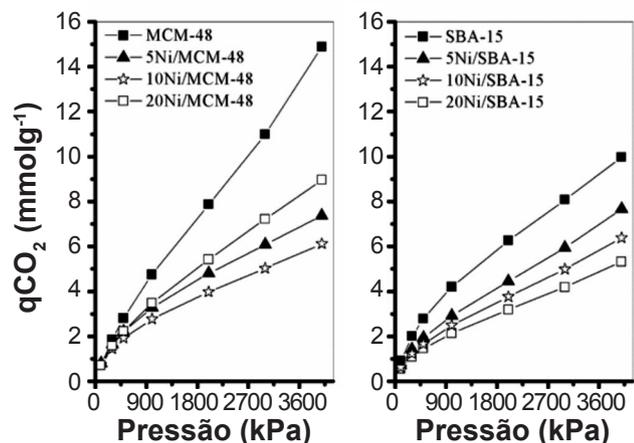


Figura 11: Isothermas de adsorção de CO_2 das amostras MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 e SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15.

[Figure 11: CO_2 adsorption isotherms of the samples MCM-48, 5Ni/MCM-48, 10Ni/MCM-48, 20Ni/MCM-48 and SBA-15, 5Ni/SBA-15, 10Ni/SBA-15, 20Ni/SBA-15.]

ser atribuído ao aumento das interações intermoleculares dentro do reator, onde o quadripolo de dióxido de carbono interage mais fortemente com a superfície a base de sílica dos materiais mesoporosos em pressões mais elevadas, onde há maior aproximação entre adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, ocasionando uma maior adsorção de CO_2 [20, 29].

A modificação desses materiais com diferentes teores de níquel ocasionou uma redução da capacidade de adsorção dos adsorventes, ocorrido possivelmente devido a redução da quantidade de sítios de adsorção proporcionada pela forte interação entre o óxido de níquel e a superfície dos materiais, como também devido ao bloqueio no sistema de poros resultando em limitações difusionais para o CO_2 . Observa-se uma tendência global em relação à capacidade de adsorção para os materiais investigados da seguinte forma: MCM-48 > 20Ni/MCM-48 > 5Ni/MCM-48 > 10Ni/MCM-48 e SBA-15 > 5Ni/SBA-15 > 10Ni/SBA-15 > 20Ni/SBA-15. Para a SBA-15, nota-se uma relação de proporcionalidade entre a diminuição da área específica (Tabela II) e a redução da quantidade de CO_2 adsorvido pela amostra quando aumenta-se o teor de óxido de níquel impregnado, possivelmente relacionada ao bloqueio no sistema de poros da SBA-15 devido ao óxido de níquel. Por sua vez, o MCM-48, com estrutura cúbica de poros com gargalo estreito e corpo largo, não apresenta esse comportamento regular quando impregnado. Nesse caso não há relação crescente ou direta de capacidade adsorptiva com o teor de níquel. Conforme micrografias apresentadas para as amostras de MCM-48 (Fig. 9), a amostra 20Ni/MCM-48 apresentou uma distribuição bastante homogênea das partículas do óxido de níquel, ocasionando possivelmente um aumento na quantidade de sítios de adsorção, o que proporcionou uma maior capacidade de adsorção de CO_2 em comparação as amostras 5Ni/MCM-48 e 10Ni/MCM-48.

CONCLUSÕES

Os adsorventes mesoporosos MCM-48 e SBA-15 foram sintetizados e modificados quimicamente por impregnação com óxido de níquel e testados na adsorção de CO_2 em uma determinada faixa de pressão. As maiores concentrações de adsorção ocorreram com a pressão em 4000 KPa para os materiais MCM-48 (14,89 mmol g^{-1}) e SBA-15 (9,97 mmol g^{-1}) não impregnados. As capacidades de adsorção seguem a ordem: MCM-48 > 20Ni/MCM-48 > 5Ni/MCM-48 > 10Ni/MCM-48 e SBA-15 > 5Ni/SBA-15 > 10Ni/SBA-15 > 20Ni/SBA-15. Os resultados mostraram que a presença do óxido de níquel nos poros e na superfície dos materiais mesoporosos MCM-48 e SBA-15 resultaram na redução da capacidade de adsorção de CO_2 em comparação com os adsorventes puros, indicando que a interação entre o óxido de níquel e a superfície dos materiais, assim como o não bloqueio do sistema de poros tem grande influência neste processo. As diferenças na arquitetura dos canais dos poros e no tipo de estrutura ordenada de cada material foram fatores determinantes das características morfológicas dos sólidos obtidos após impregnação. A estrutura hexagonal com poros cilíndricos presentes na SBA-15 propiciou uma maior uniformidade para o processo de impregnação com nitrato de níquel, com progressiva redução da área específica com o aumento do teor de níquel depositado, conforme evidenciado através das micrografias eletrônicas de varredura e das propriedades texturais para o referido adsorvente. Nesse caso, a adsorção de CO_2 foi apenas física, não sofrendo influência da interação entre o óxido de níquel e o gás. Por sua vez, o MCM-48, com estrutura cúbica de poros com gargalo estreito e corpo largo, apresentou comportamento distinto ao que foi observado para a SBA-15, onde o teor de níquel e sua dispersão sobre as partículas do material mesoporoso influenciaram tanto na área específica do sólido como na capacidade de adsorção de CO_2 . Os resultados obtidos sugerem que os adsorventes mesoporosos investigados apresentam potencial para adsorção de dióxido de carbono em baixas temperaturas e altas pressões.

AGRADECIMENTOS

Ao LCR/NUPPRAR (Laboratório de Catálise e Refine de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] International Energy Agency, "The Technology Roadmap, Carbon capture and storage", France (2013).
- [2] S. M. Benson, F. M. Orr Jr, *Carbon dioxide capture and storage*, Mater. Res. Soc. Bull. **33** (2008) 303-305.
- [3] A. Macario, A. Katovic, G. Giordino, F. Iucolano, D. Caputo, *Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration*, Microporous Mesoporous Mater. **81**

- (2005) 139-147.
- [4] T. Nguyen, M. Hilliard, G. T. Rochelle, *Amine volatility in CO₂ capture*, Int. J. Greenhouse Gas Control **4** (2010) 707-715.
- [5] M. R. Mello, D. Phanon, G. Q. Silveira, N. Llewelly, C. M. Ronconi, *Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture*, Microporous Mesoporous Mater. **143** (2011) 174-179.
- [6] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, "Catálise Heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal (1989).
- [7] R. Ciola, "Fundamentos da Catálise", Ed. Univ. S. Paulo, Editora Moderna, S. Paulo, SP (1981).
- [8] M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Ganesh, M. M. Peng, H. T. Jang, *Synthesis of copper exchanged heteropolyacids supported on MCM-48 and its application for CO₂ adsorption*, J. Ind. Eng. Chem. **17** (2011) 628-632.
- [9] A. Zukal, C. O. Arean, M. R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerová, J. Cejka, *Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeólita*, Microporous Mesoporous Mater. **146** (2011) 97-105.
- [10] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beccck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature **359** (1992) 710-712.
- [11] P. Selvam, S. E. Dapurkar, *Catalytic activity of highly ordered mesoporous VMCM-48*, Appl. Catalysis A: General **276** (2004) 257-265.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science **279** (1998) 548.
- [13] J. Shi-lin, Z. Hua, L. Zhang, J. Mater. Chem. **14** (2004) 795-806.
- [14] G. E. Luz Jr, A. C. R. Melo, S. H. Lima, A. S. Araujo, V. Fernandes Jr, *Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo La-SBA-15*, Quimica Nova **33**, 8 (2010) 1646-1648.
- [15] D. Jang, S. Park, *Influence of nickel oxide on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons*, Fuel **102** (2012) 439-444.
- [16] T. G. Oliveira, S. W. M. Machado, S. C. G. Santos, M. J. B. Souza, A. M. G. Pedrosa, *Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas*, Quim. Nova **37**, 4 (2014) 610-617.
- [17] F. Meshkani, M. Rezaei, M. Andache, *Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane*, J. Ind. Eng. Chem. **20** (2014) 1251-1260.
- [18] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolk, M. M. Bettahar, *Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves characteristics and activity in the hydrogenation of benzene*, Appl. Catalysis A: General **268** (2014) 241-253.
- [19] M. Laribi, K. Bachari, R. Chebout, M. Touati, *Synthesis, characterization and catalytic application of the nickel containing mesoporous silica*, J. Assoc. Arab. Univ. Basic Appl. Sci. **12** (2012) 42-47.
- [20] A. S. Frey, O. Hinrichsen, *Comparison of differently synthesized Ni(Al)MCM-48 catalysts in the ethane to propene reaction*, Microporous Mesoporous Mater. **164** (2012) 164-171.
- [21] S. Park, S. Lee, *A study on hydrogen-storage behaviors of nickel-loaded mesoporous MCM-41*, J. Colloid Interface Sci. **346** (2010) 194-198.
- [22] A. Doyle, B. K. Hodnett, *Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH*, Microporous Mesoporous Mater. **63** (2003) 53-57.
- [23] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.
- [24] S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", University Press, Oxford, UK (1945).
- [25] D. Liu, X. Y. Quek, W. N. E. Cheo, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, *MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction*, J. Catalysis **266** (2009) 380-390.
- [26] M. Kruk, M. Jaroniec, H. J. Shin, R. Ryoo, S. H. Joo, *Optimization of silica/surfactant ratio in MCM-41 synthesis*, Studies Surfaces Sci. Catalysis **156** (2005) 55-62.
- [27] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10834-10843.
- [28] M. K. Montañez, R. Molina, S. Moreno, *Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen Production*, Int. J. Hydrogen Energy **39** (2014) 8225-8237.
- [29] X. Wang, X. Ma, C. Song, D. R. Locke, S. Siefert, R. E. Winans, J. Möllmer, M. Lange, A. Möller, R. Gläser, *Molecular basket sorbents polyethylenimine-SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: Characterization and sorption properties*, Microporous Mesoporous Mater. **169** (2013) 103-111.

(Rec.25/06/2014, Rev. 07/07/2014, Ac. 10/07/2014)