



MODIFICAÇÃO DA ZEÓLITA LTA ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DO GLUTAMATO MONOSSÓDICO COMO AGENTE DE MESOPOROSIDADE APLICADA NA ADSORÇÃO DE CO₂: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO CINÉTICO E DIFUSIVO

DIOGO P. S. SILVA^{1*}, MAYARA T. SILVA¹, DANIELA A. SANTOS¹, HIDILA S. T. SILVA¹, SARAH A. ALTINO¹, ANTONIO O. S. SILVA²

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

²Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: diogo.pimentel@ufu.br

RESUMO – Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ de zeólitas LTA microporosas e hierárquicas em diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 e 50 °C) e pressão atmosférica. O glutamato monossódico foi empregado na síntese da zeólita LTA como agente de mesoporosidade, que ao contrário de outros direcionadores orgânicos geradores de mesoporos, como surfactantes ou polímeros, pode ser facilmente removido por lavagem com água, eliminando a etapa de calcinação. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-X, análises térmicas, dessorção à temperatura programada de CO₂, adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Para as sínteses realizadas, confirmou-se a formação da estrutura cristalina da zeólita LTA. A amostra sintetizada com glutamato monossódico (LTA-Glut) apresentou um sistema de poros bimodal (micro-mesoporoso), que favoreceu o aumento da capacidade de adsorção de CO₂, melhorando o efeito difusional e a estabilidade em vários ciclos de adsorção-dessorção de CO₂ em comparação com a zeólita LTA microporosa (LTA-Conv).

INTRODUÇÃO

A alta concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera da Terra, resultante principalmente das emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis, tornou-se, atualmente, um problema importante devido à ligação entre o aumento do teor de CO₂ na atmosfera e as mudanças climáticas (Yang *et al.*, 2012). Diante disto, diferentes métodos vêm sendo propostos para a captura do dióxido de carbono, tais como, absorção, adsorção química e física, conversão química, separação criogênica e por membranas (Garshasbi *et al.*, 2017).

No entanto, os processos convencionais de absorção utilizando soluções aquosas de alcanolaminas são desvantajosos, uma vez que

necessitam de elevada quantidade de energia para regeneração das aminas (Pires *et al.*, 2011). A tecnologia de separação por membranas ainda é ineficaz tratando-se da extração de CO₂ puro e da recuperação de gases de combustão (Wang *et al.*, 2017). Diante disto, os métodos por adsorção se destacam por operar em condições relativamente brandas (baixas pressões), taxa de adsorção rápida e menor nível energético para regeneração dos adsorventes em relação às soluções de aminas (Choi *et al.*, 2009).

Processos que utilizam o método de adsorção utilizam diferentes materiais porosos como adsorventes, tais como sílica, carbonos, polímeros, metal-organic frameworks [MOF's] e zeólitas (Yoo *et al.*, 2018). Estudos variados descrevem a importância do projeto e modificação controlada do adsorvente para

obter elevada capacidade e seletividade na adsorção (Rao *et al.*, 2019). Com intuito do aprimoramento da capacidade adsorptiva, estudos recentes descrevem a utilização de materiais com estrutura hierárquica de poros, como alternativa promissora para a captura de CO₂, tais como, carbonos porosos hierárquicos, MOF's porosos hierárquicos, polímeros meso/microporosos, zeólitas e sílicas porosas hierárquicas (Besser *et al.*, 2016).

A estrutura microporosa das zeólitas impõe uma limitação à difusão de grandes moléculas ao interior da estrutura zeolítica, e com isso, diferentes metodologias vêm sendo adotadas para a otimização destas estruturas, como a síntese de zeólitas nanocristalinas contendo mesoporos intercrystalinos, síntese de zeólitas com estruturas hierárquicas utilizando *hard templates* ou supramolecular *soft templates*, e tratamentos pós-síntese como a desaluminação ou dessilicação (Silva *et al.*, 2019). No entanto, esses procedimentos que utilizam moldes (*hard* e *soft templates*) tendem a ser onerosas devido ao elevado custo dos agentes promotores de mesoporosidade, além disto, faz necessário uma etapa pós-síntese de calcinação para a remoção do *template*, e tão como, a desaluminação e dessilicação, com o uso de solução ácida ou vapor e solução alcalina, respectivamente (Jia *et al.*, 2019).

Chen *et al.* (2016) descreveram uma rota alternativa para a obtenção da zeólita LTA hierárquica (diâmetro de poros ~ 10 nm) com a utilização de agentes promotores de mesoporosidade comercialmente baratos, como os aminoácidos L-lisina, L-carnitina, e seus sais derivados L-lisina acetato e L-carnitina tartarato. Esses sais demonstraram ser de fácil remoção após a síntese hidrotérmica através de uma simples etapa de lavagem, eliminando totalmente a necessidade do processo de calcinação.

Diante do exposto, este trabalho desenvolveu o estudo da síntese da zeólita LTA microporosa convencional e com estrutura hierarquizada de poros, utilizando como gerador de mesoporosidade o glutamato de sódio monohidratado, que é um sal sódico do ácido glutâmico, sendo um dos aminoácidos não essenciais mais abundantes que ocorrem na natureza (Ninomiya, 1998) e de baixo custo comercial. Posteriormente, os adsorventes

sintetizados foram avaliados no desempenho da capacidade de adsorção de CO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese de zeólita LTA

Zeólita LTA convencional (LTA-Conv):

A síntese foi realizada utilizando uma mistura com composição molar 1,0 Al₂O₃ : 1,9 SiO₂ : 3,2 Na₂O : 128,0 H₂O, com metodologia adaptada da literatura (Jia *et al.*, 2019). A mistura reacional foi preparada da seguinte forma: (i) dissolução do hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 98%) em 50% da água total necessária para a síntese e, em seguida, adição do aluminato de sódio (Sigma-Aldrich, 98%) (Solução A); (ii) diluição do silicato de sódio (Carlo Erba, 97%) na água restante (Solução B); (iii) as soluções A e B foram misturadas sob agitação a 200 rpm por 30 min. O gel de síntese obtido foi transferido para um frasco de polipropileno de 500 ml, hermeticamente fechado, e aquecido em estufa a 100 °C por 4 h. Em seguida, os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 24 h.

Zeólita LTA com glutamato (LTA-Glut):

A síntese foi realizada utilizando os mesmos reagentes descritos na seção anterior, com adição do glutamato monossódico (C₅H₈NO₄Na - Sigma-Aldrich, 98%). A metodologia foi adaptada de Chen *et al.* (2016). A mistura reacional, com composição molar 1,0 C₅H₈NO₄Na : 1,0 Al₂O₃ : 1,9 SiO₂ : 3,2 Na₂O : 128,0 H₂O, foi preparada da seguinte forma: (i) dissolução do hidróxido de sódio em 30% da água total necessária para a síntese e, em seguida, adição de aluminato de sódio (Solução A); (ii) diluição de silicato de sódio em 40% da água (Solução B); (iii) diluição de glutamato monossódico na água restante (Solução C); (iv) as soluções A e B foram misturadas sob agitação a 200 rpm por 20 min, então a solução C foi adicionada e a mistura resultante foi homogeneizada sob agitação a 200 rpm por 30 min. O tratamento hidrotérmico foi realizado em um reator Parr 4560 de 300 mL a 100 °C, sob agitação de 200 rpm por 5 h. Os sólidos foram recuperados, lavados e secos sob as mesmas condições descritas para a amostra

LTA-Conv. Uma porção dos sólidos obtidos não foi submetida à etapa de lavagem, a fim de confirmar a presença de glutamato monossódico no material. Esta amostra foi denominada LTA-Glut-Semlavagem).

Caracterizações

A análise de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Shimadzu DRX - 6000, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro Ni, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 3 e 40° , com velocidade do goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. As áreas dos picos de difração localizados na região 2θ de 10, 12, 16, 21, 24, 26, 27, 29 e 34° foram utilizadas para calcular a cristalinidade das amostras (CHEN *et al.*, 2016).

As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu DTG-60H, com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sob atmosfera de ar com vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 800°C .

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu IRTrace-100, na região de $400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$.

As medições de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 na faixa P/P_0 entre 0,01 e 0,99. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada pelo método BET. A área de microporos (S_{Mic}), área externa (S_{Ext}) e volume de microporos (V_{Mic}) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (V_{Total}) foi medido pela quantidade de N_2 adsorvido a uma pressão relativa próxima à unidade ($P/P_0 = 0,995$). O volume mesoporoso (V_{Meso}) foi obtido pela diferença entre o volume total de poros e o volume microporoso. A distribuição do tamanho dos poros foi obtida a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo método BJH.

Os perfis de dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) foram determinados em um sistema analítico SAMP3 Termolab Brasil, onde as amostras foram inicialmente tratadas a 400°C sob uma vazão de hélio de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 1 h, depois resfriadas à temperatura ambiente e submetidos a fluxo de CO_2 de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 45 min, seguido de exposição à corrente de hélio de 30

$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 1 h. As curvas de dessorção foram obtidas na faixa de temperatura de 100 a 800°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sob vazão de hélio de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A densidade dos sítios básicos foi determinada pela estimativa da área sob o espectro DTP- CO_2 na faixa de temperatura de 50°C a 190°C e de 190°C a 600°C .

Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) foram adquiridas em um microscópio eletrônico Shimadzu SSX-550 e micrografias eletrônicas de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico Tecnai G2 Spirit TWIN operado a 120 keV com resolução de linha de 0,2 nm.

Experimentos de adsorção e regeneração de CO_2

Os ensaios de adsorção de CO_2 foram realizados em balança termogravimétrica Cahn D-200, em sistema de leito fixo a 10, 20, 30, 40 e 50°C , sob pressão atmosférica. As amostras foram inicialmente tratadas para remoção de compostos voláteis e umidade, sob fluxo de argônio de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a 110°C por 1 h. As medidas de adsorção foram realizadas sob um fluxo de CO_2 de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 1 h. Aproximadamente 10 mg de adsorvente foram usados por análise. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata para garantir a precisão das medições. A capacidade de adsorção de cada adsorvente foi definida como a massa de CO_2 adsorvida pela massa de adsorvente, como apresentada na Equação 1.

$$q = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde q é a capacidade de adsorção $\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$; m_i é a massa inicial do adsorvente (mg); e m_f é a massa final de adsorvente (mg).

Cinco ciclos de adsorção-dessorção foram realizados a 30°C , com intuito de avaliar a estabilidade na capacidade de adsorção das zeólitas. Após cada ciclo, os adsorventes foram regenerados de acordo com o tratamento descrito anteriormente nesta seção.

Estudo Cinético do Processo de Adsorção de CO_2 a 30°C

Os dados experimentais foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados a partir da

função de regressão não linear utilizando o software Statistica 64. Os parâmetros otimizados foram obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intraparticular (IPD) (Silaghi *et al.*, 2016), mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos cinéticos de adsorção.

Modelos Cinéticos	Modelo não linear	Modelo linear
PFO	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{k_1}{2.303} \cdot t$
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$
IPD	-	$q_t = K_{it} t^{0.5} + C$
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$

onde q_t e q_e são as quantidades de CO₂ adsorvidas em um determinado momento e no equilíbrio, respectivamente em (mg·g⁻¹); t é o tempo de adsorção (min); k_1 (min⁻¹) e k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) são as constantes de taxa cinética PFO e PSO, respectivamente; k_{it} (mg·g⁻¹·min^{-0.5}) é a constante de taxa IPD; C é a constante que está relacionada à espessura da camada limite; α (mg·g⁻¹·min⁻¹) é a taxa de adsorção inicial; β (g·mg⁻¹) é a constante de dessorção.

Para avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos, o coeficiente de determinação (R^2), a Soma dos Erros de Predição Quadrados (SSE) e o Erro Quadrado Médio (MSE) foram calculados de acordo com as Equações 2 a 4, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \overline{y_{i,exp}})^2} \quad (2)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad (3)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad (4)$$

onde $y_{i,exp}$ é o valor experimental da observação i , $y_{i,mod}$ é o valor de predição do modelo, $\overline{y_{i,exp}}$ é

o valor médio dos experimentos e n é o total de pontos experimentais.

Estudo de difusividade do CO₂ em zeólitas LTA

Considerando que a difusão intraparticular é a etapa limitante e assumindo um longo período de adsorção (entre 10 - 55 min), as características difusivas das zeólitas foram determinadas usando a Equação 5 (Ruthven, 1995).

$$\frac{q(t)}{q(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[\frac{-\pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right] \quad (5)$$

onde $q(t)$ e $q(\infty)$ são a capacidade de CO₂ adsorvida no tempo t e em equilíbrio, respectivamente; D_{eff} é a difusividade efetiva e r é o raio da partícula. Logo, o gráfico do $\ln(1 - q(t)/q(\infty))$ versus t se aproximará de uma reta com inclinação em $-\pi^2 D_{eff}/r^2$ e interceptará $\ln(6/\pi^2)$ em $t = 0$.

RESULTADOS E DISCUSÕES

Características físico-químicas das zeólitas LTA

A Figura 1 apresenta os padrões de difração de raios-X (DRX) das zeólitas LTA. Ambas as amostras exibiram os picos característicos indexados (JCPDS n° 73-2340) a célula unitária cúbica, grupo espacial Fm-3c, da estrutura da zeólita LTA (Zavareh *et al.*, 2018). O perfil de DRX da amostra LTA-Glut não evidencia a reflexão (211), indicando que os picos de menor intensidade são afetados diretamente pelo grau de hidratação do material (seção 3.1.2) ou devido a mudança de simetria na posição relativa entre os átomos de Si e Al pela inserção do glutamato monossódico no interior dos cristais (Ameh *et al.*, 2017).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de célula unitária (a_0), distância oxigênio-oxigênio ($d_{(OO)}$) e distância média de silício ou alumínio-oxigênio ($d_{(Si,Al)-O}$) para a estrutura das zeólitas LTA. A amostra LTA-Glut apresenta maiores valores de a_0 , $d_{(OO)}$ e $d_{(Si,Al)-O}$ em relação ao convencional, indicando uma expansão da rede deste material. A cristalinidade relativa da amostra LTA-Glut foi inferior ao material

LTA-Conv, devido à diminuição da fração de volume da fase cristalina.

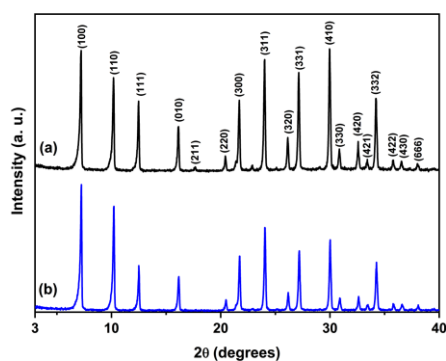


Figura 1: Padrões de DRX das amostras de LTA: (a) LTA-Conv e (b) LTA-Glut.

Tabela 2: Parâmetros de rede da estrutura das zeólitas LTA.

Sample	2θ	^a a ₀ (Å)	^b d _(OO) (Å)	^b d _{(Si,Al)-O} (Å)
LTA-Conv	7.29°	12.12	5.33	1.63
LTA-Glut	7.14°	12.38	5.44	1.67

^a Parâmetro de célula unitária.

^b Distância oxigênio-oxigênio e distância média de silício ou alumínio-oxigênio

Conforme apresentado na Figura 2, a curva termogravimétrica mostra as perdas de massa em diferentes estágios. Ela também fornece informações termodinâmicas detalhadas por meio da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG). A curva TG das amostras de LTA mostra que a perda de massa total (LTA-Conv = 19,85% e LTA-Glut = 22,04%) ocorre em três etapas: (i) a quantidade acumulada entre a temperatura ambiente e 235 °C (LTA-Conv = 16,47% e LTA-Glut = 18,45%) está relacionada à perda de água fracamente ligada a superfície externa do adsorvente; (ii) no intervalo de 235 e 420 °C refere-se às moléculas de água mais estreitamente ligadas na cavidade sodalita (LTA-Conv 2,72% e LTA-Glut = 2,85%); (iii) e acima da temperatura de 420 °C trata-se da desidratação dos grupos silanois (LTA-Conv = 0,66% and LTA-Glut = 0,74%) (Tounsi *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2019).

Os perfis de TG e DTG da amostra LTA-Glut-Semlavagem e do glutamato de sódio demonstram um evento em torno de 57 °C (5,22% da perda de massa) e dois eventos

em torno de 177 °C e 237 °C (19% da perda de massa), referente à dessorção da água, respectivamente, e dois eventos similares em torno de 345 °C (7,26% de perda de massa para a LTA-Glut-Semlavagem e 31,62% para o glutamato monossódico) e 670 °C (8,41% de perda de massa para a LTA-Glut-Semlavagem e 15,35% para o glutamato monossódico), atribuídos à decomposição do glutamato monossódico. Esses resultados denotam a presença agente de mesoporosidade no gel recuperado da amostra LTA-Glut-Semlavagem.

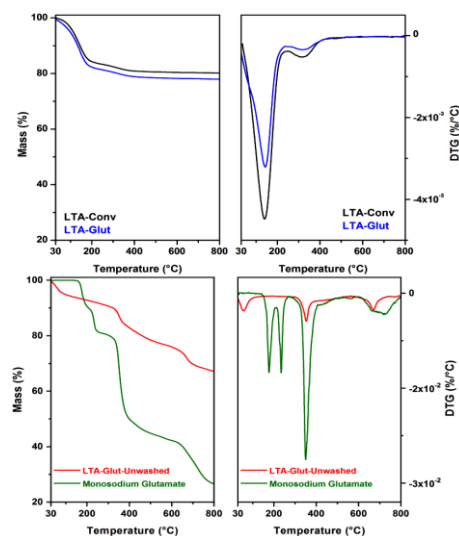


Figura 2: Curvas TG e DTG de zeólitas LTA

Os espectros de FTIR (Figura 3(a)) para amostras não calcinadas de LTA mostraram bandas de absorção distintas em torno de 465, 559, 667 e 1003 cm^{-1} , atribuídas à flexão T–O (T = Si e Al), vibração externa de anéis duplos (d4r), vibração interna do T–O simétrico e alongamento assimétrico, respectivamente, da estrutura LTA. A banda intensa em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de flexão na molécula de água (FLANIGEN *et al.*, 1974).

A Figura 3(b) apresenta os espectros de FTIR da amostra LTA-Glut-Semlavagem e do glutamato monossódico. As bandas em torno de 28 e 37 cm^{-1} referem-se aos grupos OH-livre para o monoglutamato de sódio. Para ambos os espectros, a banda em 1103 cm^{-1} é atribuída ao grupo –COOH. As bandas por volta de 1413 e 2983 cm^{-1} referem-se aos grupos –CH₂. A banda em 1670 cm^{-1} é atribuída aos grupos C=O. A banda em 3108 cm^{-1} é referente ao estiramento dos grupos C–H, e a banda por volta

de 3411 cm^{-1} são atribuídas aos grupos $-\text{NH}_2$ (Kumirska, 2010).

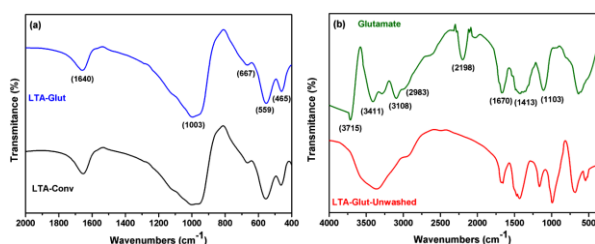


Figura 3: Espectros de FTIR: (a) amostras LTA não calcinadas e (b) LTA-Glut-Semlavagem e glutamato monossódico.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição do tamanho de poros BJH (Figura 4) das zeólitas LTA exibem informações detalhadas sobre as diferenças nas propriedades texturais dos materiais sintetizados e modificados. As isotermas da zeólita LTA convencional não apresentam aumento significativo da quantidade adsorvida na faixa de pressão de $P/P_0 = 0,2-0,9$. Tal fato ocorre devido ao fato de que os cátions de sódio localizados ou próximos aos poros do anel de oito membros da zeólita LTA impedem a difusão das moléculas de nitrogênio dentro desses poros em um tempo de equilíbrio razoável, e, portanto, muitas vezes ocorre que nenhuma isoterma de adsorção pode ser registrada (Cho *et al.*, 2009).

A amostra LTA-Glut denotou um aumento acentuado da quantidade adsorvida de N_2 em $P/P_0 < 0,05$ o que demonstra a presença de microporos, mas o aumento gradual na faixa de pressão de $P/P_0 = 0,2-0,9$ significa a geração de mesoporosidade na estrutura LTA. Isto é confirmado a partir da distribuição BJH de tamanho de poros (Figura 4(b)), onde a amostra LTA-Glut apresenta mesoporos na faixa entre 10 a 50 nm, com pico de distribuição centrado entre 30-40 nm.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais obtidas a partir das análises de adsorção-dessorção de N_2 . Verifica-se a atuação efetiva do glutamato de sódio monohidratado com agente promotor de mesoporosidade na estrutura LTA, proporcionando um aumento expressivo dos valores de área e volume de poros em comparação ao material convencional, onde a amostra LTA-Glut apresenta uma distribuição bimodal de poros (micro-mesoporos).

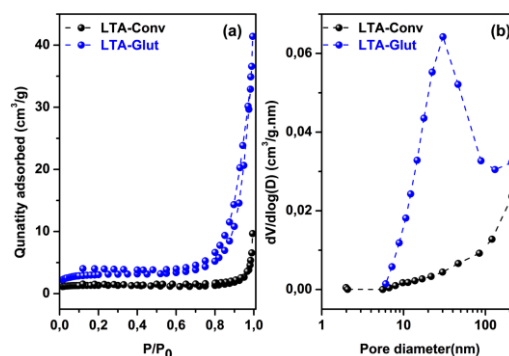


Figura 4: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) curvas de distribuição de tamanho de poros BJH

Tabela 3: Propriedades texturais das zeólitas LTA.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
LTA-Conv	5.16	0.55	0.006	0.002	0.004
LTA-Glut	11.66	3.81	0.05	0.003	0.047

Os perfis DTP- CO_2 das zeólitas LTA denotam dois eventos, com o primeiro apresentando a temperatura máxima de dessorção por volta de $130\text{ }^\circ\text{C}$ (sítios básicos fracos e moderados) e o segundo em torno de $370\text{ }^\circ\text{C}$ (sítios fortes). As densidades totais de sítios básicos obtidas apresentaram valores próximos (LTA-Conv = $38\text{ }\mu\text{mol}$ de CO_2 por g^{-1} de adsorvente e LTA-Glut = $31\text{ }\mu\text{mol}$ de CO_2 por g^{-1} de adsorvente). Essa pequena diferença provavelmente se deve a remoção do glutamato de sódio da estrutura LTA-Glut, o qual além de atuar como agente promotor de mesoporosidade, também interage fortemente via forças de Coulomb compensado a carga negativa do alumínio da estrutura zeolítica (Chen *et al.*, 2016).

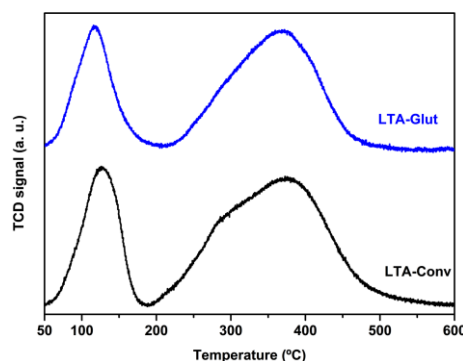


Figura 5: Perfis DTP- CO_2 de zeólitas LTA.

As micrografias das zeólitas apresentadas na Figura 6 revelam a natureza policristalina de ambos os materiais, com a amostra LTA-Conv possuindo morfologia de cristal em forma cúbica com bordas truncadas típicas do cristalino LTA (Chen *et al.*, 2016). Por outro lado, a amostra LTA-Glut apresentou uma morfologia esferoidal com defeitos em seus cristais, o que podemos atribuir aos mesoporos gerados pela remoção do monoglutamato de sódio após a lavagem. Ambos os materiais apresentam tamanho de cristais inferiores a 5 μm .

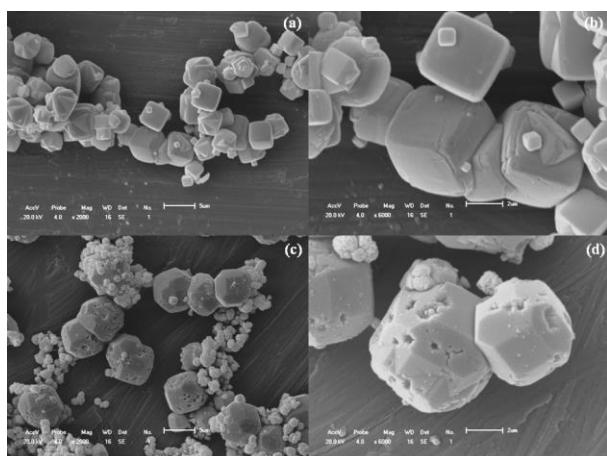


Figura 6: Imagens MEV (a, b) LTA-Conv e (c, d) LTA-Glut.

A Figura 7 mostra imagens em TEM das micro e meso estruturas de zeólitas LTA. A micrografia da amostra LTA-Conv mostra uma formação centrossimétrica de cubos (~ 780 nm) contendo canais microporosos. Devido às limitações do equipamento, não foi possível diferenciar os canais da estrutura LTA: super cavidades α . Essas cavidade possuem diâmetro interno de 1,14 nm e são acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de oito átomos de oxigênio com diâmetro igual a 0,42 nm; e um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades de sodalita e super cavidades α , acessíveis por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio com diâmetro igual a 0,22 nm) (Baghdadi, 2017). Apesar deste fato, os resultados sugerem que as aberturas observadas são super cavidades α ($\sim 1,1$ nm). Por outro lado, a amostra LTA-Glut exibiu claramente a presença de canais micro (super cavidades $\alpha \sim 1,2$ nm de diâmetro) e mesoporosos ($\sim 20,8$ nm) formando uma estrutura hierárquica de poros. Embora os

mesoporos formados não sejam bem ordenados, eles estão homoganeamente distribuídos por todo o domínio da estrutura.

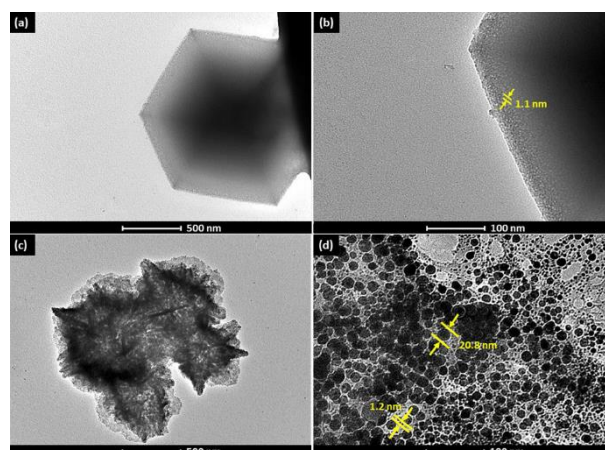


Figura 7: Imagens TEM (a, b) LTA-Conv e (c, d) LTA-Glut.

Medições de adsorção de CO₂

Efeito da temperatura de adsorção: A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção de CO₂ obtidas a diferentes temperaturas das zeólitas LTA. O processo de adsorção de CO₂ é termodinamicamente exotérmico e, portanto, a elevação da temperatura provocou uma diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento da entropia na camada limite externa e interna nos poros do adsorvente (Wang *et al.*, 2019). Esse comportamento foi observado para ambos os materiais estudados, havendo um incremento da quantidade adsorvida com a diminuição da temperatura (Tabela 3). A maior capacidade de adsorção foi apresentada a 10 °C, com a LTA-Glut apresentando maior capacidade de adsorção (155,50 mg·g⁻¹) em relação a LTA-Conv (114,20 mg·g⁻¹). Assim, houve um aumento de 37% do material mesoporoso em relação ao microporoso, evidenciando um efeito direto do sistema bimodal de poros (micro-mesoporoso) no incremento da capacidade adsorviva, devido a maior acessibilidade aos sítios ativos (Chen *et al.*, 2016; Hong *et al.*, 2019).

Na temperatura de 50 °C, as zeólitas apresentam comportamento similar de adsorção na qual até os 30 min iniciais, há uma adsorção progressiva de CO₂ para ambos os materiais, após esse período, a amostra LTA-Conv apresenta um equilíbrio na adsorção, enquanto isto, a estrutura LTA-Glut ainda apresenta um crescimento na capacidade adsorviva. Essa

tendência ocorre devido à rápida cobertura dos sítios ativos pelo adsorvato da estrutura microporosa, em contrapartida, a estrutura micro-mesoporosa da LTA-Glut, permite uma maior difusão de CO₂, aumentando a capacidade de adsorção deste material em relação à LTA-Conv.

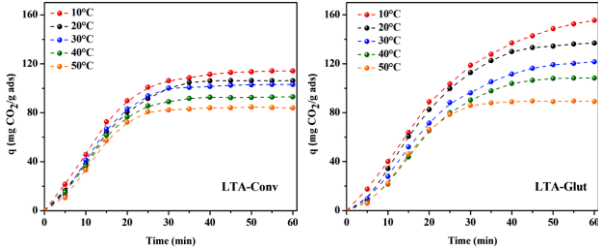


Figura 8: Isotermas de adsorção de CO₂ em diferentes temperaturas das zeólitas LTA

Tabela 4: Quantidade de CO₂ adsorvida pelas zeólitas LTA a diferentes temperaturas

Amostra	^a q _{final} (mg CO ₂ /g ads)				
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
LTA-Conv	114.20	106.1	103.17	93.00	84.00
LTA-Glut	155.55	137.0	121.60	108.37	89.18

^aCapacidade de adsorção do CO₂ após 60 min.

Estudo Cinético do Processo de Adsorção de CO₂ a 30 °C: Os dados experimentais da capacidade adsorvativa de CO₂ na temperatura de 30 °C foram ajustados aos modelos cinéticos de PFO, PSO, IPD e Elovich (Figura 9) para determinar as etapas e o mecanismo que rege o processo de adsorção de CO₂ nas estruturas LTA microporosa e hierarquizada. Os valores dos parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos pelos ajustes são mostrados na Tabela 4.

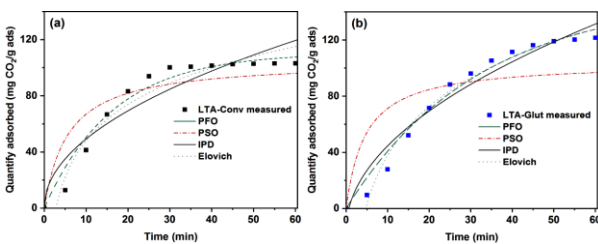


Figura 9: Dados experimentais e modelos cinéticos de taxa ajustados para adsorção de CO₂ a 30 °C, com: (a) LTA-Conv e (b) LTA-Glut.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para adsorção de CO₂ das zeólitas LTA a 30 °C.

Modelo Cinético	Parâmetro	Adosorvente	
		LTA-Conv	LTA-Glut
PFO	q_e (mg · g ⁻¹)	149.42	151.43
	k_1 (min ⁻¹)	0.0309	0.0310
	R^2	0.97	0.97
	SSE	162.24	190.06
	MSE	12.48	14.62
	q_e (mg · g ⁻¹)	142.38	190.24
PSO	k_2 (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	0.0004	0.0002
	R^2	0.89	0.83
	SSE	7562.15	2738.01
	MSE	22.66	33.30
IPD	k_{it} (mg · g ⁻¹ · min ^{-0.5})	16.21	21.39
	C	2.13	29.94
	R^2	0.91	0.95
	SSE	1924	1703
Elovich	MSE	17.41	16.35
	α (mg · g ⁻¹ · min ⁻¹)	13.49	10.67
	β (g · mg ⁻¹)	0.03	0.02
	R^2	0.92	0.99
	SSE	15.61	11.10

Com base nos resultados obtidos dos parâmetros estatísticos (R^2 , SSE e MSE), a sequência em que os dados experimentais de adsorção da LTA-Glut foram melhores ajustados aos modelos cinéticos foi: Elovich > PFO > IPD > PSO. O modelo de Elovich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, desse modo, existe uma heterogeneidade energética dos sítios de adsorção superficial na forma de uma distribuição retangular e mudanças significativas de energia de ativação (Guarín *et al.*, 2018). O modelo cinético de Elovich geralmente descreve o mecanismo de adsorção em três etapas: (1) difusão do adsorvato na interface gás-sólido; (2) ativação da superfície ou difusão interna, correspondendo a etapa limitante da reação e (3) desativação, etapa que é muito rápida (Baghdadi, 2017). Os outros modelos cinéticos estudados (PFO, IPD e PSO) apresentaram menor confiabilidade e, portanto, não explicam de forma coerente dos mecanismos que controlam o processo de adsorção de CO₂.

Em contrapartida, a ordem dos resultados experimentais de adsorção da amostra LTA-Conv que melhor se ajustou aos modelos cinéticos se comportou de modo diferente a sequência apresentada pela amostra LTA-Glut, com: PFO > Elovich > IPD > PSO. Portanto, o modelo cinético PFO apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, esse comportamento corrobora com as discussões realizadas anteriormente (Borhan *et al.*, 2019). Apesar deste modelo, usualmente ser aplicado na adsorção de um adsorvato (principalmente corantes) em fase líquida-sólida, outros trabalhos da literatura têm apresentado o modelo cinético PFO para explicar o mecanismo de adsorção de um adsorvato em fase gás-sólido (Shiue *et al.*, 2017). O mecanismo de adsorção do modelo cinético PFO pode ser descrito pelas seguintes etapas: (1) estágio inicial rápido limitado pela difusão do adsorvato através da interface gás-sólido; (2) etapa lenta limitada pela difusão do adsorvato em poros menores ou por uma adsorção lenta e (3) equilíbrio final (Simonin, 2016).

No entanto, vale ressaltar que o modelo cinético PSO apresentou o pior ajuste aos dados experimentais para LTA-Glut e LTA-Conv, indicando que a adsorção não tenha sido limitada pela quimissorção, mas por interações físicas entre as espécies (CO₂ + adsorventes) (Guarín *et al.*, 2018). Borhan *et al.* (2019) aponta que o modelo de PSO é inadequado para descrever o processo de adsorção de CO₂ em materiais adsorventes micro e/ou mesoporosos, uma vez que, esse ajuste só pode ser aplicado na fase inicial e não em todo mecanismo de adsorção.

O parâmetro cinético β é uma constante de dessorção para o modelo de Elovich. Conforme apresenta a Tabela 4, seu valor foi menor para o material LTA-Glut (10,67 g·mg⁻¹) em relação a LTA-Conv (13,49 g·mg⁻¹), indicando uma forte interação entre os grupos reativos de superfície do adsorvente LTA-Glut e moléculas do adsorvato, evidenciando em uma maior capacidade adsortiva (Baghdadi, 2017). Por outro lado, a constante α determina a velocidade de adsorção inicial. Os valores obtidos de 0.02 e 0.03 mg·g⁻¹·min⁻¹ para os

adsorventes LTA-Glut e LTA-Conv, respectivamente, indicam que a taxa de adsorção inicial apresenta relação direta à capacidade adsortiva dos materiais nas condições estudadas (Guarín *et al.*, 2018).

A Tabela 5 apresenta a comparação da capacidade de adsorção de CO₂ utilizando diferentes adsorventes (Bacsik *et al.*, 2016). LTA-Glut apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂ em relação aos outros materiais. Esse adsorvente apresenta elevadas propriedades texturais (que afetam diretamente o transporte de moléculas de CO₂ no interior dos poros) e maior acessibilidade aos de sítios ativos. Desse modo, a zeólita LTA hierarquizada (micro-mesoporosa) utilizando como gerador de mesoporosidade o glutamato de sódio monohidratado é um material promissor para adsorção do CO₂, uma vez que demonstrou uma elevada capacidade de adsorção quando comparada a outros materiais.

Tabela 5: Estudos comparativos da capacidade de adsorção de CO₂ em diferentes adsorventes.

Material*	q (mg/g)	Temperatura (°C)	Referência
Zeolite 4A	51.04	30	BACSIK <i>et al.</i> (2016)
PEA-Z4A	83.62	25	PANDA <i>et al.</i> (2019)
IPEA-Z4A	84.06	25	PANDA <i>et al.</i> (2019)
Urea-Z4A	19.80	25	PANDA <i>et al.</i> (2020)
HZ4A	73.04	30	PANDA <i>et al.</i> (2020)
Meso-LTA	66.44	30	NGUYEN <i>et al.</i> (2016)
LTA-Conv	103.10	30	Esse estudo
LTA-Glut	121.60	30	Esse estudo

*Abreviações Z4A = LTA, PEA = pentilamina e IPEA = iso-pentilamina

Estudo da difusividade de CO₂ em zeólitas LTA: A Figura 9 apresenta a relação linear entre o $\ln(1 - q(t)/q(\infty))$ e o tempo de adsorção do CO₂ nas zeólitas LTA estudadas na temperatura de 30 °C. Peng *et al.* (2020) apontaram que em materiais hierarquizados o efeito da difusão é significativamente maior do que o previsto pelo modelo difusional de estrutura esférica do adsorvente (Eq (5)), devido a maior heterogeneidade na geometria

(isto é, do raio) das partículas. Desse modo, determinar a D_{eff} considerando o raio da partícula pode não ser uma estimativa adequada para o cálculo desse parâmetro causando erros sistemáticos na quantificação desse.

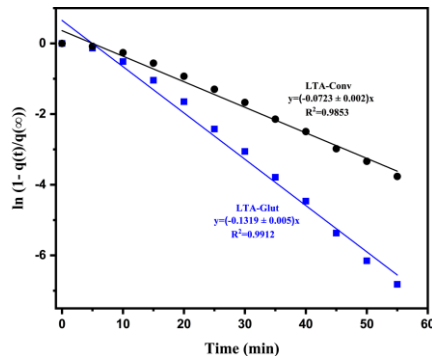


Figura 9: Relação linear entre o $\ln(1 - q(t)/q(\infty))$ e o tempo de adsorção do CO_2 na zeólita microporosa (LTA-Conv) e hierarquizada (LTA-Glut).

Por isso, a razão D_{eff}/r^2 foi utilizada para avaliar as propriedades difusionais nos materiais estudados. A LTA-Glut apresentou uma maior relação D_{eff}/r^2 ($14,49 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) em relação a LTA-Conv ($8,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), indicando um aumento significativo (cerca de 55%) na difusão do CO_2 no material hierarquizado em relação ao microporoso. Existem duas explicações para esse comportamento: bloqueio da fração de poros pelo mecanismo de adsorção e menor acessibilidade das moléculas de CO_2 aos sítios básicos devido a estrutura microporosa da LTA-Conv, resultando em uma menor difusividade intracristalina (Figura 10).

Por outro lado, a estrutura hierarquizada da LTA-Glut permite uma maior difusão de CO_2 na estrutura interna dos cristais (KARGER *et al.*, 2012). Outros trabalhos da literatura ratificam que a introdução de mesoporosidade em estruturas microporosas (como as zeólitas) aumenta a capacidade de difusão de determinadas moléculas (com diâmetro cinético compatível aos poros da estrutura cristalina) nos canais intracristalinos do adsorvente (Ruthven, 1995). Desse modo, o incremento na porosidade corrige uma das desvantagens das zeólitas que é sua limitada aplicação a moléculas menores (inferiores a 1 nm) a qual impõe limitações difusionais devido a sua microporosidade intrínseca.

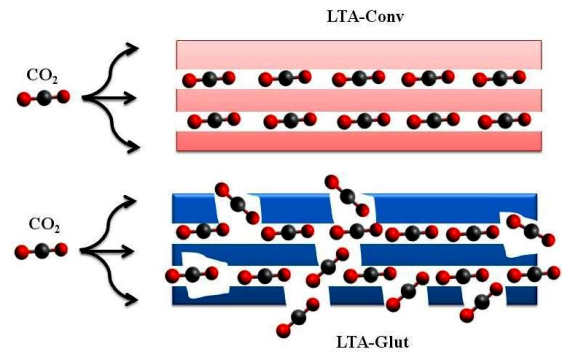


Figura 10: Representação esquemática do processo de difusão do CO_2 sob as zeólitas LTA.

Regeneração: Os materiais LTA-Conv e LTA-Glut foram submetidos a cinco ciclos de adsorção-dessorção de CO_2 , conforme apresentado na Figura 11. A quantidade de CO_2 adsorvida pelo material LTA-Conv diminuiu 8,50% após os ciclos de regenerações, passando de $103,10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $94,34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Por outro lado, a LTA-Glut apresentou uma pequena variação na capacidade adsortiva, em torno de 3,68% de perda, diminuído de $121,60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $117,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, denotando uma maior estabilidade de adsorção-dessorção em relação a estrutura microporosa.

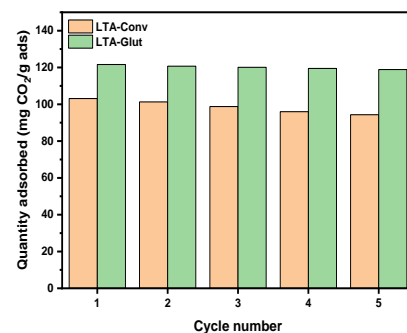


Figura 11: Ciclos de regeneração em LTA-Conv e LTA-Glut para adsorção de CO_2 .

CONCLUSÃO

A utilização do glutamato monossódico como agente promotor de mesoporosidade demonstrou eficácia, com a obtenção da zeólita LTA com estrutura hierarquizada, sem a necessidade de um tratamento térmico posterior, do qual se necessita com a utilização de *soft* ou *hard templates*, e tão como de tratamento pós-síntese como a desaluminização e/ou dessilicação. A estrutura LTA-Glut apresentou um aumento expressivo nos valores das propriedades texturais de área e volume em

relação ao material microporoso (LTA-Conv), apresentando uma distribuição de mesoporos na faixa 10 a 50 nm. A introdução de mesoporosidade na estrutura LTA demonstrou forte influência no aumento da capacidade de adsorção de CO₂ em todas as temperaturas estudadas, tão como, facilitando o caminho difusional e maior estabilidade em diversos ciclos de adsorção-dessorção, denotando um aprimoramento das características como adsorvente da estrutura LTA.

REFERÊNCIAS

- AMEH, A.E., FATOBA, O.O., MUSYOKA, N.M., PETRIK, L.F. (2017), Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA, *Powder Technol.*, Vol 306, p.17-25.
- BACSIK, Z., CHEUNG, O., VASILIEV, P., HEDIN, N. (2016), Selective separation of CO₂ and CH₄ for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56, *Applied Energy*, Vol 162, p.613-621.
- BAGHDADI, M. (2017), UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants, *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol 5, p.1906-1919.
- BESSER, B., TAJIRI, H.A., MIKOLAJCZYK, G., MOELLMER, J., SCHUMACHER, T.C., ODENBACH, S., GLAESER, R., KROLL, S., REZWAN, K. (2016), Hierarchical porous zeolite structures for pressure swing adsorption applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol 8, p.3277-3286.
- BORHAN, A., YUSUP, S., LIM, J.W., SHOW, P.L. (2019), Characterization and modelling studies of activated carbon produced from rubber-seed shell using KOH for CO₂ adsorption, *Processes*, Vol 7, p.855-868.
- CHEN, Z., ZHANG, J., YU, B., ZHENG, G., ZHAO, J., HONG, M. (2016), Amino Acid Mediated Mesopore Formation in LTA Zeolite, *J. Mater. Chem. A*, Vol 4, p.2305-2313.
- CHO, K., CHO, H.S., DE MENORVAL, L.C., RYOO, R. (2009), Generation of Mesoporosity in LTA Zeolites by Organosilane Surfactant for Rapid Molecular Transport in Catalytic Application, *Chem. Mat.*, Vol 21, p.5664-5673.
- FLANIGEN, E.M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, H.A. (1974), *Structural Studies of Zeolite Frameworks, Molecular Sieve Zeolites-I*, Vol 101, p.201-229.
- GARSHASBI, V., JAHANGIRI, M., ANBIA, M. (2017), Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays, *Appl. Surf. Sci.*, Vol 393, p.225-233.
- GUARÍN, R.J.R., MORENO, P.J.C., GIRALDO, G.L. (2018), Kinetic and equilibrium study of the adsorption of CO₂ in ultramicropores of resorcinol-formaldehyde aerogels obtained in acidic and basic medium, *Journal of Carbon Research*, Vol 4, p.52-70.
- HONG, M., CHEN, Z.W., ZHANG, J., DONG, L., WANG, Y.D., CHEN, C., YUAN, X.N. (2019), Synthesis and application of hierarchical zeolites prepared using amino-acid mesoporegens, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Vol 479, p.012113.
- JIA, X., KHAN, W., WU, Z., CHOI, J., YIPA, A.C.K. (2019), Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies, *Adv. Powder Technol.*, Vol 30, p.467-484.
- LAGERGREN, S. (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetensk. Handl.*, Vol 24, p.1-39.
- NINOMIYA, K. (1998), Natural occurrence, *Food Rev. Int.*, Vol 14, p.177-211.
- PENG, P., STOSIC, D., AITBLAL, A., VIMONT, A., BAZIN, P., LIU, X. M., YAN, Z. F., MINTOVA, S., TRAVERT, A. (2020), Unraveling the diffusion properties of zeolite-based multicomponent catalyst by combined gravimetric analysis and IR spectroscopy (AGIR), *ACS Catalysis*, Vol 10, p.6822-6830.
- PIRES, J.C.M., MARTINS, F.G., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., SIMOES, M. (2011), Recent developments on carbon capture

- and storage: An overview, *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol 89, p.1446-1460.
- RAO, L., LIU, S., WANG, L., MA, C., WU, J., AN, L., HU, X. (2019). N-doped porous carbons from low-temperature and single-step sodium amide activation of carbonized water chestnut shell with excellent CO₂ capture performance, *Chem. Eng. J.*, Vol 359, p.428–435.
- RUTHVEN, D. M. (1995), Diffusion in zeolites, In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Vol 97, p.223-234.
- SARKER, A.I., AROONWILAS, A., VEAWAB, A. (2017), Equilibrium and kinetic behaviour of CO₂ adsorption onto zeolites, carbon molecular sieve and activated carbons, *Energy Procedia*, Vol 114, p.2450-2459.
- SHIUE, A., HU, S.C., CHANG, S.M., KO, T.Y., HSIEH, A., CHAN, A. (2017), Adsorption kinetics and breakthrough of carbon dioxide for the chemical modified activated carbon filter used in the building, *Sustainability*, Vol 9, p.1533-1545.
- SILAGHI, M.C., CHIZALLET, C., SAUER, J., RAYBAUD, P. (2016), Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement, *J. Catal.*, Vol 339, p.242-255.
- SILVA, B.J.B., SOUSA, L.V., SARMENTO, L.R.A., CARVALHO, R.P., QUINTELA, P.H.L., PACHECO, J.G.A., FRÉTY, R., SILVA, A.O.S. (2019), Effect of desilication on the textural properties, acidity and catalytic activity of zeolite ZSM-23 synthesized with different structure-directing agents, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol 290, p.109647.
- SIMONIN, J.P. (2016), On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng.*
- WANG, X., WANG, D., SONG, M., XIN, C., ZENG, W. (2017), Tetraethylenepentamine-modified activated semicoke for CO₂ capture from flue gas, *Energ. Fuel*, Vol 31, p.3055-3061.
- WANG, X., ZENG, W., ZHANG, H., LI, D., TIAN, H., HU, X., LIU, W. (2019), The dynamic CO₂ adsorption of polyethylene polyamine-loaded MCM-41 before and after methoxypolyethylene glycol codispersion, *RSC advances*, Vol 9, p.27050-27059.
- YANG, J., ZHAO, Q., XU, H., LI, L., DONG, J., LI, J. (2012), Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites, *J. Chem. Eng. Data*, Vol 57, p.3701-3709.
- YOO, D.K., KHAN, N.A., JHUNG, S.H. (2018), Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): promising adsorbent for CO₂ capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction, *J. CO₂ Utiliz.*, Vol 28, p.319–325.