

Síntese, caracterização e adsorção de CO₂ em adsorventes à base de ferro sobre SBA-15

Diogo P. S. Silva¹, Bruno J. B. Silva², Elisa G. Sena³, Hidila S. T. Silva¹, Daniel S. V. Ferreira², Wemerson N. Silva², Renato S. Ferreira², Júlia V. Santos², Jailma B. Santos², Thatiane V. S. Martins², Antonio O. S. Silva³, Janaina H. Bortoluzzi², Simoni M. P. Meneghetti^{2*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Engenharia Química e Bioprocessos, Laboratório de Separação e Energias Renováveis (LASER).

²Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCar).

³Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat).

*E-mail: simoni.plentz@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O trabalho avaliou a capacidade de adsorção de CO₂ da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 impregnada com diferentes teores de ferro (10%, 20% e 30% em massa). As caracterizações físico-químicas realizadas, confirmaram a formação e manutenção das propriedades de textura e mesoestrutura do SBA-15, independente do teor de ferro impregnado. Esses resultados sugerem que os materiais modificados nesse trabalho são promissores para diversas aplicações relacionadas a catálise e adsorção, pois podem melhorar a transferência de massa e calor de reagentes/produtos para os sítios ativos mais internos da estrutura. Os resultados da adsorção de CO₂ mostraram que todos os adsorventes impregnados com Fe (Fe/SBA-15) apresentaram uma maior capacidade de adsorção de CO₂ (42,06 mg_{CO2}/g_{ads} para 10Fe/SBA-15, 71,02 mg_{CO2}/g_{ads} para 20Fe/SBA-15 e 43,55 mg_{CO2}/g_{ads} para 30Fe/SBA-15) em relação ao SBA-15 (12,09 mg_{CO2}/g_{ads}), isso pode ser atribuído ao caráter neutro do SBA-15. O estudo cinético demonstrou que os dados dos adsorventes Fe/SBA-15 se correlacionaram melhor com o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a quimissorção é a etapa limitante do processo de adsorção.

Palavras-chave: SBA-15; Ferro; Adsorção de CO₂; Estudo cinético.

ABSTRACT - The work evaluated the CO₂ adsorption capacity of SBA-15 mesoporous silica impregnated with different iron contents (10%, 20% and 30% by mass). The physical-chemical characterizations carried out confirmed the formation and maintenance of texture and mesostructure properties of SBA-15, regardless of the impregnated iron content. These results suggest that the materials modified in this work are promising for several applications related to catalysis and adsorption, as they can improve the mass and heat transfer of reactants/products to the innermost active sites of the structure. The CO₂ adsorption results showed that all adsorbents impregnated with Fe (Fe/SBA-15) had a higher CO₂ adsorption capacity (42.06 mg_{CO2}/g_{ads} for 10Fe/SBA-15, 71.02 mg_{CO2}/g_{ads} for 20Fe/SBA-15 and 43.55 mg_{CO2}/g_{ads} for 30Fe/SBA-15) compared to SBA-15 (12.09 mg_{CO2}/g_{ads}), this can be attributed to the neutral character of SBA-15. The kinetic study demonstrated that the Fe/SBA-15 adsorbent data correlated better with the pseudo-second order model, suggesting that chemisorption is the limiting step of the adsorption process.

Keywords: SBA-15; Iron; CO₂ adsorption; kinetic study.

Introdução

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera proveniente, principalmente, da queima de combustíveis fósseis é uma das principais causas das mudanças climáticas globais e impactos ambientais ocorridos atualmente. Este cenário vem impulsionando a adoção e o desenvolvimento de diferentes abordagens com o intuito de mitigar as emissões de CO₂. Dentre estas técnicas a captura e o armazenamento de carbono (CCS) apresenta uma alternativa promissora que vem sendo amplamente desenvolvida nos últimos anos. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), as

tecnologias de CCS poderão minimizar em torno de 20% das emissões de gases do efeito estufa até 2050 (1).

Atualmente, diversos estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de novos adsorventes seletivos e eficazes no processo de captura do CO₂. Um material adsorvente deve ser estável após inúmeros ciclos de adsorção/dessorção, possuir elevada seletividade ao CO₂, sua estrutura deve proporcionar uma boa cinética de adsorção/dessorção e suas partículas devem apresentar resistência mecânica após a exposição cíclica. Os principais materiais aplicados na adsorção de dióxido de carbono são estruturas metal-orgânicas (MOFs), zeólitas, carvões ativados, óxidos metálicos ou materiais mesoporosos funcionalizados, uma vez que estes podem

minimizar o alto custo de energia para regeneração do adsorvente e reduzir problemas de corrosão e incrustações em equipamentos (2).

Entre esses adsorventes sólidos, materiais inorgânicos com sítios básicos de adsorção, como os óxidos metálicos se destacam por apresentarem elevada seletividade para captura de CO₂ juntamente com uma excelente estabilidade a temperaturas elevadas. A introdução de grupos metálicos como sódio, cálcio, magnésio, alumínio, níquel e ferro na superfície de outros adsorventes, tais como as peneiras moleculares mesoporosas, podem incrementar a densidade de sítios básicos aumentando assim a capacidade de adsorção de CO₂ destes materiais (3).

A natureza do suporte (como tamanho de poro, volume de poro, área superficial e propriedades químicas de superfície) de sílica possui um papel importante no seu desempenho na adsorção de CO₂. Nesse sentido, várias sílicas mesoporosas tais como MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 e KIT-6 têm sido investidas na adsorção de CO₂. Dentre estas, tem se destacado o SBA-15 devido à sua grande área de superfície, estabilidades térmica e hidrotérmica, grande volume e diâmetro de poros, sistemas de poros interconectados (micro e mesoporosos) e paredes espessas. No entanto, devido a estrutura do SBA-15 possuir carga neutra, isto o acaba tornando pouco efetivo para a adsorção de moléculas ácidas como o CO₂. Com isso, a incorporação de partículas de óxidos metálicos a estes adsorventes pode promover características básicas, potencializando sua capacidade na adsorção de CO₂ (4).

Nesse contexto, o presente trabalho avaliou pela a capacidade de adsorção de CO₂ da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 impregnada com diferentes teores de ferro (10%, 20% e 30% em massa). Em seguida, foi realizado o estudo da cinética de adsorção utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intraparticular (IPD) com a finalidade elucidar o mecanismo limitante e o tempo de contato ideal adsorvente-adsorvato para o sistema de adsorção estudado.

Experimental

Síntese do SBA-15

Em uma síntese típica, 4 g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich, 99%) e 23,6 g de ácido clorídrico – HCl (Synth, 37%) foram dissolvidos em 133,10 mL de água destilada a 45 °C por 2 h sob agitação de 300 rpm. Em seguida, 9,20 g de tetraetilortosilicato – TEOS (Sigma-Aldrich, 98%) foram adicionados gota a gota e a solução foi mantida a 45 °C por 24 h sob agitação de 400 rpm. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas para obter a seguinte composição molar: 1,0 TEOS : 0,016 Pluronic P123 : 5,54 HCl : 190,0 H₂O, com composição e metodologia adaptadas da literatura (5). O gel de síntese obtido foi transferido para um recipiente

de Teflon encamisado em autoclaves de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100 °C por 24 h. Após esse período, o sólido resultante foi separado do líquido sobrenadante por filtração, lavado com água destilada até pH neutro e, em seguida, seco em estufa a 80 °C por 12 h. Finalmente, as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar sintético a 100 mL·min⁻¹ da temperatura ambiente a 600 °C por 6 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹.

Preparação dos adsorventes Fe/SBA-15

Diferentes teores em massa de nitrato de ferro (III) nonahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) foram usadas para preparar x%Fe/SBA-15 (x = 10, 20 e 30 em massa). O procedimento de impregnação seguiu as seguintes etapas (6): (i) 3 g do SBA-15 foram dispersos em 30 mL de etanol (Sigma-Aldrich, 99%) e, em seguida, mantido em ultrassom por 30 min a 30 °C (Solução A); (ii) o precursor de ferro foi dissolvido em 50 mL de água destilada sob agitação vigorosa (Solução B); (iii) adicionou-se gota a gota a Solução B à Solução A sob agitação de 450 rpm a 80 °C durante 1 h. Finalmente, após evaporar o excesso de solvente, as amostras foram secas a 80 °C por 12 h e calcinadas sob fluxo de ar sintético a 100 mL·min⁻¹ da temperatura ambiente a 400 °C por 4 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹.

Caracterizações

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, CuK α (λ = 0,1542 nm), filtro de Ni, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados nas regiões de baixo ângulo e alto ângulo em uma faixa 2 θ entre 0-5° e 10-80°, respectivamente, com uma velocidade de varredura de 0,5° min⁻¹ e um passo de 0,02°. Os difratogramas obtidos foram comparados às fichas cristalográficas ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD) cadastradas no banco de dados do software X'Pert HighScore Plus e as fases identificadas foram indexadas aos seus respectivos planos e número de identificação ICSD.

As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 na faixa de P/P₀ entre 0,01 e 0,99. As amostras foram pré-tratadas termicamente por 12 h, sob vácuo (2 μ mHg) a 200 °C.

A composição elementar das amostras foi estimada usando fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro da Bruker S8 TIGER.

A morfologia das amostras foi adquirida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Shimadzu SSX-550.

A redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂) foi realizada em uma unidade multiuso acoplada a um espectrômetro de massa Balzers Omnistar. Em torno

de 100 mg de amostra foram pré-tratados *in situ* a 200 °C, sob atmosfera de argônio (Ar) com vazão de 30 mL·min⁻¹ por 30 min, e então resfriados a 40 °C. A etapa de redução foi realizada da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob uma corrente redutora contendo 2% H₂ em 95% Ar (mol/mol) (White Martins, 99,99%) a 30 mL·min⁻¹. O perfil de redução foi registrado de forma síncrona através do monitoramento dos sinais relativos a H₂ (m/z = 2), H₂O (m/z = 18) e Ar (m/z = 40) no espectrômetro de massa.

Experimentos de adsorção de CO₂

Os ensaios de adsorção de CO₂ foram realizados em uma balança termogravimétrica Cahn D-200, em um sistema de leito fixo a 30 °C e sob pressão atmosférica. As amostras foram inicialmente pré-tratadas *in situ* para remoção de compostos voláteis e umidade, sob fluxo de Ar de 50 mL·min⁻¹ a 200 °C por 1 h. As medidas de adsorção foram realizadas sob um fluxo de CO₂ a 10 mL·min⁻¹ por 1 h, na qual aproximadamente 10 mg de adsorvente foram usados por análise. A capacidade de adsorção de cada adsorvente foi definida como a massa de CO₂ 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 (mgCO₂/g_{adsorvente}); m_i é a massa inicial do adsorvente (mg) e m_f é a massa final de adsorvente (mg). Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata para garantir a acuracidade e reprodutibilidade das medições.

Estudo cinético do processo de adsorção de CO₂

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), conforme equacionamento relatado na literatura (7). Por fim, para avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos, o coeficiente de determinação (R²), a Soma dos Erros de Predição Quadrados (SSE) e o Erro Quadrado Médio (MSE) foram estimados de acordo com relatórios anteriores (7).

Resultados e Discussão

Características físico-químicas dos adsorventes

A Figura 1 apresenta os padrões de DRX na região de (A) baixo e (B) alto ângulo dos adsorventes sintetizados e impregnados. Na faixa de baixo ângulo, o SBA-15 denota três picos bem definidos em torno de 2 θ iguais a 0,84°, 1,50° e 1,72° os quais são indexados aos planos de

difração (100), (110) e (200) respectivamente e, representam a formação do material mesoporoso do tipo hexagonal de simetria *P6-mm* (8). Após a incorporação da fase metálica, as reflexões de todas as amostras Fe/SBA-15 apresentaram os planos típicos do SBA-15, denotando assim que independente do teor de ferro impregnado a incorporação de íons Fe³⁺ não destruiu a integridade da estrutura hexagonal mesoporosa. Na região de alto ângulo, o pico largo em torno de 2 θ igual a 23° indica que o SBA-15 apresenta uma mesoestrutura amorfa a qual é característica de materiais à base de sílica (SiO₂, ICSD n° 201982). Por outro lado, as amostras Fe/SBA-15 exibem planos de difração em torno de 2 θ iguais a 24°, 33°, 36°, 41°, 49°, 54°, 63° e 64° e, representam a formação da fase hematita (α -Fe₂O₃, ICSD n° 024751).

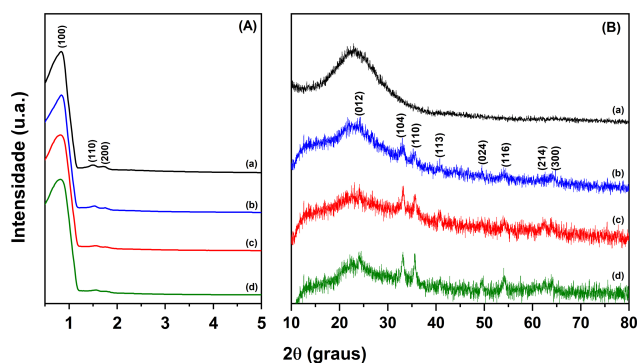


Figura 1. Difratogramas de raios-X na região de (A) baixo e (B) alto ângulo do (a) SBA-15 impregnado com diferentes teores de ferro (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% em massa.

A Tabela 1 lista as propriedades estruturais dos adsorventes e as análises de FRX. Pode ser observado que a distância interplanar ($d_{(100)}$) e o parâmetro de célula unitária (a_0) diminuíram com o aumento da carga metálica, indicando uma inserção parcial de íons Fe³⁺ dentro da estrutura mesoporosa do SBA-15 e, por isso, os raios X se espalharam mais, diminuindo a intensidade dos picos e deslocando o plano de difração (100) para maiores espaçamentos basais. Essas observações justificam o aumento da espessura da parede do poro (b_p). Por outro lado, o incremento da carga de ferro proporcionou a formação de maiores cristaltos de α -Fe₂O₃ e, portanto, picos mais intensos e nítidos podem ser identificados nos padrões de DRX. As análises de XRF demonstram valores de ferro incorporados ao SBA-15 similares aos teóricos, indicando a efetividade do método de impregnação adotado nesse trabalho.

Tabela 1. Propriedades estruturais e análises de FRX dos adsorventes.

Amostras	^a d ₍₁₀₀₎ (nm)	^b a ₀ (nm)	^c b _d (nm)	^d d _{α-Fe₂O₃} (nm)	^e Fe (%)
SBA-15	10,7	12,5	5,1	-	-
10Fe/SBA-15	10,5	12,1	5,3	6,9	10,7
20Fe/SBA-15	10,3	12,1	5,4	8,1	19,8
30Fe/SBA-15	10,4	12,0	5,6	8,9	31,0

^aDistância Interplanar, ^bParâmetro de célula unitária, ^cEspessura de poro,

^dTamanho do cristalito de hematita, ^eConcentração mássica de ferro no SBA-15 (m/m) obtida através da análise de FRX.

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 2) do SBA-15 exibe um perfil do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC), com um loop de histerese do tipo H1, o qual é característico de materiais com mesoporos cilíndricos de tamanho estreito e uniforme (9). Após a incorporação do Fe³⁺ no SBA-15, o perfil da isoterma permaneceu inalterada, no entanto, o loop de histerese mudou ligeiramente para o tipo H5, o qual é correspondente a materiais com mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (9). Esses resultados corroboram com as discussões realizadas nas análises de DRX. Além disso, o SBA-15 e as amostras impregnadas com o ferro demonstraram uma distribuição de tamanho de poros BJH unimodal (verificar perfil *in set* a Figura 2), a qual reduziu com o incremento do teor de óxido de ferro impregnado no suporte estrutural. Todos os materiais apresentam volume de poros predominante na faixa mesoporosa (entre 2 a 10 nm), sendo à exceção o material 20Fe/SBA-15 que indicou um deslocamento para uma distribuição na faixa entre 2 a 18 nm, em que esta diferença pode ser atribuída à uma maior incorporação de íons Fe³⁺ dentro dos mesoporos primários do suporte estrutural.

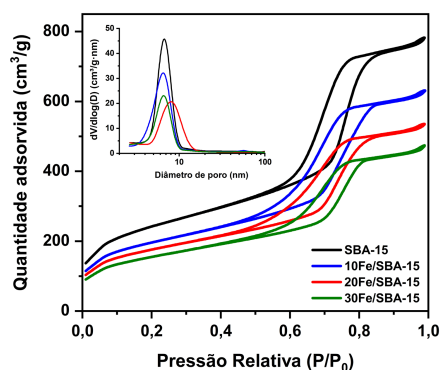


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuições de tamanho de poro BJH (*in set*) dos adsorventes.

As propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são apresentados na Tabela 2. Os resultados obtidos indicaram uma relação linear na redução de todos os parâmetros texturais com o

incremento do teor de Fe impregnado no suporte estrutural, em que este decréscimo provavelmente está associado ao preenchimento parcial dos mesoporos na estrutura do SBA-15 com as nanopartículas de óxido de ferro (8, 9). Apesar disso, é importante ressaltar que as propriedades texturais da amostra 30Fe/SBA-15, por exemplo, são superiores à de outros catalisadores de ferro suportados em SiO₂, TiO₂ e meso-Al₂O₃ em teor próximo de ferro (10,11). Portanto, elevadas áreas superficiais, volume e diâmetro de poros em grandes carregamentos de ferro foram alcançadas neste trabalho utilizando a sílica mesoporosa SBA-15 como suporte estrutural, tornando-a um material altamente promissor em uma ampla variedade de aplicações.

Tabela 2. Propriedades texturais do SBA-15 e Fe/SBA-15.

Amostras	^a S _{BET} (m²/g)	^b S _{Meso} (m²/g)	^c V _{Total} (cm³/g)	^d V _{Meso} (cm³/g)	^e D (nm)
SBA-15	871,0	770,6	1,2	1,2	7,0
10Fe/SBA-15	704,0	604,9	0,9	0,9	6,9
20Fe/SBA-15	631,7	542,3	0,8	0,8	6,7
30Fe/SBA-15	557,6	468,5	0,7	0,7	6,7

A micrografia do SBA-15 (Figura 3) exibe a formação de uma superfície uniforme e homogênea, em que cada partícula possui uma morfologia cilíndrica e consiste em pacotes de fibras segmentares. No entanto, à medida que o teor de Fe impregnado aumenta, regiões mais densas e uma maior quantidade de nanopartículas de hematita (> 15 nm) distorcem essa morfologia, tornando-a mais irregular e heterogênea.

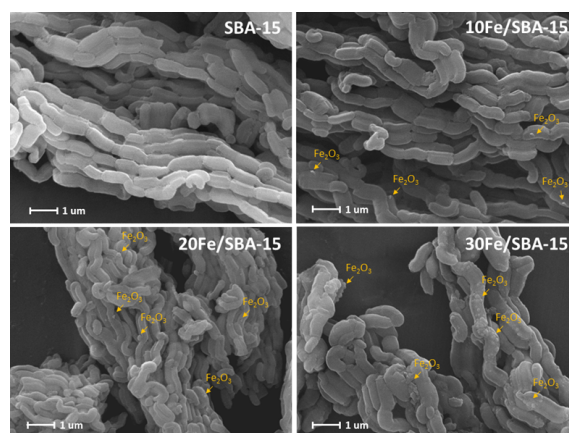


Figura 3. Micrografias dos materiais sintetizados e modificados.

A Figura 4 exibe os perfis de TPR-H₂ das amostras do SBA-15 impregnadas com diferentes teores de ferro, os quais evidenciaram dois eventos distintos de redução e estão associados a diferentes estágios de redução do óxido metálico precursor e interação metal/suporte. O primeiro evento, entre 300–500 °C, está associado à redução da hematita em magnetita (α-Fe₂O₃ → Fe₃O₄) e o segundo

evento, entre 500–700 °C, pode ser atribuído a redução da magnetita em ferro metálico ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$). O ombro após o segundo evento (em torno de 770 °C) pode estar relacionado com a redução de espécies de silicato de ferro, os quais são termodinamicamente estáveis e, portanto, mais difíceis de serem reduzidos (12). Além disso, o aumento do teor de óxido de Fe impregnado acarretou no incremento das temperaturas dos eventos redução, sendo isto devido à limitação difusional aos aglomerados de óxido de ferros localizados nos poros da estrutura do SBA-15 (11). Os valores de consumo de hidrogênio (10Fe/SBA-15 = 0,94 mol_{H₂}/mol_{Fe}, 20Fe/SBA-15 = 1,97 mol_{H₂}/mol_{Fe} e 30Fe/SBA-15 = 2,41 mol_{H₂}/mol_{Fe}) apresentam uma relação linear com incremento do teor de Fe impregnado e se aproxima do valor necessário para redução completa a Fe metálico (13).

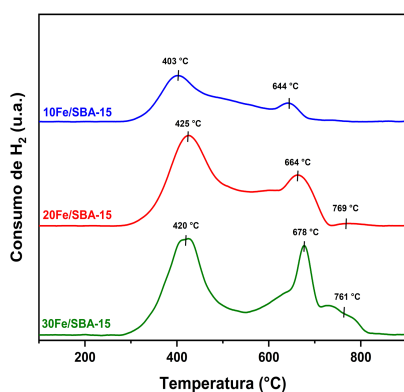


Figura 4. Perfis TPR-H₂ das amostras Fe/SBA-15.

Desempenho dos adsorventes na adsorção de CO₂ e estudo cinético

A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção de CO₂ obtidas a 30 °C e sob pressão atmosférica para todos os adsorventes estudados. As maiores capacidade de adsorção de CO₂ foram obtidas nos materiais impregnados com Fe (em torno de 42,06 mg_{CO₂}/g_{ads} para 10Fe/SBA-15, 71,02 mg_{CO₂}/g_{ads} para 20Fe/SBA-15 e 43,55 mg_{CO₂}/g_{ads} para 30Fe/SBA-15) em relação ao SBA-15 (12,09 mg_{CO₂}/g_{ads}). Isso pode ser atribuído ao caráter neutro das sílicas mesoporosas; como o SBA-15, o que as tornam pouco efetivas para a adsorção de moléculas ácidas de Lewis como o CO₂. Por outro lado, a impregnação de íons de Fe³⁺ ao SBA-15 podem incrementar a densidade de sítios básicos ao suporte estrutural, aumentando assim seu desempenho na captura do CO₂.

As curvas de adsorção dos adsorventes Fe/SBA-15 apresentaram alta eficiência na captura de CO₂ nos primeiros 40 min; quando o gradiente de concentração entre as fases gasosa e sólida é maior. Esta característica sugere uma alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvato. Após 45 min, todos os adsorventes atingiram o

equilíbrio. Esses resultados sugerem que as propriedades de textura e densidade básica aprimoradas dos materiais Fe/SBA-15 permitiram o aumento na cobertura e adsorção de CO₂.

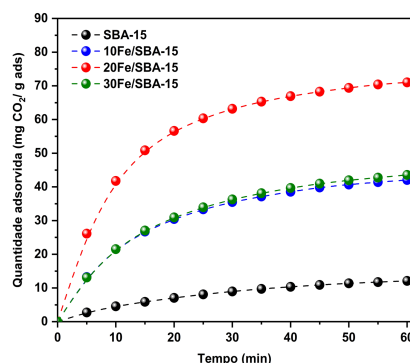


Figura 3. Isotermas de adsorção de CO₂ dos adsorventes.

Os dados experimentais da capacidade adsorptiva de CO₂ foram ajustados aos modelos cinéticos de PFO, PSO, IPD e Elovich para determinar as etapas e o mecanismo que rege o processo de adsorção de CO₂ nas estruturas sintetizadas e modificadas. Os valores dos parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos pelos ajustes são mostrados na Tabela 3. Todos os modelos cinéticos tiveram uma boa correlação com as curvas de adsorção, apresentando R² maior que 0,93. No entanto, a avaliação quantitativa destes requer a comparação de R², ARE e MSE. Com base nestes resultados, se observou que todos os adsorventes Fe/SBA-15 se ajustaram melhor ao modelo de PSO, enquanto o SBA-15 ao modelo de PFO.

Os significados teóricos específicos do modelo de pseudo-primeiro ordem e as melhores condições de aplicação ainda não estão claros na literatura, uma vez que, para um sistema de adsorção prático, o processo cinético é complexo e pode incluir tanto o mecanismo de pseudo-primeira ordem quanto o de pseudo-segunda ordem. No entanto, é comumente observado que a cinética segue a equação de taxa de PFO quando a adsorção é controlada por difusão através da interface (difusão externa) e independente da concentração de adsorvato. Por outro lado, a taxa de adsorção no modelo de PSO é dependente da quantidade de espécies químicas adsorvidas na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (7).

Os resultados apresentados estão de acordo com a literatura (7, 9) em que o modelo PFO descreve melhor o comportamento da adsorção de CO₂ em materiais mesoporosos (sem modificações). Isso ocorre porque o adsorvato podem acessar facilmente os sítios ativos devido ao grande diâmetro dos poros do adsorvente, portanto, a difusão do CO₂ na superfície externa do material é a etapa mais lenta no processo. Enquanto isso,

a cinética PSO se adequa melhor aos materiais mesoporosos modificados (9), uma vez que a adsorção é comumente limitada pelo processo de quimissorção. Esse comportamento está associado a taxa em que as moléculas de CO₂ reagem quimicamente (por meio de ligações covalentes ou ainda pela troca ou compartilhamento de elétrons) e se alojam, geralmente, em regiões com maior densidade energética do adsorvente.

Dentre todos os modelos estudados, a difusão intraparticular apresentou o pior ajuste. Este modelo é útil para identificar o mecanismo de difusão em adsorção. Se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção, o modelo mostrará uma boa correlação. Como nenhuma linearidade foi observada no ajuste, pode-se inferir que esses múltiplos processos não estão limitando a taxa geral de adsorção. As propriedades de textura favoráveis dos adsorventes mesoporosos permitem uma rápida difusão do adsorvato para dentro e fora do adsorvente e, consequentemente, a difusão interna não limita mais a taxa geral do adsorvente na reação.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos e estatísticos para adsorção de CO₂ dos adsorventes a 30 °C e sob pressão atmosférica.

Modelo Cinético	Parâmetro	Adsorventes			
		SBA-15	10Fe/SBA-15	20Fe/SBA-15	30Fe/SBA-15
PFO	q_e	13,21	41,85	69,73	43,51
	k_1	0,04	0,07	0,09	0,06
	R^2	0,99	0,99	0,99	1,00
	ARE	2,31	2,19	1,78	2,15
	MSE	0,03	0,47	1,17	0,46
PSO	q_e	14,33	52,40	83,68	55,05
	k_2	0,004	0,001	0,001	0,001
	R^2	0,97	1,00	1,00	1,00
	ARE	5,15	0,31	1,06	0,28
	MSE	0,17	0,01	0,42	0,01
IPD	k_{it}	1,66	5,50	8,96	5,73
	C	-0,39	3,15	9,58	2,70
	R^2	0,99	0,97	0,93	0,97
	ARE	7,01	5,94	7,41	5,74
	MSE	0,44	4,23	22,46	4,01
Elovich	α	1,31	7,54	18,64	7,27
	β	0,25	0,09	0,06	0,08
	R^2	0,98	0,99	0,98	1,00
	ARE	4,55	1,32	2,93	1,08

MSE 0,10 0,24 3,21 0,18

*Quantidade de CO₂ adsorvida no equilíbrio (q_e) (mg·g⁻¹); k_1 (min⁻¹) e k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) são as constantes de taxa cinética dos modelos de 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.

Conclusões

As caracterizações físico-químicas realizadas confirmaram a formação e manutenção das propriedades de textura e mesoestrutura do SBA-15, independente do teor de ferro impregnado. Os resultados da adsorção de CO₂ mostraram que todos os adsorventes impregnados com Fe apresentaram uma maior capacidade de adsorção de CO₂ em relação ao SBA-15, devido ao caráter neutro da sílica mesoporosa. O estudo cinético demonstrou que os dados dos adsorventes Fe/SBA-15 se correlacionaram melhor com o modelo de PSO, sugerindo que a quimissorção é a etapa limitante do processo de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho de Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ (processo nº 130344/2021-4), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e Petrobras.

Referências

1. J. Min, G. Yan, A. M. Abed, S. Elattar, M. Amine, A. Jan, H. E. Ali, *Fuel*, **2022**, 326, 124842.
2. L. Fu, Z. Ren, W. Si, Q. Ma, W. Huang, K. Liao, Z. Y. Wang, J. Li, P. Xu, *J. CO₂ Util.*, **2022**, 66, 102260.
3. K. C. Chanapattarapol, S. Krachuan, S. Youngme, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2017**, 245, 8-15.
4. X. Yan, S. Komarneni, Z. Yan, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2013**, 390, 217-224.
5. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 29, 10546.
6. A. Zelenáková, P. Hrubovák, O. Kapusta, N. Kučerka, A. Kuklin, O. Ivankov, V. Zelenáková, *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 15852.
7. D. P. S. Silva, D. C. M. Silva, T. R. S. Ribeiro, J. R. S. Solano, B. J. B. Silva, S. A. Altino, A. O. S. Silva, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 108928.
8. S. Payra, A. Saha, C.-M. Wu, B. Selvaratnam, T. Dramstad, L. Mahoney, S. K. Verma, S. Thareja, R. t. S. Banerjee, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 9753-9760.
9. S. Ahsan, A. Ayub, D. Meeroff, M. J. Lashaki, *Chem. Eng. J.*, **2022**, 437, 135139.
10. R. Cimino, K. A. Cychosz, M. Thommes, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2013**, 437, 76-89.
11. G. Yu, B. Sun, Y. Pei, S. Xie, S. Yan, M. Qiao, K. Fan, X. Zhang, B. Zong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 935-937.
12. L.A. Cano, A.A. Garcia, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, *Catal. Today*, **2017**, 282, 204-213.
13. M. T. P. Silva, J. Villarroel-Rocha, C. F. Toncón-Leal, F. F. Barbosa, M. O. Miranda, M. A. M. Torres, K. Sapag, S. B.C. Pergher, T. P. Braga, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2021**, 310, 110582.
14. H. H. P. Yiu, M. A. Keane, Z. A. D. Lethbridge, M. R. Lees, A. J. El Haj, J. Dobson, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 255606.