

SINTESE DE ZEÓLITAS “TIPO A” PARA ADSORÇÃO DE CO₂

L. O. Vieira; A. C. Madeira; A. Merlini; C.R. Melo; E. Mendes; M. G. S. Santos; E. Angioletto*.

Parque Científico e Tecnológico da UNESC - IPARQUE

Rodovia Jorge Lacerda, km 4,5, Bairro Sangão, Criciúma/SC – elidio@unesc.net*

RESUMO

A separação de gases é uma etapa bastante dispendiosa na indústria química e de relevância incontestável. Neste trabalho verificou-se a eficiência do uso de zeólitas tipo A na separação de CO₂ em uma mistura gasosa contendo 25% CO₂, 4% O₂ e 71% N₂, concentrações similares aos gases efluentes dos processos de combustão. Para tanto, sintetizou-se zeólitas tipo A utilizando caulim comercial e montou-se uma coluna de adsorção para testar a eficiência das zeólitas na adsorção de CO₂. As zeólitas sintetizadas apresentaram área superficial de 66,22 m²/g. A concentração de CO₂ foi determinada pela técnica de cromatografia gasosa com detector TCD. Ajustando-se os dados obtidos ao modelo de Langmuir, obtiveram-se os parâmetros cinéticos de adsorção. A partir destes, encontrou-se a capacidade da zeólita em adsorver CO₂ na coluna empregada de 0,461285 mg/g. Os resultados de adsorção mostraram-se promissores e apontam para adsorção máxima de 78,4% em um tempo de 10 segundos.

Palavras-chave: Cinética, Adsorção, CO₂, Zeólitas, Langmuir.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Zeólitas

Devido a suas características de sistemas de cavidades tridimensionais, regulares e uniformes, e pela grande abertura destas cavidades, as zeólitas permitem de forma relativamente fácil a troca de certos cátions entre soluções aquosas e sítios de trocas intercrystalinos, tornando-as um referencial de material adsorvivo.

Existem vários tipos de zeólitas, dentre elas as zeólitas do tipo 3A, 4A e 5A. Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K⁺), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na⁺), a abertura é de 4Å e tem-se

a zeólita 4A e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos e adsorventes (1).

Nos últimos anos, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico (2). Muitos trabalhos recentes foram desenvolvidos propondo aplicações de zeólitas em diferentes frentes. Zeólitas foram aplicadas como trocadores iônicos no tratamento de efluentes para remoção de metais pesados (3), na adsorção de nicotina (4), de cádmio e chumbo (5); como também no tratamento de águas subterrâneas (6). Alguns estudos experimentais também têm sido desenvolvidos frente à utilização dos mais diferentes tipos de zeólitas na adsorção de CO_2 e de outros compostos na fase gasosa (7-9).

1.2. Síntese de zeólitas

As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

A síntese de zeólitas normalmente é realizada sob condições hidrotermais, consistindo na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas.

Os métodos convencionais de síntese frequentemente usam uma matéria-prima inicial que seja fonte de silicato e aluminato, e uma fonte de cátions que serão os íons de compensação das zeólitas sintetizadas. Os cátions de compensação normalmente utilizados são os cátions alcalinos, alcalino-terrosos ou cátions derivados de aminas e íons amônio quaternários, sendo introduzidos na forma de bases.

É possível obter zeólitas sintéticas a partir de um argilomineral chamado caulim. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química

aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Eles são compostos dos minerais do grupo caulim que são a caulinita, halosita, diquita e nacrita.

1.3. Adsorção de compostos gasosos

Processos de separação, especialmente a separação de gases, normalmente são responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido constante nas últimas décadas. A adsorção tem sido estudada como um promissor método para a separação de gases, uma vez que a absorção, método de separação mais utilizado, necessita de muita energia para regeneração dos solventes, além de, em alguns casos, provocar corrosão ⁽¹⁰⁾.

A adsorção é um processo espontâneo e ocorre quando um gás ou um líquido é exposto a uma superfície de um sólido ⁽¹¹⁾. Neste processo o adsorvato é a substância que é adsorvida e o adsorvente ou substrato é o material sólido que retém o adsorvato. Este utiliza materiais sólidos como carvão ativado e zeólitas, e através do contato da superfície destes com os gases, realiza a separação. A seletividade de adsorção dos gases está diretamente relacionada com a temperatura do sistema, pressão parcial do gás, forças de superfície e tamanho dos poros do adsorvente ⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Por possuírem maior superfície polar, as zeólitas são consideradas adsorventes de melhor capacidade na adsorção de CO_2 ⁽¹⁵⁾.

Em geral os processos de separação por adsorção envolvem dois passos principais, sendo o primeiro a etapa de adsorção e o segundo a etapa de regeneração ou dessorção, onde a espécie preferencialmente adsorvida é removida do adsorvente assim regenerando-o para uso no próximo ciclo ⁽¹¹⁻¹⁶⁾.

A análise do equilíbrio é fundamental para o projeto de um processo de adsorção. O equilíbrio de adsorção geralmente é descrito por modelos onde a temperatura é constante e a quantidade adsorvida é função da pressão ⁽¹¹⁻¹⁴⁻¹⁷⁾.

Além do equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção é outra importante ferramenta no estudo dos processos de adsorção, pois permite uma melhor compreensão da taxa de adsorção e da seletividade dos componentes nos sistemas ⁽¹¹⁻¹⁷⁾.

Existem atualmente três tipos de tecnologias de adsorção que são aplicáveis na separação de gases, sendo estas: adsorção por troca de pressão (PSA), onde o adsorvente é regenerado pela redução de pressão; adsorção por troca de temperatura (TSA) onde o adsorvente é regenerado com o aumento de temperatura; e adsorção por troca elétrica (ESA) onde a regeneração do adsorvente é realizada passando uma corrente elétrica de baixa voltagem no adsorvente ⁽¹¹⁻¹²⁻¹⁸⁾.

Os processos de separação por adsorção são amplamente empregados na remoção de contaminantes de matérias primas, efluentes líquidos e gasosos, na recuperação e purificação de produtos primários, produção comercial de H₂, separação de O₂ e na remoção de CO₂ de gás natural, entre outros ⁽¹⁰⁻¹⁸⁾.

A capacidade de utilização de um leito de adsorção até o seu ponto de ruptura é representada pela área acima da curva obtida pela Equação A, em que t_u é o tempo equivalente da capacidade de utilização ou momento que a concentração do efluente atinge seu valor máximo permitido ⁽²⁰⁾.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (A)$$

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção da zeólita 4A

O material de partida para síntese de zeólitas foi um caulim comercial, sendo fonte de silício e alumínio. O mesmo foi submetido à calcinação, a 900 °C por duas horas em forno de rolos, para completa transformação do caulim cristalino em metacaulim amorfo, por meio da desidroxilação. É necessário transformar o caulim em metacaulim, pois o metacaulim é mais reativo que o caulim.

Para a síntese de zeólitas tipo 4A a partir do metacaulim obtido, fez-se uma reação hidrotermal, misturou-se metacaulim com hidróxido de sódio (fonte dos íons de compensação), sob condições de tempo e temperatura rigorosamente controlados. Manteve-se a mistura em agitação mecânica, por 2,5 horas, à temperatura de 80°C. A relação metacaulim/NaOH, em massa, foi de 1,85. A de metacaulim/água foi de 286 (massa/volume). Após o tempo de reação estipulado, a amostra foi deixada em repouso a temperatura ambiente, para envelhecimento, por 16 horas. Após o tempo de envelhecimento, a mesma foi novamente agitada por 2,5

horas, à temperatura de 80°C. Em seguida, a amostra foi lavada com água na mesma temperatura de reação e filtrada. O retido foi levado à estufa para secagem, à 60 °C por 20 horas.

2.2. Adsorção de CO₂ em zeólitas 4A

O processo ocorreu em uma coluna de aço-inox AISI 304, cujas dimensões são de aproximadamente 53,5 cm de altura com diâmetro de 2,7 cm, medidas essas baseadas em uma coluna do tipo PSA ⁽¹⁰⁾. Essa coluna foi preenchida com cerca de 160 g da Zeólita 4A sintetizada. Ao longo da coluna foram colocadas redes de proteção, assim como uma pequena quantidade de algodão nas suas extremidades para evitar a passagem de zeólita para fora do sistema. A coluna foi equipada com uma válvula para a entrada do gás de alimentação, uma válvula de escape para a saída do gás acoplada a uma bomba de vácuo Primatec tipo 2VC, uma válvula na saída da coluna para controle de saída do efluente, e um manômetro, onde foi possível visualizar a pressão de trabalho após o leito de adsorção. Como gás de estudo foi utilizado uma mistura padrão primário Cil T fornecida pela White Martins (Brasil), contendo 25% de CO₂, 71% de N₂ e 4% de O₂, concentrações normalmente encontradas em efluentes de processos de combustão ⁽¹⁰⁾.

A Figura 1 apresenta um esquema do experimento com seus principais componentes, seguido de seu princípio de funcionamento.

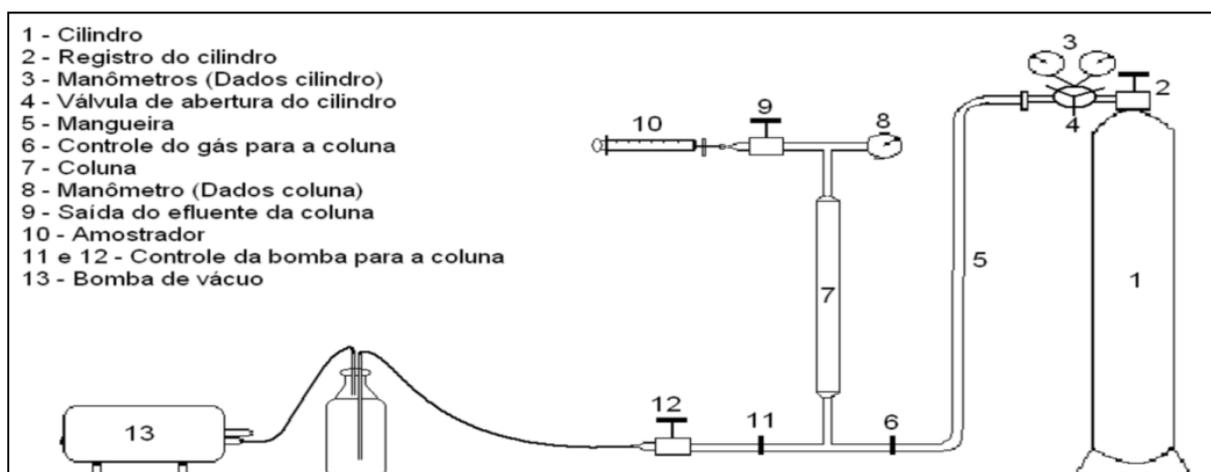


Figura 1: Aparato experimental utilizado para a adsorção.

Inicialmente ajustou-se a pressão do gás para 1,5 atm e uma vazão mínima controlada por uma válvula na saída da coluna, a fim de aumentar o tempo de contato do gás com o adsorvente. A amostragem foi realizada por meio de um

amostrador feito com uma seringa plástica de 60 mL, abrindo a válvula do gás para a coluna. Após o preenchimento da seringa, a mesma foi lacrada e mantida refrigerada até o momento da análise, a qual foi realizada em até 48 horas após a coleta. Ao final do processo realizou-se a dessorção do CO₂, reduzindo a pressão a 650 mmHg através de uma bomba de vácuo, a fim de remover o CO₂ adsorvido na zeólita.

A quantificação do CO₂ foi determinada por cromatografia gasosa conforme procedimento descrito pela NBR 14903 ⁽¹⁹⁾, empregando um cromatógrafo modelo GC 9001 acoplado a um detector TCD. Para a separação do CO₂ da mistura gasosa foi empregado uma coluna Carboxen 1006 (PLOT Capillary, marca Supelco, tamanho 30 m x 0,53 mm de diâmetro interno), indicada para esta análise.

2.3. Obtenção dos parâmetros cinéticos

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos foram utilizados os dados de tempo de adsorção t e os resultados de concentração de CO₂ de entrada e saída, c_0 e c respectivamente, obtidos por análise cromatográfica. A partir desses dados, gerou-se um gráfico de c/c_0 em função de t e verificou-se qual foi o comportamento da adsorção. Em seguida, os mesmos dados foram plotados utilizando a ferramenta Curve Fitting Toolbox do MATLAB, a fim de obter a melhor condição para o modelo encontrado e obtenção dos parâmetros cinéticos do mesmo.

Com os dados obtidos foram calculados os novos valores para c e c/c_0 para os tempos empregados na adsorção, utilizando o Excel. Os resultados encontrados foram aplicados na Equação A utilizando o MATLAB para gerar a curva de ruptura. A partir da área acima da curva obtida e de dados experimentais, calculou-se a capacidade de saturação para a coluna.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da zeólita sintetizada

A Figura 2 apresenta a Difração de Raios-X (DRX) da zeólita 4A sintetizada. A DRX foi realizada em um equipamento modelo Shimadzu XRD-6000. Verifica-se pela DRX a formação de zeólita tipo 4A, sendo o sódio o cátion de troca iônica. A zeólita sintetizada tem uma área superficial de 66,22 m²/g.

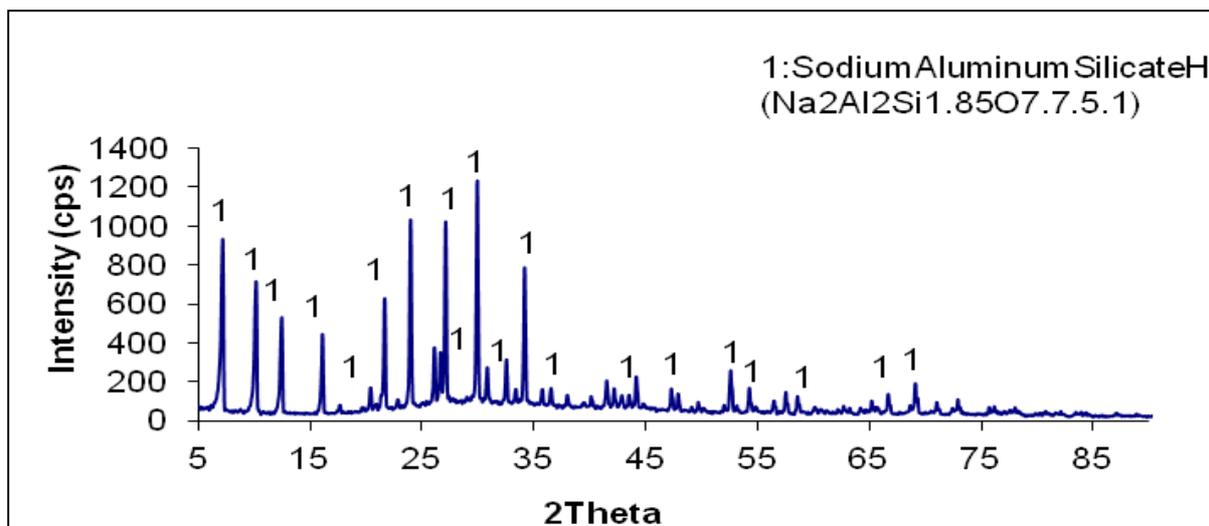


Figura 2: Difração de Raios-X da zeólita sintetizada a partir de caulim comercial.

A Tabela 1 apresenta a análise química da zeólita sintetizada, realizada por Fluorescência de Raios-X (FRX), feita em um equipamento modelo PHILIPS PW 2400. A análise confirma a presença majoritária de alumínio, silício e sódio, típico de zeólita 4A.

Tabela I: Análise química da zeólita sintetizada, realizada por FRX.

Elemento	Teor [%]
Al ₂ O ₃	28,62
CaO	0,07
Fe ₂ O ₃	<0,01
K ₂ O	0,01
MgO	<0,01
MnO	<0,01
Na ₂ O	24,30
P ₂ O ₅	<0,01
SiO ₂	31,7
TiO ₂	<0,01
Cr ₂ O ₃	-
SrO	-
ZnO	-
Perda ao fogo	13,30

3.2. Adsorção de CO₂ em zeólita4A

O processo empregou uma vazão de saída de gás de 85 mL/min, medida esta realizada por um bolhômetro. Após o processo de adsorção as amostras foram levadas para o cromatógrafo para as análises obtendo-se os resultados de

concentração de CO₂ na saída da coluna. A partir desses resultados, calculou-se a eficiência de remoção do CO₂ comparado ao gás de entrada, assim como a relação da concentração de entrada (*c*₀) e saída (*c*) de CO₂, sendo que esses dados são apresentados na Tabela II.

Tabela II: Concentração de CO₂ no efluente, relação de entrada e saída de CO₂ e eficiência de remoção de CO₂

<i>Tempo de amostragem (s)</i>		<i>Concentração de CO₂ no efluente (%)</i>	<i>c/c₀ c₀ = 25% CO₂</i>	<i>Eficiência de remoção de CO₂ (%)</i>
<i>Início</i>	<i>Término</i>			
10	55	5,4	0,22	78,4
30	75	8,3	0,33	66,8
60	105	13,3	0,53	46,8
120	165	19,3	0,77	22,8
150	195	19,4	0,78	22,4
180	225	23,4	0,94	6,4
270	315	24,4	0,98	2,4
300	345	25,0	1,00	0

Os resultados mostram que a adsorção ocorre de forma muito rápida com queda contínua ao longo do tempo, até o momento em que atinge a saturação completa. O tempo de maior eficiência foi de 10 s, onde de 25% de CO₂ que entrou na coluna, saíram apenas 5,4%.

3.3. Obtenção dos parâmetros cinéticos

A partir dos dados apresentados na Tabela II, gerou-se um gráfico de *c/c*₀ em função do tempo de adsorção *t*, e verificou-se que os dados seguem o comportamento típico de Langmuir, pois a concentração tende ao equilíbrio com o tempo. Sendo assim, utilizando a Equação B obtida para este estudo, em que *q*₀ é a relação máxima de *c/c*₀ e *K* é um parâmetro relacionado à energia de ligação entre adsorbato e adsorvente, os parâmetros *q*₀ e *K* foram obtidos através da ferramenta Curve Fitting Toolbox do MATLAB.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{q_0 \cdot t}{K + t} \quad (B)$$

A Figura 3 apresenta a curva gerada no MATLAB, onde os pontos em azul correspondem aos dados experimentais, enquanto a linha em vermelho corresponde à curva que melhor descreve os dados para o modelo de Langmuir.

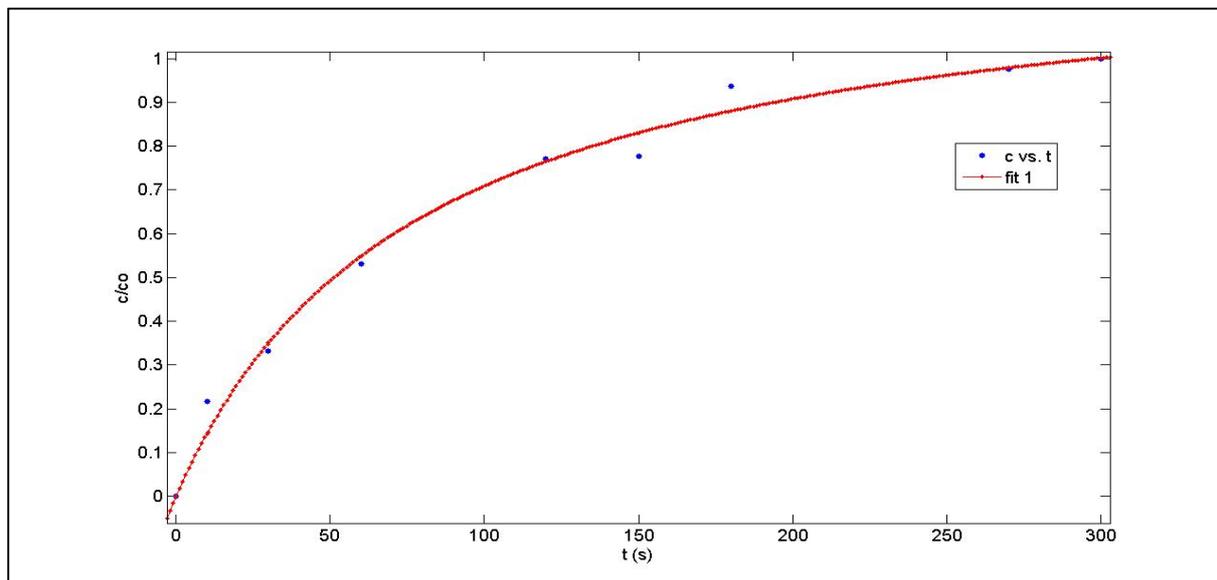


Figura 3: c/c_0 versus t

Os parâmetros de Langmuir obtidos através do ajuste dos dados foram de 1,26 $\%CO_{2\text{saída}}/\%CO_{2\text{entrada}}$ para q_0 e 77,9 s para K , com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,987.

A partir dos parâmetros obtidos foram aplicados os novos valores para c e c/c_0 na Equação A utilizando o MATLAB, gerando-se a curva de ruptura, representada pela Figura 4.

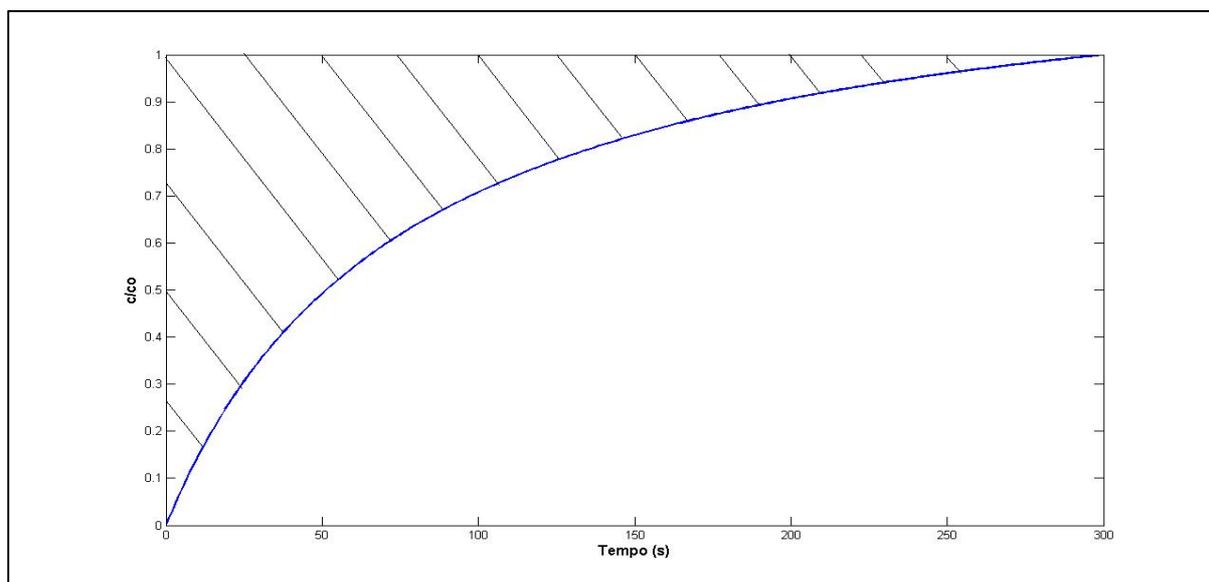


Figura 4: Curva de ruptura

A área acima da curva obtida equivale a um tempo de 77,15 s para a saturação da coluna.

A capacidade de saturação da zeólita pelo CO₂ foi calculada a partir dos dados experimentais e de correlações de gases, obtendo-se um valor de 0,4587 mg/g. Isso quer dizer que no tempo de 77,15 s, 1 grama de zeólita adsorve 0,4597 mg de CO₂ ocorrendo a saturação.

4. CONCLUSÕES

Este estudo teve como finalidade sintetizar zeólita 4A para utilizar na adsorção de CO₂ de uma mistura gasosa que simula gases de combustão. Os resultados experimentais mostram que a adsorção ocorre rapidamente com queda contínua ao longo do tempo, até o momento em que atinge a saturação completa. O resultado de melhor eficiência ocorreu no tempo de 10s, onde apenas 5,4% de CO₂ saíram da coluna. O comportamento típico de Langmuir foi observado pelos dados experimentais, e os parâmetros obtidos para este modelo foram de 1,26 %CO₂_{saída}/%CO₂_{entrada} para q₀ e 77,9 s para K, com um coeficiente de correlação (R²) de 0,987. A capacidade de saturação da coluna foi de 0,461285 mg de CO₂/g de zeólita num tempo de 77,15 s. Isso quer dizer que quando a coluna chega neste tempo ocorre a saturação e a mesma deve ser regenerada.

O objetivo deste trabalho foi alcançado, reduzindo a quantidade de CO₂ presente no gás em estudo em até 78,4% utilizando uma coluna de adsorção sob pressão, com zeólitas tipo 4A, sintetizada a partir de caulim comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GIANETTO et al. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
- (2) SALLA I.; MONTANARI T.; BUSCA G. **Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation**. *Microporous and Mesoporous Materials* (109), pg. 216–222, 2007.
- (3) WANG, C.; LI, J.; SUN X.; WANG L.; SUN X. **Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals**. *Journal of Environmental Sciences* v. 21, pg. 127–136, 2009.

- (4) RAKIC, V.; DAMJANOVIC, L.; RAC, V.; STOSIC, D.; DONDUR, V.; AUROUX, A. **The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures.** *Water research*, v. 44, pg. 2047–2057, 2010.
- (5) HAMIDPOUR, M.; AFYUNI, M.; KALBASI, M.; KHOSHGOFTARMANES, A. H.; INGLEZAKIS, V. J. **Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite.** *Applied Clay Science*, v. 48, pg. 342–348, 2010.
- (6) NORTHCOTTA, K. A.; BACUSA, J.; TAYAB, N.; KOMATSUB, Y.; PERERAA, J. M.; STEVENSA, G. W. **Synthesis and characterization of hydrophobic zeolite for the treatment of hydrocarbon contaminated ground water.** *Journal of Hazardous Materials* v. 183, pg. 434–440, 2010.
- (7) PEIYUAN LI, F. HANDAN TEZEL. **Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β -zeólita.** Original Research Article *Microporous and Mesoporous Materials*, v 98, pg. 94 – 101, 2007.
- (8) MARIANNE GUILLEMOT, JÉRÔME MIJOIN, SAMUEL MIGNARD, PATRICK MAGNOUX **Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio.** Original Research Article *Microporous and Mesoporous Materials*, v 111, pg. 334 – 342, 2008.
- (9) MARIO LLANO-RESTREPO. **Accurate correlation, structural interpretation, and thermochemistry of equilibrium adsorption isotherms of carbon dioxide in zeolite NaX by means of the GSTA model** Original Research Article *Fluid Phase Equilibria*, v. 293, pg. 225-236, 2010.
- (10) NEVES, Célia de Figueiredo Cordeiro; SCHVARTZMAN, Mônica Maria de Abreu Mendonça. **Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA.** *Química Nova*, Belo Horizonte, v.28, n.4, p.622-628, abr./2005.
- (11) CAVENATI, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. **Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures.** *J ChemEng Data*, 2004, 49, 1095-1101.
- (12) LICKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química, visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil.** 2008. 96 f. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- (13) MURATA, K.; KANEKO, K. **Nano-range interfacial layer upon high-pressure adsorption of supercritical gases.** *Chem. Phys. Letters*, 2000, 321, 342-348.
- (14) MURATA, K.; MIYAWAKI, J.; KANEKO, K. **A simple determination method of the absolute adsorbed amount for high pressure gas adsorption.** *Carbon*, 2002, 40, 425- 428.
- (15) Honghong, Y; Hua D; Xiaolong T; Qiongfeng Y; Xuan Z; Haiyan L. **Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA.** p.203-204, 2012.

- (16) SIRCAR, S.; RAO, M. B.; GOLDEN, T. C. **Fractionation of air by zeolites.** Studies in Surface Science and Catalysis, v. 120, pg. 395-423, 1999.
- (17) YANG, R.T. **Gas separation by adsorption processes.** Boston: Butterworths Publishers, 1987, 352 p.
- (18) ACKLEY, W. M.; REGE, S. U.; SAXENA, H. **Application of natural zeolites in the purification and separation of gases.** Microporous and Mesoporous Materials, V. 61, pg. 25-42, 2003. (artigo 01)
- (19) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14903:** gás natural: Determinação da composição por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2002.
- (20) GEANKOPLIS, Christie John. **Transport processes and separation process principles:** (includes unit operations). 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003. 1052 p.

SYNTHESIS OF ZEOLITES "TYPE A" FOR ADSORPTION OF CO₂

ABSTRACT

The separation of gases is a very expensive step in the chemical industry and unquestionable relevance. In this work it was found the effectiveness of using zeolites of type A in the separation of CO₂ in a gas mixture containing 25% CO₂, 4% O₂ and 71% N₂ concentrations similar to exhaust gases from combustion processes. To this end, was synthesized using zeolites type A commercial kaolin and mounted to an adsorption column to test the efficiency of zeolites in the adsorption of CO₂. The synthesized zeolites showed surface area of 66.22 m²/g. The CO₂ concentration was determined by gas chromatography with TCD detector. Adjusting the data to the Langmuir model, there was obtained the kinetics of adsorption. From these, we found the ability of zeolite to adsorb CO₂ used in the column of 0.461285 mg/g. The results of adsorption proved promising and showed maximum adsorption of 78.4% at a time of 10 seconds.

Key-words: Kinetics, Adsorption, CO₂, Zeolites, Langmuir.