

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Juliana Alves da Silva

**CAPTURA DE CO₂ DE GASES DE COMBUSTÃO UTILIZANDO ÓXIDO DE
CÁLCIO**

São Carlos – SP
2018

JULIANA ALVES DA SILVA


**CAPTURA DE CO₂ DE GASES DE COMBUSTÃO UTILIZANDO ÓXIDO DE
CÁLCIO**

Dissertação apresentada do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como exigência para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Professor Dr. João Batista Oliveira dos Santos

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE JULIANA ALVES DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 23 DE FEVEREIRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



João Batista Oliveira dos Santos
Orientador, UFSCar



José Mansur Assaf
UFSCar



Gustavo Paim Valença
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de terminar mais uma etapa da minha vida. Presença constante no meu dia-a-dia, fonte de inspiração, motivação e sabedoria;

Ao meu orientador Prof. Dr. João Batista pela imensa ajuda, paciência, prontidão e disponibilidade;

Aos membros da banca, pelos conselhos e dicas que ajudaram no decorrer do trabalho;

À minha família, pelo apoio para seguir em frente e enfrentar todos os obstáculos encontrados durante essa trajetória;

Ao meu marido, Márk, quem sempre me apoiou e incentivou de forma incondicional nesse mestrado;

À minha família Család, que mesmo distante, sempre me deu apoio e força;

Aos meus amigos, pela amizade inquestionável, pelos bons momentos compartilhados e pelo apoio;

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram na realização deste objetivo.

RESUMO

Materiais a base de óxido de cálcio (CaO) foram preparados, caracterizados e submetidos a reações cíclicas de carbonatação e decomposição com o objetivo de avaliar a capacidade de captura de dióxido de carbono (CO₂) e a estabilidade do material. CaO puro foi preparado pelo método sol-gel e CaO modificado com Al₂O₃, ZrO₂ e La₂O₃ foram preparados pelos métodos de impregnação ou mistura úmida. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, dessorção à temperatura programada, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de N₂. As medidas de captura de CO₂ foram realizadas de maneira cíclica usando uma termobalança ou um reator de leito-fixo, sendo a carbonatação conduzida a 700 °C em fluxo de CO₂ e a decomposição do carbonato de cálcio realizada a 800 °C em fluxo de N₂ puro. Os resultados mostraram uma queda na capacidade de captura de CO₂ utilizando o CaO puro, logo depois do primeiro ciclo de reação. Os materiais sintetizados por mistura úmida foram mais estáveis e apresentaram maior capacidade de captura de CO₂ que os materiais sintetizados por impregnação. Entre os materiais sintetizados por mistura úmida, tem-se 90CaO10Al₂O₃, 50CaO50Al₂O₃ e 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) como os materiais mais estáveis e de elevada capacidade de captura de CO₂, sendo que 90CaO10Al₂O₃ teve capacidade de captura de CO₂ de 0,71 g-CO₂/g-material depois de seis ciclos, enquanto que 50CaO50Al₂O₃ e 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) apresentaram capacidade de captura de CO₂ depois de seis ciclos de 0,37 e 0,32 g-CO₂/g-material, respectivamente. Os materiais com maior quantidade de aditivo, 50CaO50Al₂O₃ e 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃), foram os mais estáveis. Os resultados das caracterizações sugerem que os aditivos adicionados ao CaO pelo método de mistura úmida diminuíram significativamente a quantidade de CaO não reagido e ao mesmo tempo permitiram a acessibilidade do CO₂ ao CaO.

ABSTRACT

Calcium oxide (CaO) based materials were prepared, characterized and subjected to cyclic carbonation and decomposition reactions in order to evaluate the carbon dioxide capture capacity (CO₂) and the stability of the material. The sol-gel method was used for the synthesis of pure CaO and wet mixing and impregnation methods for incorporating CaO into an additive Al₂O₃, ZrO₂, and La₂O₃. The materials were characterized by X-ray diffraction, temperature programmed desorption, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and adsorption of N₂. The CO₂ capture was performed in a looping reaction using thermobalance and fixed bed reactor, with carbonation at 700 °C in CO₂ flow and decomposition of calcium carbonate at 800 °C in pure N₂ flow. The results showed that pure CaO has decreased the CO₂ capture capacity after the first reaction cycle. The materials synthesized by wet mixing showed higher CO₂ capture efficiency and stability than the materials prepared by impregnation. Among the materials synthesized by wet mixing, 90CaO10Al₂O₃, 50CaO50Al₂O₃ and 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) are the most stable reactivity and highest CO₂ capture capacity. The 90CaO10Al₂O₃ had a CO₂ capture capacity of 0.71 g-CO₂/g-material up to six cycles, meanwhile, 50CaO50Al₂O₃ and 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) showed CO₂ capture capacity up to six cycles of 0.37 and 0.32 g-CO₂/g-material, respectively. However, the materials with the highest amount of additive, 50CaO50Al₂O₃ and 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃), were still the most stable. For the materials prepared by wet mixing, the results of the characterizations suggest that the addition of additives decreased significantly the amount of unreacted CaO and allowed the accessibility of the CO₂ to CaO.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Reação de carbonatação e decomposição	20
2.2. Reações cíclicas de carbonatação e decomposição.....	24
2.1.1. Estabilidade	27
2.1.2. Materiais a base de CaO	31
3. Objetivos.....	41
3.1 Objetivo Geral	41
3.2 Objetivos específicos	41
4. Metodologia	42
4.1. Preparação das amostras	42
4.1.1. CaO puro	42
4.1.2. CaO hidratado.....	42
4.1.3. CaO modificado com Al ₂ O ₃	42
4.1.4. CaO modificado com ZrO ₂	43
4.1.5. CaO modificado com La ₂ O ₃	44
4.1.6. CaO modificado com Al ₂ O ₃ e La ₂ O ₃	44
4.2. Medidas da captura de CO ₂	44
4.3 Caracterização das amostras.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CaO puro	47
5.1.1. Caracterização dos materiais	47
5.1.2. Captura de CO ₂	52
5.2 Amostras de CaO modificadas por alumina.....	56
5.2.1 Caracterização dos materiais	56
5.2.2 Captura de CO ₂	60
5.3. Materiais de CaO modificados com Zircônia.....	65
5.3.1 Caracterização dos materiais	65
5.3.2 Captura CO ₂	68
5.4 Materiais de CaO modificados com La ₂ O ₃	68
5.4.1 Caracterização de materiais	68

5.4.2 Captura de CO ₂	70
5.5 Materiais de CaO modificados com Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	71
5.5.1 Caracterização de materiais	71
5.5.2 Captura CO ₂	72
6. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado do processo <i>Ca-Looping</i>	18
Figura 2. Calcinação do CaCO_3 a CaO seguido da reação de carbonatação a $866\text{ }^\circ\text{C}$ com duração de 24 h em ATG (Barker, 1973).....	20
Figura 3. Mecanismo reacional de carbonatação do CaO (LU; HAO; ZHANG, 2014).	21
Figura 4. Perfil da reação de carbonatação do CaO : etapas rápida e lenta da reação (LU; HAO; ZHANG, 2014).	22
Figura 5. Capacidade de captura de CO_2 de CaO preparado por spray pirólise e CaO preparado por calcinação de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. A carbonatação e decomposição ocorreram a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com presença de 30%v/v de CO_2 apenas na carbonatação (Adaptado de Blamey et al., 2010).	24
Figura 6. Mecanismo reacional de carbonatação e decomposição em função do número de ciclos reacionais (Lysikov, Salanov e Okunev, 2007).....	25
Figura 7. Conversão e taxa de reação do CaO após 1 ciclo (a) e após 20 ciclos (b) (Xu et al., 2016).....	26
Figura 8. Interação entre o grão de CaO e o aditivo MgO . a) Imagem de MEV do CaO (em vermelho) e do MgO (em azul) (Liu et al, 2010) e b) modelo sugerido (LI; LIU; CAI, 2013).....	27
Figura 9. Representação do possível encapsulamento do aditivo, MgO , pelo CaO ou CaCO_3 provocado pela migração de grãos devido a redução da energia superficial do sistema. a) migração de massa e b) encapsulamento completo do aditivo pelo CaO	28
Figura 10. Representação dos modelos para as amostras preparadas pelos métodos: (a) impregnação úmida e (b) sol-gel.....	29
Figura 11. Transformações sofridas durante as reações de carbonatação e decomposição (Hu et al. 2016).....	30
Figura 12. Difrátogramas de raios-X das amostras CaO sol-gel e CaO hidratado calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h	47
Figura 13. Perfil de TPD de CO_2 dos materiais CaO sol-gel e CaO hidratado	48
Figura 14. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais CaO sol-gel e CaO hidratado	49

Figura 15. Micrografias de MEV das amostras de CaO após calcinação a 800° C por 4 h: (a) e (b) CaO sol-gel, (c) e (d) CaO hidratado	50
Figura 16. Ciclos de carbonatação e decomposição da amostra CaO sol-gel calcinada a 800 °C por 4 h	52
Figura 17. Difrátogramas de raios-X da amostra CaO sol-gel no sexto ciclo depois da carbonatação e depois da decomposição.	53
Figura 18. Conversão e primeira derivada em função do tempo dos materiais CaO sol gel e CaO hidratado no primeiro (a) e após seis ciclos (b).	54
Figura 19. Capacidade de captura de CO ₂ em cada ciclo reacional no ATG das amostras CaO sol-gel e CaO hidratado	54
Figura 20. Capacidade de captura de CO ₂ do material, CaO sol-gel, medida na termobalança e no reator de leito-fixos	55
Figura 21. Micrografias de MEV das amostras de CaO sol-gel (a) antes dos ciclos e (b) após os seis ciclos e do CaO hidratado (c) antes dos ciclos e (d) após seis ciclos.	56
Figura 22. Difrátogramas de raios-X das amostras: alumina, 10CaO90Al ₂ O ₃ , 20CaO80Al ₂ O ₃ , 30CaO70Al ₂ O ₃ e 90CaO10Al ₂ O ₃ calcinados a 800 °C por 4 h.....	57
Figura 23. Perfil de TPD de CO ₂ dos materiais 90CaO10Al ₂ O ₃ , CaO hidratado e Al ₂ O ₃	58
Figura 24. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais 90CaO10Al ₂ O ₃ e 50CaO50Al ₂ O ₃	59
Figura 25. Micrografias de MEV da amostra 90CaO10Al ₂ O ₃ calcinada a 800 °C por 4 h, em diferentes ampliações.....	59
Figura 26. Capacidade de captura de CO ₂ em função de cada ciclo para as amostras de CaO modificadas com alumina.....	61
Figura 27. Capacidade de captura de CO ₂ , medida na termobalança e no reator de leito-fixos, para os materiais 90CaO10Al ₂ O ₃ e 50CaO50Al ₂ O ₃	62
Figura 28. Difrátogramas de raios-X das amostras 90CaO10Al ₂ O ₃ e 50CaO50Al ₂ O ₃ no sexto ciclo depois da decomposição	63
Figura 29. Comparação da capacidade de captura de CO ₂ com materiais de CaO modificados com alumina	64
Figura 30. Difrátogramas de raios-X das amostras 98CaO2ZrO ₂ , 80CaO20ZrO ₂ e ZrO ₂ puro comercial calcinados a 800 °C por 4 h.	65

Figura 31. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais modificados com ZrO_2	67
Figura 32. Micrografia de MEV da amostra $95CaO5ZrO_2$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, em diferentes ampliações.....	67
Figura 33. Difrátogramas de raios-X das amostras $98CaO2La_2O_3$, $95CaO5La_2O_3$, $90CaO10La_2O_3$, $80CaO20La_2O_3$, calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.....	69
Figura 34. Micrografia de MEV da amostra $95CaO5La_2O_3$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, em diferentes ampliações.....	70
Figura 35. Difrátogramas de raios-X das amostras $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$, $Al_2O_3+La_2O_3$, alumina pura comercial e CaO hidratado.....	71
Figura 36. ATG e derivada da ATG em função da temperatura do material $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$	72
Figura 37. Capacidade de captura de CO_2 do material $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$, medida em uma termobalança e no reator de leito-fixado.....	73
Figura 38. Difrátograma de raios-X da amostra $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$ no sexto ciclo depois da decomposição.....	74
Figura 39. Micrografias de MEV das amostras $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$ (a) antes e (b) após dos seis ciclos.....	74
Figura 40. Comparação da capacidade de captura entre as amostras $50CaO50Al_2O_3$, $90CaO10Al_2O_3$ e $50CaO50(Al_2O_3+La_2O_3)$ em cada ciclo na ATG...	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos principais materiais em reações gás-sólido classificados de acordo com temperatura de operação (Adaptada de WANG et al., 2014)	17
Tabela 2. Área superficial específica, volume e tamanho de poros e tamanho de cristalito (Sultana et al., 2015)	29
Tabela 3. Capacidade de captura de CO ₂ no 1° e no 20° ciclo dos materiais sintetizados por Sultana et al., 2015)	30
Tabela 4. Propriedades morfológicas dos materiais antes dos ciclos e conversão na primeira carbonatação (LU; REDDY; SMIRNIOTIS, 2006)	32
Tabela 5. Materiais e resultados da capacidade de captura de cada material dado em conversão (XU et al., 2016).....	37
Tabela 6. Principais diferenças nos experimentos realizados por Xu et al. (2016) e Hu et al. (2016).....	38
Tabela 7. Capacidade de captura de CO ₂ dos materiais sintetizados por mistura úmida e SGCS (Luo et al., 2011b)	40
Tabela 8. Materiais sintetizados de CaO modificados com Al ₂ O ₃	43
Tabela 9. Materiais sintetizados de CaO modificados com ZrO ₂	43
Tabela 10. Materiais sintetizados de CaO modificados com La ₂ O ₃	44
Tabela 11. Materiais sintetizados de CaO modificados com Al ₂ O ₃ e La ₂ O ₃	44
Tabela 12. Área superficial específica (BET) das amostras de CaO modificadas com Al ₂ O ₃ com diferentes composições e modos de preparo	60
Tabela 13. Área superficial específica das amostras modificadas com ZrO ₂ , calcinadas a 800 °C por 4 h	67
Tabela 14. Capacidade de captura de CO ₂ dos materiais modificados com ZrO ₂ no primeiro ciclo	68
Tabela 15. Área superficial específica (BET) das amostras suportadas com La ₂ O ₃ , calcinados a 800 °C por 4 h	70
Tabela 16. Capacidade de captura dos materiais suportados com La ₂ O ₃ no primeiro ciclo	71

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia é um fator determinante para o desenvolvimento de qualquer país. Segundo estimativas da Agência Internacional de Energia (2015), os combustíveis fósseis ainda serão as fontes principais de energia até 2030.

A combustão de combustíveis fósseis e recentemente da biomassa gera diversos gases, entre eles o dióxido de carbono (CO_2), que representa mais da metade dos gases de efeito estufa. Diversos estudos apontam que as mudanças climáticas estão associadas diretamente a crescente emissão de CO_2 . Com isso, a procura por novas tecnologias para captura e armazenamento de CO_2 tem aumentado nas últimas décadas (DAVIS; CALDEIRA; MATTHEWS, 2010; IEA, 2015).

A captura e armazenamento de CO_2 (CCS) vem sendo disseminada no mundo inteiro como uma proposta para conter o aumento de emissões de CO_2 , além disso, é uma tecnologia viável nos aspectos técnicos, econômicos e ambientais (FENNEL; ANTHONY, 2015).

Segundo o Instituto Global CCS (2017), há atualmente 17 instalações em larga escala para CCS em operação no mundo, e outras 4 em andamento, ou seja, são plantas industriais que produzem CO_2 mas não emitem grande parte desse CO_2 para a atmosfera, pois é feita a estocagem e, em alguns casos, a reutilização desse CO_2 . Essas 21 instalações são capazes de separar ao todo mais de 37 milhões de toneladas de CO_2 por ano, isso equivale à retirada de 8 milhões de carros das estradas.

A captura/separação de CO_2 será adaptada ou acoplada aos principais processos de combustão, entre eles a pré-combustão, pós-combustão e oxí-combustão. Em todos os casos, o objetivo é obter a máxima concentração de CO_2 para ser estocado ou reutilizado (Instituto Global CCS, 2017).

Na pré-combustão o combustível (carvão, coque, gás natural ou biomassa) é gaseificado e ocorre a formação de uma mistura que consiste principalmente de H_2 , CO e ainda quantidades menores de CH_4 e H_2O . Posteriormente, é realizada a reação de *shift* utilizando vapor d'água para produzir mais H_2 e converter CO à CO_2 . Além disso, é feita a reforma do metano para produzir gás de síntese (CO e H_2). Ao final, tem-se uma mistura de gases em alta

pressão contendo H₂ e cerca de 40% de CO₂. O CO₂ precisa ser capturado antes do H₂ ser utilizado em um novo processo ou etapa (FENNEL; ANTHONY, 2015; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Na pós-combustão ocorre a oxidação total da fonte de carbono e emissão dos gases de combustão, H₂O, N₂ e CO₂, em altas temperaturas e pressão atmosférica. A aplicação de tecnologias CCS é mais interessante em processos de pós-combustão já que a combinação dessas tecnologias é mais simples de ser aplicado (FIGUEROA et al., 2008).

Na oxidação é utilizado oxigênio de alta pureza (previamente separado do N₂) na queima do carvão ou biomassa. Com isso, o gás gerado é composto principalmente de CO₂ e água, que são separados por condensação, e o CO₂ está pronto para estocagem (FIGUEROA et al., 2008).

Após a captura de CO₂, o mesmo é separado e pode ser armazenado em formações geológicas ou ainda utilizado em processos industriais. Por exemplo, o CO₂ previamente separado pode ser injetado em reservas de petróleo, de modo a bombear hidrocarbonetos presos entre as rochas sedimentares e assim aumentar a produtividade de extração de óleo, gás natural e gás metano. Essa tecnologia é conhecida como *Enhanced Hydrocarbon Recovery* (EHO) (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Atualmente, a absorção de CO₂ utilizando monoetanolamina (MEA) é o método de separação de CO₂ mais empregado na indústria em processos de pós-combustão (BRODA; KIERZKOWSKA; MÜLLER, 2012; LEE et al., 2015; LUO et al., 2015). As vantagens desse processo são as baixas temperaturas de operação, eficiência em torno de 90% e baixo consumo de amina (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Entretanto, apesar de ser uma tecnologia já aplicada na indústria, ainda é necessário realizar melhorias já que o custo desse método é elevado, o processo é corrosivo e ocorre a degradação da amina (FIGUEROA et al., 2008).

Existem outros métodos alternativos para a separação de CO₂, como por exemplo: separação por membrana, *chemical looping combustion*, separação “*hydrate-based*”, destilação criogênica e adsorção de CO₂ por sólidos (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

A separação por membrana pode ser realizada por membranas poliméricas, cerâmicas ou metálicas. Membranas podem ser utilizadas tanto para pré-combustão como para pós-combustão. Essa tecnologia tem como vantagem a fácil operação e alto rendimento. Entretanto, membranas são bastante sensíveis a concentração e pressão do CO₂, além disso é essencial que não haja presença de umidade para garantir a eficácia da captura de CO₂ (FIGUEROA et al., 2008; HUANG; ZOU; HO, 2008; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Chemical looping combustion (CLC) é semelhante ao processo de oxidação, porém na oxidação tem-se o contato direto entre os hidrocarbonetos e o gás O₂, enquanto que no CLC utiliza-se um óxido metálico que varia o estado de oxidação e assim transfere O₂ ao combustível. Com isso, o CLC pode ocorrer em dois reatores distintos, denominados de reator de ar e reator de combustível. No reator de ar, o metal é oxidado (ou parcialmente oxidado) para um estado de oxidação mais alto. Em seguida, o óxido metálico é então transferido ao reator de combustível no qual o combustível reage com óxido metálico, ou seja, nesse reator o óxido metálico é reduzido a um estado de oxidação mais baixo e o combustível é oxidado a CO₂ e H₂O. Assim, os gases gerados no reator de combustível são compostos apenas de CO₂ e H₂O, que é facilmente separado por condensação. Depois, o óxido metálico reduzido retorna ao reator de ar e é reoxidado, as reações são então repetidas (cíclicas). O grande desafio nessa tecnologia é encontrar o material que transfere oxigênio no qual obtenha alto rendimento no processo, e que ao mesmo tempo tenha uma atividade pouco afetada depois de alguns ciclos (FENNEL; ANTHONY, 2015; ZHANG et al., 2012). Além disso, há outros desafios que precisam ser melhor desenvolvidos para viabilizá-la em larga escala (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; STRÖHLE; ORTH; EPPLE, 2015).

A separação baseada na formação de hidratos de CO₂ (*hydrate-based*) é uma tecnologia que consiste em expor o CO₂ ao vapor d'água com aprisionamento do CO₂ em uma estrutura cristalina formada por moléculas de água. O CO₂ aprisionado no hidrato é separado dos demais gases graças à diferença entre equilíbrio da pressão da fase hidrato do CO₂ e os demais. Essa metodologia pode ser utilizada na separação do CO₂ tanto na pré-combustão quanto na pós-

combustão (DING et al., 2015; YANG et al., 2016). Entretanto, é necessária elevada pressão e baixa temperatura na formação de hidratos, e uma das estratégias para otimizar esse processo é o uso de aditivos como o tetraidrofurano (THF). (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; YANG et al., 2015).

A separação do CO₂ por destilação criogênica acontece através de etapas de resfriamento e compressão. Para separar o CO₂ dos outros gases, é feita dessublimação do CO₂ a temperaturas próximas a -115 °C, e também utiliza-se pressão próxima a 200 atm. A separação só ocorre depois de obter o CO₂ solidificado (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; XU; LIN, 2017). Esse método tem como vantagem o fato de utilizar processos físicos já bem explorados em plantas químicas, porém tem como desvantagem o alto custo gerado pelos processos.

A tecnologia denominada por adsorção/absorção por sólidos se refere a reações do tipo gás-sólido no qual o sólido reage com o CO₂. Esse processo é muito semelhante ao CLC, porém no CLC ocorre a transferência do oxigênio de um reator ao outro, enquanto que nessa tecnologia ocorre a transferência do CO₂. Os materiais mais explorados atualmente são óxido de cálcio, óxido de magnésio, materiais carbonosos, peneira molecular, hidrotalcitas (LDHs), zirconato de lítio e ortossilicato de lítio. A Tabela 1 apresenta esses materiais classificados de acordo com a temperatura de operação e identificação do tipo de reação ou interação, o resultado obtido de capacidade de captura de CO₂, vantagens e desvantagem dos principais materiais utilizados na captura de CO₂ em reações do tipo sólido-gás.

Teoricamente, o MgO pode capturar 1,09 g-CO₂/g-material, porém como a cinética de reação é muito lenta, a capacidade de captura de CO₂ medida experimentalmente foi de 0,25 g-CO₂/g-material (Tabela 1). O outro material que apresenta alta capacidade de captura é o CaO (0,785 g-CO₂/g-material), que ao contrário do MgO, apresenta uma cinética muito mais rápida, e conseqüentemente, resultados satisfatórios e muito próximos ao teórico. Os demais materiais apresentam capacidade de captura entre 0,02 e 0,3 g-CO₂/g-material. Com isso, atualmente os materiais a base de CaO são os mais promissores para captura de CO₂ (FENG; AN; TAN, 2007).

Tabela 1. Características dos principais materiais em reações gás-sólido classificados de acordo com temperatura de operação (Adaptada de WANG et al., 2014)

Temperatura de operação	Material	Reação/ Interação	Capacidade de captura de CO ₂ (g-CO ₂ /g-material)	Vantagem	Desvantagem
Baixa (< 200°C)	Zeólitas	Interação fraca	~ 0,15	Baixa temperatura de captura de CO ₂	Baixa seletividade (H ₂ O tem preferência na adsorção) e capacidade de captura diminui com temperaturas acima de 30 °C
	Materiais carbonosos	Interação fraca	~ 0,15	Baixo custo, baixa temperatura de captura de CO ₂ , elevada área específica superficial, fácil de controlar a porosidade	Baixa capacidade de captura de CO ₂ , a capacidade diminui com o aumento de temperatura, baixa seletividade
Intermediária (200-400°C)	MgO	$MgO + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3$	0,2 - 0,3	Elevada capacidade de captura teórica	Baixa cinética de carbonatação, e por isso, capacidade de captura de CO ₂ insatisfatórios
	LDHs	Interação fraca	0,02 - 0,05	Elevada área superficial específica, grande quantidade de sítios básicos e elevada estabilidade	Baixa capacidade de captura de CO ₂
Alta (> 400°C)	CaO	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$	~ 0,65	Elevada capacidade de captura teórica de CO ₂ , material de baixo custo, cinética rápida	Sinterização do material, baixa área específica superficial
	Li ₂ ZrO ₃	$Li_2ZrO_3 + CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3 + ZrO_2$	~ 0,2	Baixa capacidade de captura teórica de CO ₂ de 0,29 g-CO ₂ /g-material	Baixa cinética, sinterização e dificuldades em preparar materiais com boa distribuição das espécies de Li e Zr
	Li ₄ SiO ₄	$Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3 + Li_2SiO_3$	~ 0,3	Mais barato e cinética mais rápida que zirconato de lítio, baixa temperatura de regeneração (< 750 °C)	Baixa capacidade de captura de CO ₂

O CaO, portanto, é capaz de capturar CO₂ de um gás de pós-combustão em um reator de carbonatação e, posteriormente, pode ser transferido para um segundo reator no qual ocorre a decomposição do CaCO₃, liberando o CO₂ para estocagem ou outra finalidade. Depois o CaO obtido da decomposição retorna ao reator de carbonatação, e um novo ciclo reacional é iniciado (Figura 1). Esse processo é chamado de *Ca-Looping*.

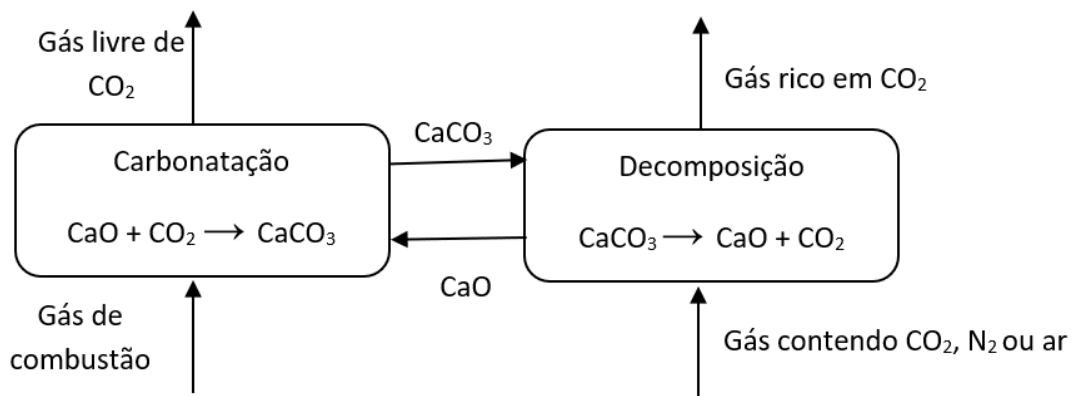


Figura 1. Esquema simplificado do processo *Ca-Looping*

Assim, *Ca-Looping* consiste em ciclos de carbonatação e decomposição de materiais a base de cálcio para captura de CO₂. Entretanto, o CaO puro não é indicado para captura de CO₂ em altas temperaturas, pois após alguns ciclos de carbonatação/decomposição, o material perde sua capacidade de captura devido a sinterização (ABANADES; ALVAREZ, 2003; FENG et al., 2006).

Alguns métodos, tais como utilização de materiais inertes e técnicas avançadas de preparação, têm sido aplicados com o objetivo de diminuir o efeito da sinterização das partículas de CaO. Alguns estudos indicam boa estabilidade de materiais preparados pela adição de aditivos ZrO₂, La₂O₃ e Al₂O₃ ao CaO (GUO et al., 2016; KIERZKOWSKA et al., 2013; LUO et al., 2010a). Materiais preparados por métodos avançados também apresentaram elevada estabilidade na captura de CO₂ (KOIRALA; REDDY; SMIRNIOTIS, 2012; SULTANA et al., 2015). Portanto, a estabilidade do material a base de CaO depende do método de preparação e do tipo de aditivo empregado.

A busca por um material a base de CaO para captura de CO₂ é altamente desejada e importante para a indústria. Entretanto, existe uma grande dificuldade em comparar os resultados reportados na literatura devido ao emprego de diversas condições de operação do reator, materiais e métodos de preparação. Além disso, as explicações relacionadas ao decaimento da estabilidade do CaO são, em geral, contraditórias, portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um material a base de CaO com elevada estabilidade e capacidade de captura de CO₂. Os materiais foram preparados pelos métodos sol-gel, impregnação e mistura úmida, e foram avaliados os aditivos Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃ e Al₂O₃-La₂O₃.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO

A reação entre o CaO e CO₂ é conhecida como carbonatação e é uma reação não catalítica, exotérmica, que é favorecida a temperaturas acima de 600 °C e tem as seguintes etapas: difusão do CO₂ do seio do gás para a superfície externa do CaO, difusão do CO₂ da superfície externa para o interior dos poros do CaO, difusão do CO₂ na camada de produto e a reação química entre CaO e CO₂ (LU; HAO; ZHANG, 2014). Em geral, a reação entre o CaO e CO₂ (Reação 1) ocorre na superfície e no bulk do CaO (JING et al., 2017).



Barker (1973) avaliou a carbonatação do CaO, que foi preparado pela calcinação de CaCO₃ comercial de baixa área superficial. O CaO utilizado nas reações por Barker foi obtido a partir da decomposição do CaCO₃ não poroso que apresentava uma área inicial de 0,5 m²/g, e ao ser decomposto a CaO apresentou área de 28,7 m²/g. A área do CaO após a calcinação do CaCO₃ foi cerca de 60 vezes maior e isso foi atribuído a formação de poros de diâmetro próximos a 40 nm e menores que 4 nm durante a etapa de calcinação.

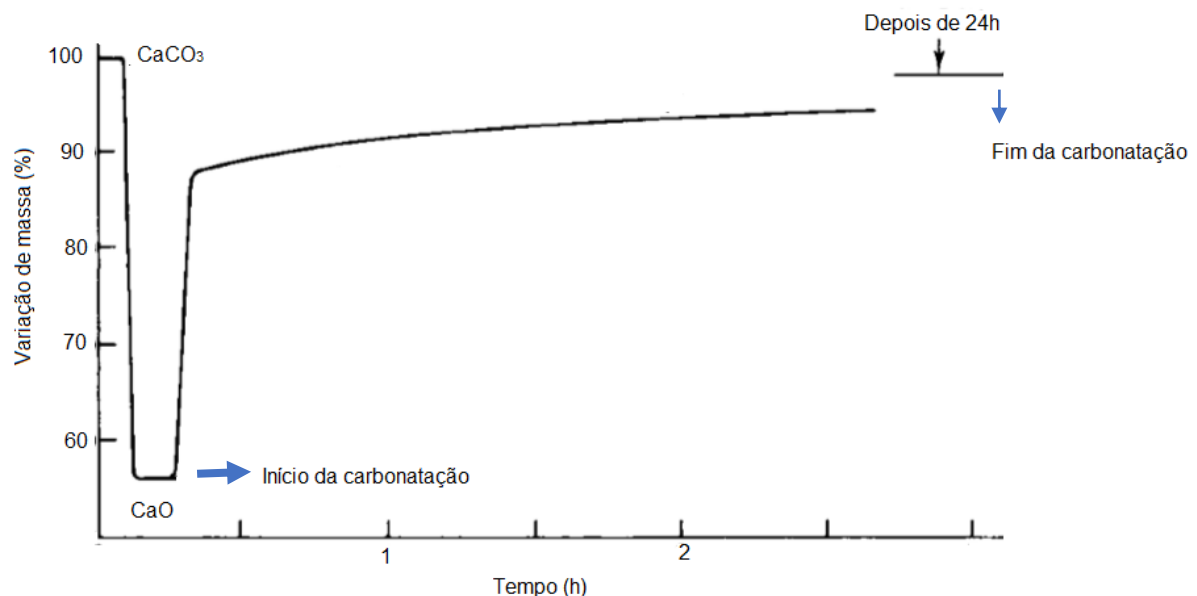


Figura 2. Calcinação do CaCO₃ a CaO seguido da reação de carbonatação a 866 °C com duração de 24 h em ATG (Adaptado de Barker, 1973)

A reação do CaO com o CO₂ foi realizada a 866 °C por 24 h, e avaliada por análise termogravimétrica (ATG). Observou-se que a conversão do CaO ao CaCO₃ foi próxima a 72% nos primeiros minutos e que depois de 24 h de reação, a conversão foi de aproximadamente 96%. O resultado é apresentado na Figura 2.

Segundo Barker (1973), nos primeiros minutos de reação atingiu-se uma rápida conversão, devido ao preenchimento dos poros do CaO de diâmetro menor que 100 nm, e conseqüentemente, formação do CaCO₃. Entretanto, depois a reação ocorre lentamente, e isso acontece devido a formação de uma camada de CaCO₃ recém-formada que dificulta o acesso do CO₂ ao CaO não reagido. Essas etapas estão representadas na Figura 3. É importante ressaltar também que o CaCO₃ apresenta volume molar duas vezes maior que o CaO, o que leva a um fechamento dos poros do CaO não reagido e uma maior resistência de difusão do CO₂.

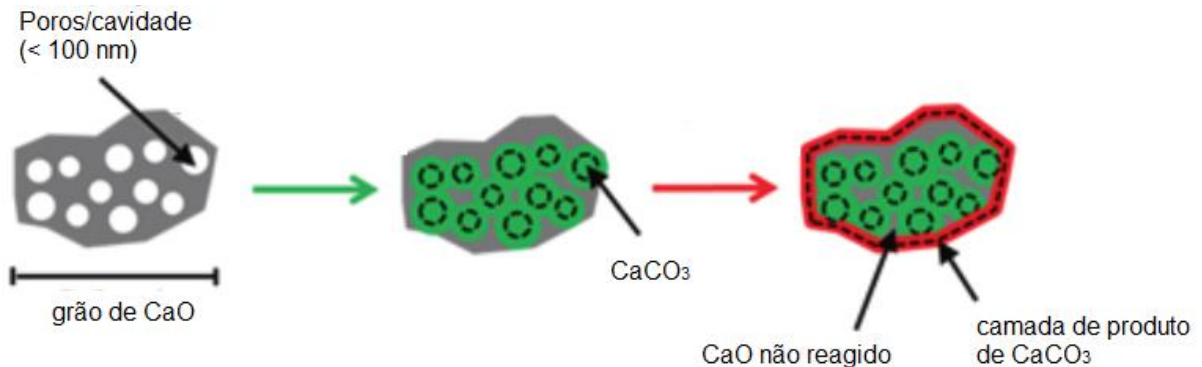


Figura 3. Mecanismo reacional de carbonatação do CaO (Adaptado de Lu; Hao; Zhang, 2014).

Barker (1973), com base nos resultados de carbonatação do CaO, sugeriu que a carbonatação apresenta um estágio rápido que acontece em poucos minutos e que praticamente define a conversão final do CaO, seguido de uma etapa lenta que não altera de forma significativa a conversão final e leva muito tempo para ter um aumento representativo. A primeira etapa, portanto, é controlado pela cinética, seguido da fase lenta, que é limitada pela difusão na camada de produto, conforme apresentado na Figura 4.

Barker (1973) avaliou também a área do material logo depois da etapa rápida acontecer que foi de 0,40 m²/g para 0,37 m²/g depois de 24 h, ou seja, não houve uma alteração significativa durante a etapa lenta.

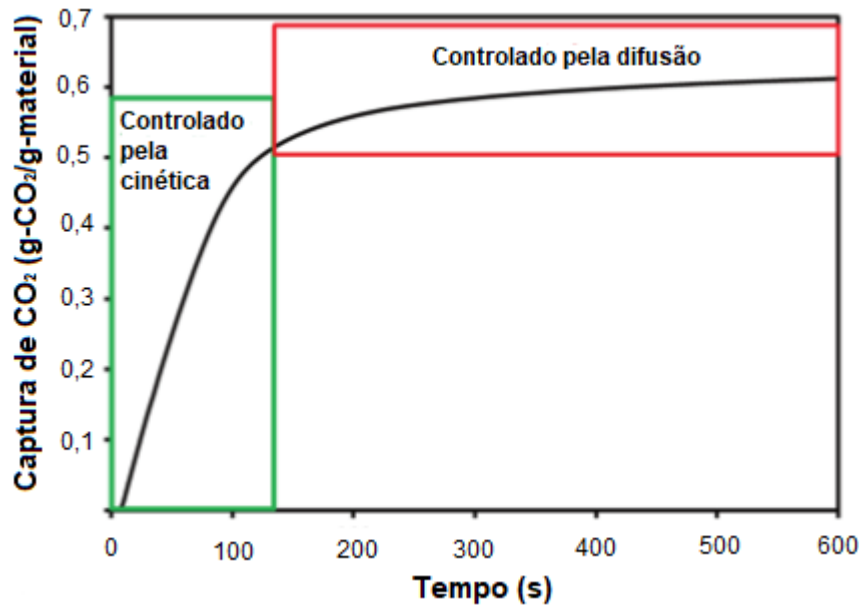


Figura 4. Perfil da reação de carbonatação do CaO: etapas rápida e lenta da reação (Adaptado de Lu; Hao; Zhang, 2014).

Barker (1973) reporta que a etapa rápida se encerra quando é atingido uma espessura crítica de camada de produto. A espessura crítica da camada de produto de 22 nm foi estimada a partir do volume de CaCO₃ formado, ao atingir essa espessura a reação passa a ser controlada pela difusão, como apresentado na Figura 4. Alvarez e Abanades (2005) estudaram a carbonatação de diversos calcários para determinar a espessura crítica da camada de produto. Porosimetria de mercúrio e um modelo de porosidade foram utilizados na determinação da espessura da camada de produto, que ficou em aproximadamente 49 nm. Segundo Barker, partículas de CaO com raios menores que 22 nm (medida calculada para a camada limite) deveriam apresentar uma reação rápida e completa com o CO₂, supondo partículas esféricas. Outros estudos reportam a mesma ideia (FENG et al., 2006).

Biasin et al. (2015) analisaram a reação de carbonatação por difração de raios-X *in situ* usando radiação Síncrotron, para amostras de CaO com diferentes tamanhos de partícula. Foram avaliados a conversão da reação de carbonatação em atmosfera de CO₂ puro entre as temperaturas de 450 e 700°C, e observou-se que quanto maior a temperatura de carbonatação, maior foi a conversão obtida. Além disso, foi obtida uma relação linear entre a conversão e o tamanho do cristalito do

CaO. Um dos melhores resultados foi um material que apresentou tamanho médio inicial de cristalito de 30 nm, no qual atingiu 70% da conversão, quando submetido a carbonatação a 650 °C em atmosfera de CO₂ puro. As maiores conversões foram obtidas com os materiais que apresentavam tamanho médio de cristalito próximo a 35 nm.

Sun et al. (2008) avaliaram a influência da concentração de CO₂ na reação de carbonatação e decomposição de dois materiais contendo CaO. Foi verificado que a partir de 10 kPa, a reação de carbonatação é de ordem zero em relação a concentração de CO₂. O mesmo foi constatado no trabalho de Gonza et al. (2010) no qual se utilizou 10%CO₂ (pressão parcial de CO₂ de 10 kPa) e 50% CO₂ (pressão parcial de CO₂ de 50 kPa), e não houve alteração na taxa reacional. Entretanto, Dennis e Pacciani (2009) observaram comportamentos distintos na carbonatação de CaO na temperatura de 750 °C utilizando um reator de leito fluidizado, com diferentes concentrações de CO₂. Nesse mesmo estudo, o material dolomita não sofreu nenhuma alteração em diferentes concentrações de CO₂, entretanto, o CaO sintetizado teve algumas variações na capacidade de captura, e aparentemente não houve dependência da concentração de CO₂ depois que os poros menores foram preenchidos e formou-se uma fina camada de produto CaCO₃ ao redor de cada grão de CaO.

Já a reação inversa (Reação 1), conhecida como decomposição, é endotérmica e consiste na decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃) e ocorre em temperaturas elevadas (CHEN, H. et al. 2016; GRASA; ABANADES, 2006; RADFARNIA; SAYARI, 2015; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2014).

A decomposição do CaCO₃ tem como etapas: transferência de massa do gás para a superfície do CaCO₃ e também da superfície para o interior do material, difusão de massa do CO₂ e a própria reação química (LU; HAO; ZHANG, 2014). Entretanto, as etapas limitantes são a reação química e transporte de massa na partícula (KHINAST J, KRAMMER G, BRUNNER C, 1996). A decomposição do CaCO₃ é em geral 100% (Barker, 1973), no entanto, a taxa de reação diminui com o aumento da pressão parcial de CO₂ e, além disso, depende do tamanho inicial de partícula e da textura da partícula.

O CaCO_3 tende a sofrer sinterização com mais facilidade quando em temperaturas maiores ou igual a $950\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de CO_2 puro, isso provavelmente ocorre devido à baixa taxa de decomposição do CaCO_3 ao ser decomposto em atmosfera de CO_2 (XU et al., 2016).

2.2. REAÇÕES CÍCLICAS DE CARBONATAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO

Reações cíclicas de carbonatação e decomposição de materiais a base de cálcio para captura de CO_2 são denominadas de processo *Calcium Looping Cycle* ou *Ca-Looping*. O Ca-Looping é uma tecnologia alternativa na captura de CO_2 e tem despertado grande interesse nos últimos anos, principalmente, devido à alta taxa reacional e baixo custo do material.

A captura de CO_2 utilizando materiais sólidos a base de CaO tem sido muito reportada em processos de pós-combustão, que tem cerca de 15% de CO_2 em uma corrente de gás (VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2014). Entretanto, Barker (1973) mostrou que o CaO puro não é indicado para ser utilizado na captura de CO_2 devido à sua baixa estabilidade e reatividade depois de diversos ciclos de decomposição e carbonatação, conforme pode ser observado na Figura 5.

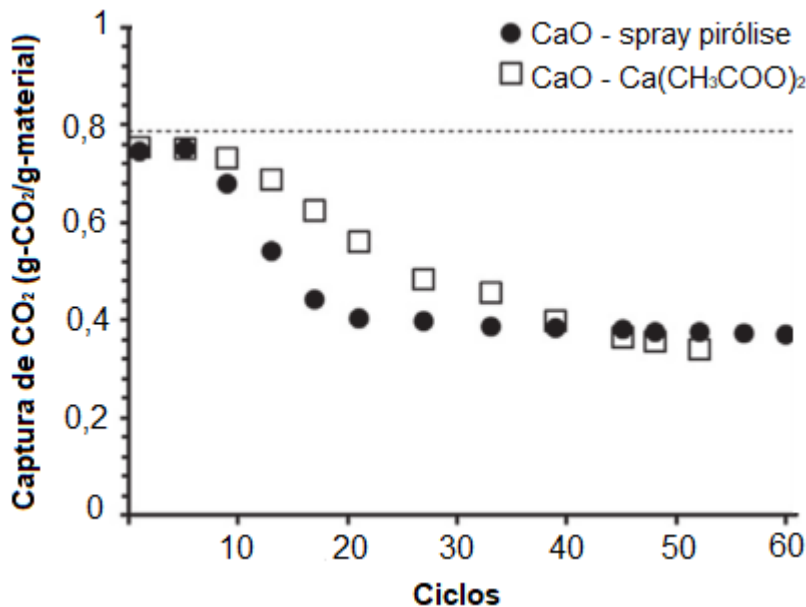


Figura 5. Capacidade de captura de CO_2 de CaO preparado por spray pirólise e CaO preparado por calcinação de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. A carbonatação e decomposição ocorreram a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com presença de 30%v/v de CO_2 apenas na carbonatação (Adaptado de Blamey et al., 2010).

De acordo com Barker (1973), a baixa estabilidade e reatividade foi atribuída a perda do volume dos poros do CaO e a sinterização do material. Outros trabalhos (GUO et al., 2016; RADFARNIA; SAYARI, 2015; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2015; ZHANG et al., 2013) têm reportado resultados similares aos encontrados por Barker.

A perda de poros do CaO pode estar relacionada a inacessibilidade do CO₂ em poros de diâmetros menores que 4 nm durante a reação de carbonatação (Barker, 1973). Já a sinterização dos materiais a base de CaO aplicados a captura de CO₂ pode ocorrer devido à baixa temperatura de sinterização do CaCO₃ de 533 °C, ou seja, temperatura bem abaixo da temperatura de operação do processo de captura de CO₂ de aproximadamente 700-800 °C. Assim, a partir dessa temperatura os grãos de CaCO₃ começam a sinterizar e com isso ocorre o fechamento de poros e, conseqüentemente, queda na capacidade de captura de CO₂ (Xu et al., 2016).

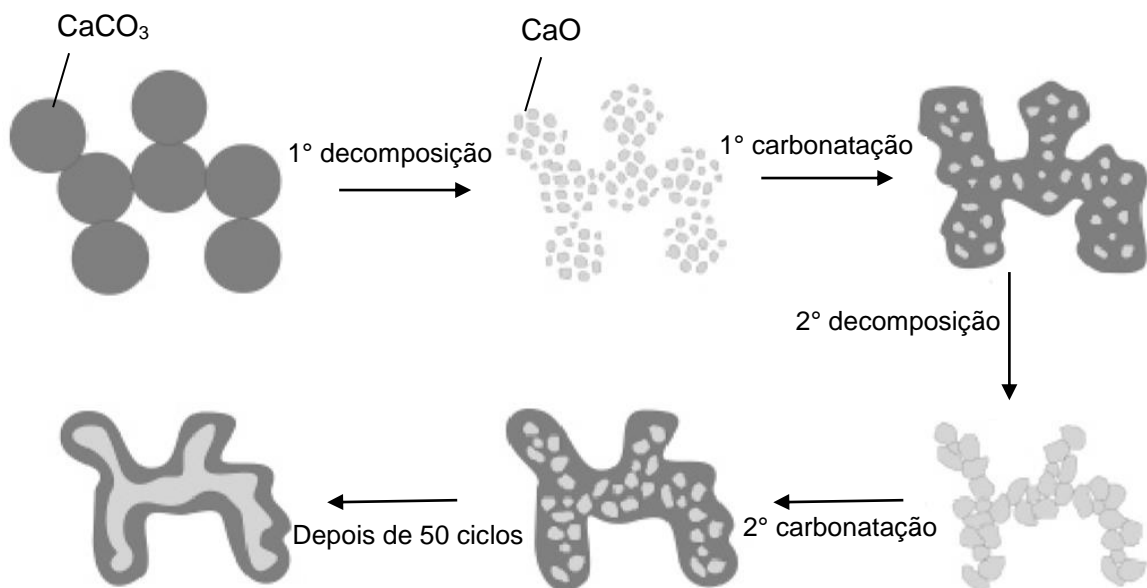


Figura 6. Mecanismo reacional de carbonatação e decomposição em função do número de ciclos reacionais (Adaptado de Lysikov, Salanov e Okunev, 2007).

Lysikov, Salanov e Okunev (2007) avaliaram diferentes materiais contendo CaO, em diferentes temperaturas e tempo de reação. Os autores propuseram um mecanismo/modelo da reação de carbonatação e decomposição. Segundo o modelo, o CaCO₃ ao ser decomposto forma partículas de CaO interconectadas gerando alta porosidade e área superficial específica. Entretanto, ao

reagir com CO_2 , a reação não é completa, ou seja, há a presença de CaO não reagido e uma grande quantidade de CaCO_3 recém-formado. Isso ocorre provavelmente devido à grande quantidade de poros de diâmetros muito pequenos e o fato do volume molar do CaCO_3 ser o dobro do CaO . Essa quantidade de CaO tende a aumentar de um ciclo para outro até a formação de partículas de CaO interconectadas de baixíssima porosidade recobertas pela camada de produto. Com isso, a reação ocorre apenas na superfície do CaO depois de alguns ciclos, conforme observado na Figura 6.

No trabalho apresentado por Xu et al. (2016) analisou-se o perfil da reação de carbonatação no primeiro ciclo e após 20 ciclos (Figura 7). A reação de carbonatação foi realizada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ com uma corrente contendo 20% CO_2 em N_2 por 30 min, enquanto a decomposição foi conduzida a $850\text{ }^\circ\text{C}$ em 100% N_2 por 10 min. O material analisado foi o CaO proveniente da calcinação do CaCO_3 microporoso.

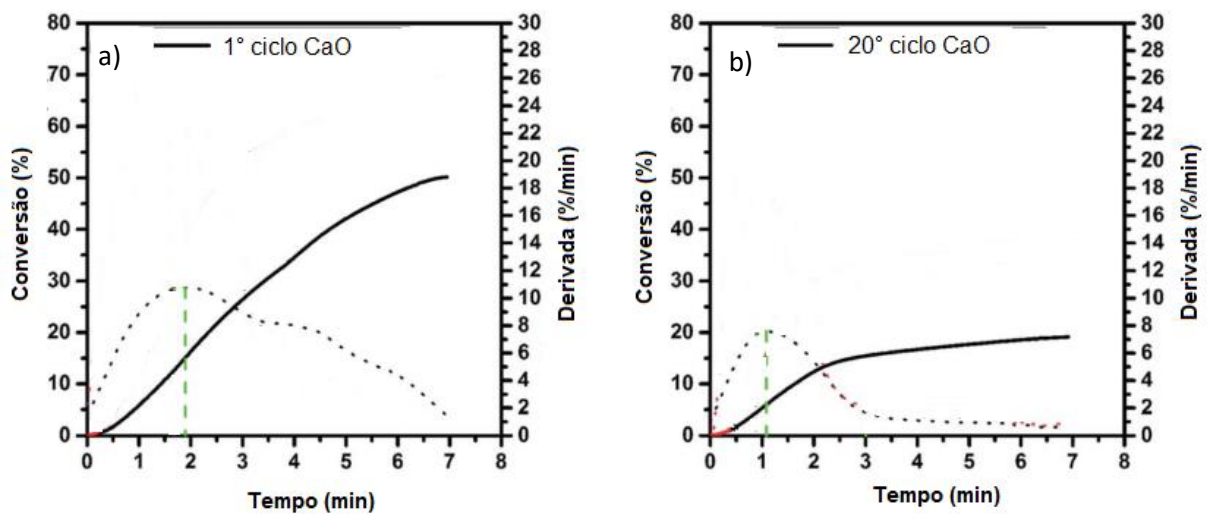


Figura 7. Conversão e taxa de reação do CaO após 1 ciclo (a) e após 20 ciclos (b) (Adaptado de Xu et al., 2016).

Os perfis das curvas do primeiro e do vigésimo ciclo são diferentes (Figura 7). Isso ocorre porque no primeiro ciclo tem-se alta porosidade e área específica, o que facilita a difusão de CO_2 e por isso a etapa de difusão não é tão evidente na Figura 7 a. Entretanto, depois de 20 ciclos a etapa controlada pela cinética é menor e a etapa da difusão é maior, devido ao fechamento de poros e sinterização do material, Figura 7 b.

Atualmente, há diversas estratégias utilizadas para minimizar a queda na capacidade de captura de CO_2 , como o uso de diferentes precursores para a preparação do CaO , métodos avançados de síntese, variação no pré-tratamento do material, hidratação material, uso de ácidos orgânicos e aditivos (JING et al., 2017). O uso de aditivos é uma das alternativas mais exploradas e consiste em incorporar materiais considerados “inertes”, que apresentam elevada temperatura de sinterização, ao CaO . Esses materiais inertes podem ser Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO entre outros (GUO et al., 2016; XU et al., 2016). Tais materiais são incorporados ao CaO para que a sinterização seja então minimizada e não ocorra a desativação do CaO .

2.1.1. Estabilidade

Diversos trabalhos reportam a sinterização como uma das causas para a desativação do CaO durante ciclos de carbonatação e decomposição (LUO et al., 2015; LYSIKOV; SALANOV; OKUNEV, 2007; SANTOS et al., 2012). A sinterização ocorre devido a diminuição de energia superficial, provocado pela diminuição da área superficial ou pelo crescimento do tamanho de grão.

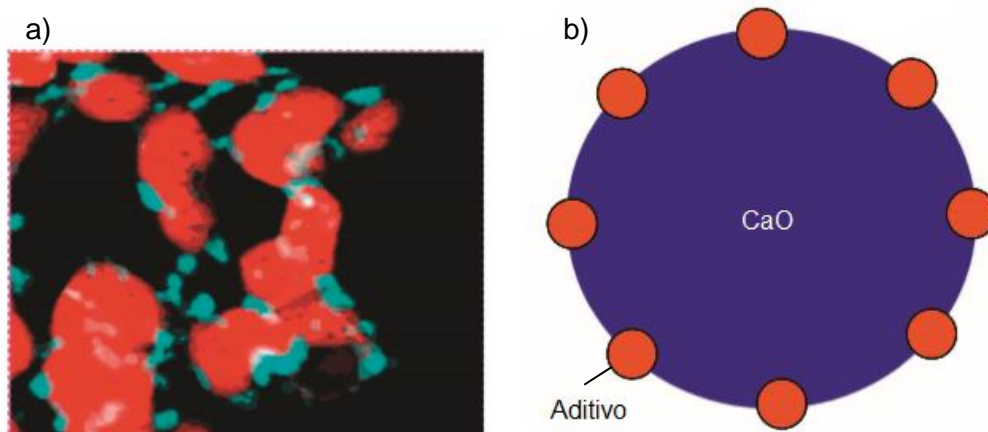


Figura 8. Interação entre o grão de CaO e o aditivo MgO . a) Imagem de MEV do CaO (em vermelho) e do MgO (em azul) (Liu et al, 2010) e b) modelo sugerido (Adaptado de Li; Liu; Cai, 2013)

Li, Liu e Cai (2013) aplicaram a teoria *Zener Pinning* para compreender a interação entre o CaO e aditivos. Essa teoria considera que o crescimento de grãos (CaO) sofre modificações por uma força provocada por outras partículas (aditivos)

que estão localizados no contorno de grão. Com base na teoria *Zener Pinning*, um modelo matemático de crescimento do grão de CaO foi desenvolvido considerando o aditivo na forma esférica e bem disperso. Além disso, foi considerado que apenas os aditivos localizados no contorno de grão do CaO podem inibir a sinterização. A Figura 8 a apresenta o material sintetizado de CaO juntamente com o aditivo e a Figura 8 b representa o modelo proposto.

Os autores ressaltam a possibilidade de encapsulamento do inerte devido a migração do CaO e CaCO₃ durante as reações de carbonatação e decomposição, conforme apresentado na Figura 9 a. O encapsulamento do aditivo pode ser completo, representado na Figura 9 b. Segundo os autores, o encapsulamento afeta a geometria e interação das partículas, o que prejudica o efeito de inibição da sinterização, já que a minimização da sinterização só é favorecida quando o aditivo se encontra no contorno de grão. Entretanto, o modelo utilizado nesse estudo não prevê o fenômeno de encapsulamento.

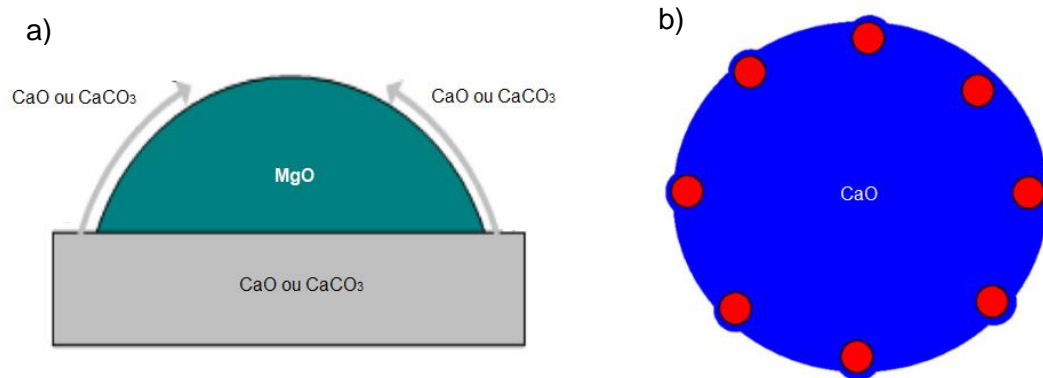


Figura 9. Representação do possível encapsulamento do aditivo, MgO, pelo CaO ou CaCO₃ provocado pela migração de grãos devido a redução da energia superficial do sistema. a) migração de massa e b) encapsulamento completo do aditivo pelo CaO (Adaptado de Li; Liu; Cai, 2013).

A inibição da sinterização pelo aditivo não irá depender apenas da migração de grãos, mas também do tamanho do aditivo, quantidade do aditivo e interação entre o CaO e aditivo. O modelo foi validado com diferentes resultados encontrados na literatura, em diferentes condições de operação (temperatura, pressão de CO₂, presença de H₂O), e os resultados indicam que a predição por *Zener Pinning* é razoável.

Com o objetivo de minimizar a sinterização, Sultana et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de CaO juntamente com ZrO₂ pelo método sol-gel, impregnação úmida e hidrólise. Os resultados mostram que as fases formadas foram CaO, ZrO₂ e CaZrO₃, com exceção da amostra preparada por hidrólise que formou apenas a fase CaZr₄O₉. A Tabela 2 apresenta as propriedades das nanopartículas de CaO puro, CaO sintetizado com ZrO₂ pelo método sol-gel e por impregnação.

Tabela 2. Área superficial específica, volume e tamanho de poros e tamanho de cristalito (Sultana et al., 2015)

	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Faixa de tamanho de poros (nm)	Tamanho de cristalito* (nm)
nano-CaO	10,8	0,02	1,7 - 46,3	42
CaO Sol-gel	24,7	0,07	1,8 - 68,3	38
CaO Impregnação	18,6	0,04	1,8 - 57,8	40

*Determinado por DRX utilizando Equação de Scherrer

Foram realizadas análises do tipo High-angle annular dark-field scanning TEM (HAADF-STEM) que supõe uma estrutura de camada e núcleo (core-shell) para o material CaO sol-gel, no qual o CaZrO₃ está recobrindo um “núcleo” de CaO. Espectrometria Raman foi aplicada para investigar com mais detalhes essa possível estrutura. Para isso, foi utilizado UV-Raman para fornecer informações sobre a superfície, enquanto que Raman visível forneceu informações sobre o bulk.

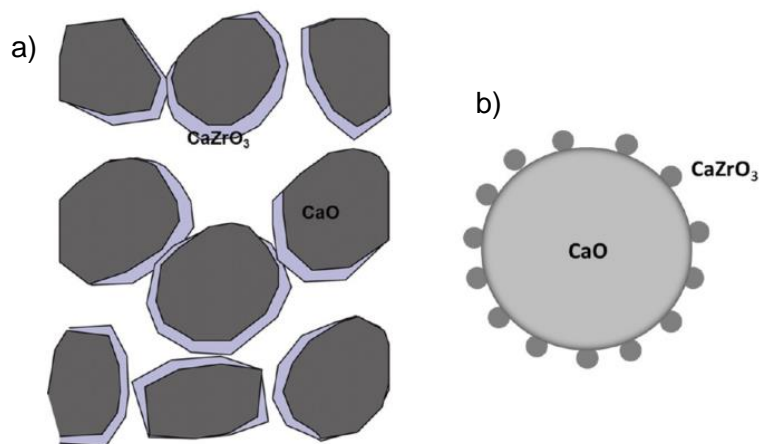


Figura 10. Representação dos modelos para as amostras preparadas pelos métodos: (a) impregnação úmida e (b) sol-gel (Adaptado de Sultana et al., 2015)

As bandas observadas nas amostras (CaO sol-gel e CaO preparado por impregnação) no espectro Raman visível corresponde as estruturas do CaO, ZrO₂ e

CaZrO₃. Enquanto que no UV-Raman foram observadas apenas as estruturas CaO, ZrO₂ e CaZrO₃ para a amostra CaO sintetizada por impregnação, na amostra CaO via sol-gel observou-se apenas as estruturas ZrO₂ e CaZrO₃. Os autores sugerem que há uma camada de óxido de CaZrO₃ recobrindo a estrutura de CaO no material CaO via sol-gel. A partir de todos os resultados das análises foi possível sugerir os modelos apresentados na Figura 10.

Os testes de captura de CO₂ foram realizados em uma termobalança, entre as temperaturas de 200 e 900 °C, no qual a carbonatação ocorreu com pressão parcial de 0,8 de CO₂ (atm) e a decomposição em presença de ar. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Capacidade de captura de CO₂ no 1° e no 20° ciclo dos materiais sintetizados por Sultana et al. (2015)

	Capacidade de captura de CO ₂ inicial (g-CO ₂ /g-material)	Capacidade de captura de CO ₂ depois de 20 ciclos (g-CO ₂ /g-material)
nano-CaO	0,7	0,29
CaO Sol-gel	0,68	0,65
CaO Impregnação	0,65	0,6

Segundo os autores, a estrutura do tipo camada-núcleo, obtido pelo método sol-gel permitiu maior estabilidade ao material, enquanto que a estrutura obtida pela impregnação teve capacidade inferior de captura de CO₂ por apresentar partículas que não foram completamente recobertas pela camada de CaZrO₃.

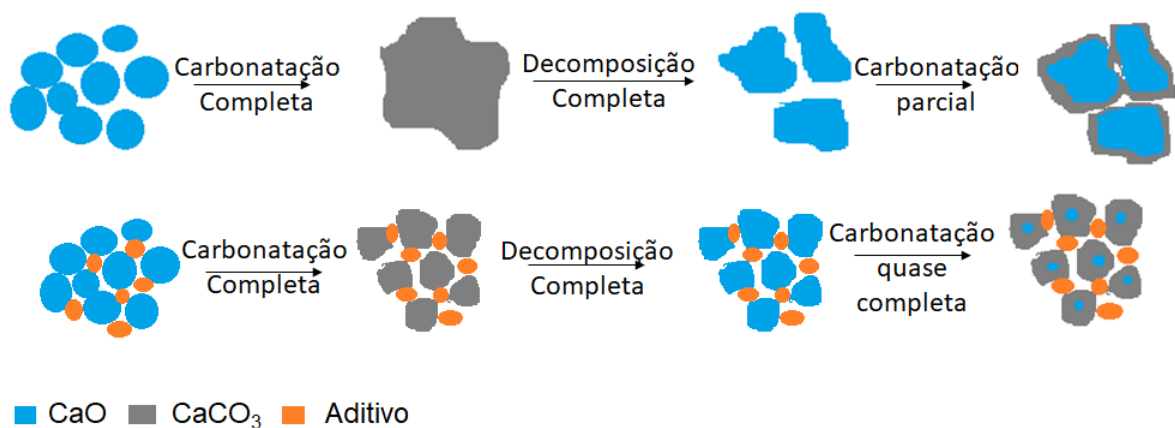


Figura 11. Transformações sofridas durante as reações de carbonatação e decomposição (Adaptado de Hu et al. 2016)

Hu et al. (2016) sugeriram outro mecanismo no qual pode-se minimizar o efeito da sinterização. Para melhor compreensão sobre a sinterização, foram sintetizados diversos materiais pelo método de mistura úmida. De acordo com os resultados obtidos através do mapeamento EDS, DRX e capacidade de captura de CO₂ foi observado que os aditivos estão bem dispersos entre as partículas do CaO, o que sugere o mecanismo de sinterização representado na Figura 11.

Segundo Hu et al. (2016), o método mistura úmida permitiu a dispersão do aditivo entre as partículas de CaO e CaCO₃, o que minimizou a agregação de partículas e conseqüentemente, houve o retardamento da sinterização. Um mecanismo semelhante é apresentado por Jing et al. (2017), porém nesse estudo os materiais foram sintetizados por sol-gel e os autores sugerem que o aditivo Ca₃Al₂O₆ diminuiu a resistência a difusão do CO₂ na camada de produto durante a carbonatação, já que o aditivo provavelmente permitiu a separação de grãos do CaO/CaCO₃.

2.1.2. Materiais a base de CaO

2.1.2.1. CaO puro

Lu, Reddy e Smirniotis (2006) prepararam diferentes amostras de CaO puro pela calcinação a 750 °C por 30 min de nitrato de cálcio hidratado, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e acetato de cálcio monohidratado. A reação de carbonatação foi realizada em diferentes temperaturas em uma termobalança utilizando pressão parcial de CO₂ de 0,3 atm. O objetivo do estudo era avaliar diferentes precursores apenas em um ciclo de reação, nas mesmas condições operacionais. A partir do resultado da difração de raios-X, observou-se que todas as amostras apresentaram a mesma composição química e mesma fase cristalina. As principais diferenças entre as amostras foram em relação a área específica e volume de poros, conforme apresentado na Tabela 4.

O material preparado pela calcinação do Ca(C₂H₃O₂)₂ passa por vários estágios de decomposição: desidratação do acetato de cálcio, decomposição do acetato a carbonato de cálcio (~ 400 °C) e por fim a decomposição do carbonato a óxido de cálcio (~ 600°C). Essas etapas são responsáveis pela formação de um

material com alta porosidade e, conseqüentemente, alta conversão na carbonatação, já que o CO₂ se difunde com maior facilidade no material de elevada porosidade. É importante ressaltar que o CaO pode apresentar diferentes propriedades texturais, que resultam em diferentes conversões, porém nem sempre tem-se uma relação direta entre a área superficial e volume de poros com a conversão. Em outro estudo, foi avaliado a reatividade do CaO a partir da calcinação de Ca(OH)₂ e CaCO₃, e observou-se que a superfície do CaO proveniente do Ca(OH)₂ é significativamente mais reativa ao CO₂ do que a superfície do CaO proveniente do CaCO₃ (MUTCH; ANDERSON; VEGA-MAZA, 2017).

Tabela 4. Propriedades morfológicas dos materiais antes dos ciclos e conversão na primeira carbonatação (LU; REDDY; SMIRNIOTIS, 2006)

Materiais	Área do CaO (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Conversão molar (carbonatação a 600 °C, 30% v/v CO₂, depois de 300 min)
Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ - CaO	20	0,23	0,97
CaCO ₃ -CaO	5	0,08	0,66
Ca(OH) ₂ -CaO	13	0,15	0,63
CaO-CaO	4	0,02	0,25
Ca(NO ₃) ₂ -CaO	Indisponível	Indisponível	0,03

Li et al. (2008) verificaram a influência da quantidade de etanol e água na estrutura do calcário (aproximadamente 54% de CaO). Os materiais foram avaliados em carbonatação a 650°C e decomposição a 920°C utilizando dois reatores de leito fixo interligados. Todos os materiais hidratados com etanol e água e somente água apresentaram resultados de capacidade de captura de CO₂ superiores ao calcário puro. O material modificado com 90% de etanol e 10% de água foi o mais estável entre eles, com conversão inicial de aproximadamente 83% no primeiro ciclo e conversão de 51% depois de 15 ciclos. Esse resultado foi associado a elevada área específica da amostra de aproximadamente 15 m²/g, que foi três vezes maior que o calcário não modificado, melhor distribuição de poros e menor tamanho médio de partículas.

Em outro estudo realizado por Li et al. (2008) foi feita a modificação da dolomita (que contém 30% de CaO) com ácido acético. A dolomita modificada com ácido acético teve um aumento de 30% da área específica e 55% do volume de poros, em relação a dolomita original. A conversão do material modificado com ácido acético foi de 95% no primeiro ciclo e de 60% depois de 20 ciclos, enquanto a conversão da dolomita foi de 88% no primeiro ciclo e 26% depois de 20 ciclos. Segundo os autores, a grande quantidade de poros de tamanho entre 10-40 nm contribuíram para esse resultado.

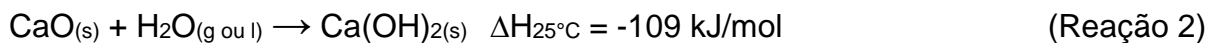
Santos et al. (2012) sintetizaram CaO a partir do nitrato de cálcio e ácido cítrico (1:1). Ciclos de carbonatação foram realizados a 700 °C utilizando 15%CO₂ em N₂, enquanto a decomposição foi feita a 800 °C usando N₂. O CaO sintetizado apresentou área de 45 m²/g, volume de poros de 0,08 cm³/g, presença de mesoporos e capacidade de captura de 0,58 g-CO₂/g-material (praticamente constante, até 15 ciclos). Tal resultado foi associado a morfologia do tipo “coral”, no qual as partículas estão interligadas e não houve compactação entre elas, além da presença de mesoporos.

Chi et al. (2017) modificaram o CaO com glicerol (coproduto do biodiesel). Os testes de captura de CO₂ foram realizados em dois leitos fixos, sendo a carbonatação realizada a 700 °C por 20 minutos em 20% CO₂ / 80% N₂ e a decomposição ocorreu por 10 minutos em diferentes condições: 850 °C em 100% N₂, 920 °C em 70% CO₂/30% N₂ e 950 °C em 100% CO₂. Os resultados mostraram que a adição do glicerol não alterou a estrutura cristalina, porém alterou de forma significativa a porosidade dos materiais. Os materiais foram modificados com concentrações de 5, 10, 25, 50 e 100 ml/g. A capacidade de captura de CO₂ aumentou com o aumento da concentração de glicerol, apenas entre 5 e 25, isso deve ter ocorrido devido ao aumento da concentração de Ca(OH)₂, que aumentou a porosidade. Entretanto, a capacidade de captura de CO₂ diminuiu entre as concentrações de 25 a 100 ml/g, segundo os autores, isso sugere que com quantidades maiores de glicerol houve aumento da temperatura durante o processo de combustão do orgânico, o que provavelmente provocou a sinterização parcial do material. O material mais estável foi obtido com 25 ml/g, nas seguintes condições: carbonatação a 700 °C por 20 min em 20% CO₂ / 80% N₂, e decomposição a 850 °C

por 10 min em N₂. Nessas condições, a capacidade de captura de CO₂ para o modificado com 25 ml/g foi próximo a 0,7 g-CO₂/g-material no primeiro ciclo e 0,5 g-CO₂/g-material depois de 20 ciclos. Segundo Chi et al. (2017), a grande quantidade de poros com diâmetros entre 20 e 100 nm deve ter contribuído para esse resultado.

2.1.2.1.1. Hidratação do CaO puro

O processo de hidratação do CaO ocorre a temperatura ambiente e com alta velocidade cinética. Segundo (SUN; CHI; FAN, 2012), esse processo pode ser dividido em 4 processos químicos e físicos independentes. Primeiramente, o CaO reage com a água (primeira etapa) e forma a camada de produto de Ca(OH)₂, representado na Reação 2.



Com isso, ocorre uma expansão em volume molar do CaO (16,7 cm³/mol) para Ca(OH)₂ (33,5 cm³/mol). Entretanto, o Ca(OH)₂ apresenta baixas propriedades mecânicas, o que causa fissuras e também a fragmentação desse material, e conseqüentemente o aumento da área específica e volume de poros.

A segunda etapa consiste no depósito de micropartículas nos poros do material, o que pode levar a uma diminuição da área superficial. O Ca(OH)₂ ainda em solução aquosa pode reagir com a água (terceira etapa) formando Ca(OH)₂·nH₂O (n ≥ 1) que ao ser seco poderá formar mais poros e aumentar a área superficial. E por fim, pode ocorrer a precipitação (quarta etapa) de Ca(OH)₂ que estava em solução, contribuindo assim para a formação de partículas maiores e diminuição da área específica e volume de poros. Logo, o aumento da área específica e volume dos poros irão depender desses processos químicos e físicos, além da temperatura, pressão, quantidade de água e presença de aditivos/impurezas.

2.1.2.2. CaO modificado com óxidos de metais de transição

2.1.2.2.1. Alumina

CaO foi disperso na γ-alumina por impregnação incipiente utilizando CaCl₂ como precursor (FENG et al., 2006). As reações de carbonatação e

decomposição foram realizadas em termobalança. A carbonatação foi conduzida 1000°C em CO₂ puro por 10 min e a decomposição 1000 °C N₂. Esse material apresentou eficiência praticamente constante de 90% mesmo após 9 ciclos. Esse resultado teve como explicação o fato de que houve a formação de partículas de CaO muito pequenas, inclusive similares ao tamanho da espessura da camada de produto limite previsto por Barker (1973), segundo os autores. Porém, a presença de CaO era de somente 4,3% m/m, e não é mencionado a possível existência de fases como aluminato de cálcio.

Luo et al. (2011a) sintetizaram materiais utilizando Al(NO₃)₃.9H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O e ácido cítrico, pelo método de síntese sol-gel combustão (SGCS), e por mistura úmida utilizando CaCO₃ calcinado e misturado ao nitrato de alumínio. A carbonatação foi realizada em 15% CO₂ em 650 °C por 20 min, e a decomposição ocorreu a 850 °C em N₂ puro por 10 min. A conversão do material preparado por mistura úmida (nitrato de alumínio junto ao CaO) foi de 58% no primeiro ciclo, enquanto que por SGCS foi de 73%, ambos com 10% de alumina. O material mais estável foi obtido para a amostra preparada por SGCS contendo 80% CaO/20% Al₂O₃, que teve uma capacidade de captura de 0,43 g-CO₂/g-material (conversão de 58%) depois de 20 ciclos e só apresentou as fases iniciais de CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mayenita). De acordo com Lu, Hao e Zhang (2014) a presença da fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ocorre pela reação entre o Al e óxido de cálcio e é termodinamicamente favorável em temperaturas entre 800 e 900 °C, porém a formação dessa fase irá depender também do método de preparação (KIERZKOWSKA et al., 2013).

Outro método bastante explorado é por co-precipitação, como o estudo feito por Kierzkowska et al. (2013) no qual os materiais foram sintetizados variando-se os precursores de cálcio, agente precipitante e pH. O melhor material foi aquele sintetizado com Ca(NO₃)₂ e (NH₄)₂CO₃ em pH=9,7 (CaAl-nit-NH₃-pH9.7) com capacidade de captura inicial de 0,55 g-CO₂/g-material e 0,36 g-CO₂/g-material depois de 30 ciclos. Aqueles que apresentaram o CaCO₃ na forma de vaterite e calcite foram o que apresentaram maiores áreas e volume de poros, como por exemplo CaAl-nit-NH₃-pH9.7 que apresentou área de 169 m²/g e 0,63 cm³/g.

A preparação de materiais a base de CaO pelo método de mistura úmida é muito simples e tem apresentado bons resultados em relação a captura de CO₂.

Sun et al. (2016) prepararam um material contendo CaO pela mistura úmida de CaO, cerâmica de alumina e zeólitas, e testaram em ciclos de carbonatação e decomposição. A carbonatação aconteceu por 30 min em 20% CO₂ a 650°C enquanto que a decomposição ocorreu a 900°C por 10 min usando 100% N₂, em uma termobalança. A amostra com 80%CaO, 10% cerâmica e 10% zeólita foi a que apresentou a maior área superficial (20,7 m²/g) e maior volume de poros (0,126 cm³/g), e conseqüentemente maior capacidade de captura no primeiro e vigésimo ciclo, 0,6 g-CO₂/g-material e 0,41 g-CO₂/g-material, respectivamente. A fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ foi observada nas amostras.

2.1.2.2.2 Zircônia

Broda e Müller (2014) sintetizaram materiais contendo CaO e ZrO₂ pelo método sol-gel, variando o precursor do cálcio, tempo de condensação e proporção Ca e Zr. As reações de carbonatação e decomposição foram realizadas em uma termobalança mantida a 750 °C, sendo a carbonatação conduzida com 40% CO₂ / 60% N₂ e decomposição com N₂ puro. O material com Ca²⁺ e Zr⁴⁺, na proporção molar de 80:20, foi o que apresentou a maior capacidade de captura de CO₂, sendo capturado 0,52 g-CO₂/g-material no início e 0,34 g-CO₂/g-material após 90 ciclos de carbonatação-decomposição. Houve a formação da fase CaZrO₃ que possivelmente permitiu a alta estabilidade desses materiais, pois CaZrO₃ tem uma elevada temperatura Tamman (temperatura de sinterização) de 1036 °C que fornece uma estrutura termicamente estável para os grãos de CaO. Os materiais sintetizados a partir do nitrato de cálcio apresentaram morfologias densas e não-porosas e resultaram em baixa capacidade de captura de CO₂, cerca de 0,17 g-CO₂/g-material no primeiro ciclo de carbonatação-decomposição.

Um estudo semelhante foi feito por Guo et al. (2016) no qual CaO modificados com ZrO₂ foram sintetizados por sol-gel combustão utilizando Ca(NO₃)₂, Zr(NO₃)₄·5H₂O e ácido cítrico, na proporção molar de Ca/Zr de 15:1, 30:1, 40:1 e CaO puro. As reações cíclicas foram realizadas em uma termobalança, sendo que a carbonatação ocorreu a 600 °C por 45 min com atmosfera de 50% CO₂ / 50% N₂ e a decomposição a 700 °C por 20 min em N₂ puro. Não houve a presença da fase ZrO₂, entretanto houve a formação da fase CaZrO₃ (reação de CaO e ZrO₂). Isso é

vantajoso pelo fato de que a fase formada apresenta melhores propriedades do que ZrO_2 , segundo o autor. Há diminuição das partículas do CaO com o aumento da quantidade de Zr. Há também a presença de mesoporos que foi proporcional a quantidade molar de Zr, quanto maior a quantidade de Zr maior a contribuição de mesoporos. A área específica e volume de poros também aumentaram com o aumento de Zr, sendo que a área específica variou de 23 a 16 m^2/g e o volume de poros foi entre 0,15 a 0,039 cm^3/g . O material de maior capacidade de captura de CO_2 e maior estabilidade foi Ca^{2+}/Zr^{4+} com razão molar de 30:1 com capacidade de captura de CO_2 de 0,69 $g-CO_2/g$ -material no primeiro ciclo e 0,64 $g-CO_2/g$ -material após 18 ciclos, que apresentou área e volume de poros de 21 m^2/g e 0,065 cm^3/g , respectivamente.

Tabela 5. Materiais e resultados da capacidade de captura de cada material dado em conversão (Xu et al., 2016).

Material	Conversão no 1º ciclo (%)	Conversão depois de vários ciclos (%)	
Nano-CaO	91		37
Micro-CaO	81,5	Depois de 10 ciclos	25,5
Sol gel-CaO	94,2		57,3
CaO- ZrO_2	95,5		86
CaO- Y_2O_3	97,3		73,1
CaO-MgO	94,7		75,9
CaO- La_2O_3	96,7		69,9
CaO- Al_2O_3	86,2	Depois de 20 ciclos	65,6
CaO-CeO	84,7		48,3
CaO-BaO	94,7		35,9
CaO-ZnO	82,9		30,9
CaO- Fe_2O_3	73,1		29,7
CaO-CoO	66,2		6,6

Xu et al. (2016) prepararam diferentes materiais contendo 90%CaO e 10% de óxido metálico, conforme é apresentado na Tabela 5. Os experimentos de captura de CO_2 foram realizados em um reator de leito fixo, sendo que a carbonatação foi conduzida a 700 °C com 20% CO_2 / 80% N_2 por 30 min, enquanto que a decomposição foi realizada a 850 °C por 10 min em fluxo de N_2 puro.

O CaO sol gel apresentou capacidade de captura maior do que CaO nano e CaO micro, ambos comerciais. O material CaO- ZrO_2 foi o que apresentou melhor

resultado, seguido de $\text{CaO-MgO} > \text{CaO-Y}_2\text{O}_3 > \text{CaO-La}_2\text{O}_3 > \text{CaO-Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO-CeO} > \text{CaO} > \text{CaO-BaO} > \text{CaO-ZnO} > \text{CaO-Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO-CoO}$. Segundo os autores, a elevada temperatura de sinterização (temperatura Tammann) do aditivo, ZrO_2 de 1218 °C, contribuiu de forma decisiva no resultado final. Segundo os autores, os aditivos que apresentavam temperatura de sinterização abaixo ou próxima a temperatura de decomposição (Fe_2O_3 , ZnO e CoO) proporcionaram um maior movimento no contorno de grão o que provocou o fechamento de grãos, e conseqüentemente, a sinterização. Já o ZrO_2 não promoveu de forma significativa o movimento no contorno de grão o que inibiu o crescimento de grãos do CaO, mantendo uma estrutura estável.

Hu et al. (2016) prepararam uma série de materiais a base de CaO modificados com Al-, Ti-, Mn-, Mg-, Y-, Si-, La-, Zr-, Ce-, Nd-, Pr- e Yb-. Os experimentos de captura de CO_2 foram realizados em um termobalança. A carbonatação foi conduzida a 650 °C por 25 min em 30% CO_2 / N_2 , e a decomposição a 800 °C por 5 min em fluxo de N_2 puro. O material contendo Zr apresentou capacidade de captura no primeiro ciclo de 0,5 g- CO_2 /g-material enquanto que o material sintetizado por Xu et al., (2016) apresentou capacidade de 0,65 g- CO_2 /g-material. As principais diferenças entre esses dois últimos trabalhos estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Principais diferenças nos experimentos realizados por Xu et al. (2016) e Hu et al. (2016).

Referência	Aditivo (% m/m)	Precursor do cálcio	Precursor da zircônia	Reator	Carbonatação			Decomposição		
					T (°C)	t (min)	Atm.	T (°C)	t (min)	Atm.
Xu et al. (2016)	ZrO_2 (10%)	Nitrato de cálcio	Nitrato de zircônio	Dois leitos fixos	700	30	20% CO_2	850	10	100% N_2
Hu et al. (2016)	ZrO_2 (25%)	Acetato de cálcio	Acetato de zircônio	Termobalança	650	25	30% CO_2	800	5	100% N_2

Após 15 ciclos, os materiais contendo ZrO_2 apresentaram capacidade de captura de CO_2 de 0,62 e 0,3 g- CO_2 /g-material no trabalho de Xu et al. (2016) e Hu et al. (2016), respectivamente. No trabalho realizado por Xu et al., (2016) tem-se o material sintetizado com Zr o mais eficiente para capturar CO_2 , enquanto que no de

Hu et al., (2016) o material com Zr está entre os menos eficazes. Para Hu et al. (2016) os melhores resultados estão associados a aqueles de maior área superficial específica e temperatura de fusão. Apesar do ZrO_2 ter elevada temperatura de fusão, a área superficial específica foi de apenas $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ no trabalho de Hu et al. (2016).

2.1.2.2.3 Óxido de lantânio

Luo et al. (2010b) prepararam materiais a base de CaO e La_2O_3 utilizando diferentes métodos: mistura seca, mistura úmida e sol-gel. A carbonatação ocorreu a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ em $15\%CO_2/85\% N_2$ por 15 min, enquanto que a calcinação ocorreu a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ em N_2 puro ou $950 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma corrente contendo 100% de CO_2 . Dependendo das condições, ao contrário dos demais óxidos, o La_2O_3 não pode ser considerado um inerte, já que ele reage com o CO_2 segundo a Reação 3.



A mistura seca foi feita por mistura mecânica a partir do $CaCO_3$ calcinado misturado ao La_2O_3 , já a mistura úmida foi sintetizada com $CaCO_3$ calcinado e solução aquosa de nitrato de lantânio, e por fim o sol-gel foi preparado com nitratos de cálcio e lantânio juntamente com ácido cítrico. Segundo os autores, a mistura seca permite apenas uma interação entre os grãos e praticamente não impediu a aglomeração de partículas de CaO . Já por mistura úmida, observou-se uma estabilidade superior ao de $CaCO_3$ calcinado puro, isso significa provavelmente que houve uma separação física das partículas de CaO através do La_2O_3 , e também houve a hidratação do CaO que contribuiu para o aumento da porosidade do material. Enquanto que o material sol-gel teve uma interação de nível microscópico e com morfologia não-compacta. Nesse estudo, o material mais estável foi o material sintetizado por combustão sol-gel com a proporção molar de Ca/La de $10:1$, graças à estrutura bem dispersa e esponjosa obtida e com conversão de 85% no primeiro ciclo e de 72% após 20 ciclos com calcinação a 850°C em $100\% N_2$. Entretanto, o mesmo material foi submetido às condições de decomposição mais severas, de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ em $100\% CO_2$ por 10 min, a conversão inicial foi também de 85% enquanto que a conversão final foi de apenas 36% após 20 ciclos.

A fim de avaliar materiais em presença das fases de La_2O_3 e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, Luo et al. (2011b) sintetizaram materiais utilizando as técnicas de mistura úmida e SGCS. Os ciclos foram realizados em um reator de leito fixo, sendo que a carbonatação ocorreu em $850\text{ }^\circ\text{C}$ em $100\%\text{CO}_2$ por 30 min e a decomposição a $850\text{ }^\circ\text{C}$ em $100\%\text{N}_2$ por 10 min. Os resultados foram distintos dependendo do método empregado e estão representados na Tabela 7. Os materiais sintetizados por via úmida tiveram queda na capacidade de captura desde o primeiro ciclo, entretanto o material foi mais estável quando em presença da fase mayenita. Já os materiais sintetizados por SGCS apresentaram maior estabilidade e desempenho superior na presença de La_2O_3 .

Tabela 7. Capacidade de captura de CO_2 dos materiais sintetizados por mistura úmida e SGCS (Luo et al., 2011b)

	Capacidade de captura de CO_2 (g- CO_2 /g-material)			
	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$		La_2O_3	
	1° ciclo	11° ciclo	1° ciclo	11° ciclo
Mistura úmida	0,46	0,31	0,5	0,22
SGCS	0,47	0,47	0,6	0,58

Além disso, depois de 10 ciclos foi possível verificar por difração de raios-X a presença da fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ no material sintetizado por SGCS, evidenciando assim a reação entre o CO_2 e o La_2O_3 . Dessa forma, foi possível explicar que a capacidade de captura do SGCS La_2O_3 foi superior ao SGCS $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ devido a Reação 3.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver materiais a base de CaO, ativos e altamente estáveis, para capturar o CO₂ proveniente de gases de combustão.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar o comportamento de materiais a base de CaO durante as etapas de carbonatação e decomposição;
- b) Verificar a influência do método de preparação do CaO na captura de CO₂;
- c) Verificar a influência da adição de aditivos (Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, Al₂O₃-La₂O₃) na capacidade de captura de CO₂ e na estabilidade do material;

4 METODOLOGIA

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1. CaO puro

A amostra foi sintetizada utilizando o método sol-gel (LEE, 2015) com emprego de nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (pureza 99%), ácido cítrico (pureza 99%) e água destilada. O $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em água destilada e, em seguida, misturado com ácido cítrico na razão de 1:3. A mistura foi agitada e aquecida a 80 °C até a formação do gel. Em seguida, a amostra foi submetida a secagem, em uma estufa a 100 °C, por 24 h para obter o xerogel, e calcinada a 800 °C por 4 h para obter o CaO puro. A amostra foi denominada CaO sol-gel.

4.1.2. CaO hidratado

O CaO hidratado foi sintetizado a partir do CaO obtido no item 4. 1. 1. Para cada 2 g de CaO foram adicionados 50 mL de água destilada e agitado por 2 h em temperatura ambiente. Depois de 2 h, foi realizada a secagem em um rotaevaporador a 70 °C e 65 rpm, até a secagem completa. Então, foi feita a secagem em estufa a 110 °C por 12 h e posteriormente a calcinação a 800 °C por 4 h. Essa amostra depois de calcinada foi denominada CaO hidratado.

4.1.3. CaO modificado com Al_2O_3

A alumina comercial previamente calcinada a 800 °C por 4 h foi utilizada para a síntese de cinco diferentes materiais utilizando o método por mistura úmida com CaO sol-gel como precursor do cálcio, e o método de impregnação que tem o nitrato de cálcio como precursor do cálcio. Os métodos de mistura úmida e impregnação aplicados são muito semelhantes, a diferença entre os métodos está somente nos precursores de cálcio e aditivo utilizados, no qual por mistura úmida foram utilizados apenas óxidos, enquanto que para impregnação foram utilizados nitratos e óxidos. Os materiais sintetizados por esses métodos apresentam também diversas composições. Dessa forma, misturou-se o precursor do cálcio ao aditivo em solução aquosa em um agitador magnético por 2 h em temperatura ambiente. Posteriormente, foi feita a secagem em um rotaevaporador, mantido a 70°C e 65

rpm, até total evaporação da água. Em seguida, foi realizada a secagem da amostra em estufa a 110 °C por 12 h, e por fim foi realizada a calcinação a 800 °C por 4 h.

A quantidade de CaO máxima teórica que pode ser depositada nos poros da alumina foi calculado de acordo com o volume de poros da alumina utilizada, e obteve-se uma porcentagem máxima em massa de 36% de CaO, por isso as quantidades utilizadas no método de impregnação variaram entre 10 e 30% de CaO. Todos esses materiais estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Materiais sintetizados de CaO modificados com Al₂O₃

Nome do material	Precursor do cálcio	Precursor do aditivo	Método	Proporção da mistura (%m/m)
90CaO10Al ₂ O ₃	CaO sol-gel		Mistura úmida	90%CaO 10%Al ₂ O ₃
50CaO50Al ₂ O ₃				50%CaO 50%Al ₂ O ₃
30CaO70Al ₂ O ₃	Nitrato de cálcio	Al ₂ O ₃	Impregnação	30%CaO 70%Al ₂ O ₃
20CaO80Al ₂ O ₃				20%CaO 80%Al ₂ O ₃
10CaO90Al ₂ O ₃				10%CaO 90%Al ₂ O ₃

4.1.4. CaO modificado com ZrO₂

A zircônia monoclínica comercial utilizada foi previamente calcinada a 800 °C por 4 h e incorporada ao precursor do cálcio, CaO hidratado. A Tabela 9 apresenta tais materiais que foram sintetizados pelo método de mistura úmida com ZrO₂.

Tabela 9. Materiais sintetizados de CaO modificados com ZrO₂

Nome do material	Precursor do cálcio	Precursor do aditivo	Método	Proporção da mistura (%m/m)
98CaO2ZrO ₂	CaO hidratado	ZrO ₂	Mistura úmida	98%CaO 2%ZrO ₂
95CaO5ZrO ₂				95%CaO 5%ZrO ₂
90CaO10ZrO ₂				90%CaO 10%ZrO ₂
80CaO20ZrO ₂				80%CaO 20%ZrO ₂

4.1.5. CaO modificado com La₂O₃

A Tabela 10 mostra os materiais sintetizados com nitrato de lantânio e CaO hidratado pelo método de impregnação.

Tabela 10. Materiais sintetizados de CaO modificados com La₂O₃

Nome do material	Precursor do cálcio	Precursor do aditivo	Método	Proporção da mistura (%m/m)
98CaO2La ₂ O ₃				98%CaO 2%La ₂ O ₃
95CaO5La ₂ O ₃	CaO hidratado	Nitrato de lantânio	Impregnação	95%CaO 5%La ₂ O ₃
90CaO10La ₂ O ₃				90%CaO 10%La ₂ O ₃
80CaO20La ₂ O ₃				80%CaO 20%La ₂ O ₃

4.1.6. CaO modificado com Al₂O₃ e La₂O₃

Foi sintetizado um aditivo contendo 85%Al₂O₃ e 15%La₂O₃ pelo método de impregnação, a partir de alumina comercial previamente calcinada e nitrato de lantânio. Depois de sintetizado e calcinado, o aditivo 85Al₂O₃ 15La₂O₃ foi misturado ao CaO sol-gel pelo método de mistura úmida. Os materiais estão representados na Tabela 11.

Tabela 11. Materiais sintetizados de CaO modificados com Al₂O₃ e La₂O₃

Nome do material	Precursor do cálcio	Precursor do aditivo	Método	Proporção da mistura (%m/m)
Al ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃ e nitrato de lantânio	Impregnação	85%Al ₂ O ₃ 15%La ₂ O ₃
50CaO 50 (Al ₂ O ₃ +La ₂ O ₃)	CaO sol-gel	Al ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	Mistura úmida	50%CaO 50% (85Al ₂ O ₃ 15La ₂ O ₃)

4.2. MEDIDAS DA CAPTURA DE CO₂

Os ciclos de carbonatação e decomposição foram realizados por análise termogravimétrica (TGA) e em reator de leito fixo.

Primeiramente, foi feito o aquecimento da amostra até 800 °C por 1 h em atmosfera de gás inerte (He ou N₂) para eliminação de possíveis impurezas, Ca(OH)₂ e CaCO₃. A carbonatação foi realizada a 700 °C por 1 h em atmosfera contendo CO₂ (puro ou misturado com gás inerte), enquanto a decomposição ocorreu a 800 °C por 1 h em atmosfera de gás inerte (He ou N₂). Na ATG foi utilizado uma termobalança, DTG-60H da marca Shimadzu, e foi utilizado 16 mg de amostra com fluxo de gases de 50 mL/min, enquanto que no reator de leito fixo utilizou-se 1 g de amostra com fluxo de 170 mL/min.

A variação de massa de cada amostra foi medida durante seis ciclos e a capacidade de captura de CO₂ e conversão da reação de carbonatação foram calculados através das equações 1 e 2, respectivamente.

$$C_N = (m_N - m_0)/m_0 \quad \text{(Equação 1)}$$

$$X_N = (m_N - m_0)M_{CaO}/m_0M_{CO_2} \quad \text{(Equação 2)}$$

A massa final após a sexta carbonatação é representada por m_N, m₀ é a massa de material após a calcinação inicial, m_{CaO} a massa de CaO, M_{CaO} e M_{CO₂} as massas molares do CaO e do CO₂.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X (XRD) utilizando um difratômetro Miniflex, com radiação K α do Cu. O equipamento foi operado a 40 kV e 15 mA, com varredura de 2 θ = 10 a 90.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para as amostras frescas, ou seja, calcinadas a 800 °C por 4 h. Algumas amostras foram analisadas após os seis ciclos de reação. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio FEI Magellan 400 L de alta resolução. A partir das imagens de MEV, mediu-se o tamanho aproximado de partículas com auxílio do software ImageJ.

Utilizou-se o equipamento Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyzer RS 232 Status operado em pressão atmosférica para obtenção dos perfis de Dessorção à Temperatura Programada (sigla em inglês TPD) de CO₂. Foram

utilizadas 100 mg de material nos testes, sendo que primeiramente, o material foi calcinado a 800 °C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de hélio com fluxo de 30 mL/min, e posteriormente resfriado até 50 °C. Injetou-se CO₂ por 10 min em 50 °C até 100°C, em seguida trocou-se o gás para He em 100°C por 20 min para retirar CO₂ que está fracamente adsorvido na superfície e, então, a amostra foi aquecida sob fluxo de 30 mL/min de He até 800 °C. O CO₂ liberado da amostra foi medido por meio de um detector de condutividade térmica (TCD).

As amostras frescas foram analisadas por adsorção de N₂ utilizando um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010. A amostra foi tratada sob vácuo por 2 h para remoção de impurezas e de espécies adsorvidas no material. Em seguida, a adsorção de nitrogênio foi medida a – 296 °C. A área superficial específica foi determinada pela aplicação do método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CaO PURO

5.1.1. Caracterização dos materiais

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras, CaO sol-gel e CaO hidratado, após a calcinação a 800 °C por 4 h. Pode-se observar que há a presença das fases CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em ambas as amostras. Alguns dos picos característicos do CaO são aqueles observados em $2\theta=32,3$; 37,4; 54,5; 64,1 e 67,4 (ICSD PDF 01-077-2376) enquanto que os picos característicos do Ca(OH)₂ aparecem em $2\theta=18,1$; 28,7; 34,2; 47,2; 50,9; 54,4; 62,7 e 64,4 (ICSD PDF 01-076-0571) e por fim para o CaCO₃ (calcita) tem-se os picos em $2\theta=23,1$; 29,5; 36,1; 39,4; 43,1; 47,8 e 48,8 (ICSD PDF 01-072-1652).

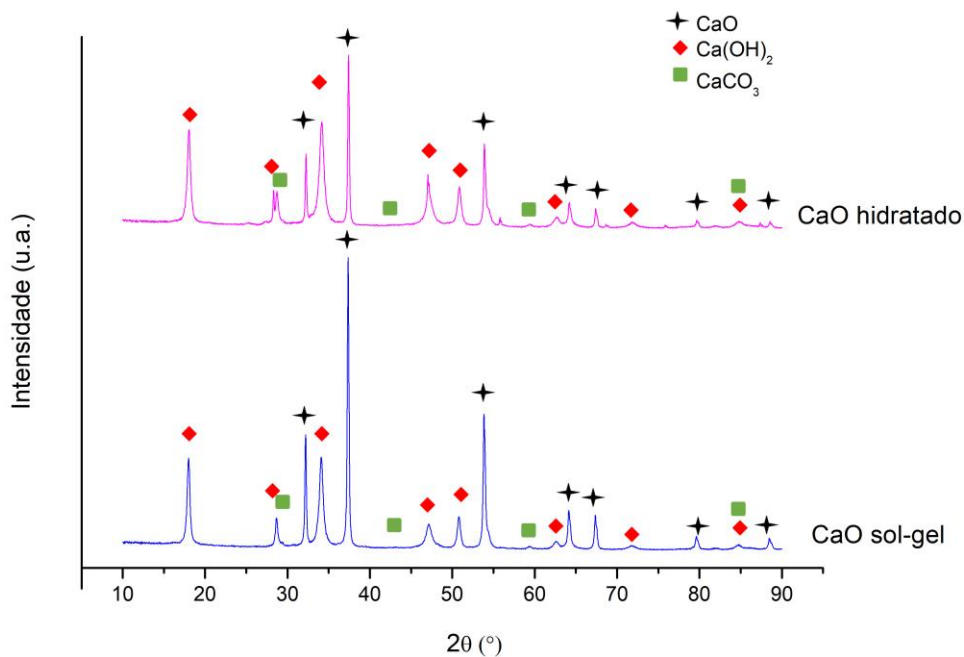


Figura 12. Difratogramas de raios-X das amostras CaO sol-gel e CaO hidratado calcinados a 800 °C por 4 h

A presença da fase Ca(OH)₂ no CaO sol-gel e CaO hidratado deve-se a natureza higroscópica do material (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015). Esses resultados sugerem que ocorreu uma hidratação significativa da amostra CaO hidratado e CaO sol-gel ao ser exposta ao ar, mesmo depois de calcinado.

A presença da fase Ca(OH)_2 nas amostras calcinadas está de acordo com estudos anteriores (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; CHEN et al., 2016; SUN et al., 2016). No entanto, em outros estudos, a fase Ca(OH)_2 não foi observada para amostras de CaO calcinadas a temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (CAMARGO et al., 2016; KIERZKOWSKA et al., 2013).

A formação da fase CaCO_3 pode ocorrer durante o resfriamento do CaO da temperatura de calcinação até a temperatura ambiente (LEE et al., 2015) em atmosfera de ar e foi reportada por outros autores (KOIRALA; REDDY; SMIRNIOTIS, 2012; WANG et al., 2015).

A Figura 13 apresenta os perfis de dessorção à temperatura programada realizada para os materiais CaO sol-gel e CaO hidratado. O material CaO sol-gel apresenta dois picos separados referentes a dessorção do CO_2 , o primeiro próximo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e o segundo a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Já o material CaO hidratado revela dois picos, em $580\text{ }^\circ\text{C}$ e $650\text{ }^\circ\text{C}$.

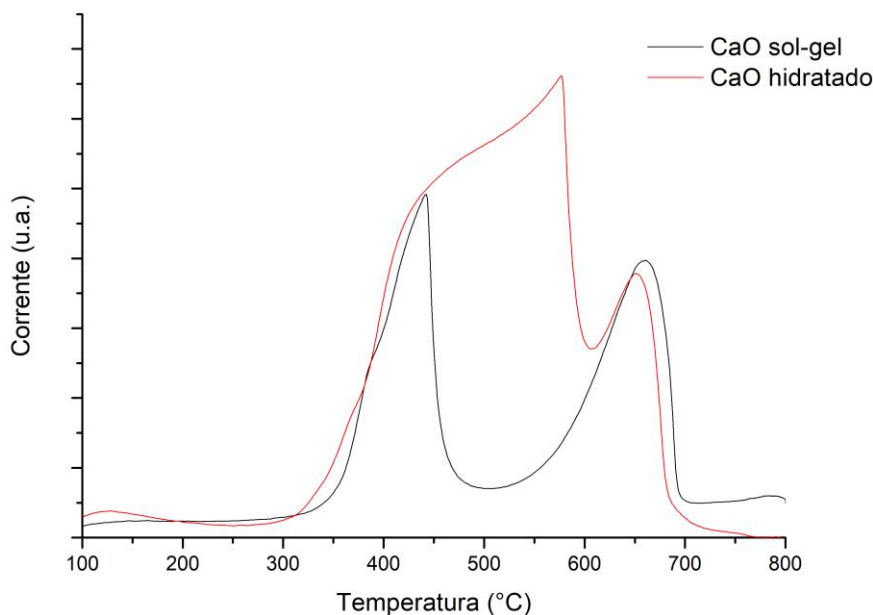


Figura 13. Perfil de TPD de CO_2 dos materiais CaO sol-gel e CaO hidratado

O fato de não aparecer nenhum pico entre a faixa entre 100 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ mostra que não há CO_2 adsorvido fracamente no material, ou até mesmo presença de um complexo intermediário CaO-CO_2 , conforme já relatado em outros estudos (GONZA et al., 2010; SUN et al., 2008). Os perfis de dessorção de CO_2 revelam que os materiais reagem a baixa temperatura com o CO_2 , e que é necessária elevada

temperatura ($> 450^{\circ}\text{C}$) para que a reação seja revertida. Logo, os dois picos de cada material estão relacionados à estrutura química do CaCO_3 . O segundo pico de cada material (próximo a 650°C) já foi diversas vezes reportado na literatura (GONZA et al., 2010; KOIRALA; REDDY; SMIRNIOTIS, 2012; YOOSUK; UDOMSAP; PUTTASAWAT, 2011) e trata-se do CaCO_3 que libera o CO_2 geralmente na faixa de 600 a 700°C . Nesse caso, a hidratação-desidratação do material CaO hidratado pouco afetou a formação de CaCO_3 em baixa temperatura.

Entretanto, os materiais analisados apresentam comportamentos distintos no primeiro pico. O primeiro pico de cada material (450°C e 580°C) pode ser referente a uma outra espécie de CaCO_3 de menor interação com o CaO . A diferença de temperatura do material CaO sol-gel e CaO hidratado (450°C e 580°C) para o primeiro pico indica que houve uma alteração na basicidade do CaO ao sofrer hidratação-desidratação.

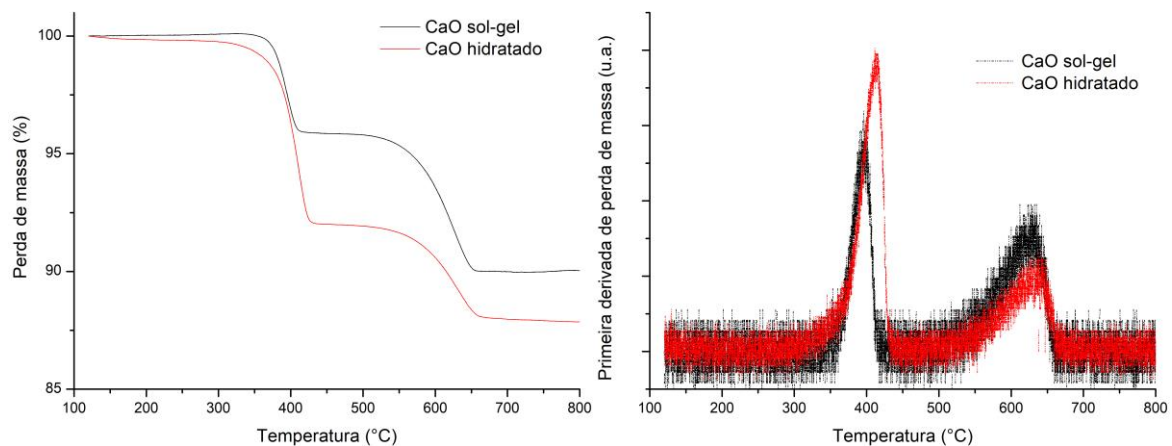


Figura 14. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais CaO sol-gel e CaO hidratado

A Figura 14 representa a análise termogravimétrica realizada depois da calcinação a 800°C por 4 h. Ambas as amostras apresentam perda de massa nos mesmos patamares de temperatura, ambas em 400 e 600°C aproximadamente. A amostra CaO sol-gel tem perda de massa de 4% no primeiro patamar e 6% no segundo patamar, enquanto que o CaO hidratado mostra perda de 8% no primeiro e 4% no segundo. A perda de massa próximo a 400°C pode estar relacionada a desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que ocorre geralmente entre 397 e 497°C (BLAMEY et al., 2011). Já a queda de massa próximo a 600°C ocorreu devido a decomposição do

CaCO₃, que está de acordo com resultados da literatura (LU; REDDY; SMIRNIOTIS, 2010).

Provavelmente, o CaCO₃ que foi observado em 450°C e 580°C no TPD foi decomposto em um dos dois patamares observados no ATG. É importante ressaltar que as fases Ca(OH)₂ e CaCO₃ foram observadas nas análises de DRX e essas fases foram formadas ao serem expostas ao ar livre e em pressão atmosférica durante o preparo das amostras. Ainda, essas fases são decompostas somente em elevada temperatura.

A Figura 15 apresenta as micrografias de MEV das amostras de CaO sol-gel e CaO hidratado após calcinação a 800 °C por 4 h.

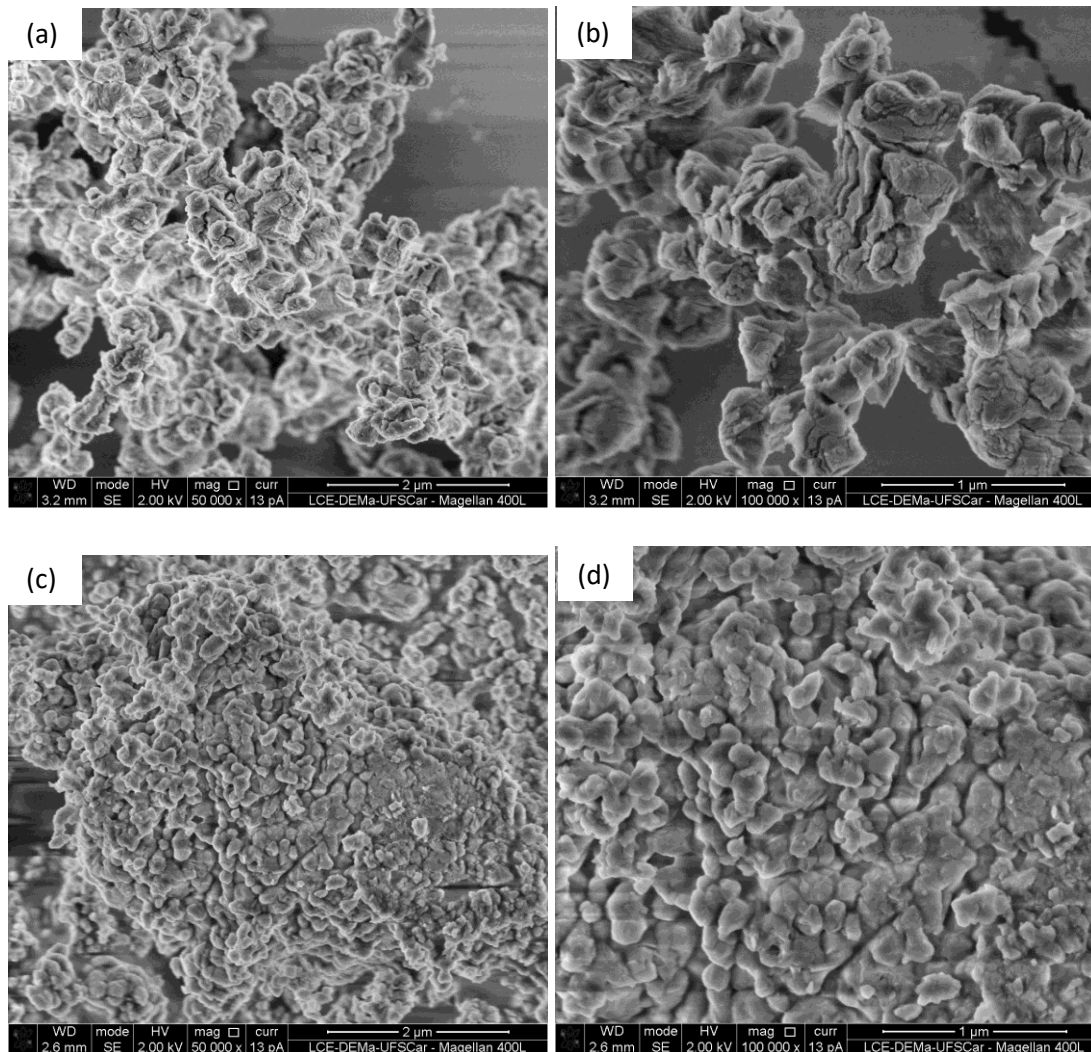


Figura 15. Micrografias de MEV das amostras de CaO após calcinação a 800° C por 4 h: (a) e (b) CaO sol-gel, (c) e (d) CaO hidratado

Na Figura 15 é possível observar que as amostras CaO sol-gel e o CaO hidratado apresentam morfologias e tamanhos semelhantes, com tamanho de partículas entre 70 e 120 nm. Para o mesmo método de síntese, foi identificado um tamanho médio de partículas de 22 nm no estudo realizado por Lee et al. (2015).

A morfologia apresentada pelas amostras é resultado possivelmente da Reação 4 durante o preparo das amostras, no qual o nitrato de cálcio atua como agente de oxidação, enquanto que o ácido cítrico atua como um combustível (LU; HAO; ZHANG, 2014).



A reação 4 libera uma grande quantidade de gases e calor, o que permite a formação de grãos de CaO bem conectados e espaçados depois de calcinados (XU et al., 2016).

As áreas superficiais específicas das amostras CaO sol-gel e CaO hidratado, calcinadas a 800 °C por 4 h, foram iguais a 6 e 13,0 m²/g, respectivamente. Apesar das amostras apresentarem estruturas cristalinas semelhantes, houve uma diferença significativa entre as áreas superficiais específicas. Essa diferença deve ter ocorrido devido ao processo de hidratação com água destilada que a amostra CaO hidratado foi submetida. O aumento da área superficial e volume de poros através da hidratação-desidratação com água ou simplesmente a umidade do ar já foi várias vezes reportada na literatura e pode ser explicada pelos processos químicos e físicos independentes que ocorrem durante a hidratação (SUN; CHI; FAN, 2012). Tal teoria mostra que na maioria dos casos, a área superficial específica do CaO aumenta com a hidratação-desidratação através das etapas como a reação química, precipitação de Ca(OH)₂, fragmentação e fechamento de poros. Porém, esses fenômenos são independentes no processo de hidratação do CaO e que são dificilmente controlados apenas por temperatura, concentração e pressão.

No trabalho de Li et al. (2008) foi feita a hidratação do calcário com água destilada que passou de uma área superficial específica de 9 para 12,5 m²/g, um aumento de área específica superficial de aproximadamente 40%, enquanto que nesse trabalho a área superficial específica dobrou ao ser hidratada (de 6 para 13 m²/g).

Observa-se também que a área da amostra CaO sol-gel deste estudo é superior a área do CaO obtido pela calcinação do nitrato de cálcio e do CaO comercial (Tabela 4).

5.1.2. Captura de CO₂

Os ciclos de carbonatação e decomposição foram efetuados primeiramente em uma termobalança e mediu-se a variação de massa da amostra durante os ciclos. A carbonatação foi realizada a 700 °C em fluxo de CO₂ durante 1 h e a decomposição foi conduzida a 800 °C por 1 h em corrente de N₂. A Figura 16 apresenta a variação da massa em função do tempo.

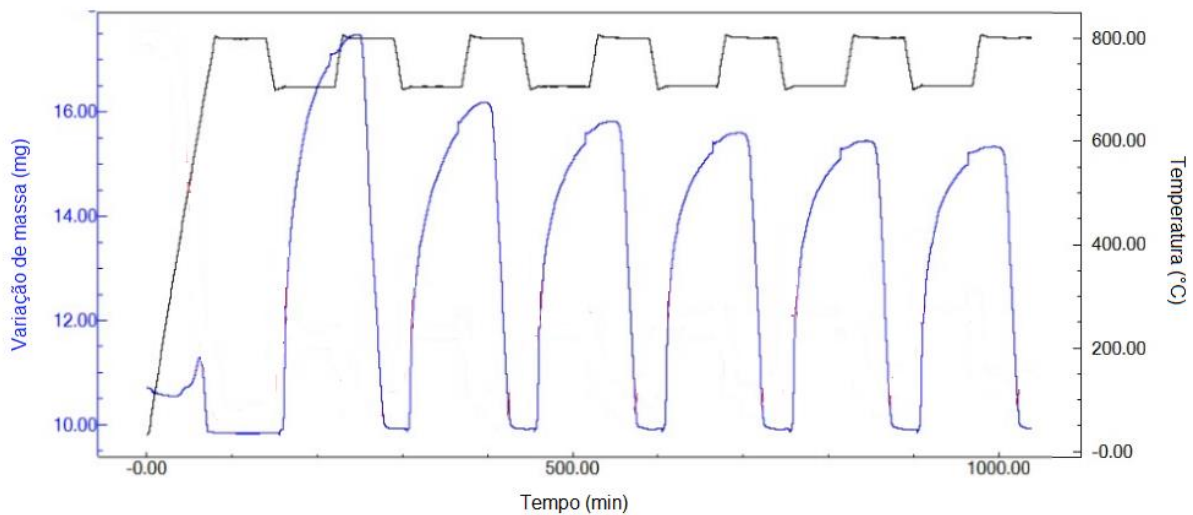


Figura 16. Ciclos de carbonatação e decomposição da amostra CaO sol-gel calcinada a 800 °C por 4 h

Observa-se na Figura 16 um aumento da massa da amostra durante a etapa de carbonatação, indicando que a reação entre o CaO e o CO₂ está ocorrendo. A queda de massa se refere a decomposição do CaCO₃, formado durante a carbonatação,

A Figura 17 mostra o difratograma de raios-x para a amostra CaO sol-gel após os seis ciclos de carbonatação e decomposição. As fases CaCO₃ (calcita) e CaO foram observadas na amostra CaO sol-gel após a carbonatação no sexto ciclo. Apenas a fase CaO foi identificada na última etapa de decomposição. Esses

resultados sugerem que a conversão diminui na reação de carbonatação durante o aumento dos ciclos, ou seja, o material perde estabilidade. Os resultados estão de acordo com dados reportados na literatura, os quais sugerem que a reação ocorre apenas na superfície do CaO e não no bulk depois de alguns ciclos (BARKER, 1973; LYSIKOV; SALANOV; OKUNEV, 2007).

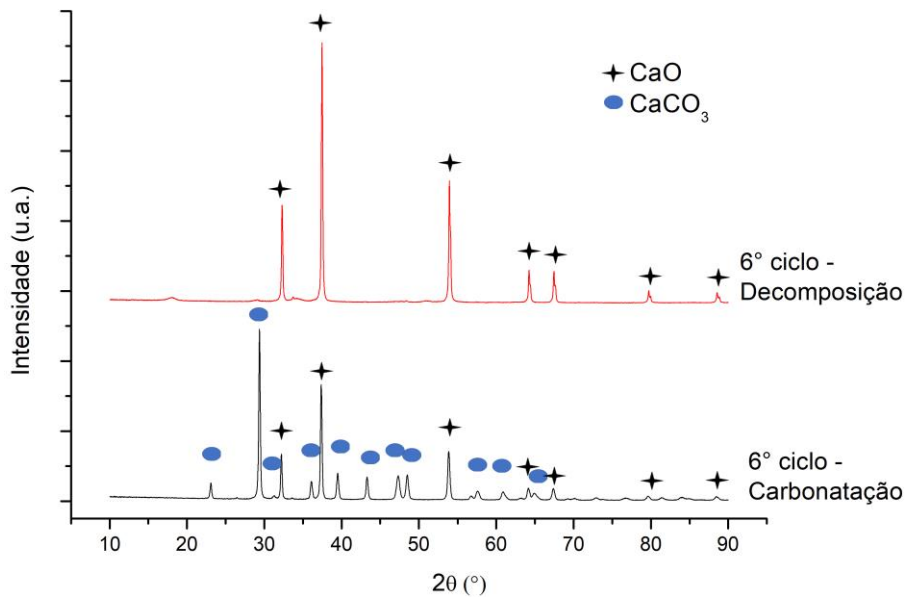


Figura 17. Difratogramas de raios-X da amostra CaO sol-gel no sexto ciclo depois da carbonatação e depois da decomposição.

A Figura 18 apresenta somente a carbonatação do CaO sol-gel e CaO hidratado no primeiro e no sexto ciclo, no qual observa-se a conversão no eixo Y esquerdo e a primeira derivada no eixo Y direito de cada ciclo em função do tempo.

A conversão de ambos os materiais foi de aproximadamente 90% no primeiro ciclo. Entretanto, a conversão da amostra CaO sol-gel diminuiu para 65% no sexto ciclo, enquanto a conversão da amostra CaO hidratado diminuiu para 27%. Observa-se ainda que a etapa rápida (primeiro estágio da reação de carbonatação) acontece em menos de 15 minutos para todos os casos. Na Figura 18 também é possível observar pela primeira derivada que o tempo da etapa rápida diminuiu depois de 6 ciclos para ambos os materiais, de valores próximos a 10 minutos diminuíram para valores próximos a 7 minutos. Isso ocorre porque no início (1° ciclo) tem-se alta porosidade e área superficial específica, o que facilita a difusão de CO₂ e a rápida formação de CaCO₃. Entretanto, depois de alguns ciclos os materiais já

sofreram provavelmente fechamento de poros e sinterização, ou seja, a área específica e a porosidade é muito menor do que no primeiro ciclo, isso faz com que a formação rápida de CaCO_3 seja desfavorecida e dificultada pela difusão de CO_2 na camada de produto, semelhante ao apresentado no trabalho de (XU et al., 2016).

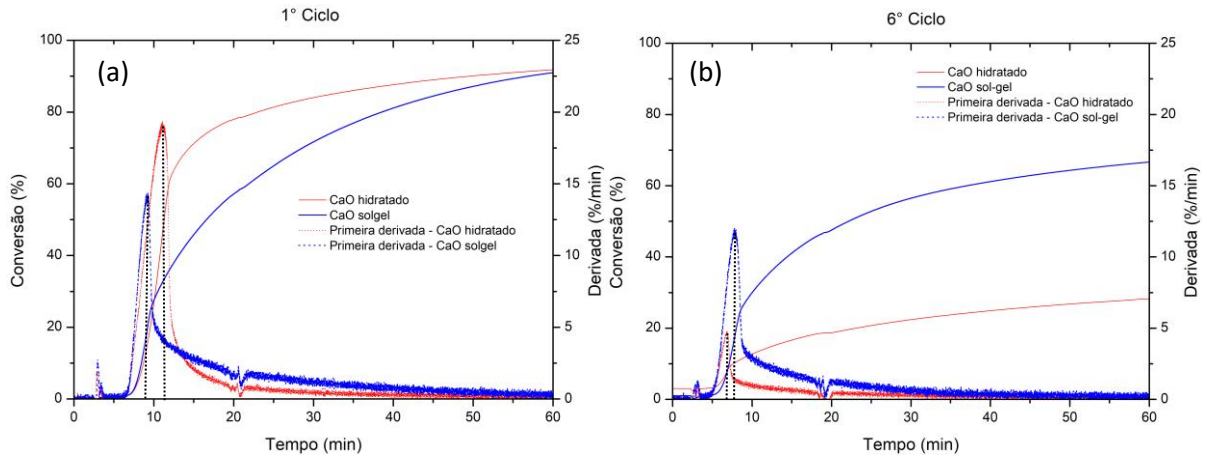


Figura 18. Conversão e primeira derivada em função do tempo dos materiais CaO sol gel e CaO hidratado no primeiro (a) e após seis ciclos (b).

A capacidade de captura de CO_2 foi calculada para cada ciclo de acordo com a Equação 1 e o resultado para as amostras CaO sol-gel e CaO hidratado está representado na Figura 19.

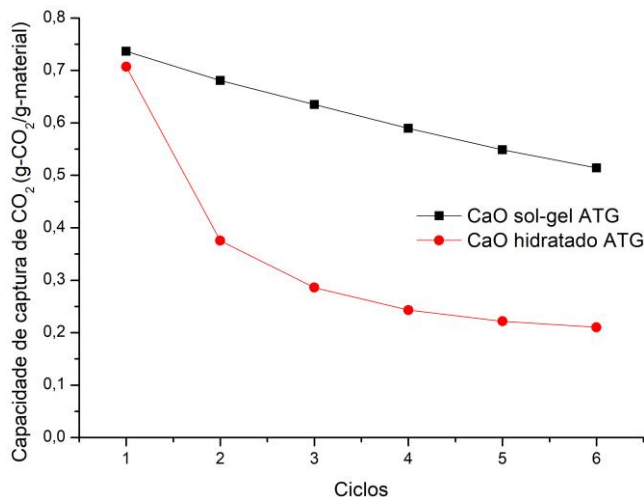


Figura 19. Capacidade de captura de CO_2 em cada ciclo reacional no ATG das amostras CaO sol-gel e CaO hidratado

A conversão do CaO sol-gel e CaO hidratado foi muito próxima e representa aproximadamente 0,73 gramas de CO_2 por grama de material no primeiro

ciclo (Figura 19). Esse resultado é muito próximo ao teórico de 0,785 gramas de CO_2 por grama de CaO . Porém, a capacidade de captura do CaO cai drasticamente após o primeiro ciclo. Após o sexto ciclo o CaO sol-gel apresenta capacidade de captura de 0,51 $\text{g-CO}_2/\text{g-material}$ e o CaO hidratado de 0,21 $\text{g-CO}_2/\text{g-material}$.

A Figura 20 apresenta a capacidade de captura de CO_2 medido na termobalança e no reator de leito fixo, do material CaO sol-gel. No reator de leito-fixo a carbonatação foi realizada a 700 °C por 1 h com 15% CO_2 em hélio, enquanto que na termobalança foi utilizado 100% CO_2 e temperatura de 700 °C. Conforme observado na Figura 20, não houve alterações significativas entre os dois sistemas, ou seja, o material CaO sol-gel é pouco sensível a variação da concentração de CO_2 (15% e 100%), como já observado para outros materiais com CaO (GONZA et al., 2010; SUN et al., 2008).

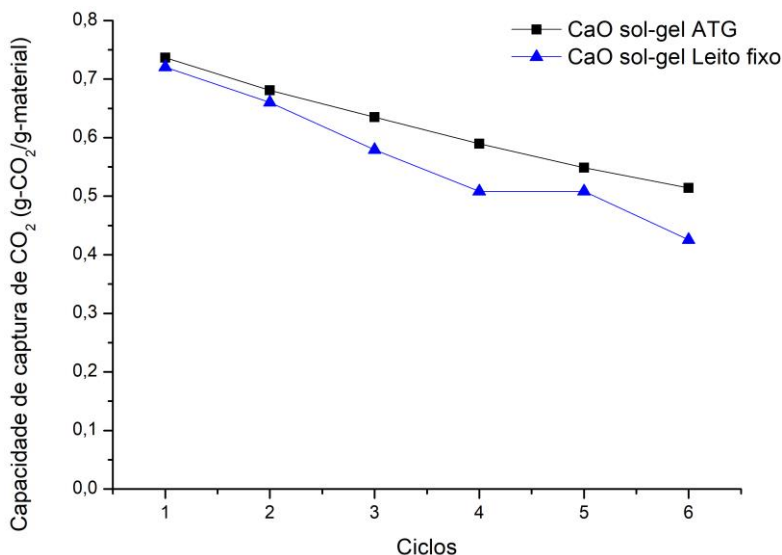


Figura 20. Capacidade de captura de CO_2 do material, CaO sol-gel, medida na termobalança e no reator de leito-fixo

Pode-se observar em ambos os experimentos uma tendência de queda da capacidade de captura de CO_2 . Esse resultado, juntamente com as análises de DRX sugerem um aumento da quantidade de CaO não reagido a cada ciclo, conforme previsto por Lysikov, Salanov e Okunev (2007) (Figura 6).

As amostras CaO sol-gel e CaO hidratado empregadas na captura de CO_2 foram caracterizadas por MEV e os resultados são apresentados na Figura 21. Observa-se pouca mudança na morfologia da amostra CaO sol-gel antes e após os

ciclos de carbonatação/decomposição (Figuras 21 a e b). No entanto, pode-se observar mudança na morfologia do CaO hidratado após os 6 ciclos de reação (Figura 21 d).

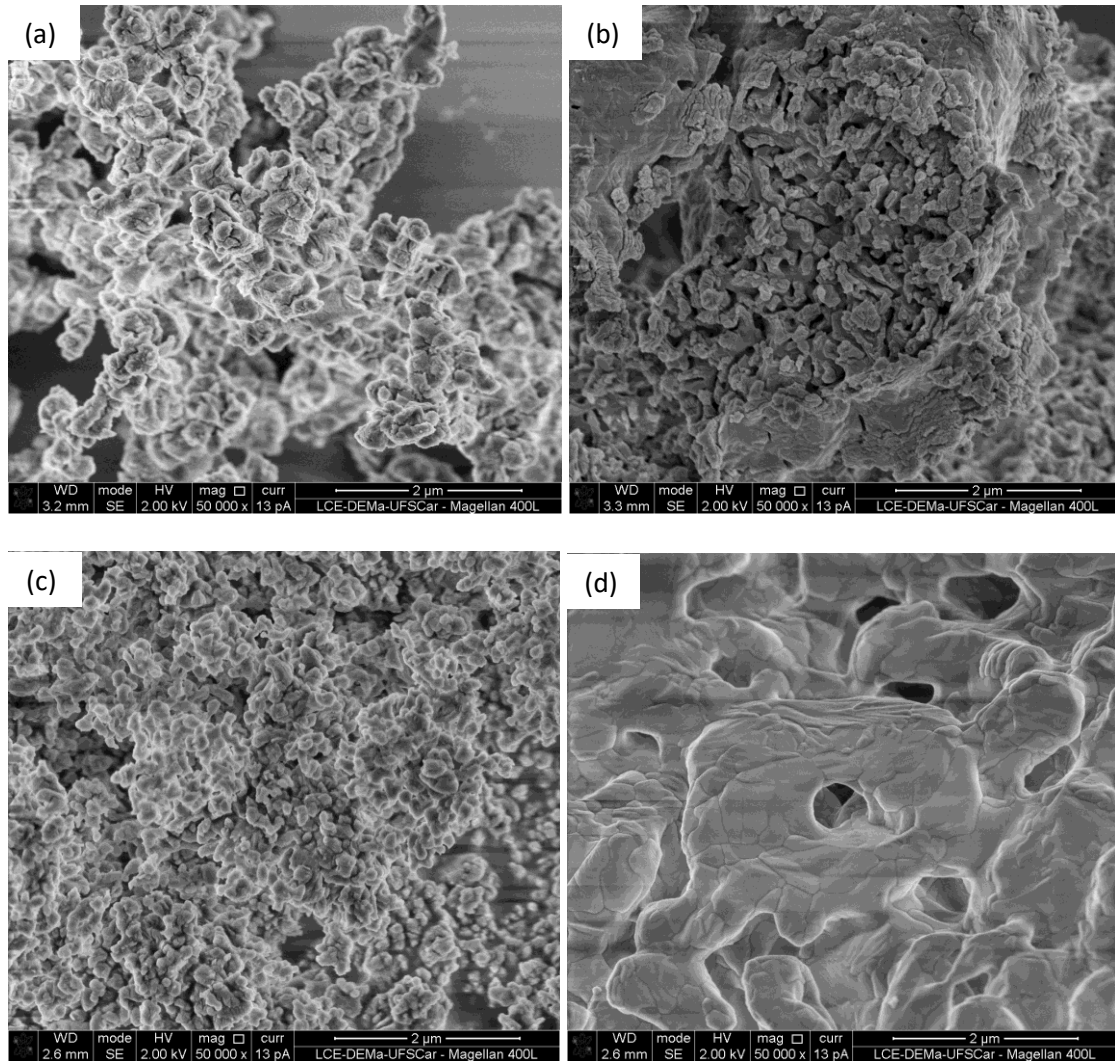


Figura 21. Micrografias de MEV das amostras de CaO sol-gel (a) antes dos ciclos e (b) após os seis ciclos e do CaO hidratado (c) antes dos ciclos e (d) após seis ciclos.

5.2 AMOSTRAS DE CaO MODIFICADAS POR ALUMINA.

5.2.1 Caracterização dos materiais

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de CaO modificadas com alumina.

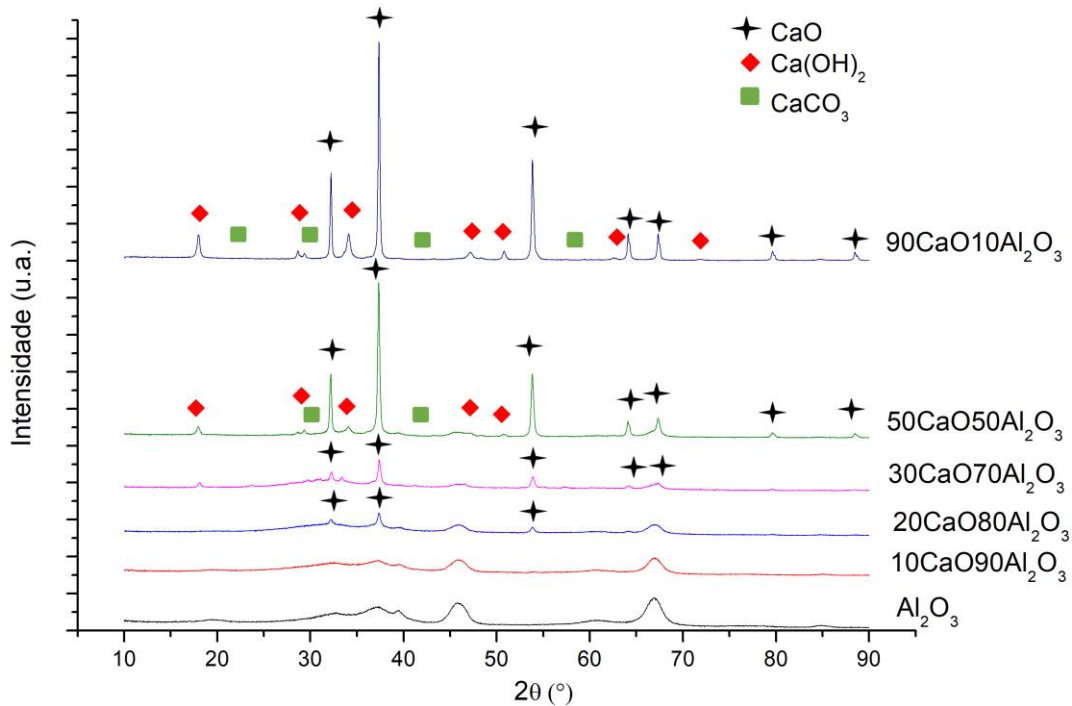


Figura 22. Difratogramas de raios-X das amostras: alumina, 10CaO90Al₂O₃, 20CaO80Al₂O₃, 30CaO70Al₂O₃ e 90CaO10Al₂O₃ calcinados a 800 °C por 4 h.

A alumina comercial apresenta dois picos de difração em $2\theta=45,6^\circ$ e $2\theta=66,9^\circ$ (ICSD PDF 01-029-0063). Os resultados mostraram que não houve alteração na estrutura da alumina após a calcinação da amostra a 800 °C por 4 h. Os picos característicos da alumina aparecem em todos os difratogramas, com exceção da amostra 90CaO10Al₂O₃ devido à baixa concentração de Al₂O₃.

O difratograma de raios-X da amostra 10CaO90Al₂O₃ é muito similar ao da alumina comercial, sugerindo que o CaO está bem disperso sobre a alumina.

As amostras 30CaO70Al₂O₃ e 20CaO80Al₂O₃ (Figura 22) apresentam picos de difração da fase cristalina do CaO.

Os materiais 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50Al₂O₃ apresentaram estrutura cristalina e composição química muito similar ao CaO sol-gel e CaO hidratado, ou seja, essas amostras mostram picos de difração característicos da presença da fase Ca(OH)₂ e CaCO₃. Isso sugere que ocorreu a hidratação e carbonatação de forma semelhante para as amostras contendo alumina.

É importante relatar que não foi possível observar a fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mayenita) nessas amostras, que tem picos de difração característicos em $2\theta=$

18,2°; 29,9°; 33,4°; 36,7°; 41,4°; 46,6°; 55,4° e 57,6° (ICSD PDF 01-048-1882). Essa fase é consequência da reação entre o Ca e Al, favorecidos em temperaturas próximo a 800 °C (BRODA; MÜLLER, 2012). A fase mayenita é frequentemente relatada como um material que não é capaz de captura CO₂, entretanto, apresenta elevada temperatura de sinterização, o que auxilia na estabilidade do CaO (BRODA; KIERZKOWSKA; MÜLLER, 2012; LU; HAO; ZHANG, 2014).

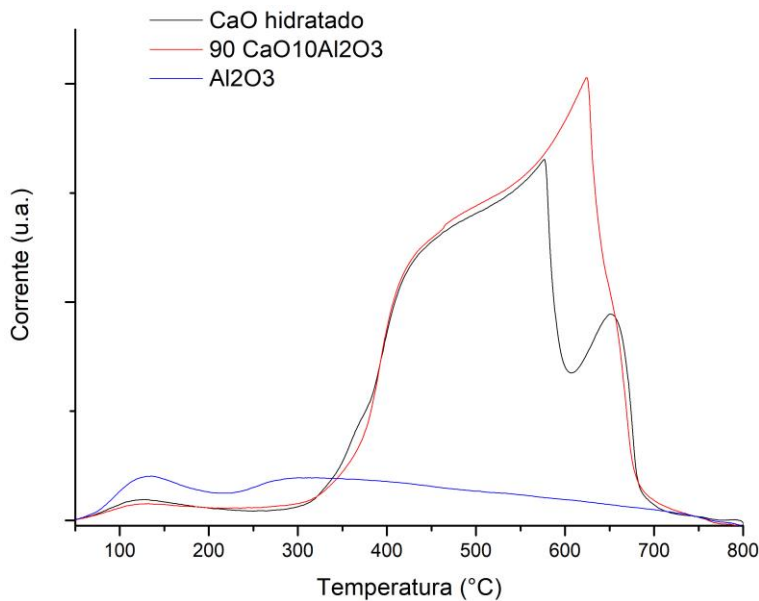


Figura 23. Perfil de TPD de CO₂ dos materiais 90CaO10Al₂O₃, CaO hidratado e Al₂O₃

A Figura 23 mostra os perfis de dessorção de CO₂ dos materiais CaO hidratado, 90CaO10Al₂O₃ e do aditivo puro Al₂O₃. Primeiramente, nota-se que a basicidade da alumina pura é muito baixa, e que não é capaz de adsorver CO₂ em baixas temperaturas. O material 90CaO10Al₂O₃ apresentou perfil de dessorção semelhante ao CaO hidratado, entretanto tem-se apenas um pico em 625 °C, enquanto que o material CaO hidratado apresenta dois picos, um em 580 °C e outro em 650 °C. O pico em 625 °C possivelmente refere-se a decomposição do CaCO₃, e observa-se que a adição da alumina diminuiu a temperatura de decomposição do CaCO₃. O mesmo foi observado por Koirala, Reddy e Smirniotis (2012) no qual os materiais com aditivos (La, Y, Hf, W e Al) apresentaram menor temperatura de dessorção do que o CaO puro.

A Figura 24 apresenta os perfis da ATG das amostras 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50Al₂O₃. Observa-se perfis de perda de massa semelhantes ao observado

para os materiais CaO sol-gel e CaO hidratado (Figura 14). O material $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ teve perda de massa de aproximadamente 8% em $400\text{ }^\circ\text{C}$ e 12% em $600\text{ }^\circ\text{C}$, já o $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou perda de massa de 6% em $400\text{ }^\circ\text{C}$ e de 10% em $600\text{ }^\circ\text{C}$. Nota-se que quanto maior a quantidade de CaO, maior a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 formado. Assim como nos demais materiais, a perda de massa próximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ provavelmente ocorreu devido a desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a queda de massa próximo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu devido a decomposição do CaCO_3 .

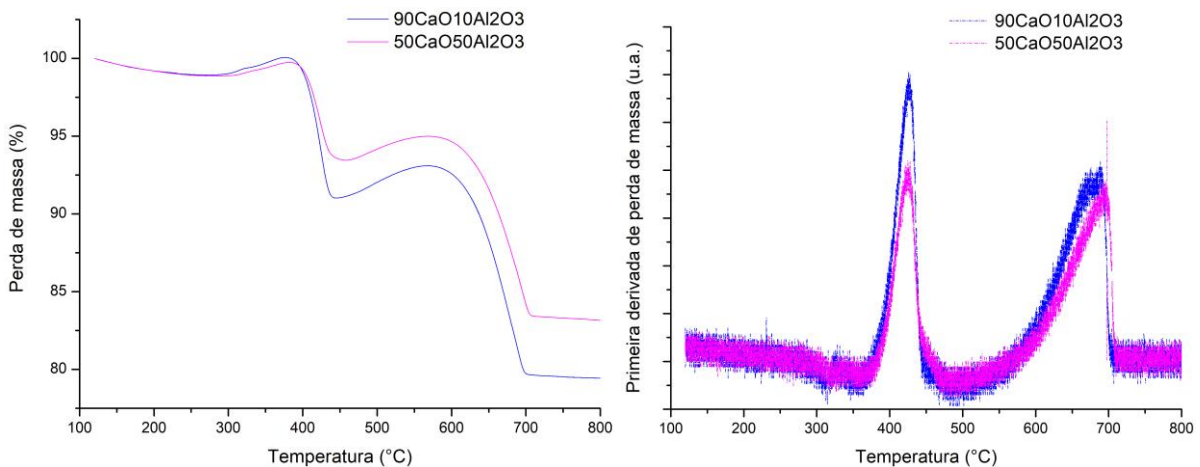


Figura 24. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 25 apresenta a morfologia do material $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado com alumina utilizando o método de mistura úmida, com diferentes ampliações.

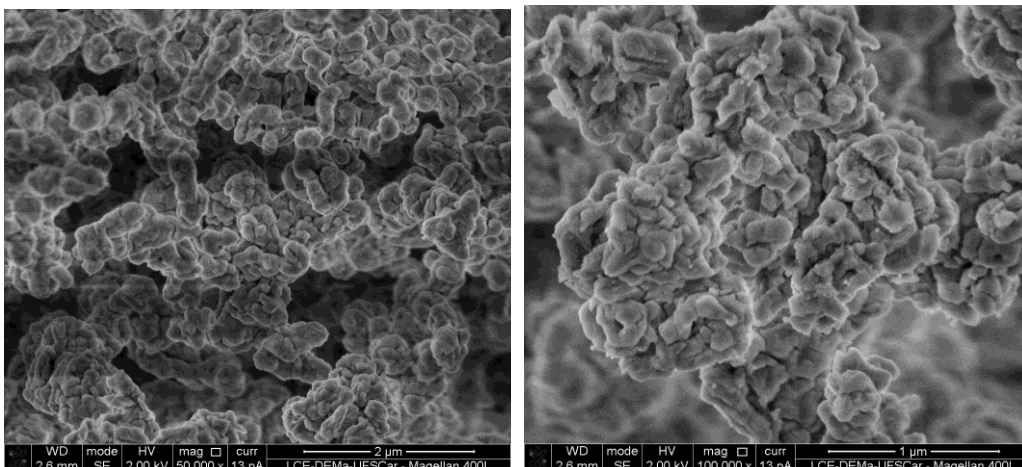


Figura 25. Micrografias de MEV da amostra $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, em diferentes ampliações.

Na Figura 25 percebe-se aparentemente a formação de partículas pequenas e uniformes, semelhante as morfologias observadas nos materiais CaO sol-gel e CaO hidratado.

Foi realizada a medida da área superficial específica BET para todos os materiais sintetizados com a alumina e também a alumina comercial pura (Tabela 12). A alumina utilizada apresentou área de 155 m²/g depois de calcinada.

Tabela 12. Área superficial específica (BET) das amostras de CaO modificadas com Al₂O₃ com diferentes composições e modos de preparo

Método de preparo	Material	BET (m²/g)
Impregnação	10CaO90Al ₂ O ₃	99
	20CaO80Al ₂ O ₃	56
	30CaO70Al ₂ O ₃	25
Mistura úmida	50CaO50Al ₂ O ₃	75
	90CaO10Al ₂ O ₃	21

A Tabela 12 mostra que todos os materiais apresentam áreas bem inferiores à da alumina pura. Em relação aos materiais sintetizados por impregnação, observa-se que a área diminuiu linearmente à medida que diminui a quantidade de alumina e aumenta a de cálcio. As amostras preparadas por mistura úmida apresentaram áreas superficiais bem elevadas. A preparação de CaO-Alumina pelo método de impregnação resulta no fechamento dos poros da alumina, com redução no valor da área superficial. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores (GONZA et al., 2010; LUO et al., 2010).

5.2.2 Captura de CO₂

Foram realizados testes de captura para todos os materiais modificados com alumina (Figura 26).

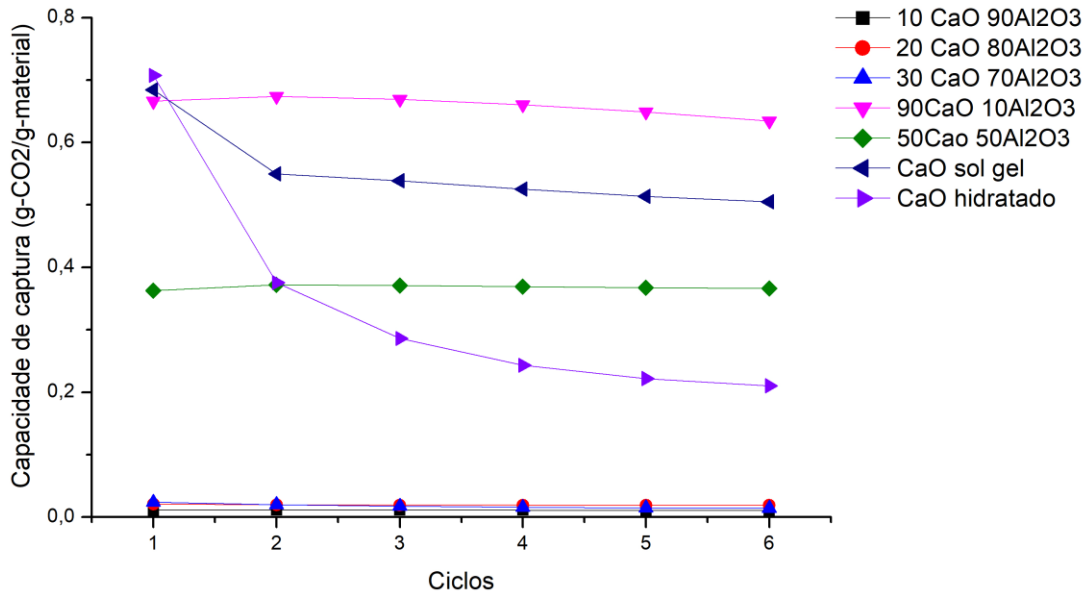


Figura 26. Capacidade de captura de CO₂ em função de cada ciclo para as amostras de CaO modificadas com alumina.

A Figura 26 mostra que os materiais sintetizados pelo método de impregnação apresentaram capacidade de captura de CO₂ inferior aos materiais sintetizados por mistura úmida. Pode-se observar que os materiais preparados por mistura úmida possuem alta capacidade de captura de CO₂ e alta estabilidade durante os ciclos reacionais quando comparado as amostras CaO sol-gel ou CaO hidratado.

Em teoria, o material 90CaO10Al₂O₃ teria capacidade de captura de 0,7065 g-CO₂/g-material (considerando 90%CaO) e o resultado obtido no primeiro ciclo foi de 0,666 g-CO₂/g-material, ou seja, muito próximo do teórico. Tal fato sugere que o método de preparação por mistura úmida permite maior acessibilidade do CO₂ nos poros do CaO, e que a presença da alumina foi determinante para que a estabilidade fosse mantida. Luo et al (2010b), sugeriram que a preparação de CaO pelo método de mistura úmida resulta em um material apenas com separação física entre as partículas de CaO e o aditivo.

A Figura 27 mostra a capacidade de captura de CO₂ para os materiais 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50Al₂O₃, medida na termobalança e no reator de leito-fixado, nas mesmas condições reacionais, ou seja, carbonatação a 700 °C por 1 h em 100%CO₂ e decomposição a 800 °C por 1 h em 100% gás inerte. Conforme observado na Figura 27, foi possível reproduzir o mesmo resultado tanto na

termobalança como no leito-fixo, mesmo com diferentes vazões e quantidade de material.

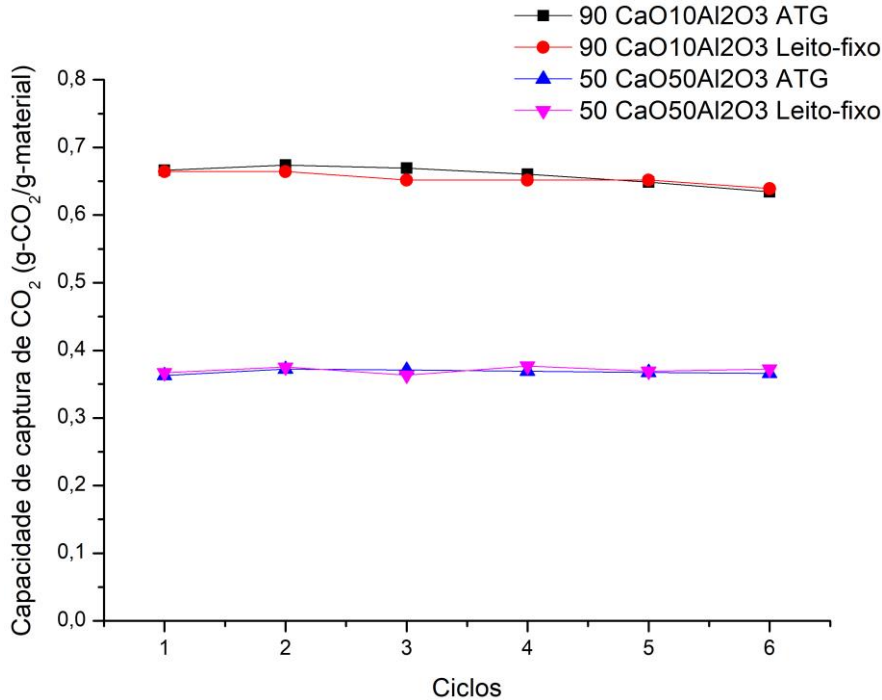


Figura 27. Capacidade de captura de CO₂, medida na termobalança e no reator de leito-fixo, para os materiais 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50Al₂O₃

Os difratogramas de raios-X das amostras 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50Al₂O₃ após seis ciclos estão apresentados na Figura 28. As fases CaO e Ca(OH)₂ estão presentes nas amostras, e é possível notar alguns picos característicos do aditivo Al₂O₃ na amostra 50CaO50Al₂O₃, mesmo depois de 6 ciclos. Já na amostra 90CaO10Al₂O₃ não é observado os picos característicos da Al₂O₃, conforme já visto na amostra calcinada. É importante ressaltar que caso houvesse a formação de fases como a mayenite ou Ca₃Al₂O₆, provavelmente haveria queda na capacidade de captura dos materiais (SUN et al., 2016), porém não houve formação dessas fases tampouco queda na capacidade de captura de CO₂ nos seis primeiros ciclos.

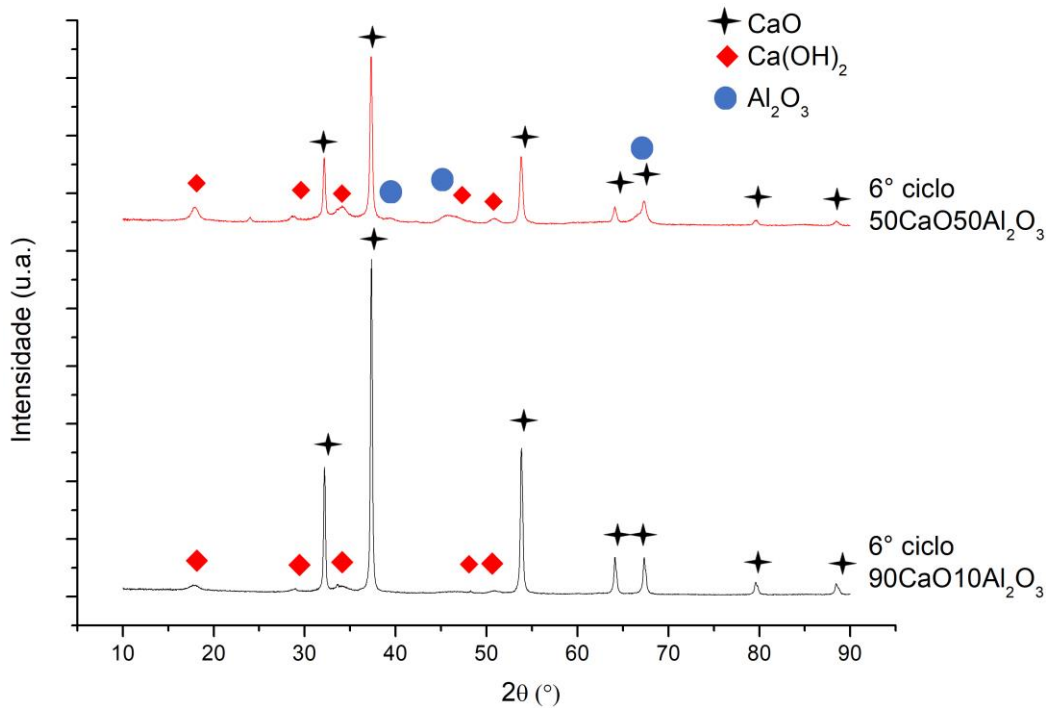


Figura 28. Difractogramas de raios-X das amostras $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$ no sexto ciclo depois da decomposição

Interessantemente, o material $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ tem uma elevada capacidade de captura e também alta estabilidade, enquanto que outros estudos materiais sintetizados por mistura úmida (LUO et al., 2011b; SUN et al., 2016) apresentaram queda na capacidade de captura desde o primeiro ciclo. A Figura 29 apresenta uma comparação entre resultados de captura de CO_2 utilizando materiais de CaO modificados com alumina sintetizados por diferentes métodos, em diferentes proporções de aditivo e diversas condições de reação.

O material sintetizado neste trabalho ($90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$) apresenta capacidade de captura de CO_2 levemente superior ao demais materiais contendo alumina. Por exemplo, o material $20\%\text{Al}_2\text{O}_3/80\%\text{CaO}$ sintetizado pelo método sol-gel por Xu et al. (2013) foi submetido a ciclos de carbonatação a $650\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera contendo 15% de CO_2 em N_2 por 30min , e decomposição a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 por 10min . Já o material $10\%\text{Al}_2\text{O}_3/90\%\text{CaO}$ sintetizado pelo método sol-gel por Xu et al. (2016) teve condições de reação semelhante ao trabalho de Xu et al (2013), com ciclos de carbonatação a $700\text{ }^\circ\text{C}$ em $20\%\text{CO}_2/80\%\text{N}_2$ por 30min e decomposição a $850\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 por 10min . Enquanto que o material $19\%\text{Al}_2\text{O}_3/81\%\text{CaO}$ pelo método de co-precipitação por Kierzkowska et al. (2013)

teve ciclos com carbonatação a 750 °C em 40%CO₂/60%N₂ por 20 min e decomposição 750 °C em atmosfera de N₂ por 10 min.

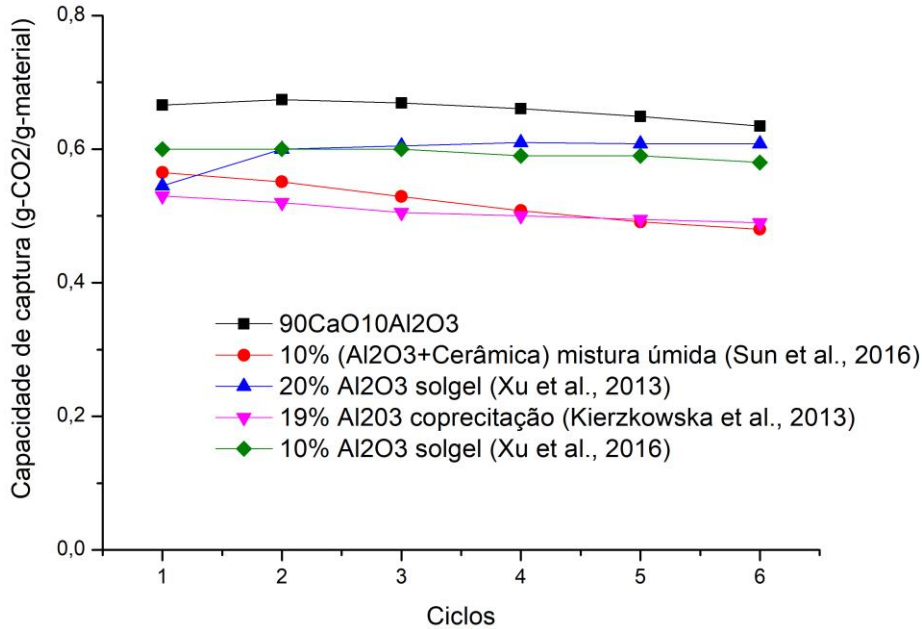


Figura 29. Comparação da capacidade de captura de CO₂ com materiais de CaO modificados com alumina

Logo, a comparação entre diferentes materiais é dificultada pelo fato de que cada trabalho utiliza diferentes métodos de preparação, tipo de precursores e condições de reação.

Foram realizados 36 ciclos na ATG para o material 50CaO50Al₂O₃, representados na Figura 30. Observa-se uma alta estabilidade nos 20 primeiros ciclos, a partir desse ponto ocorre uma leve queda na capacidade de captura de CO₂. A capacidade de captura inicial foi de 0,36 g-CO₂/g-material e a final foi de 0,3 g-CO₂/g-material, uma variação pouco significativa, que pode ter ocorrido devido a sinterização e fechamento de poros ou também a formação de aluminato de cálcio em baixa concentração.

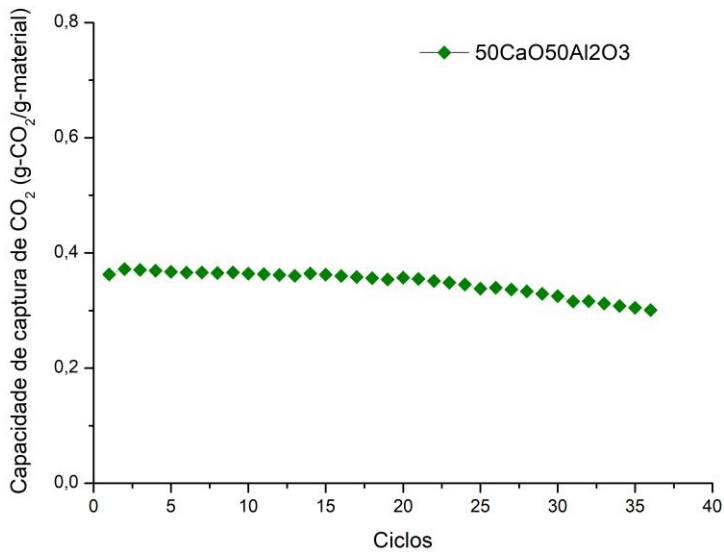


Figura 30. Capacidade de captura de CO₂, em 36 ciclos, medida na termobalança para o material 50CaO50Al₂O₃.

5.3. MATERIAIS DE CaO MODIFICADOS COM ZIRCÔNIA

5.3.1 Caracterização dos materiais

Foram sintetizados quatro materiais com diferentes proporções de zircônia. A preparação consistiu na mistura úmida do CaO hidratado com a zircônia. A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-X desses materiais.

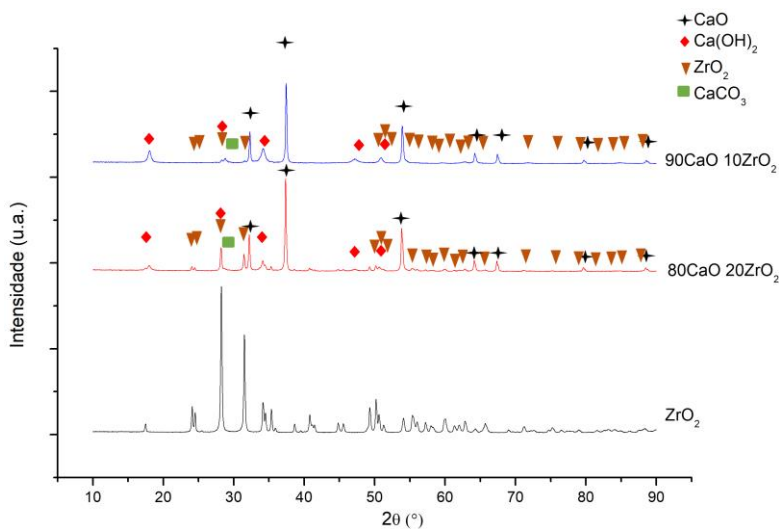


Figura 31. Difratogramas de raios-X das amostras 98CaO2ZrO₂, 80CaO20ZrO₂ e ZrO₂ puro comercial calcinados a 800 °C por 4 h.

Nos materiais sintetizados por mistura úmida a partir do CaO hidratado tem-se as fases CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ e ZrO₂. Alguns dos picos característicos de ZrO₂ são: $2\theta = 24,1^\circ; 24,5^\circ; 28,2^\circ; 34,5^\circ; 35,9^\circ; 50,2^\circ$ (ICSD PDF 01-083-0944). Observou-se que nas amostras 98CaO2ZrO₂, 95CaO5ZrO₂, 90CaO10ZrO₂ e 80CaO20ZrO₂ quanto maior a quantidade de ZrO₂, maior a intensidade dos picos de ZrO₂ e menor a intensidade dos picos de CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃.

Não foi possível observar a fase CaZrO₃ que corresponde a reação entre o ZrO₂ e o CaO, e pode ser formado acima de 700 °C (GUO et al., 2016). De acordo com Guo et al., CaZrO₃ apresenta ponto de fusão de 2345 °C, temperatura Tamman de 1036 °C e estabilidade química e térmica. Quando essa fase está bem dispersa, é criada uma barreira entre os grãos de CaO, evitando-se a aglomeração e crescimento de grãos de CaO. E geralmente quanto mais Zr no material, maior a tendência de se formar CaZrO₃. E segundo Xu et al. (2016) o ponto de fusão da fase ZrO₂ é de 2709 °C e temperatura Tamman de 1218 °C, ou seja, temperaturas superiores a fase CaZrO₃. Os autores Xu et al. (2016) sugerem que o melhor aditivo para a captura de CO₂ deve ser o material que apresenta a maior temperatura de sinterização, nesse caso o ZrO₂ poderia auxiliar na estabilidade do CaO do que CaZrO₃. Além disso, não é interessante reagir o cálcio com o inerte já que a capacidade de captura tende a diminuir com o aumento na quantidade de inerte e diminuição da quantidade de CaO.

A Figura 32 apresenta a perda de massa e a primeira derivada de cada material em função da temperatura. Todos os materiais revelam dois patamares de perda de massa, o primeiro próximo a 420 °C e o segundo 650 °C, referentes a decomposição das fases Ca(OH)₂ e CaCO₃, respectivamente. Com perda de massa entre 2% e 8% no primeiro e segundo estágio, aproximadamente. E aparentemente, a temperatura de decomposição do Ca(OH)₂ permaneceu a mesma para os materiais, enquanto que houve uma variação da temperatura de decomposição do CaCO₃ de 625 a 665 °C.

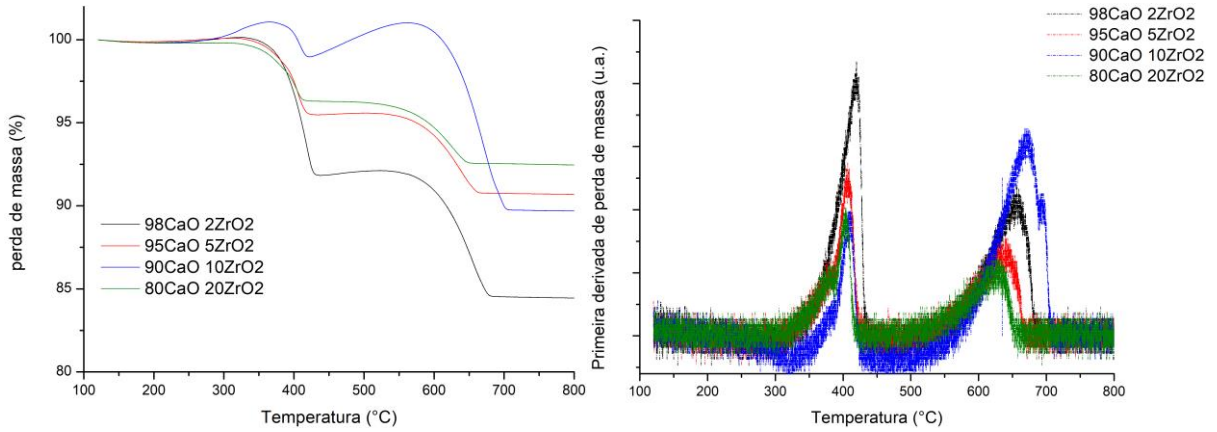


Figura 32. ATG e derivada da ATG em função da temperatura dos materiais modificados com ZrO₂

A Figura 33 mostra as imagens de MEV da amostra de 95CaO5ZrO₂. A amostra 95CaO5ZrO₂ (Figura 33) apresenta forma muito parecida com a do CaO hidratado (Figura 21 c), com partículas na ordem de 150 nm.

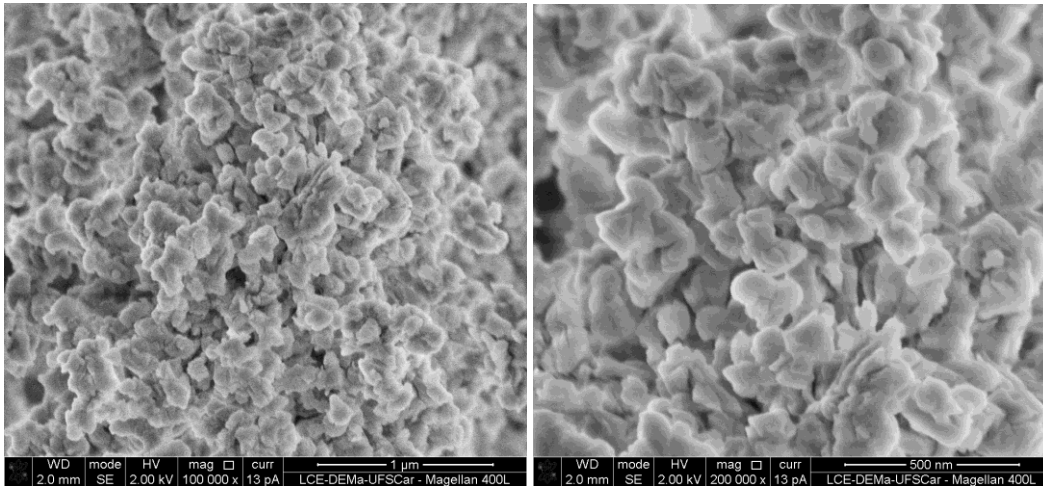


Figura 33. Micrografia de MEV da amostra 95CaO5ZrO₂ calcinada a 800 °C por 4 h, em diferentes ampliações.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos da área BET das amostras modificadas com ZrO₂. A área BET da zircônia comercial é de 1,6 m²/g.

Tabela 13. Área superficial específica das amostras modificadas com ZrO₂, calcinadas a 800 °C por 4 h

Método de preparo	Material	BET (m ² /g)
Mistura úmida a partir do CaO hidratado	98CaO2ZrO ₂	14
	95CaO5ZrO ₂	13
	90CaO10ZrO ₂	14
	80CaO20ZrO ₂	12

Como mostrado na Tabela 13, os materiais sintetizados por mistura úmida apresentaram praticamente a área já obtida anteriormente pelo CaO hidratado, próximos a 13 m²/g, indicando que a adição de ZrO₂ não alterou a área superficial do CaO.

5.3.2 Captura CO₂

A Tabela 14 apresenta a capacidade de captura de CO₂ no primeiro ciclo reacional para cada material. A capacidade de captura dos demais ciclos não foi considerada, pois os materiais preparados pelo método de mistura úmida não foram completamente regenerados na etapa de decomposição. Isso pode ter acontecido devido a uma interação forte entre o aditivo, CaO e CO₂ aumentando assim a temperatura de regeneração.

Tabela 14. Capacidade de captura de CO₂ dos materiais modificados com ZrO₂ no primeiro ciclo

Capacidade de captura de CO₂ (g-CO₂/g-material)			
98CaO2ZrO ₂	95CaO5ZrO ₂	90CaO10ZrO ₂	80CaO20ZrO ₂
0,69	0,69	0,64	0,59

A capacidade de captura de CO₂ foi elevada, e muito próximo a capacidade de captura do CaO hidratado de 0,71 g-CO₂/g-material. Através da área BET e capacidade de captura de CO₂ da amostra 98CaO2ZrO₂, é possível observar que há uma grande semelhança com a amostra CaO hidratado, isso sugere que a reidratação e nova calcinação não alterou significativamente as propriedades do material.

5.4 MATERIAIS DE CaO MODIFICADOS COM La₂O₃

5.4.1 Caracterização de materiais

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados com CaO e nitrato de lantânio pelo método de impregnação.

O padrão utilizado como referência ao La_2O_3 tem picos característicos 2θ em $26,2^\circ$; $29,1^\circ$; $30,1^\circ$; $39,6^\circ$; $46,1^\circ$; $52,3^\circ$ e $55,4^\circ$ (ICSD PDF 01-074-2430). Observa-se que na Figura 34 todos os materiais apresentaram a fase CaO, porém a fase óxido de lantânio só foi identificada em $80\text{CaO}20\text{La}_2\text{O}_3$, $90\text{CaO}10\text{La}_2\text{O}_3$ e $95\text{CaO}5\text{La}_2\text{O}_3$. É evidente na Figura 34 que quanto maior a concentração de La_2O_3 , maior a intensidade dos picos de La_2O_3 . Além disso, não houve a presença significativa da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e só é possível verificar essa fase nos materiais $90\text{CaO}10\text{La}_2\text{O}_3$ e $80\text{CaO}20\text{La}_2\text{O}_3$. O mesmo ocorreu com materiais sintetizados por sol-gel nos trabalhos de Luo et al. (2010) e Xu et al. (2016), nos quais foram identificadas apenas as fase CaO e La_2O_3 .

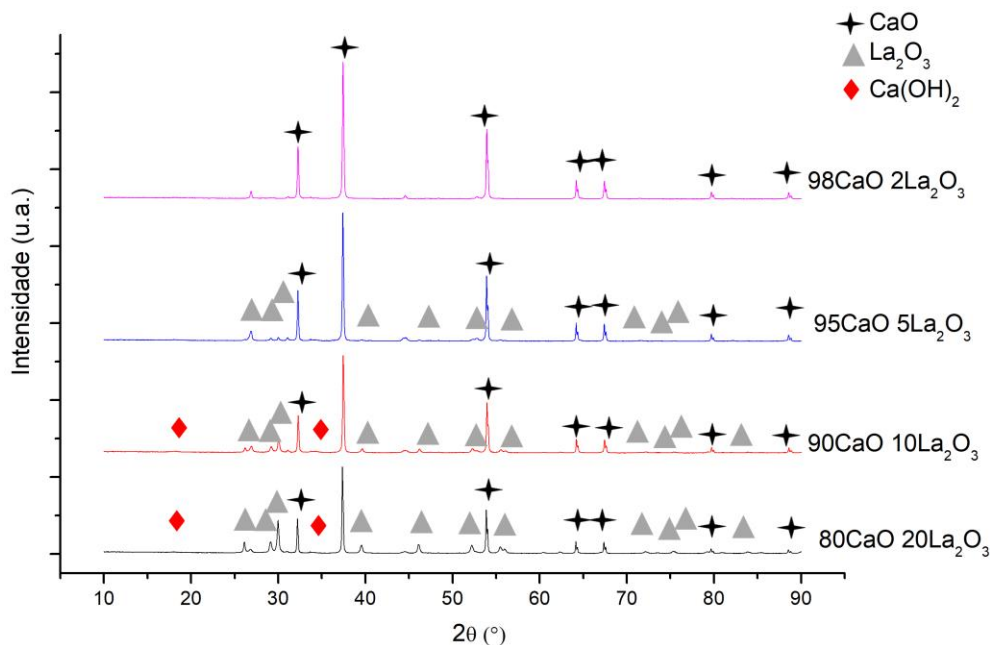


Figura 34. Difratogramas de raios-X das amostras $98\text{CaO}2\text{La}_2\text{O}_3$, $95\text{CaO}5\text{La}_2\text{O}_3$, $90\text{CaO}10\text{La}_2\text{O}_3$, $80\text{CaO}20\text{La}_2\text{O}_3$, calcinados a 800°C por 4 h

A Figura 35 mostra a imagem de MEV da amostra $95\text{CaO}5\text{La}_2\text{O}_3$. Observa-se que na Figura 35 tem-se alta compactação e pouco espaçamento entre as partículas. Aparentemente, a morfologia apresentada pelos materiais sintetizados por mistura úmida (Figuras 25 e 33) foi bem diferente da morfologia dos materiais impregnados com lantânio. Isso sugere que a formação da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidratação do CaO ao ser exposto ao ar livre, depende da morfologia do material.

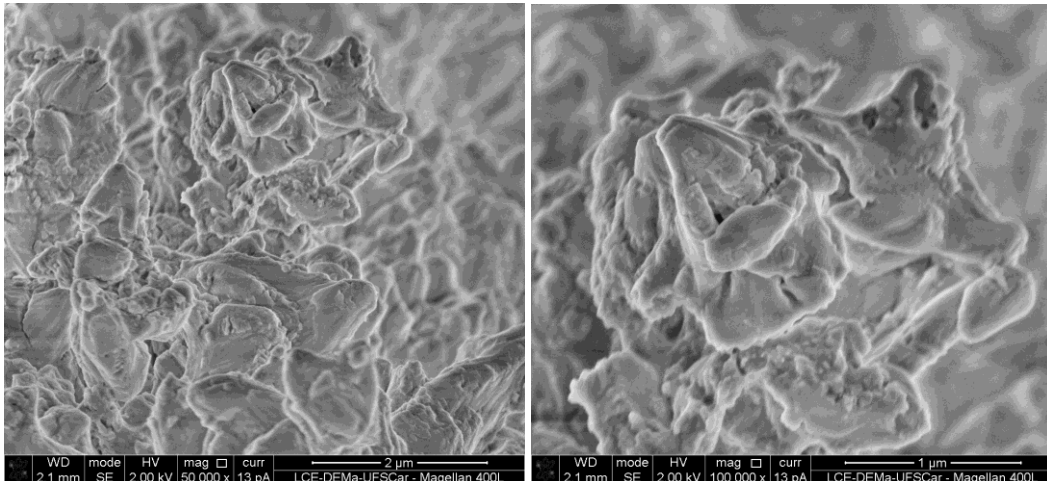


Figura 35. Micrografia de MEV da amostra $95\text{CaO}5\text{La}_2\text{O}_3$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, em diferentes ampliações

A Tabela 15 apresenta a área BET de cada amostra com o aditivo La_2O_3 . As áreas superficiais variaram entre 2 e 5, indicando uma redução na área do CaO hidratado, que é de $13\text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, houve a obstrução dos poros e aglomeração de partículas. Luo et al. (2010a) sintetizaram materiais com CaCO_3 calcinado e impregnados com o nitrato de lantânio, porém não apresentam a área BET desses materiais, apenas do sol-gel $\text{Ca}:\text{La}$ 10:1 (proporção molar) que é de $17,5\text{ m}^2/\text{g}$, tal proporção molar corresponderia a amostra $80\text{CaO}20\text{La}_2\text{O}_3$ que apresentou nesse trabalho área de apenas $2\text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 15. Área superficial específica (BET) das amostras suportadas com La_2O_3 , calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h

Método de preparo	Material	BET (m^2/g)
Impregnação	$98\text{CaO}2\text{La}_2\text{O}_3$	5
	$95\text{CaO}5\text{La}_2\text{O}_3$	2
	$90\text{CaO}10\text{La}_2\text{O}_3$	3
	$80\text{CaO}20\text{La}_2\text{O}_3$	2

5.4.2 Captura de CO_2

Foram realizados os testes de captura com seis ciclos para os materiais contendo La_2O_3 , representados na Tabela 16. Assim como a os materiais preparados com ZrO_2 e CaO hidratado, os materiais com La_2O_3 e CaO hidratado

não foram regenerados por completo na etapa de decomposição. Dessa forma, é apresentado apenas a capacidade de captura a 700 °C no primeiro ciclo.

Tabela 16. Capacidade de captura dos materiais suportados com La_2O_3 no primeiro ciclo

Capacidade de captura de CO_2 (g-CO_2/g-material)			
98CaO2La ₂ O ₃	95CaO5La ₂ O ₃	90CaO10La ₂ O ₃	80CaO20La ₂ O ₃
0,58	0,39	0,37	0,31

A Tabela 16 mostra que quanto maior a quantidade de La_2O_3 , menor é a capacidade de captura do material. As amostras 98CaO2La₂O₃, 95CaO5La₂O₃, 90CaO10La₂O₃ e 80CaO20La₂O₃ apresentaram capacidade de captura maiores do que os materiais preparados por impregnação com nitrato de cálcio e Al_2O_3 , porém os materiais com La_2O_3 mostram capacidade de captura menor do que aqueles materiais contendo Al_2O_3 e ZrO_2 , que foram preparados por mistura úmida.

5.5 MATERIAIS DE CaO MODIFICADOS COM Al_2O_3 - La_2O_3

5.5.1 Caracterização de materiais

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras 50CaO50(Al_2O_3 + La_2O_3) e Al_2O_3 + La_2O_3 .

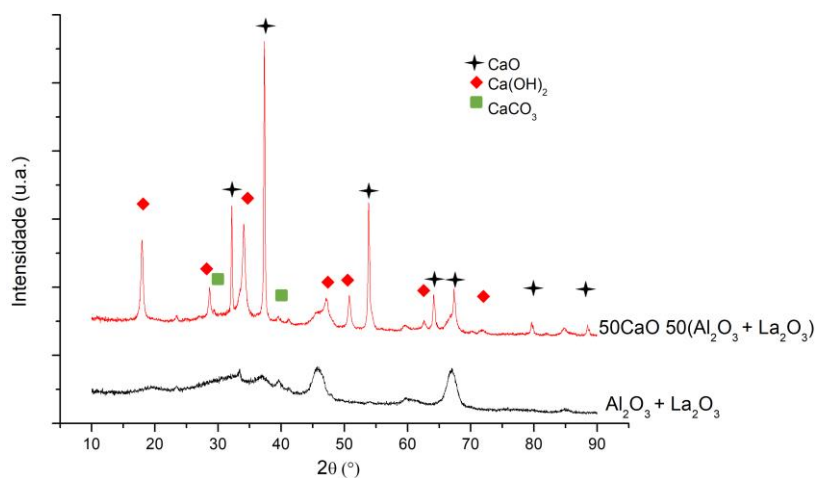


Figura 36. Difratogramas de raios-X das amostras 50CaO50(Al_2O_3 + La_2O_3) e Al_2O_3 + La_2O_3

Primeiramente, ao analisar o aditivo alumina e alumina impregnada com óxido de lantânio, observa-se que os picos de alumina se tornaram menos intensos com a impregnação. Para obter o material $50\text{CaO}50(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$ foi feita a mistura úmida utilizando como precursor do cálcio o CaO sol-gel, com isso, observa-se a formação da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 .

A Figura 37 mostra a perda de massa e primeira derivada da amostra $50\text{CaO}50(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$ em função da temperatura. Assim como os demais materiais sintetizados por mistura úmida, tem-se queda de massa próximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , respectivamente.

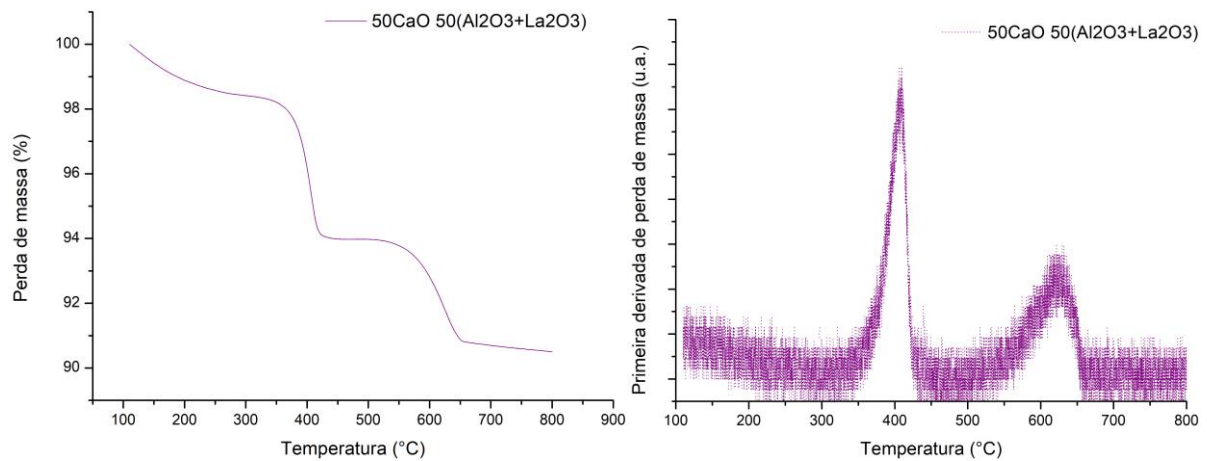


Figura 37. ATG e derivada da ATG em função da temperatura do material $50\text{CaO} 50(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$

A área BET também foi analisada e obteve-se $65\text{ m}^2/\text{g}$. Essa área foi menor que a área da amostra $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$ de $75,2\text{ m}^2/\text{g}$, o que já era esperado pois a alumina foi impregnada com o nitrato de lantânio e, conseqüentemente, teve-se um fechamento parcial dos poros. Ambos os materiais apresentam elevada área específica, que deve estar relacionado a uma fraca interação entre o CaO e tais aditivos.

5.5.2 Captura CO_2

A Figura 38 apresenta um comparativo entre a capacidade de captura de CO_2 , medida em uma termobalança e em reator de leito-fixado. Nota-se que o resultado foi muito semelhante entre os dois sistemas. Observa-se que o material $50\text{CaO}50(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$ apresentou elevada estabilidade, permanecendo

praticamente constante durante os ciclos. A capacidade teórica para um material contendo 50% em massa de CaO é de 0,3925 g-CO₂/g-CaO, e o material 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) teve capacidade de captura de 0,3412 g-CO₂/g-CaO no primeiro ciclo, muito próximo ao teórico.

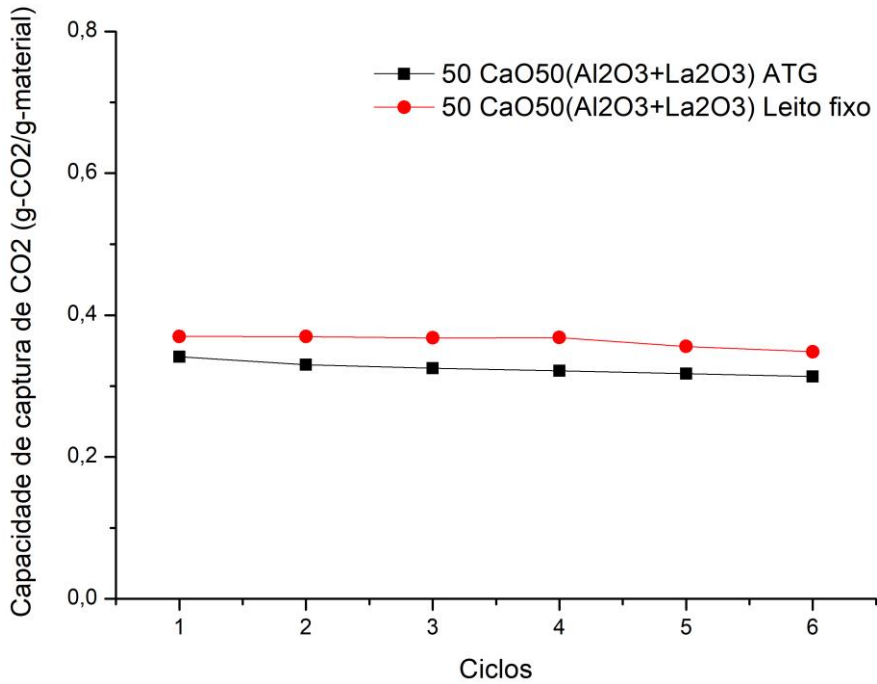


Figura 38. Capacidade de captura de CO₂ do material 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃), medida em uma termobalança e no reator de leito-fixo

O difratograma de raios-X do material 50CaO50(Al₂O₃+La₂O₃) está apresentado na Figura 39, e observa-se apenas a fase CaO e Ca(OH)₂ e não houve a formação de outra fase durante os ciclos, por exemplo, aluminato de lantânio.

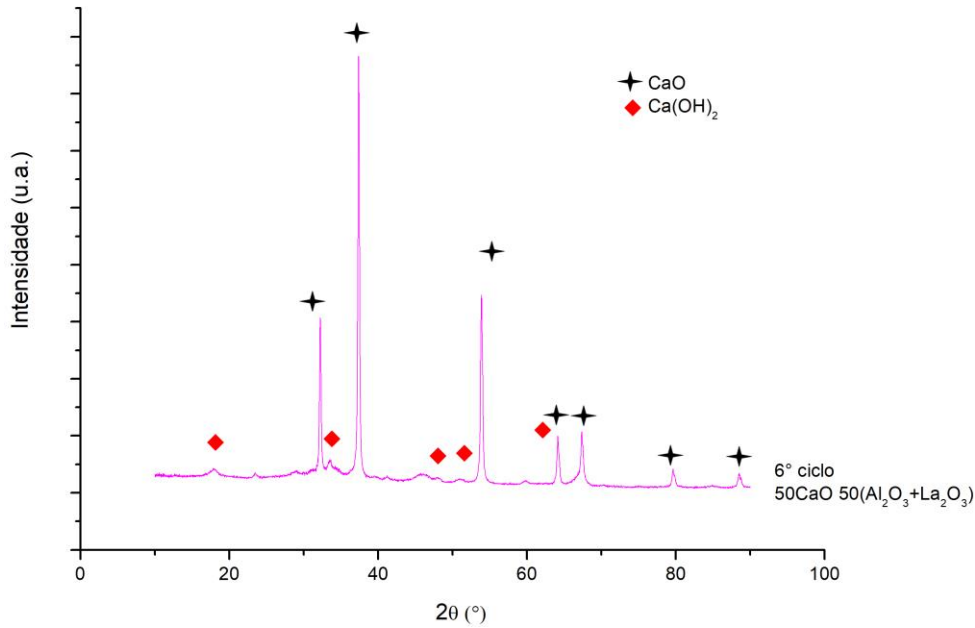


Figura 39. Difratoograma de raios-X da amostra 50CaO50($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$) no sexto ciclo depois da decomposição.

A Figura 40 apresenta as imagens de MEV das amostras 50CaO 50($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$) antes e depois dos seis ciclos.

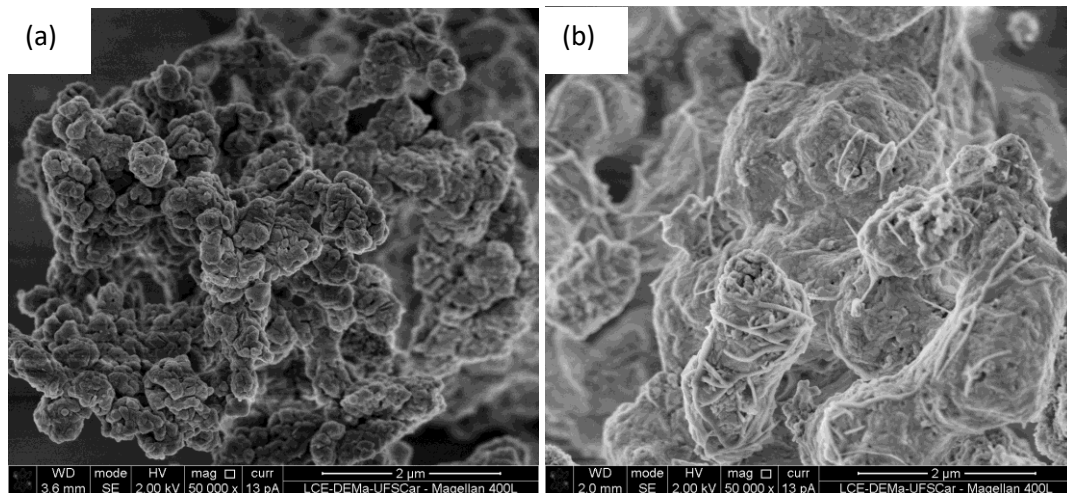


Figura 40. Micrografias de MEV das amostras 50CaO50($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$) (a) antes e (b) após dos seis ciclos

A Figura 40 apresenta imagens parecidas, no qual as partículas estão interligadas na forma de coral, como já reportado em outros estudos (RADFARNIA; SAYARI, 2015; SANTOS et al., 2012). E ainda se observa aparentemente partículas maiores depois de seis ciclos, o que pode caracterizar sinterização da amostra.

O material 50CaO50($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$) apresentou resultados satisfatórios assim como os demais preparados por mistura úmida utilizando o CaO como precursor, a Figura 41 representa essas amostras.

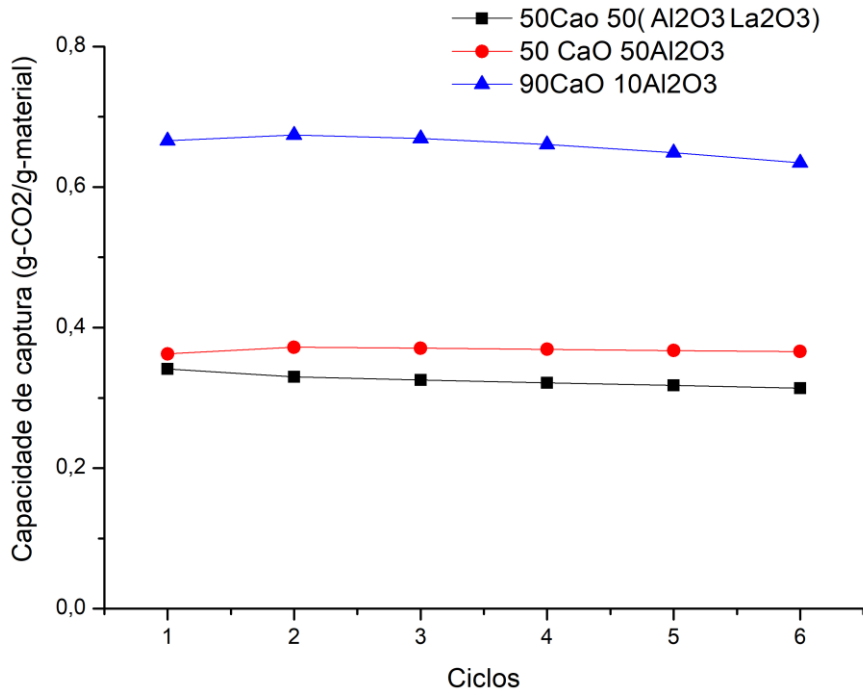


Figura 41. Comparação da capacidade de captura entre as amostras 50CaO50Al₂O₃, 90CaO10Al₂O₃ e 50CaO50($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$) em cada ciclo na ATG.

6. CONCLUSÃO

Notou-se que houve alta concentração de CaO não reagido depois de seis ciclos para o material CaO sol-gel, o que sugere que a quantidade de CaO não reagido aumenta durante os ciclos, revelando que a reação de carbonatação ocorre apenas na superfície depois de alguns ciclos. Isso deve ter ocorrido devido ao fechamento de poros e sinterização dos materiais. Entretanto, a presença dos aditivos permitiu maior estabilidade aos materiais. Entre os materiais sintetizados, tem-se $90\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$, $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$, $50\text{CaO}50(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$ como os materiais mais estáveis e de elevada capacidade de captura de CO_2 . É importante ressaltar que esses materiais foram sintetizados pelo método de mistura úmida, ou seja, a escolha do método foi determinante nos resultados obtidos. A alta conversão desses materiais nos seis ciclos sugere que os aditivos diminuíram significativamente a quantidade de CaO não reagido. Além disso, o método de mistura úmida permitiu maior acessibilidade do CO_2 ao CaO do que o método de impregnação.

O material $50\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$ foi submetido a 36 ciclos de carbonatação e decomposição e não apresentou queda na captura de CO_2 , indicando uma elevada estabilidade. Portanto, métodos simples de preparação em conjunto com a utilização de aditivos podem ser empregados para sintetizar materiais com elevada captura de CO_2 e estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ, D.; ABANADES, J. C. Reaction of CaO with CO₂. p. 5608–5615, 2005.
- ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters. **Applied Energy**, v. 156, p. 331–343, 2015.
- BARKER, R. The Reversibility of the Reaction CaCO₃ - CaO + CO₂,. n. August, p. 133–142, 1973.
- BIASIN, A. et al. Investigation of CaO – CO₂ reaction kinetics by in-situ XRD using synchrotron radiation. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 13–24, 2015.
- BLAMEY, J. et al. Reactivation of CaO-based sorbents for CO₂ capture: Some aspects of the carbonation of Ca(OH)₂. **AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings**, p. 10329–10334, 2011.
- BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A. M.; MÜLLER, C. R. Application of the sol-gel technique to develop synthetic calcium-based sorbents with excellent carbon dioxide capture characteristics. **ChemSusChem**, v. 5, n. 2, p. 411–418, 2012.
- BRODA, M.; MÜLLER, C. R. Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al₂O₃-stabilized, carbon gel-templated CO₂ sorbents. **Advanced Materials**, v. 24, n. 22, p. 3059–3064, 2012.
- CAMARGO, M. T. T. et al. Synthesis of Ca-doped spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Materials Letters**, v. 171, p. 232–235, 2016.
- CHEN, H. et al. Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol-gel process. **Applied Energy**, v. 162, p. 390–400, 2016.
- CHI, C. et al. CO₂ capture performance of CaO modified with by-product of biodiesel at calcium looping conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 378–388, 2017.
- CO, Z.; BRODA, M.; MÜLLER, C. R. Sol-gel-derived, CaO-based, ZrO₂ -stabilized CO₂ sorbents. v. 127, p. 94–100, 2014.
- CO₂ Capture Using CaO Modified with Ethanol / Water Solution during Cyclic Calcination / Carbonation. n. 2, p. 237–244, 2008.
- DAVIS, S. J.; CALDEIRA, K.; MATTHEWS, H. D. Energy Infrastructure. **Science**, v. 243116, n. September, p. 1330–1334, 2010.

- DENNIS, J. S.; PACCIANI, R. The rate and extent of uptake of CO₂ by a synthetic , CaO-containing sorbent. v. 64, p. 2147–2157, 2009.
- DING, K. et al. Enhanced Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide by Gas Hydrate Formation in Water-in-oil Emulsions. **Energy & Fuels**, p. 150402001007007, 2015.
- FENG, B. et al. Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2417–2420, 2006.
- FENG, B.; AN, H.; TAN, E. Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 2, p. 426–434, 2007.
- FENNEL, P.; ANTHONY, B. **Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture**. [s.l: s.n.]. v. 1
- FIGUEROA, J. D. et al. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2008.
- GONZA, F. et al. Study of the CO₂ / Sorbent Interaction in Sorbents Prepared with Mesoporous. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, p. 2986–2991, 2010.
- GRASA, G. S.; ABANADES, J. C. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 26, p. 8846–8851, 2006.
- GUO, H. et al. Incorporation of Zr into Calcium Oxide for CO₂ Capture by a Simple and Facile Sol-gel Method Incorporation of Zr into Calcium Oxide for CO₂ Capture by a Simple and Facile Sol-gel Method. 2016.
- HU, Y. et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture. **Fuel**, v. 181, p. 199–206, 2016.
- HUANG, J.; ZOU, J.; HO, W. S. W. Carbon Dioxide Capture Using a CO₂-Selective Facilitated Transport Membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 4, p. 1261–1267, 2008.
- IEA. Energy and Climate Change. **World Energy Outlook Special Report**, p. 1–200, 2015.
- JING, J. YING et al. Enhanced CO₂ sorption performance of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents and its sintering-resistance mechanism. **Applied Energy**, v. 199, p. 225–233, 2017.

KHINAST J, KRAMMER G, BRUNNER C, S. G. DECOMPOSITION OF LIMESTONE: THE INFLUENCE OF CO₂ AND PARTICLE SIZE ON THE REACTION RATE. v. 51, n. 4, p. 623–634, 1996.

KIERZKOWSKA, A. M. et al. Synthesis of calcium-based, Al₂O₃-stabilized sorbents for CO₂ capture using a co-precipitation technique. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 15, p. 48–54, 2013.

KOIRALA, R.; REDDY, G. K.; SMIRNIOTIS, P. G. Single nozzle flame-made highly durable metal doped Ca-based sorbents for CO₂ capture at high temperature. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 5, p. 3103–3109, 2012.

LEE, Z. H. et al. The role of nickel oxide additive in lowering the carbon dioxide sorption temperature of CaO. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 225–231, 2015.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, Y. et al. Cyclic calcination / carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1461–1469, 2008.

LI, Z.; LIU, Y.; CAI, N. Understanding the effect of inert support on the reactivity stabilization for synthetic calcium based sorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 89, p. 235–243, 2013.

LU, A.-H.; HAO, G.-P.; ZHANG, X.-Q. **Porous Materials for Carbon Dioxide Capture**. [s.l.: s.n.].

LU, H.; REDDY, E. P.; SMIRNIOTIS, P. G. Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures. p. 3944–3949, 2010.

LUO, C. et al. Development and Performance of CaO / La₂O₃ Sorbents during Calcium Looping Cycles for CO₂ Capture. p. 11778–11784, 2010.

LUO, C. et al. SGCS-made ultrafine CaO/Al₂O₃ sorbent for cyclic CO₂ capture. **Chinese Chemical Letters**, v. 22, n. 5, p. 615–618, 2011a.

LUO, C. et al. Enhanced cyclic stability of CO₂ adsorption capacity of CaO-based sorbents. v. 28, n. 4, p. 1042–1046, 2011b.

LUO, C. et al. Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high

temperature cyclic CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 111–116, 2015.

LYSIKOV, A. I.; SALANOV, A. N.; OKUNEV, A. G. Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 13, p. 4633–4638, 2007.

MUTCH, G. A.; ANDERSON, J. A.; VEGA-MAZA, D. Surface and bulk carbonate formation in calcium oxide during CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 202, p. 365–376, 2017.

RADFARNIA, H. R.; SAYARI, A. A highly efficient CaO-based CO₂ sorbent prepared by a citrate-assisted sol – gel technique. v. 262, p. 913–920, 2015.

SANTOS, E. T. et al. Investigation of a stable synthetic sol – gel CaO sorbent for CO₂ capture. **Fuel**, v. 94, p. 624–628, 2012.

STRÖHLE, J.; ORTH, M.; EPPLE, B. Chemical looping combustion of hard coal in a 1MWth pilot plant using ilmenite as oxygen carrier. **Applied Energy**, v. 157, p. 288–294, 2015.

SULTANA, K. S. et al. CaO Nanoparticles Coated by ZrO₂ Layers for Enhanced CO₂ Capture Stability. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 36, p. 8929–8939, 2015.

SUN, P. et al. Determination of intrinsic rate constants of the CaO – CO₂ reaction. v. 63, p. 47–56, 2008.

SUN, Z. et al. Improvements of CaO-based sorbents for cyclic CO₂ capture using a wet mixing process. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 320–328, 2016.

SUN, Z.; CHI, H.; FAN, L. S. Physical and chemical mechanism for increased surface area and pore volume of CaO in water hydration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 33, p. 10793–10799, 2012.

VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. Calcium-looping for post-combustion CO₂ capture. On the adverse effect of sorbent regeneration under CO₂. **Applied Energy**, v. 126, p. 161–171, 2014.

VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. Limestone calcination nearby equilibrium: Kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 4, p. 1623–1641, 2015.

WANG, G.; BARRY, J.; COSTA, O. C. D. D. A. Synthesis of Sintering-Resistant

Sorbents for CO₂ Capture. v. 44, n. 8, p. 3093–3097, 2010.

WANG, S. et al. Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during calcium looping cycles. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 8, p. 5021–5027, 2015.

XU, J.; LIN, W. A CO₂ cryogenic capture system for flue gas of an LNG-fired power plant. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18674–18680, 2017.

XU, P. et al. CO₂ capture performance of CaO-based sorbents prepared by a sol-gel method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 34, p. 12161–12169, 2013.

XU, Y. et al. Characteristics and performance of CaO-based high temperature CO₂ sorbents derived from a sol-gel process with different supports. **RSC Adv.**, v. 6, n. 83, p. 79285–79296, 2016.

YANG, M. et al. Effects of an additive mixture (THF+TBAB) on CO₂ hydrate phase equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v. 401, p. 27–33, 2015.

YANG, M. et al. Promotion of hydrate-based CO₂ capture from flue gas by additive mixtures (THF (tetrahydrofuran) + TBAB (tetra-n-butyl ammonium bromide)). **Energy**, v. 106, p. 546–553, 2016.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B. Hydration-dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect. **Applied Catalysis A: General**, v. 395, n. 1–2, p. 87–94, 2011.

ZHANG, J. et al. Preparation and Characterization of Fe₂O₃/Al₂O₃ Using the Solution Combustion Approach for Chemical Looping Combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 39, p. 12773–12781, 2012.

ZHANG, M. et al. Preparation of CaO-Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature. **Fuel**, v. 111, p. 636–642, 2013.