



Ana Rita Mateus Santo

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da reactividade de adsorventes
de cálcio para captura de CO₂ num
processo de pós-combustão**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Edgar Santos, UTL/IST

Co-Orientador: Prof. Doutora Isabel Fonseca, UNL/FCT

Prof. Doutora Carla Pinheiro, UTL/IST

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis

Arguente: Prof. Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Vogais: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Doutor Edgar Tavares dos Santos

Ana Rita Mateus Santo

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Estudo da reactividade de adsorventes
de cálcio para captura de CO₂ num
processo de pós-combustão**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Edgar Santos, UTL/IST

Co-Orientador: Prof. Doutora Isabel Fonseca, UNL/FCT

Prof. Doutora Carla Pinheiro, UTL/IST

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis

Arguente: Prof. Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Vogais: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Doutor Edgar Tavares dos Santos

Março 2013

Copyright © Ana Rita Mateus Santo, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado não teria sido possível elaborar sem a cooperação de um conjunto de pessoas que muito me ajudaram e fizeram com que o trabalho se realiza-se da melhor maneira possível. Assim, nesta página, fica o agradecimento a todas essas pessoas.

A todo o grupo do CRERG (*Catalysis and Reaction Engineering Research Group*) do Instituto Superior Técnico (IST/UTL) pela maneira como fui recebida no grupo de trabalho e toda a disponibilidade despendida.

Um especial agradecimento aos meus orientadores Professora Doutora Carla Pinheiro e Doutor Edgar Santos (IST/UTL) pela transmissão de conhecimentos e todo o acompanhamento que fizeram ao longo deste percurso, assim como toda a disponibilidade e paciência.

Agradeço ainda à Professora Doutora Isabel Fonseca (FCT/UNL) a oportunidade de realização desta dissertação de mestrado segundo a sua orientação.

A toda a minha família e amigos agradeço toda a compreensão, preocupação, apoio e amizade que demonstraram ao longo deste percurso.

A todos um muito Obrigado!

Resumo

Neste trabalho foi estudada a captura de CO₂ utilizando adsorventes à base de cálcio pela tecnologia de pós-combustão conhecida como ciclo do cálcio. Os adsorventes naturais ou sintéticos podem ser utilizados para a captura de CO₂ dos gases de combustão de grandes fontes estacionárias centrais eléctricas e cimenteiras, contribuindo assim para a diminuição do efeito dos gases estufa.

O ciclo do cálcio é baseado na reacção reversível entre o óxido de cálcio (CaO) e o dióxido de carbono para formar o carbonato de cálcio (CaCO₃). A reacção de carbonatação permite capturar 0,79 g CO₂/g de CaO, enquanto que na reacção de calcinação produz-se um fluxo de CO₂ puro. Existem contudo, várias questões acerca da evolução do comportamento dos adsorventes naturais ao longo do tempo, as quais estão relacionadas com a perda de actividade do adsorvente com o aumento do número de ciclos de reacção (carbonatação/calcinação).

Neste trabalho estuda-se a capacidade de adsorção de um adsorvente proveniente do corte da pedra de mármore (resíduo do pó de mármore), comparando o seu desempenho com um CaCO₃ comercial e uma amostra de CaO sintetizado pelo método sol-gel. O resíduo do pó de mármore demonstra ter uma reactividade superior à do CaCO₃ em cerca de 17%, mas na mesma proporção inferior à do CaO sintético. Este adsorvente revela-se promissor pois trata-se de um resíduo industrial.

Foi também sintetizado um outro adsorvente à base de CaO preparado pela técnica sol-gel adicionando um estruturante (carvão activado), e testada a sua capacidade de adsorção de CO₂. Os resultados obtidos para estas amostras demonstraram que a reactividade é favorecida se a amostra for calcinada a baixa velocidade e com maior quantidade de carvão activado, enquanto que com uma maior velocidade de calcinação é favorecido o adsorvente com menor quantidade de carvão. Foi conseguido um novo adsorvente de CaO sintetizado pela técnica sol-gel com carvão activado, com maior actividade e sem desactivação durante os primeiros 10 ciclos de carbonatação/calcinação quando comparadas com o CaO sintetizado pelo método sol-gel sem carvão activado.

Palavras-chaves: captação de CO₂, pós-combustão, resíduo de mármore, síntese de CaO, método sol-gel, carvão activado

Abstract

In this work the CO₂ capture has been studied using calcium based sorbents by the post-combustion technology, known as the “calcium looping cycle” process. Natural or synthetic adsorbents can be used to capture CO₂ from flue gas from large stationary sources (power stations and cement factories). This can contribute to reducing the effect of greenhouse gases.

The calcium looping cycle is based on the reversible reaction between calcium oxide (CaO) and carbon dioxide to form calcium carbonate (CaCO₃). The carbonation reaction can capture 0.79 g CO₂ / g CaO, while in the calcination reaction produces a pure stream of CO₂. However, there are questions about the long-term behavior of natural sorbents in such systems related to the sorbent activity loss with increasing number of reaction cycles of the reaction (carbonation/calcination).

In this work the loss of reactivity of an adsorbent obtained from the cutting of marble stone (Waste marble powder) is studied and its performance is compared with a commercial CaCO₃ and a sample of CaO prepared by the sol-gel method. The waste marble powder revealed a higher reactivity than the CaCO₃ of about 17%, but almost the same percentage lower than the CaO prepared by the sol-gel method. The waste marble powder is a promising sorbent because it is an industrial waste.

Another CaO based sorbent has been synthesized by the sol-gel method by adding a structuring (activated carbon), and its sorbent capacity for CO₂ has been tested. The results obtained for these samples revealed that the reactivity is enhanced if the sorbent is calcined at lower speeds and with higher amounts of activated carbon, whereas with a higher calcination speed it is favored the sorbent with the lower amount of activated carbon.

In this work a new CaO based sorbent has been synthesized by the sol-gel method with activated carbon, with a higher activity and without deactivation during the first 10 cycles of carbonation/calcination when compared with the CaO sorbent prepared by the sol-gel method without activated carbon.

Keywords: CO₂ capture, post-combustion, residue marble, CaO synthesis, sol-gel method, activated carbon

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Captura e Armazenamento de CO ₂ – CCS	3
1.1.1.	Captura de carbono por pós-combustão	5
1.2.	Ciclo do Cálcio	6
1.2.1.	Cinética e termodinâmica	6
1.2.2.	Aplicação industrial do ciclo do cálcio	8
1.3.	Adsorventes naturais	10
1.3.1.	Desactivação	11
1.3.2.	Sinterização	12
1.3.3.	Novas estratégias de desenvolvimento	15
1.4.	Adsorventes Sintéticos	15
1.4.1.	Métodos de síntese de CaO	15
1.5.	Adsorventes de CaO suportados	18
1.6.	Objectivos	20
2.	Parte experimental	21
2.1.	Amostras	21
2.2.	Caracterização	23
2.2.1.	Difracção de Raios-X	23
2.2.2.	Adsorção de Azoto	24
2.2.3.	SEM	26
2.2.4.	Análise termogravimétrica: TGA	27
2.3.	Unidade laboratorial de captura de CO ₂	29
2.3.1.	Descrição da unidade laboratorial	29
2.3.2.	Procedimento	30
3.	Resultados	33
3.1.	Estudo preliminar	33
3.1.1.	Reactividade do resíduo de mármore	33
3.1.2.	Comparação TG vs. unidade laboratorial de captura	38
3.1.3.	Testes de reprodutibilidade	41
3.2.	Optimização das condições operatórias	41
3.2.1.	Ciclos de calcinação/carbonatação a temperatura constante (750°C)	42
3.2.2.	Influência da duração da carbonatação	44

3.2.3.	Influência da atmosfera de calcinação.....	47
3.2.4.	Estudo da reactividade durante 20 ciclos de carbonatação/calcinação	47
3.3.	Preparações de óxidos de cálcio suportadas em carvão activado	49
3.3.1.	Termogravimetria – TG	49
3.3.1.1.	Comparação entre a amostra SGCA-100_1 e a SGCA-100_5	50
3.3.1.2.	Comparação entre a amostra SGCA-250_1 e a SGCA-250_5	50
3.3.1.3.	Comparação entre a amostra SGCA-500_1 e a SGCA-500_5	51
3.3.2.	Unidade Laboratorial – Reactor	55
3.3.2.1.	Comparação das amostras SGCA-500_1 e SGCA-250_5 com a amostra SG0	55
4.	Conclusões.....	61
5.	Bibliografia.....	63

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução temporal da concentração de CO ₂ na atmosfera. [2]	1
Figura 1.2 – (a) Evolução das emissões de CO ₂ no mundo; (b) Países com maior contribuição de emissões de CO ₂ em 2010. [3]	1
Figura 1.3 – Distribuição da emissão de gases de estufa por sector (2010). [4]	2
Figura 1.4 – Distribuição das emissões de CO ₂ por sector em Portugal. [5]	3
Figura 1.5 – Representação do processo de captura de CO ₂ -CCS. [8]	3
Figura 1.6 – Processos de captura do CO ₂ . [9].....	4
Figura 1.7 – Esquemática do sistema de pré-combustão. [9]	5
Figura 1.8 – Esquemática do sistema de pós-combustão. [9].....	5
Figura 1.9 – Mecanismo de reacção de carbonatação.....	7
Figura 1.10 – Equilíbrio de pressão de vapor em função da temperatura. [14].....	8
Figura 1.11 – Esquema de captura de CO ₂ em pós-combustão. (entalpias calculadas usando os dados provenientes de McBride <i>et al.</i> (2002)). (Adaptado de [14]).....	9
Figura 1.12 – Representação esquemática do ciclo do cálcio. (Adaptado [29]).....	9
Figura 1.13 – (a) Estrutura cúbica do óxido de cálcio [16]; (b) imagem de óxido de cálcio. [17] 10	
Figura 1.14 – Evolução da reactividade ao longo de 50 ciclos de calcinação/carbonatação. [14]	11
Figura 1.15 – Distribuição de tamanho de poros para diferentes números de ciclos. [21]	13
Figura 1.16 – Representação da transformação estrutural sofrida pelo adsorvente. CaO: cinzento claro; CaCO ₃ : cinzento escuro. [22]	13
Figura 1.17 – Efeito do tempo da carbonatação no tamanho dos poros. [21]	14
Figura 1.18 – Efeito da temperatura de calcinação na reactividade. [23]	14
Figura 1.19 – Conversão de vários adsorventes de CaO após ciclos de calcinação/carbonatação. (Carbonatação: 650 °C; 30 min, 15 % (v/v) CO ₂ . Calcinação: 900°C; 10 min, 100 % N ₂) [24]	16
Figura 1.20 – Tamanho dos grãos para diferentes temperaturas de calcinação. [25]	16
Figura 1.21 – Imagens de SEM de óxidos de cálcio preparados pelo método sol-gel: (a, c) CaO fresco; (b) CaCO ₃ comercial calcinado; (d) CaO calcinado uma vez. [26]	17
Figura 1.22 – Evolução temporal da reactividade do CaO preparado pelo método sol-gel, com imagens de SEM de (a) CaO calcinado após 15 ciclos; (b) CaO calcinado após 70 ciclos. [26] ...	18
Figura 1.23 – Conversão de carbonatação para diferentes adsorventes de CaO. (a) adsorvente suportado com 10 % de Al ₂ O ₃ em diferentes técnicas e adsorvente de CaO puro; (b) adsorvente suportado com diferentes razões de Al ₂ O ₃ . [27].....	19
Figura 2.1 – Calcinação a diferentes velocidades de aquecimento.	23
Figura 2.2 – Difractómetro Bruker D8 Advance disponível no Instituto Superior Técnico (IST/IBB). [10].....	23
Figura 2.3 – Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. [30]	25
Figura 2.4 – (a) Foto do aparelho TGA92 Setaram (IST/IBB); (b) representação esquemática da TG. [10].....	27
Figura 2.5 – Perfil de temperaturas do programa dos ciclos de calcinação/carbonatação.	28
Figura 2.6 – Relação entre a velocidade de calcinação e a temperatura. [10].....	28
Figura 2.7 – Perfil de temperatura dos ensaios em atmosfera de CO ₂	29
Figura 2.8 – (a) Unidade laboratorial – Captura de CO ₂ . (b) Esquema da unidade laboratorial. (IST/IBB).....	30

Figura 3.1 –Evolução temporal típica da [CO ₂] durante ciclos de carbonatação/calцинаção.	34
Figura 3.2 – Evolução da reactividade ao longo dos ciclos – comparação dos 3 adsorventes. (ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 15 min) (CaCO ₃ -Merck:Tcarb = 700°C; Δt = 10 min e Tcalc = 800°C; Δt = 10 min) (SGO: Tcarb = 700°C; Δt = 10 min e Tcalc = 800°C; Δt = 10 min).....	35
Figura 3.3 –Difractogramas dos adsorventes em estudo (a) antes do teste e (b) depois do teste.	36
Figura 3.4 – Relação entre a razão dos picos mais intensos da forma carbonatada e óxida com a capacidade de adsorção.	36
Figura 3.5 – Imagens de SEM das amostras em estudo.	37
Figura 3.6 – Exemplo da variação da massa ao longo do tempo – programa de 3 ciclos.	39
Figura 3.7 – Validação de resultados, comparação da TG com o Reactor – CaCO ₃	39
Figura 3.8 – Comparação dos valores da reactividade para a TG e unidade laboratorial de captura. (a) CaO via sol-gel (b) ARS-1 resíduo de mármore.	40
Figura 3.9 – Teste de reprodutibilidade para a amostra ARS-1. (ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 10 min).....	41
Figura 3.10 – Evolução da [CO ₂] ao longo do tempo.	42
Figura 3.11 – Evolução da (a) reactividade e (b) perda de reactividade ao longo dos ciclos – ARS-1_750C. (Tcarb = Tcalc = 750°C; Δtcarb = 10 min e Δtcalc = 15 min)	43
Figura 3.12 – Influência da temperatura na reactividade. (ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 15 min; ARS-1_750C: Tcarb = Tcalc = 750°C; Δtcarb = 10 min e Δtcalc = 15 min).....	43
Figura 3.13 – Difractogramas das amostras em estudo antes e depois da operação cíclica.	44
Figura 3.14 – Imagens de SEM a uma ampliação de 10000x da amostra ARS-1_750C. (a) antes dos ciclos (b) depois dos ciclos.	44
Figura 3.15 – Exemplo da evolução da [CO ₂] ao longo do tempo.	45
Figura 3.16 – Comparação da reactividade do adsorvente ARS-1 para diferentes tempos de carbonatação. (Tcarb=700°C e Tcalc=800°C).....	45
Figura 3.17 – Caracterização da amostra ARS-1 para os diferentes tempos de carbonatação depois dos ciclos e a amostra ARS-1 antes dos ciclos – Raios-X.....	46
Figura 3.18 – Imagens de SEM a uma ampliação de 5000x das amostras: (a) ARS-1 e (b) ARS-1_t2min, após os ciclos.	46
Figura 3.19 – Comparação entre os resultados obtidos na TG e no Reactor para o CaCO ₃	47
Figura 3.20 – Evolução da [CO ₂] ao longo do tempo – ARS-1_20ciclos.	48
Figura 3.21 – Evolução da conversão ao longo dos ciclos – ARS-1_20ciclos. (Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 10 min).....	48
Figura 3.22 – Imagens de SEM a uma ampliação de 10000x da amostra ARS-1. (a) antes dos ciclos (b) depois de 10 ciclos e (c) depois de 20 ciclos.....	49
Figura 3.23 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (100mg - 5%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.	50
Figura 3.24 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (250 mg -12, 5%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.	51

Figura 3.25 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (500 mg - 25%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.	51
Figura 3.26 – Resultado da reactividade testada na TG para os óxidos de cálcio suportados diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 1°C/min.	52
Figura 3.27 – Resultado da reactividade testada na TG para os óxidos de cálcio suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 5°C/min.	53
Figura 3.28 – Resultado da reactividade testada na TG para os CaO suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 1°C/min comparada com a preparação de CaO sem carvão activado calcinada à velocidade de 5°C/min (SG0).	54
Figura 0.29 - Resultado da reactividade testada na TG para os CaO suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 5°C/min comparada com a preparação de CaO sem carvão activado calcinada à mesma velocidade (SG0).	54
Figura 3.30 – Exemplo da evolução da [CO ₂] ao longo do tempo.	55
Figura 3.31 – Comparação da reactividade entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão activado.	55
Figura 3.32 – Comparação da evolução da conversão entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão activado.	56
Figura 3.33 – Comparação da evolução da variação da conversão entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão activado.	57
Figura 3.34 – Caracterização dos CaO com carvão activado em comparação com a amostra SG0 – Raios-X – Antes dos ciclos.	57
Figura 3.35 – Caracterização dos CaO com carvão activado em comparação com a amostra SG0 – Raios-X – Depois dos ciclos.	58
Figura 3.36 – Imagens de SEM das amostras em estudo.	60
Figura 3.37 – Imagens de SEM a uma ampliação de 20000x da amostra SGCA-250_5, depois dos ciclos.	60

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades das diferentes fontes de cálcio.....	21
Tabela 2.2 – Caracterização das amostras recolhidas na serração – Mármore Galvão.....	21
Tabela 3.1 – Resumo dos ensaios realizados na unidade laboratorial.	33
Tabela 3.2 – Resumo dos resultados da caracterização por adsorção de azoto.	38
Tabela 3.3 – Resumo dos ensaios realizados para optimização das condições operatórias.....	41
Tabela 3.4 – Tabela resumo das preparações com carvão activado – TG.	49
Tabela 3.5 – Tabela resumo dos resultados da caracterização por Raios-X.....	58

1. Introdução

O dióxido de carbono (CO_2) é um constituinte natural na atmosfera, contudo, a recente actividade do homem é responsável por um aumento da sua concentração (Figura 1.1). Os principais marcos que contribuíram para este aumento foram a Revolução Industrial e a Revolução Tecnológica (década de 50). Segundo a EPA (*United States Environmental Protection Agency*), o CO_2 é o principal responsável pelo efeito de estufa, sendo os Estados Unidos, a China, a Rússia e a Índia os principais responsáveis pelo aumento das emissões (Figura 1.2 (b)). Efectivamente, são grandes potências mundiais no que respeita o desenvolvimento tecnológico e industrial. Em 2010, as emissões de CO_2 correspondiam a cerca de 84% [1] de todas as emissões dos gases de efeito de estufa nos Estados Unidos. No mundo foram emitidas 9.138 milhões de toneladas métricas (Figura 1.2 (a)). [3]

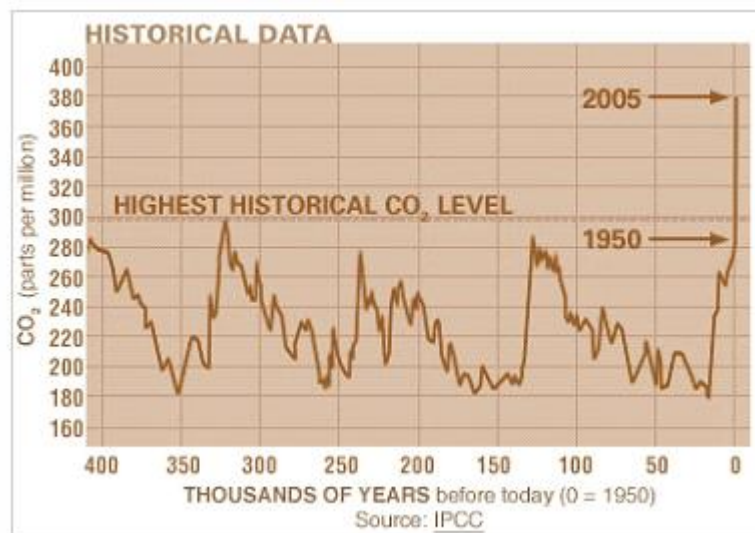
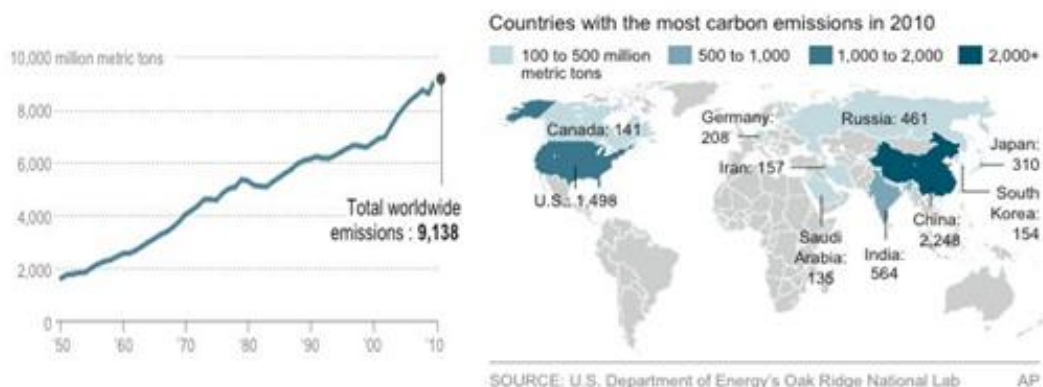


Figura 1.1 – Evolução temporal da concentração de CO_2 na atmosfera. [2]



(a)

(b)

Figura 1.2 – (a) Evolução das emissões de CO_2 no mundo; (b) Países com maior contribuição de emissões de CO_2 em 2010. [3]

Como consequência da actividade humana outros gases de efeito estufa também são emitidos, tais como, o metano (CH₄) e o óxido nítrico (N₂O). Estes, em conjunto com o CO₂, provêm essencialmente da queima de combustível (carvão, gás natural) para produção da electricidade - centrais eléctricas - dos transportes, assim como das diversas actividades industriais e agrícolas (Figura 1.3).

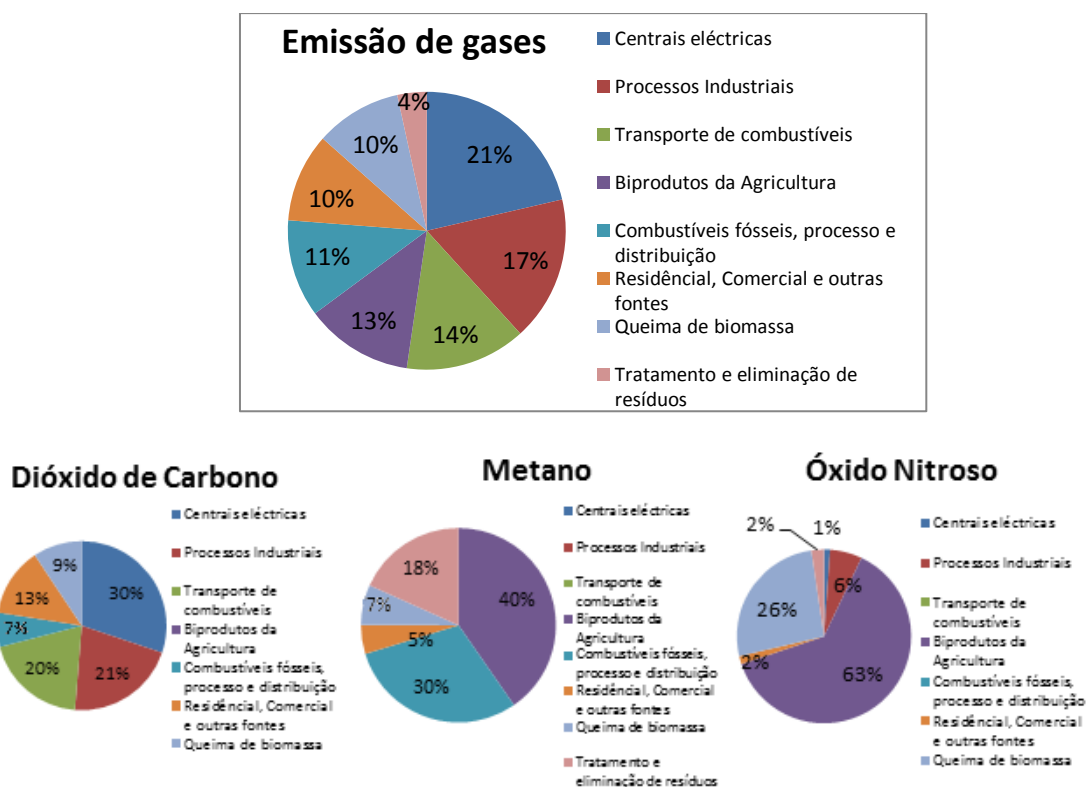


Figura 1.3 – Distribuição da emissão de gases de estufa por sector (2010). [4]

No que respeita as emissões de CO₂, o sector energético (29,5%) apresenta a maior contribuição seguido da indústria (20,6%), nomeadamente a indústria cimenteira, e também no sector dos transportes (19,2%). O metano é emitido maioritariamente através da actividade agrícola (40%), principalmente nas plantações de arroz, pecuária e na extracção e processamento de combustíveis fósseis (29,6%). O óxido nítrico resulta, tal como o metano, da actividade agrícola (62%), principalmente da utilização de fertilizantes e da queima de biomassa (matéria orgânica) (26%). [4]

Em Portugal as emissões de CO₂ seguem a tendência europeia e mundial (Figura 1.4), sendo o sector das industrias energéticas e da indústria (cimenteira) os grandes emissores com cerca de 60 % enquanto que o sector dos transportes representa 30 %.

Face ao aumento verificado e à perspectiva de continuidade, a Comissão Europeia publicou uma lista de linhas de acção para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa em 30 % até 2020, comparativamente aos níveis registados em 1990. Para 2050, prevê-se uma diminuição de 60 % a 80 %. Estas diminuições apenas poderão ser alcançadas com um conjunto de medidas, tais como, recurso a energias renováveis, uma melhoria na eficiência

energética, energia nuclear e captura e armazenamento de CO₂. Esta última é a tecnologia de interesse para o presente trabalho.

CO₂ Emissions* by Sector: Portugal (Shares of Total CO₂ Emissions: 2007)

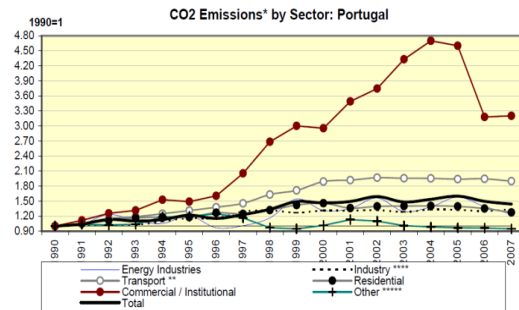
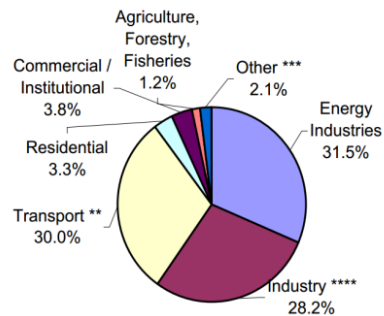


Figura 1.4 – Distribuição das emissões de CO₂ por sector em Portugal. [5]

1.1. Captura e Armazenamento de CO₂ – CCS

O CCS é uma tecnologia que é composta por três etapas: (i) o CO₂ é **capturado** em fontes de emissão como por exemplo centrais eléctricas ou indústrias cimenteiras; (ii) em seguida é **transportado** através de oleodutos para ser (iii) **armazenado** em formações geológicas no subsolo. O processo de captura, esquematicamente representado na Figura 1.5, pode remover potencialmente 90% do CO₂ gerado nos processos industriais. Evidencia-se a armazenagem em aquíferos salinos profundos e campos de petróleo ou gás já explorados.

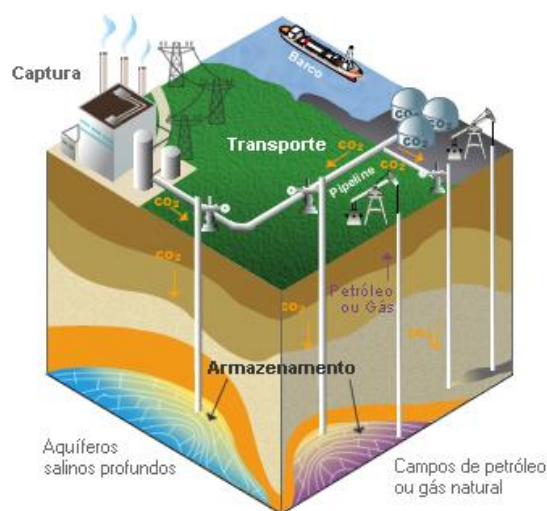


Figura 1.5 – Representação do processo de captura de CO₂-CCS. [8]

O dióxido de carbono resultante da combustão de fósseis para gerar energia – gás de combustão – tem que ser separado. No caso particular das centrais eléctricas existem três configurações para a separação: pós-combustão, pré-combustão e os oxi-combustão (Figura 1.6). Para indústrias com efluentes contendo CO_2 , a separação será sempre realizada a jusante do processo, incluindo-se, portanto, na pós-combustão.

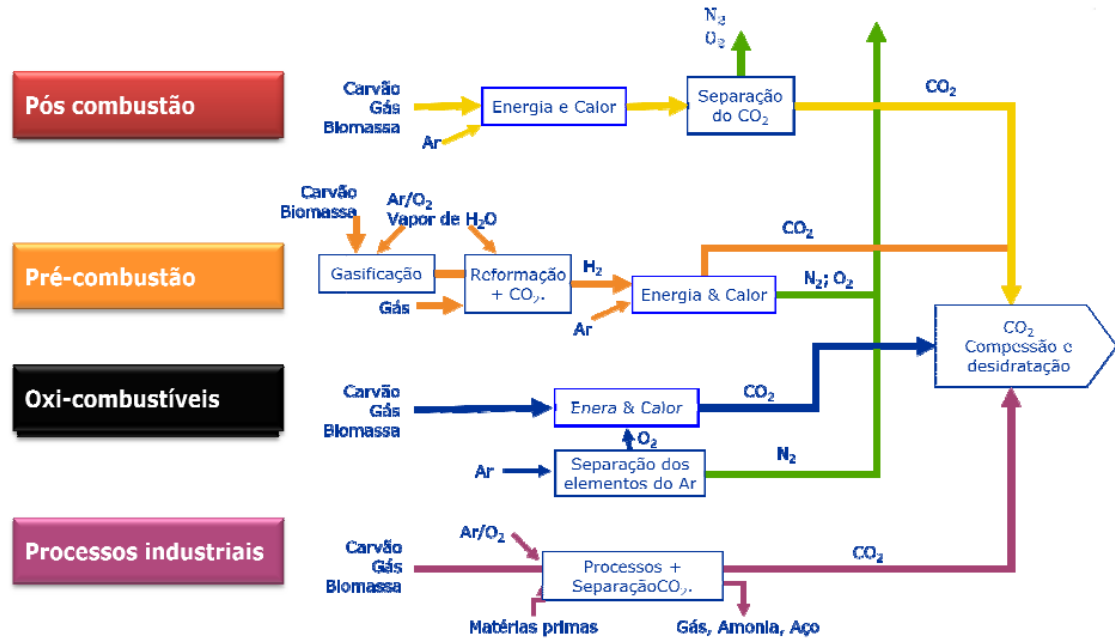


Figura 1.6 – Processos de captura do CO_2 . [9].

Actualmente, as técnicas de captura e armazenamento de CO_2 são aplicadas em grandes fontes industriais, tais como as cimenteiras, centrais de gás natural ou grandes centrais de produção de energia (centrais termoeléctricas alimentadas por combustíveis fósseis ou biomassa). Mas com a técnica CCS é possível uma remoção efectiva do CO_2 do actual ciclo de carbono. [9]

Cada processo apresenta diferentes características, para tal existem factores determinantes para a escolha do tipo de captura, como a concentração de CO_2 , pressão e a temperatura.

i. Pré-Combustão

No sistema de pré-combustão, o combustível primário é convertido em gás de síntese, maioritariamente constituído por H_2 e CO_2 , por combustão com vapor de água ou oxigénio. O hidrogénio é separado do CO_2 e pode ser utilizado para a produção de energia ou calor.

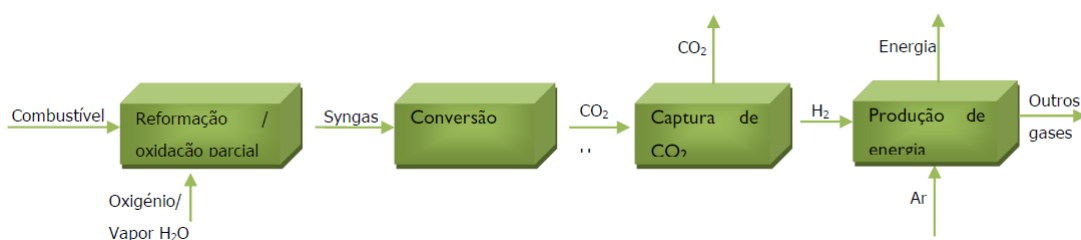


Figura 1.7 – Esquematisação do sistema de pré-combustão. [9]

ii. Oxi-Combustão

No processo de oxi-combustão utiliza-se oxigénio puro para queimar o combustível em vez de ar, resultando numa mistura de gases contendo principalmente vapor de água e CO_2 . O vapor de água é, então, facilmente removido por arrefecimento e compressão da corrente de gás. No entanto, devido à necessidade de separar o oxigénio do ar este processo torna-se demasiado complexo e dispendioso.

iii. Pós-Combustão

Num sistema de pós-combustão, o gás de combustão produzido em presença de ar contém apenas uma pequena fracção de CO_2 . Esta pode ser capturada através diferentes processos sendo que a absorção por aminas é o processo mais implementado a nível industrial. Contudo, a adaptação aos elevados caudais das centrais eléctricas dificulta a sua utilização em grande escala.

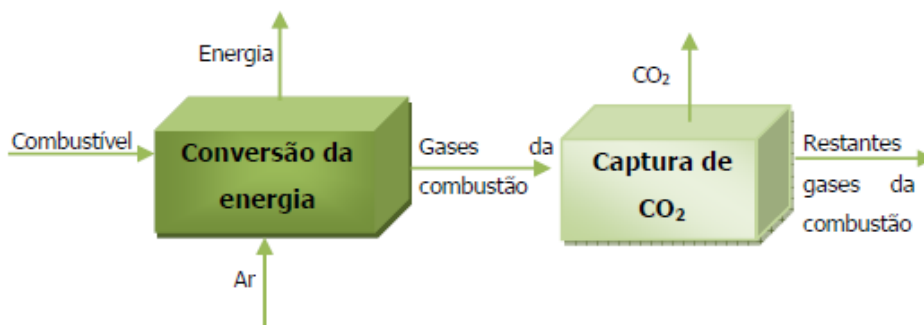


Figura 1.8 – Esquematisação do sistema de pós-combustão. [9].

A pós-combustão é um processo interessante para a captura de CO_2 uma vez que pode ser facilmente adaptado e implementado. Prevê-se que seja muito utilizado em centrais eléctricas já existentes, bem como noutras unidades industriais emissoras de CO_2 . [10]

1.1.1. Captura de carbono por pós-combustão

Existem vários processos para a separação do dióxido de carbono dos gases de combustão, nomeadamente:

- **Absorção:** os solventes mais comuns são aminas (ex. MEA – 2-aminoetanol) que absorvem o dióxido de carbono por reacção química. [6]

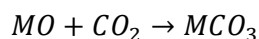
- **Adsorção:** utilizada em adsorventes sólidos, tais como carvões activados, zeólitos, silicatos mesoporosos e alumina. Estes adsorventes têm sido investigados para a remoção de CO_2 . [11]

- **Separação criogénica:** esta técnica é aplicada em efluentes com elevadas concentrações de CO₂. [11, 12]

- **Separação membranas:** a separação por membranas apresenta, hoje em dia, uma baixa selectividade e elevado consumo de energia e baseia-se nas diferentes interações físico-químicas entre os gases e a membrana. [11]

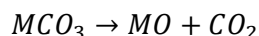
- **Biofixação de microalgas:** A biofixação de carbono em microalgas através da fotossíntese é um benefício adicional, uma vez que as microalgas necessitam de carbono para o seu metabolismo. O carbono biofixado é novamente emitido aquando da queima do biodiesel ou outro biocombustível. O balanço é, ainda assim, positivo face ao combustível economizado. [13]

- **Processos com recurso a reacção:** Esta técnica é utilizada com recurso a óxidos metálicos através da seguinte reacção:



Equação 1

Uma vez o óxido metálico convertido para a forma carbonatada na sua totalidade, a regeneração é realizada aquecendo acima da temperatura de decomposição. Esta operação, designada de calcinação, é descrita pela seguinte equação:



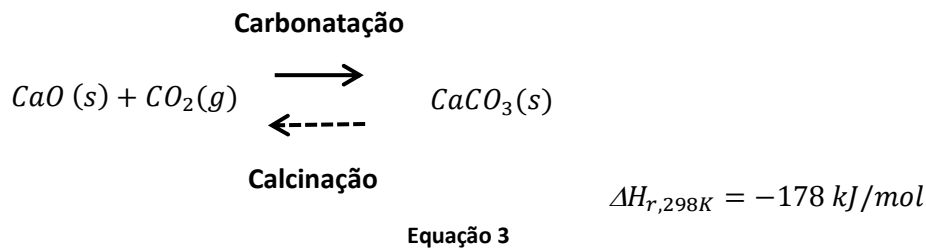
Equação 2

O uso de um processo de pós-combustão para a captura de CO₂ utilizando como óxido metálico o óxido de cálcio apresenta algumas vantagens tais como, as condições de separação do CO₂ serem semelhantes às do gás de combustão; ter uma elevada capacidade de adsorção de CO₂ (0,786 g_{CO2}/g_{CaO}); ser muito reactivo ao CO₂ e produzir uma corrente com elevada pureza. [10]

1.2. Ciclo do Cálcio

1.2.1. Cinética e termodinâmica

As aplicações em pré-combustão e pós-combustão no ciclo do cálcio seguem princípios semelhantes em que o adsorvente, óxido de cálcio (CaO), sofre, ciclicamente, carbonatação (eliminando o CO₂ do gás de combustão) e calcinação da qual resulta uma corrente de CO₂ puro sendo o CaO reciclado para nova carbonatação. O ciclo descrito é representado pelo seguinte esquema:



A reacção de carbonatação é uma reacção exotérmica, ou seja, com libertação de calor, tipicamente realizada entre 600 °C e 700 °C, e caracterizada por uma rápida velocidade inicial seguida de uma transição abrupta para uma velocidade de reacção mais lenta. Por seu lado, a calcinação é uma reacção endotérmica, rápida e que ocorre a temperaturas entre 900 °C e 950 °C. [6]

A cinética da carbonatação divide-se em duas etapas: (i) uma primeira etapa controlada pela cinética da reacção; (ii) e uma segunda etapa controlada por processos difusionais (Figura 1.9).

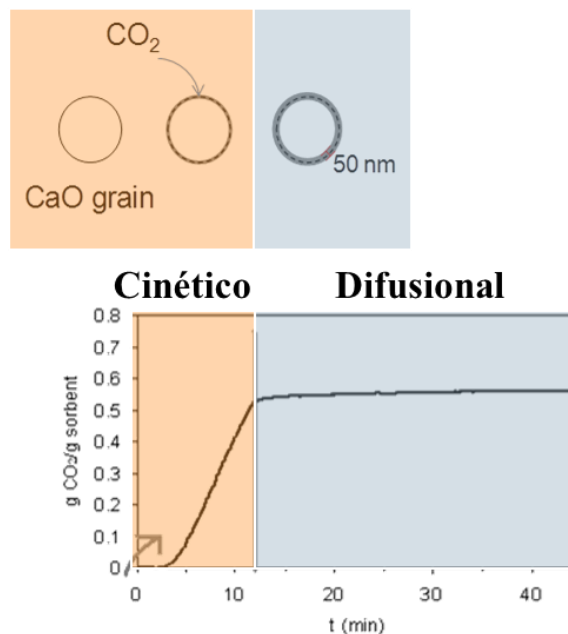


Figura 1.9 – Mecanismo de reacção de carbonatação.

No passo cinético o dióxido de carbono reage à superfície do óxido de cálcio formando uma camada de carbonato de cálcio. Esta camada impede o acesso das moléculas de CO₂ ao interior das partículas sendo a reacção controlada por limitações difusionais.

No caso da calcinação, ocorre libertação constante de CO₂ ao longo do tempo concluindo-se em apenas alguns minutos. A velocidade da reacção de calcinação depende fortemente do tamanho das partículas de óxido de cálcio. Para partículas com diâmetros superiores a 220 nm (segundo Sun, *et al.* (2007) [21]), a ineficiente transferência de massa do CO₂ pode resultar num aumento da pressão parcial e na diminuição da velocidade de calcinação. A diluição de vapor têm-se revelado um processo viável para diminuir a temperatura à qual se processa a calcinação, reduzindo também a sinterização do adsorvente. Outra possibilidade é a calcinação a baixa pressão. [6]

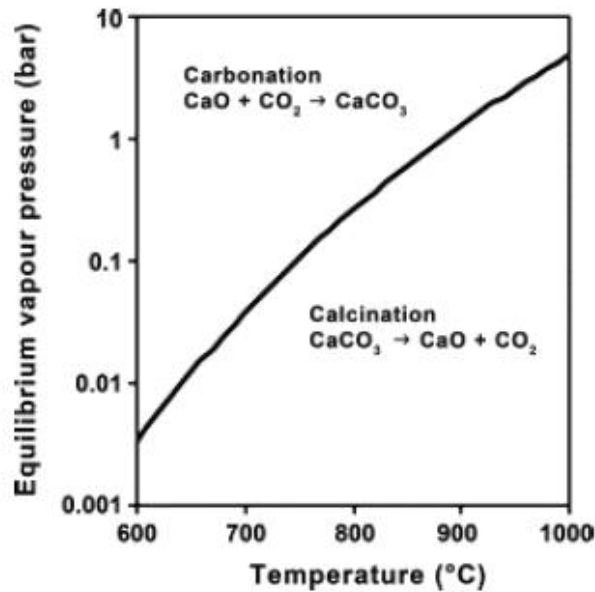


Figura 1.10 – Equilíbrio de pressão de vapor em função da temperatura. [14]

Do equilíbrio termodinâmico conclui-se que, a uma dada temperatura, a reacção de carbonatação é favorecida para pressões parciais de CO_2 superiores à pressão parcial de equilíbrio. Por sua vez, a reacção de calcinação é favorecida a pressões parciais de CO_2 inferiores à pressão de equilíbrio (Figura 1.10). De forma a obter uma corrente pura de CO_2 a calcinação tem que ser realizada em atmosfera de CO_2 , portanto com uma pressão parcial mínima de 1 bar, a temperaturas superiores a 880 °C (Figura 1.10).

Barker [15] foi o primeiro a estudar por termogravimetria (TG) os ciclos de carbonatação/calcinação utilizando como fonte de cálcio pedra calcária e mostrou que a reactividade do adsorvente diminui com o aumento do número de ciclos de carbonatação-calcinação. Esta diminuição deve-se à sinterização do óxido de cálcio com maior preponderância na etapa de calcinação. [6]

1.2.2. Aplicação industrial do ciclo do cálcio

O objectivo do ciclo do cálcio é colocar o gás de combustão, contendo CO_2 , em contacto com óxido de cálcio produzindo CaCO_3 . Assim, o gás de combustão será limpo de CO_2 . As partículas de CaCO_3 serão calcinadas libertando-se o CO_2 com regeneração das partículas de CaO (Figura 1.11). O calor necessário para que ocorra a calcinação é fornecido pela combustão completa do carvão em presença de oxigénio puro formando-se assim apenas CO_2 e H_2O . Devido à perda de reactividade do óxido de cálcio, consequência da sinterização, é necessário adicionar uma corrente de CaO fresco de modo a manter a eficiência do processo. O CaO sinterizado pode ser reciclado para a indústria cimenteira, melhorando assim a rentabilidade do processo.

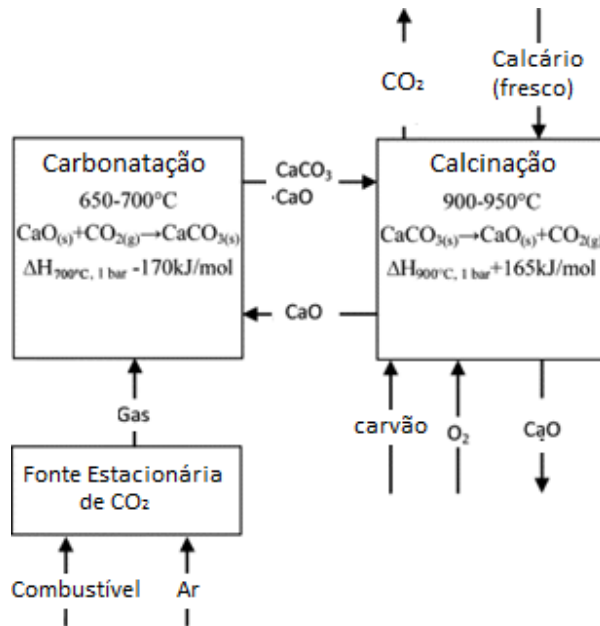


Figura 1.11 – Esquema de captura de CO₂ em pós-combustão. (entalpias calculadas usando os dados provenientes de McBride *et al.* (2002)). (Adaptado de [14])

A aplicação da captura de CO₂ por pós-combustão tem sido muito desenvolvida nestes últimos anos. Este processo pode ser incorporado em qualquer indústria com correntes contendo CO₂ passíveis de purificação, por exemplo centrais eléctricas e indústria cimenteira. Os resultados de projectos europeus no âmbito da captura de CO₂ demonstram, para um processo em pós-combustão com recurso a óxidos de cálcio de origem natural, capacidades de remoção de 90 %.

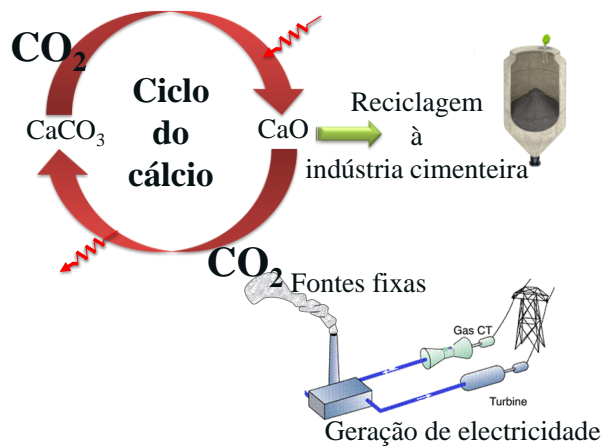


Figura 1.12 – Representação esquemática do ciclo do cálcio. (Adaptado [29])

1.3. Adsorventes naturais

Os adsorventes podem-se classificar em dois tipos: naturais e sintéticos. O adsorvente natural mais utilizado para a captura de CO_2 é o calcário por ser um recurso natural, pouco dispendioso e com elevada reactividade nos ciclos iniciais. O óxido de cálcio, mais conhecido por cal ou calcário, é um sólido branco que apresenta uma estrutura cúbica (Figura 1.13).

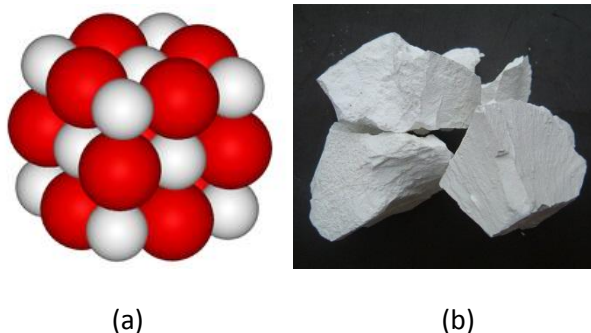


Figura 1.13 – (a) Estrutura cúbica do óxido de cálcio [16]; (b) imagem de óxido de cálcio. [17]

Além da pedra calcária, também o mármore é uma fonte natural de cálcio. O mármore também conhecido como rocha metamórfica, é proveniente da modificação química do calcário e do meio onde se encontra. O processo é conhecido como metamorfismo e consiste numa resposta das rochas e minerais à pressão e ao calor. [18] Como tal, é formado maioritariamente por carbonato de cálcio contendo também elevados teores em carbonato de magnésio. As diferentes combinações de composições do mármore estão na origem de diversas cores e texturas que distinguem e classificam os diferentes tipos de mármore. Por exemplo, os Estados Unidos têm predominantemente mármore branco e cinzento, enquanto que no México são avermelhados e no Uruguai verdes, vermelhos e pretos. Em Portugal o mármore tem uma coloração branca e rosa, sendo possível a existência em algumas partes do país um mármore com uma tonalidade mais escura.

Comercialmente, a exploração de mármore é realizada predominantemente na Europa, sendo que em Portugal a exploração encontra-se maioritariamente concentrada na zona do Alto Alentejo. Contudo, os mármore são mais dispendiosos que a pedra calcária pelo que apenas a utilização do resíduo proveniente da transformação e corte da pedra de mármore é economicamente viável. Industrialmente os mármore são extraídos em blocos que variam entre 10 a 30 toneladas. Nas serrações utilizam-se máquinas de fio diamantado para o corte da pedra. Durante o corte são libertadas nano/micro-partículas que podem ser utilizadas como adsorvente para a captura de CO_2 .

1.3.1. Desactivação

A perda de reactividade no calcário situa-se nos 25-30 % para o primeiro ciclo e 10-15 % para o segundo. Esta tendência deve-se à (i) sinterização das partículas e (ii) bloqueio dos poros e porosidade do adsorvente e é quantificada através da capacidade de reactividade dada pela seguinte expressão:

$$\text{capacidade de carga} = \frac{m_{CO_2}}{m_{adsorvente}} \left(\frac{g_{CO_2}}{g_{CaO}} \right)$$

Esta expressão permite determinar a quantidade de CO₂ capturada por grama de CaO sendo que se admitirmos uma conversão de 100 % esse valor é 0,786 g_{CO₂}/g_{CaO}. A quantidade de g_{CO₂}/g_{CaO} está relacionada com o número de ciclos de calcinação/carbonatação e diversos estudos demonstram que a capacidade de um adsorvente à base de CaO em capturar CO₂ diminui assintoticamente para cerca de 0,08 g_{CO₂}/g_{CaO}, como demonstra a Figura 1.14.

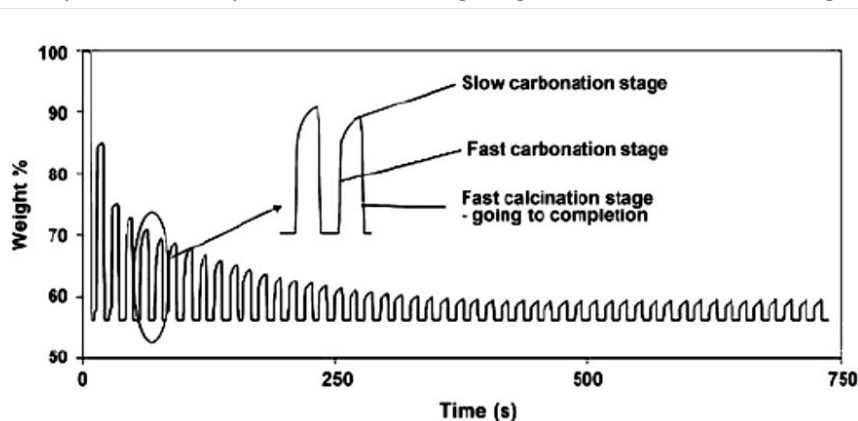


Figura 1.14 – Evolução da reactividade ao longo de 50 ciclos de calcinação/carbonatação. [14]

A reactividade é um parâmetro importante para a comparação de diferentes tipos de adsorventes, onde a diminuição da capacidade de adsorção pode-se dever a diversos factores, tais como, a incrustação de cinzas, reacções de sulfatação, bloqueio dos poros durante a carbonatação e, principalmente, devido ao efeito de sinterização do CaO durante a calcinação. [14]

De modo a minimizar o efeito negativo da desactivação do CaO no ciclo do cálcio foram desenvolvidas algumas técnicas de preparação deste tipo de adsorvente de forma a aumentar a área superficial e o volume poroso:

- CaO a partir de CaCO₃ precipitado
- Síntese de adsorvente de CaO pelo método sol-gel

O método sol-gel permitiu a síntese de novos materiais adsorventes à base de óxido de cálcio que demonstram elevada reactividade mantendo a capacidade de adsorção praticamente constante ao longo dos ciclos iniciais. [26]

- Pré-tratamento térmico

Diversos estudos foram efectuados por análise termogravimétrica de modo a analisar os efeitos ao longo do tempo na reactividade de calcários quando estes são sujeitos a tratamento térmico prévio sob atmosfera inerte (calcinação). Concluiu-se que a reactividade aumentou para alguns adsorventes do primeiro para o segundo ciclo de carbonatação. Foi também possível concluir que os adsorventes que sofreram pré-tratamento térmico são mais reactivos, para um número elevado de ciclos, quando comparados com os que não foram submetidos a este tratamento. Esta melhoria na actividade deve-se ao aumento da resistência de atrito das partículas dada pelo tratamento térmico. [6]

- Regeneração de adsorventes por hidratação

A hidratação é considerada um método promissor de regeneração dos óxidos de cálcio sinterizados. O adsorvente na forma calcinada é submetido a hidratação e posterior calcinação. A diferença dos volumes molares do óxido e do hidróxido está na origem de um aumento de área superficial das partículas após calcinação da forma hidratada. Efectivamente, observa-se uma melhoria na porosidade interparticular e um aumento da friabilidade da pedra calcária hidratada devido ao *stress* gerado nas camadas mais externas das partículas. [6, 20]

1.3.2. Sinterização

A resistência térmica dos adsorventes é um parâmetro a melhorar, uma vez que, por sinterização altera a forma dos poros, verificando-se uma diminuição destes, bem como o crescimento do grão das partículas de CaO. A sinterização do óxido de cálcio aumenta com a temperatura e tempo de calcinação, assim como, a pressões parciais de vapor elevadas, dióxido de carbono e impurezas. [6]

A evolução, ao longo dos ciclos de calcinação/carbonatação, do tamanho dos poros e modificações estruturais dos adsorventes é muitas vezes objecto de estudo de modo a compreender os fenómenos de sinterização, uma vez que este é o principal parâmetro responsável pela perda de actividade, como já foi referido anteriormente,

1.3.2.1. Estrutura e forma dos poros

Diversos estudos foram feitos de modo a analisar a influência da estrutura e forma dos poros dos adsorventes, no entanto os resultados foram inconclusivos. Contudo, experimentalmente verificaram que os poros de menor dimensão, ao sofrerem ciclos de calcinação/carbonatação, apresentam uma diminuição no seu tamanho e, por sua vez, os poros maiores sofrem um crescimento, como é demonstrado na Figura 1.15. [21]

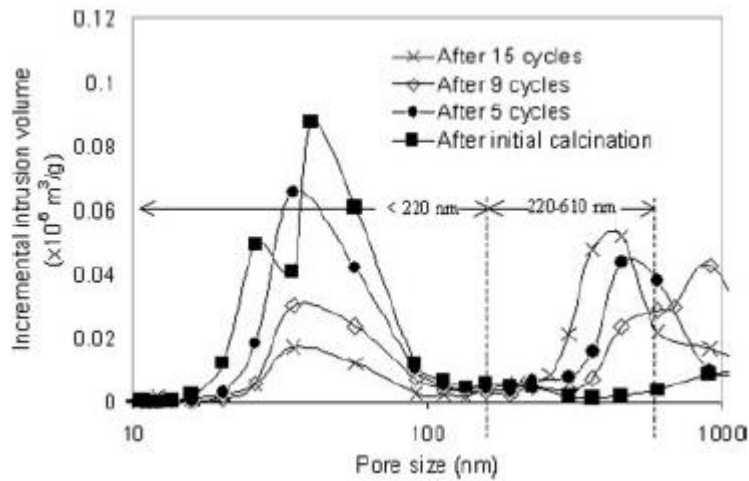


Figura 1.15 – Distribuição de tamanho de poros para diferentes números de ciclos. [21]

O crescimento do grão é descrito pelo mecanismo proposto por Lysikov *et al.* (2007) [22]. Estes descrevem a sinterização que ocorre nas partículas de adsorventes à base de CaO, representada na Figura 1.16, onde é possível observar uma redução da área superficial e, consequentemente, da reactividade.

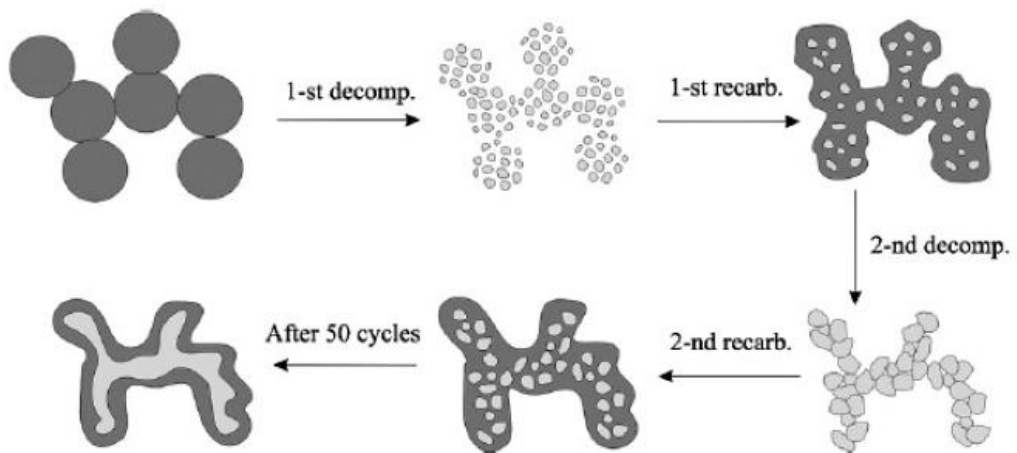


Figura 1.16 – Representação da transformação estrutural sofrida pelo adsorvente. CaO: cinzento claro; CaCO₃: cinzento escuro. [22]

1.3.2.2. Factores que influenciam a sinterização

Sun *et al.* (2007) [21] estudou a sinterização nos ciclos calcinação/carbonatação. Os resultados, por este demonstrado, revelaram que a sinterização das partículas não é influenciada pelo tempo de carbonatação (Figura 1.17), e por tal, verifica-se que este fenómeno ocorre durante a calcinação.

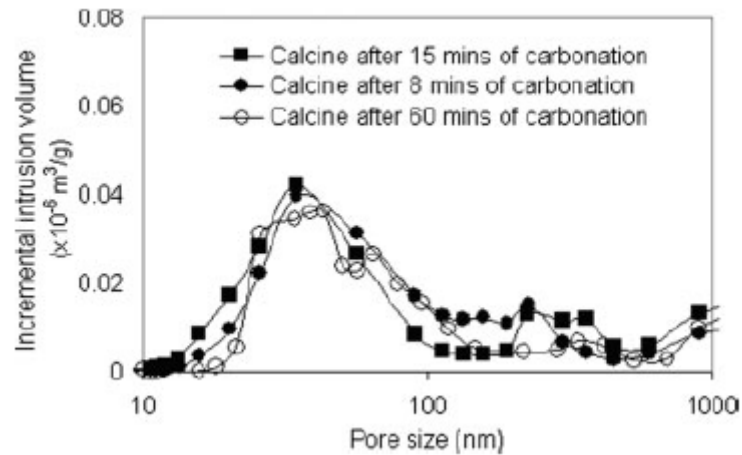


Figura 1.17 – Efeito do tempo da carbonatação no tamanho dos poros. [21]

Borgwardt [23] estudou a velocidade de sinterização do CaO em atmosfera de N_2 , entre 700°C e 1100°C , e verificou que a área superficial e a porosidade do adsorvente diminui com o aumento da temperatura de calcinação (Figura 1.18).

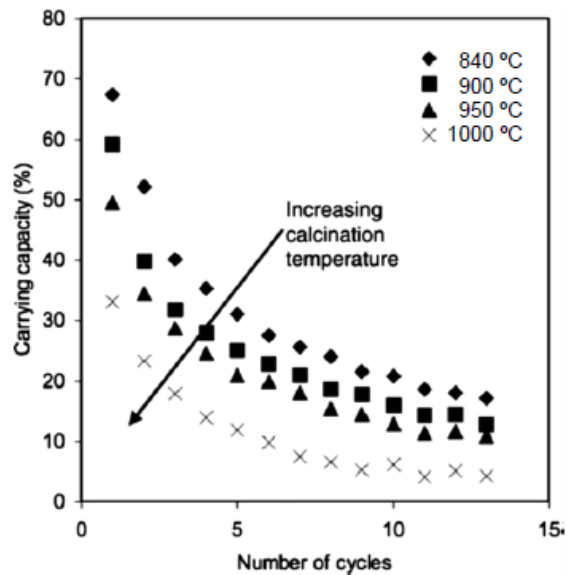


Figura 1.18 – Efeito da temperatura de calcinação na reactividade. [23]

1.3.3. Novas estratégias de desenvolvimento

Após uma década de estudo sobre a reactividade de adsorventes houve a necessidade de melhorar a reactividade dos adsorventes naturais existentes, utilizando por exemplo, novos métodos de desenvolvimento e síntese de adsorventes de CaO. O aumento do desempenho de um adsorvente é o factor mais estudado actualmente, como é o objectivo desta dissertação de mestrado. Este estudo divide-se em duas vertentes: (i) o reaproveitamento de um produto natural, o calcário, resultante da transformação e corte da pedra de mármore (rica em óxido de cálcio), e (ii) a síntese do óxido de cálcio “suportado” em carvão activado pelo método sol-gel. Este último insere-se no desenvolvimento de adsorventes sintéticos que é descrito no ponto seguinte.

1.4. Adsorventes Sintéticos

De forma a melhorar o desempenho dos adsorventes foram estudadas diferentes técnicas, adicionados diferentes reagentes e optimizadas as condições de operação/preparação de modo a minimizar os efeitos de desactivação e sinterização no ciclo do cálcio sendo desenvolvidos diferentes métodos de síntese de CaO.

1.4.1. Métodos de síntese de CaO

Para o presente trabalho a síntese de óxidos de cálcio é um ponto importante de estudo, por tal são descritos em seguida os principais métodos de síntese de adsorventes.

- Óxido de cálcio a partir de carbonato de cálcio precipitado (PCC)

O PCC apresenta uma maior reactividade, em relação ao calcário, e exhibe uma maior mesoporosidade, o que leva a serem menos susceptíveis ao bloqueio dos poros e, conseqüentemente, a apresentarem reactividade mais elevada, quando comparado com adsorventes microporosos. A estrutura pode ainda ser modificada através da adição de um agente de dispersão de carga negativa, que favorece a aglomeração, criando uma estrutura mesoporosa.

Blamey *et al.* (2010) [6] verificaram que a reactividade do adsorvente sintético aumenta com a concentração de CO₂, algo que não se verifica com adsorventes naturais.

- Calcinação de precursores organometálicos

Este método consiste na calcinação de diferentes compostos organometálicos, tais como, L-lactato de cálcio hidratado (CL-CaO) ou D-gluconato monohidratado (CG-CaO). [24] Os resultados obtidos por Liu *et al.* (2010) [24] demonstram que o D-gluconato monohidratado apresenta uma melhor capacidade de captura de CO₂, como demonstra a Figura 1.19.

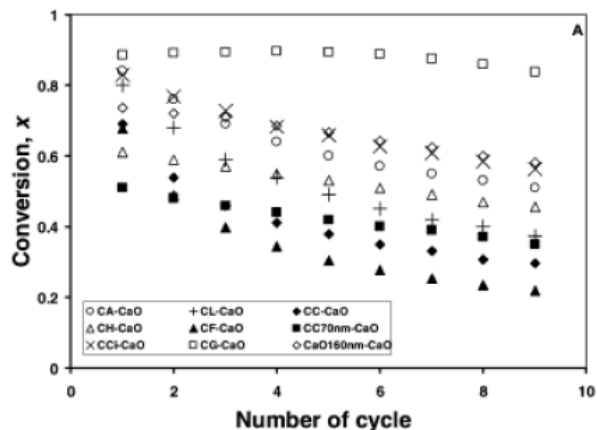


Figura 1.19 – Conversão de vários adsorventes de CaO após ciclos de calcinação/carbonatação. (Carbonatação: 650 °C; 30 min, 15 % (v/v) CO₂. Calcinação: 900°C; 10 min, 100 % N₂) [24]

- Método de decomposição térmica

Yanqing Zhu *et al.* (2011) [25] estudaram as características dos grãos de, CaO e o seu crescimento, durante a calcinação utilizando CaCO₃ comercial. Neste estudo foram testadas diferentes condições de calcinação (temperatura e tempo) e verificou-se que os grãos de CaO aumentam com a temperatura e com o tempo (Figura 1.20).

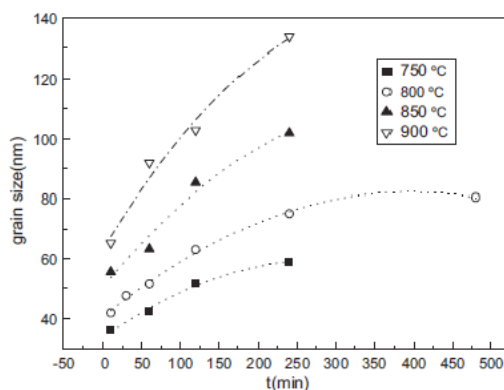


Figura 1.20 – Tamanho dos grãos para diferentes temperaturas de calcinação. [25]

- Síntese de CaO pelo método sol-gel modificado

O método sol-gel é adequado a preparações de materiais com elevada área superficial e elevado tamanho de poros. Assim, os óxidos de cálcio sintetizados aplicando este método apresentam uma elevada resistência à sinterização e área específica. Mas, este processo apresenta algumas desvantagens pois é lento, com custos elevados e de difícil aplicabilidade à escala industrial. No entanto, é muito utilizado na preparação de adsorventes de CaO suportados.

Como referido anteriormente o método utilizado actualmente para a preparação de adsorventes de CaO é uma versão modificada do Método de Pechini –sol-gel modificado.

Para preparar uma amostra segundo este método, utiliza-se ácido cítrico monohidratado e nitrato de cálcio tetrahidratado em solução aquosa. A solução é depois aquecida a 80 °C, sob agitação, até à formação de um gel viscoso. Em seguida, o gel é seco na estufa durante a noite a 130°C, e finalmente o pó resultante é calcinado na mufla a 850°C durante 5h com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.

As amostras de CaO obtidas por Santos *et al.* [26], utilizando o procedimento acima descrito, apresentaram uma elevada área superficial e volume poroso melhorando, por isto, a resistência à sinterização (Figura 1.21).

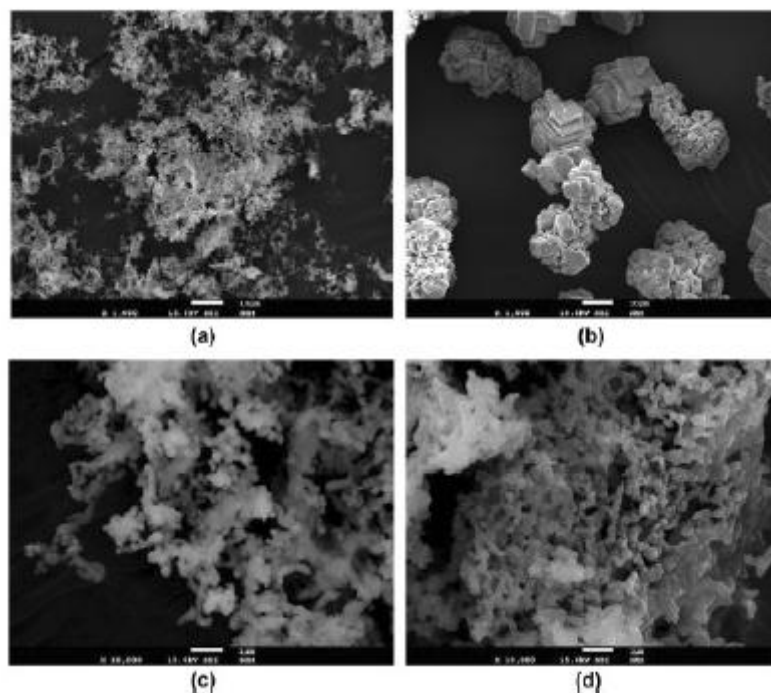


Figura 1.21 – Imagens de SEM de óxidos de cálcio preparados pelo método sol-gel: (a, c) CaO fresco; (b) CaCO₃ comercial calcinado; (d) CaO calcinado uma vez. [26]

A técnica de espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiu identificar a morfologia das amostras preparadas no estudo referenciado anteriormente, onde se verificou que óxidos de cálcio, preparados pelo método sol-gel, representados nas Figuras 1.21 (a) e (c), apresentam diversas ramificações e as partículas são constituídas por aglomerados. Enquanto que o CaCO₃ comercial calcinado (Figura 1.21 (b)) apresenta uma estrutura compacta, onde é visível a estrutura cúbica característica deste material.

A reactividade destes materiais foi testada por análise termogravimétrica durante 70 ciclos de calcinação/carbonatação, como mostra a Figura 1.22, e verificou-se que a capacidade residual de adsorção é 3 vezes superior para CaO preparado pelo método sol-gel (0,24 g CO₂/g CaO), quando comparando com a pedra calcária (0,08 g CO₂/g CaO). Sendo que nos primeiros 18 ciclos existiu apenas uma diminuição de 5 % da capacidade de adsorção do suporte. [26]

Durante os ciclos de calcinação/carbonatação as partículas sofrem transformações estruturais, devido, principalmente, ao fenómeno de sinterização, sendo possível observar nas imagens de SEM da Figura 1.22 que as ramificações diminuíram, existindo um crescimento das partículas, formação de canais e fendas, devido à libertação do CO_2 , com o aumento do número de ciclos. [26]

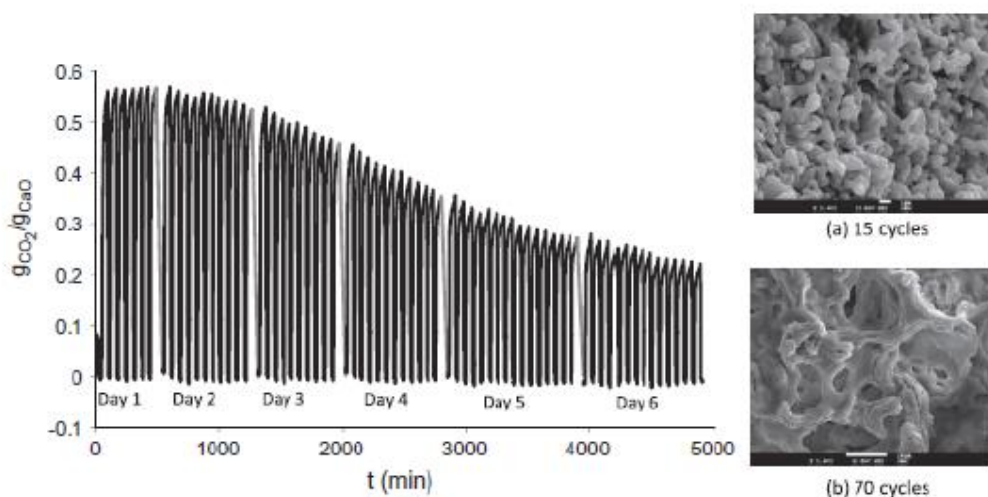


Figura 1.22 – Evolução temporal da reactividade do CaO preparado pelo método sol-gel, com imagens de SEM de (a) CaO calcinado após 15 ciclos; (b) CaO calcinado após 70 ciclos. [26]

1.5. Adsorventes de CaO suportados

Devido aos resultados promissores dos óxidos de cálcio preparados pelo método sol-gel [26], Luo *et al.* [27] suportaram os adsorventes de CaO utilizando como ligante o Al_2O_3 (alumina). Para tal, foram utilizados dois métodos experimentais distintos: a *wet chemistry* e o SGCS (*sol-gel-combustion-synthesis*).

O método *wet chemistry* é um método convencional para a preparação de adsorventes de CaO, onde a fonte de cálcio (CaCO_3) é calcinada em atmosfera de N_2 , misturado e por fim calcinado em mufla.

O método SGCS consiste na adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (fonte de alumínio), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (fonte de cálcio) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a água destilada, nas seguintes proporções: água destilada para os iões metálicos de 40:1 e de ácido cítrico para os iões metálicos 1:1. Em seguida, a mistura é continuamente agitada a 80°C , durante 8h. Posteriormente, para a formação do gel a mistura é colocada à temperatura ambiente durante 18 h. Depois de formado o gel, este é seco a 80°C durante 5 h e a 110°C durante 12 h, até que o gel seco seja formado. Por fim, o gel é colocado na mufla, rapidamente, a 600°C para obter a combustão espontânea, antes de ser calcinado a 800°C durante 2 h. Foram feitos testes para as seguintes quantidades: $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80/20\%$ e $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60/40\%$ em peso. [26]

No método SGCS o processo é mais demorado, mas apresenta um melhor desempenho, comparando com as preparações feitas pelo processo de *wet chemistry* e com o adsorvente de CaO puro (Figura 1.23 (a)). [27] Na Figura 1.23 (b), verifica-se que o adsorvente com 10 % de Al_2O_3 têm uma maior conversão inicial, devido a uma maior quantidade de reagente, mas posteriormente sofre mais sinterização. Pelo contrário, adsorventes com 40% de Al_2O_3 têm uma menor conversão inicial, mas apresentam uma melhor evolução durante os ciclos. Luo *et al.* [27] concluiu, então, que o adsorvente com melhores características seria preparado pelo método SGCS com uma razão de CaO/Al_2O_3 de 20%, em peso.

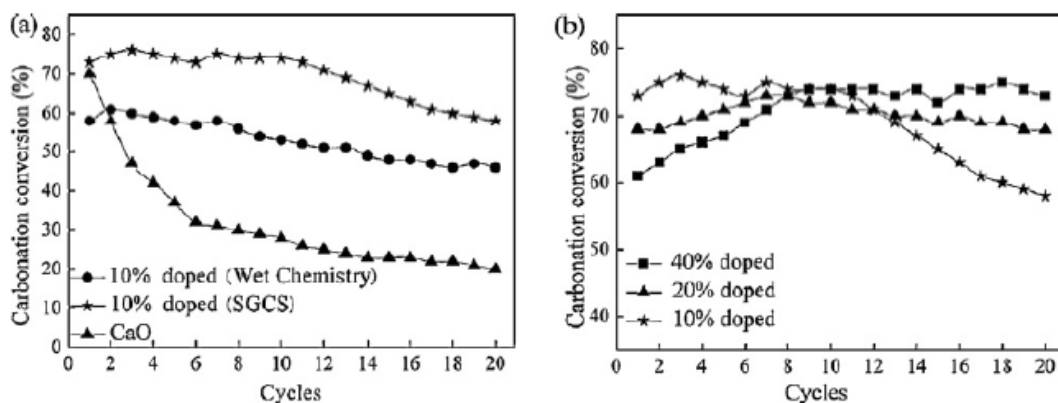


Figura 1.23 – Conversão de carbonatação para diferentes adsorventes de CaO. (a) adsorvente suportado com 10 % de Al_2O_3 em diferentes técnicas e adsorvente de CaO puro; (b) adsorvente suportado com diferentes razões de Al_2O_3 . [27]

Para além da alumina, também o carvão activado tem demonstrado resultados promissores como suporte para os óxidos de cálcio. Um estudo realizado por Macías-Pérez *et al.* [28], mostra que a utilização de carvão activado como suporte em adsorventes à base de CaO, mas para a captura de SO_2 .

O óxido de cálcio pode ser suportado com carvão activado por diferentes métodos, tais como, mistura física, impregnação a seco, impregnação por evaporação (num rotavapor), formação de complexo e ainda por permuta iónica. Neste estudo foram utilizados como precursores de cálcio o $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, CaO , $Ca(CH_3COO)_2$ e $Ca(C_2H_5COO)_2$ e as amostras que mostraram maior eficiência na retenção do SO_2 foram preparadas pelo método de impregnação de acetato de cálcio no carvão activado. [28]

Para a preparação de adsorventes de cálcio/carvão activado os dois métodos mais utilizados são: (i) mistura física e (ii) impregnação a seco. No primeiro método, o suporte de carvão activado é moído (0,1-0,35 nm) e, posteriormente, misturado com um precursor de cálcio, na proporção adequada para obter um teor de cálcio 10 % (em peso). Os precursores mais utilizados nesta técnica são o $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ e CaO . No método de impregnação a seco é necessário, primeiramente, determinar a quantidade de precursor de cálcio para obter amostras com 3-20% de Ca, em peso, sendo, posteriormente, dissolvido no volume mínimo de água. A solução é adicionada ao suporte de carvão activado e o solvente é evaporado sob vácuo a $50^\circ C$. Neste caso os precursores utilizados foram o acetato de cálcio e o propionato de cálcio. [28]

Assim, segundo este estudo, a melhor técnica para preparar um adsorvente de CaO suportado com carvão activado será a mistura física.

1.6. Objectivos

O dióxido de carbono tem vindo a aumentar a sua concentração devido à intensificada actividade do homem. As entidades Europeias têm vindo a estabelecer linhas de acção para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa, principalmente o CO₂. Para tal foram estabelecidas um conjunto de medidas, tais como, recurso a energias renováveis, uma melhoria na eficiência energética, energia nuclear e captura e armazenamento de CO₂. Esta última é a tecnologia de interesse neste trabalho.

Assim este trabalho tem como principal objectivo a captura de CO₂ por pós-combustão, através do ciclo do cálcio, que é definido como sendo o primeiro processo com implementação industrial em grandes fontes estacionárias de emissões de gases, tais como, as centrais eléctricas e cimenteiras.

Este processo é centrado na reacção reversível entre o óxido de cálcio (CaO) e o dióxido de carbono para formar o carbonato de cálcio (CaCO₃). A reacção de carbonatação permite capturar 0,79 g CO₂ por g de CaO, enquanto que na reacção de calcinação produz-se um fluxo de CO₂ puro. Como o processo ocorre ciclicamente, o adsorvente submetido a estas condições vai perder a sua capacidade de adsorção ao longo do tempo, assim como irão surgir alterações na sua estrutura e morfologia.

Um dos tópicos abrangidos neste trabalho é o estudo da perda de reactividade de um novo adsorvente rico em óxido de cálcio proveniente do corte da pedra de mármore. Sendo este um resíduo industrial, as vantagens da sua utilização a nível ambiental, são enormes pois não existe a necessidade de recorrer a materiais naturais (calcário).

Outra das vertentes deste estudo foi o melhoramento de adsorventes sintéticos de CaO desenvolvidos em trabalhos anteriores [10,29] que apresentam uma melhor reactividade em relação aos adsorventes naturais. Na continuidade destes estudos será adicionado um estruturante, carvão activado, que irá permitir uma alteração estrutural de maneira a facilitar a adsorção de CO₂, melhorando assim a sua capacidade de adsorção.

Os ciclos de calcinação/carbonatação decorreram utilizando duas técnicas diferentes: termogravimetria e um reactor de leito fixo em quartzo, à escala laboratorial. Será realizada a validação das duas técnicas e qual a mais vantajosa para a análise da reactividade.

As amostras serão ainda submetidas a análises de caracterização podendo estas fornecer informações relevantes sobre fenómenos sofridos pelo adsorvente, assim como, sinterização e alteração do tamanho dos poros. Os resultados esperados irão permitir direccionar a pesquisa da utilização dos óxidos de cálcio na captura de CO₂ para uma aplicação mais industrial.

2. Parte experimental

Neste capítulo são descritos todos os reagentes, procedimentos e técnicas de caracterização, utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho experimental.

2.1. Amostras

Neste estudo foram comparadas três fontes de cálcio descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades das diferentes fontes de cálcio.

Amostra	Origem	Pureza	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
Resíduo de mármore	Mármore Galvão	-	maioritariamente CaCO_3	-
Carbonato de cálcio	MERCK	99%	CaCO_3	100
Óxido de cálcio	Preparado pelo método Sol-Gel [10], [29]	-	CaO	56

- **Resíduo de mármore**

Do resíduo de mármore, foram recolhidas e analisadas duas amostras provenientes de uma serração. Da análise elementar realizada (Tabela 2.2) conclui-se que o elemento maioritário é o cálcio na forma carbonatada. Dos microelementos detectados: alumínio, ferro, magnésio e silício, espera-se que influenciem positivamente a reactividade, através de uma maior estabilidade térmica e redução do fenómeno de sinterização.

As amostras foram testadas sem qualquer tratamento prévio, iniciando-se a operação cíclica de captura de CO_2 por uma calcinação.

Tabela 2.2 – Caracterização das amostras recolhidas na serração – Mármore Galvão.

Amostra	Teor (%)					
	Silício	Cálcio	Magnésio	Alumínio	Ferro	Carbono
MG1	1,2	38	0,5	0,9	0,06	11,8
MG2	1,1	38	0,5	1,2	0,04	12

- **Carbonato de cálcio comercial**

Foi utilizada uma amostra comercial de carbonato de cálcio como referência para a comparação dos adsorventes provenientes dos resíduos de mármore e preparações pelo método sol-gel.

- **Óxido de cálcio preparado pelo método sol-gel**

Foram preparados óxidos de cálcio pelo método sol-gel utilizando o mesmo procedimento descrito em [10] e [29]. Este método foi adaptado através da adição de carvão activado como estruturante. Para o método sol-gel utilizaram-se os seguintes reagentes:

- **Fonte de cálcio:** Nitrato de Cálcio Tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- **Agente complexante:** Ácido Cítrico Monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- **Solvente:** Água destilada
- **Estruturante:** Carvão activado (Norit GAS 1240 plus)

O carvão activado foi moído num moinho de bola com uma rotação de 100 rpm durante 5 min. Foi, de seguida, peneirado recorrendo a um conjunto de peneiros (Mesh 30, 45 e 230). Assim, foram utilizadas partículas com um tamanho compreendido entre 0,355 - 0,063 mm (Mesh 45-230).

As condições operatórias para a preparação dos adsorventes foram optimizadas por MSc Mafalda González. [10] Nesse trabalho concluiu-se que as razões molares óptimas entre os reagentes para a obtenção de um adsorvente com melhor desempenho são: (i) $\text{H}_2\text{O}/\text{Cálcio}$: 120 e (ii) complexante/ Cálcio : 1. No processo de preparação foi adicionado o estruturante conjuntamente com os reagentes. Foram preparadas amostras com 100, 250 e 500 mg de carvão activado, correspondendo respectivamente a 5%, 12,5%, 25% em peso.

O processo de preparação dos óxidos de cálcio divide-se em três etapas:

Etapas 1: Preparação do gel-húmido

Nesta fase é preparada uma solução com os reagentes supracitados, de acordo com as quantidades necessárias. Esta solução é mantida a 60 °C durante 6,5 h sob agitação de 100 rpm.

Etapas 2: Secagem do gel

O gel obtido anteriormente é colocado numa estufa durante 13,5 h a uma temperatura constante de 130 °C.

Etapas 3: Calcinação

As calcinações foram realizadas com duas velocidades de aquecimento diferentes, 1°C/min e 5°C/min como esquematizado na Figura 2.1.

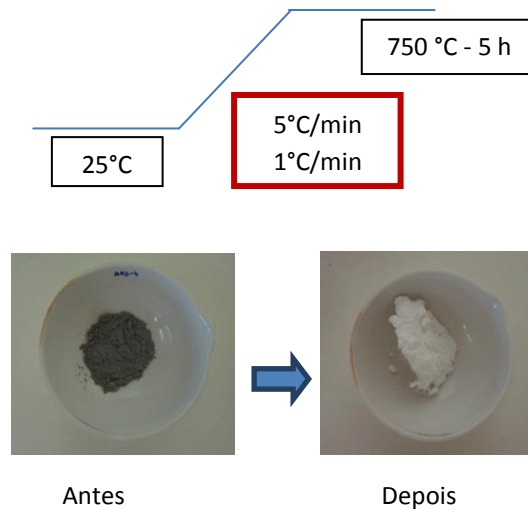


Figura 2.1 – Calcinação a diferentes velocidades de aquecimento.

2.2. Caracterização

2.2.1. Difraccção de Raios-X

A técnica de difracção de Raios-X é utilizada para identificar a cristalinidade das amostras bem como as diferentes fases, e por isso ser realizada no início e após os ciclos de carbonatação/calcinação.

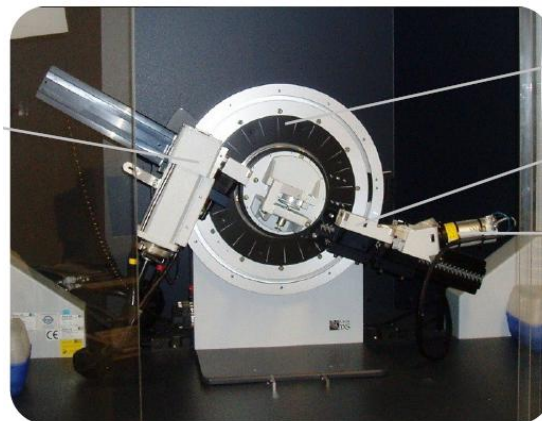


Figura 2.2 – Difractómetro Bruker D8 Advance disponível no Instituto Superior Técnico (IST/IBB). [10]

Após o tratamento de dados é possível determinar o tamanho médio das cristalites através das equações:

- Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde n é um inteiro (normalmente 1), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (Å), d é a distância entre os planos atômicos (Å) e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano.

- Lei de Scherrer

$$\overline{d_c} = \frac{k\lambda}{b\cos\theta}$$

Em que k é o factor de forma que depende da estrutura do composto. Neste caso, utilizou-se um $k=1$, pois não é possível identificar o tipo de estrutura. O comprimento de onda, λ expresso em Å. O b representa a largura a meia altura do pico mais intenso (rad) e o θ é o ângulo de incidência. Assim é possível determinar $\overline{d_c}$, o tamanho médio das cristalites em Å.

2.2.2. Adsorção de Azoto

A técnica de adsorção de azoto é utilizada para determinar os parâmetros texturais das amostras, como a área específica, através da adsorção física de moléculas de gás sobre a superfície sólida. Da observação das isotérmicas experimentais podemos tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção são de seis tipos característicos. No caso da isotérmica do tipo IV e V note-se a existência de histerese na adsorção-dessorção.

A isotérmica do tipo I caracteriza-se pela existência de um patamar a partir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporoso e com áreas geométricas desprezáveis, como é o caso de muitos carvões activados e zeólitos. Esta isotérmica representa também a adsorção química.

As isotérmicas do tipo II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos (a adsorção ocorre na superfície geométrica das partículas do material), em sólidos macroporosos, ou, ainda, em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação.

As isotérmicas do tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Assim, o volume de poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch. Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

A isotérmica do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotérmicas dos tipos III e V são pouco frequentes e são características de interacções gás-sólido fracas.

O fenómeno de histerese, para as isotérmicas do tipo IV e V, está associado a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros. [30]

Para materiais com microporos associados a outros tipos de poros onde possa ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar, obtemos isotérmicas do tipo II ou IV, respectivamente.

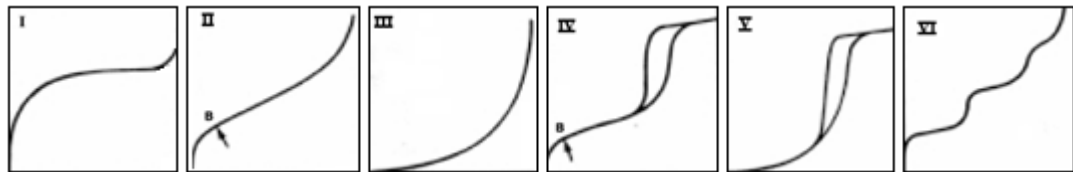


Figura 2.3 – Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. [30]

Determinação da área específica – BET

A área superficial é determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). Este tem como objectivo descrever quantitativamente a adsorção física de vapores e, portanto, as isotérmicas do tipo II. Neste modelo admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, tal como na isotérmica de Langmuir, mas existe a possibilidade de formação de multicamadas adsorvidas. [30] Este modelo segue os seguintes pressupostos:

- i) em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- ii) o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- iii) quando $p=p_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Obtém-se assim a equação BET que apresenta o seguinte aspecto:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \Leftrightarrow \frac{1}{n^a \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0}$$

onde p e p_0 são, respectivamente, a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação para uma determinada temperatura de adsorção; n^a é o volume de gás adsorvido e n_m^a é a capacidade da monocamada. A constante de BET é dada por:

$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ em que E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L o calor de condensação. A equação de BET descreve bem as isotérmicas experimentais (do tipo II e IV) para uma gama restrita de pressões relativas, $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,3$.

A isotérmica pode ser representada graficamente se colocarmos $\frac{1}{n_m^a \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)}$ em função de $\frac{p}{p_0}$.

Assim através desta linearização obtemos os valores da capacidade da monocamada, n_m^a e da constante de BET, c. Dadas pelas seguintes expressões:

$$\text{Declive: } m = \frac{c-1}{n_m^a c}$$

$$\text{Ordenada na origem: } b = \frac{1}{n_m^a c}$$

Uma vez que a n_m^a representa a quantidade de adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, **área específica do sólido** é dada por:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m$$

Em que: N_A = Número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorvido

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g).

Para o cálculo da área superficial total, esta pode ser calculada através da área específica do sólido e da massa da amostra.

$$S_{Total} = \frac{n_m^a N_A s}{V}$$

Em que o V é o volume molar do gás adsorvido e s é a secção adsorvida. Assim a área do adsorvente é dada por:

$$A_s = \frac{S_{Total}}{m}$$

Onde m é a massa de adsorvente.

2.2.3. SEM

A morfologia das amostras pode ser observada por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Para tal, foi utilizado um microscópio JEOL modelo 7001F equipado com EDS (*energy-dispersive detector*) para análise elementar. Antes da análise as amostras foram revestidas por uma fina camada de Au-Pt.

2.2.4. Análise termogravimétrica: TGA

A análise termogravimétrica permite monitorizar a perda de massa de uma amostra ao longo do tempo e em função da temperatura. Neste caso, é possível contabilizar as variações da massa de uma amostra ao longo de todo o processo, isto é perda de massa no pré-tratamento assim como, nos ciclos de carbonatação/calцинаção onde é possível verificar o aumento de massa devido à captura do CO_2 (carbonatação) e a perda de massa na calcinação, pela libertação do CO_2 do adsorvente.

Todos estes testes de calcinações e de ciclos de calcinação/carbonatação foram realizados num aparelho TGA92 SETARAM, representado na Figura 2.4.

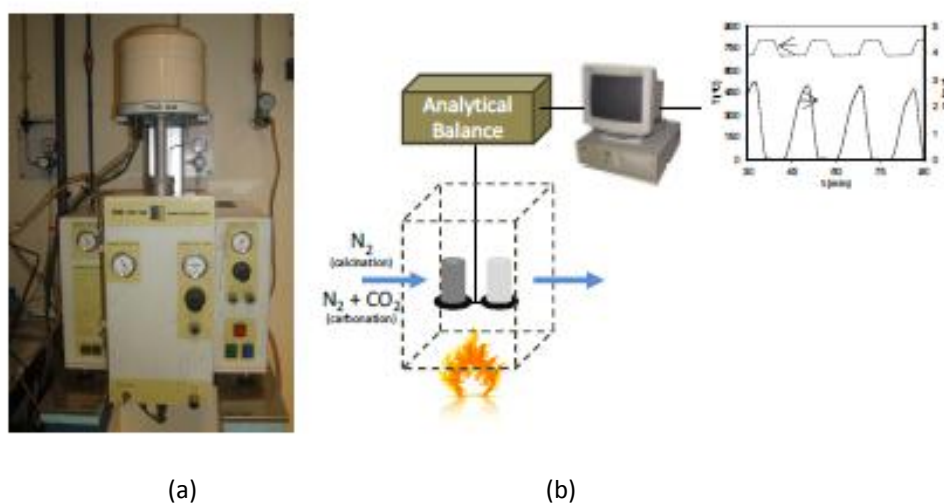


Figura 2.4 – (a) Foto do aparelho TGA92 Setaram (IST/IBB); (b) representação esquemática da TG. [10]

Para analisar a perda de massa de um composto por TG, colocamos a amostra num cadinho de platina. Este, por sua vez, é colocado numa vareta suspensa onde a amostra é mantida com circulação de gás ao longo de todo o processo. A amostra sofre as variações de temperatura e de tempo consoante o programa pré-definido, para o caso de se realizar uma simples calcinação ou os ciclos de carbonatação/calцинаção. Na Figura 2.5 está representado o perfil de temperatura do programa utilizado para os ciclos de calcinação/carbonatação.

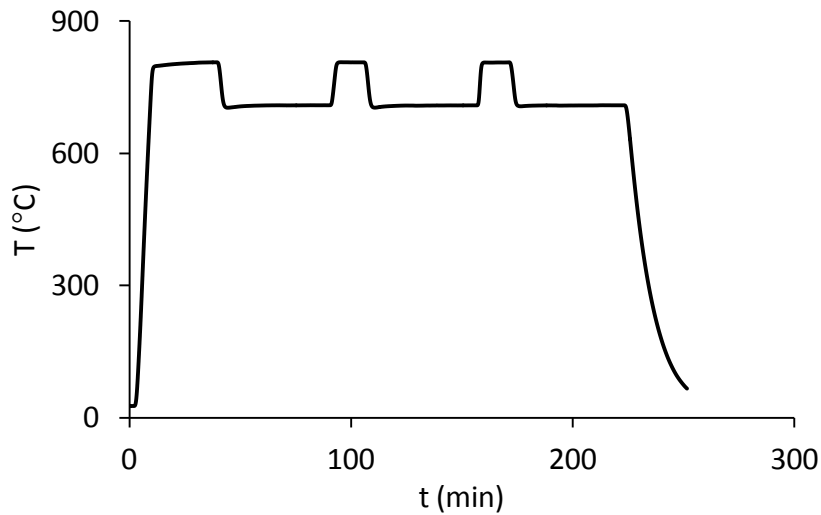


Figura 2.5 – Perfil de temperaturas do programa dos ciclos de calcinação/carbonatação.

Para a realização de múltiplos ciclos de calcinação/carbonatação são necessários efectuar vários programas consecutivos (representados na Figura 2.5). Em cada programa são feitos 3 ciclos e entre estes é necessário proceder à pesagem da amostra, este facto faz com exista um erro associado a esta técnica.

Foi também testada a calcinação em atmosfera de CO_2 durante os ciclos de calcinação/carbonatação e, para tal, foi necessário um ajuste das temperaturas. Segundo o estudo realizado em [10], pode-se concluir que é necessário uma temperatura de calcinação de 925°C , quando se opera em atmosfera de CO_2 para obter uma velocidade de reacção idêntica para calcinação realizada em atmosfera de N_2 a 800°C (Figura 2.6).

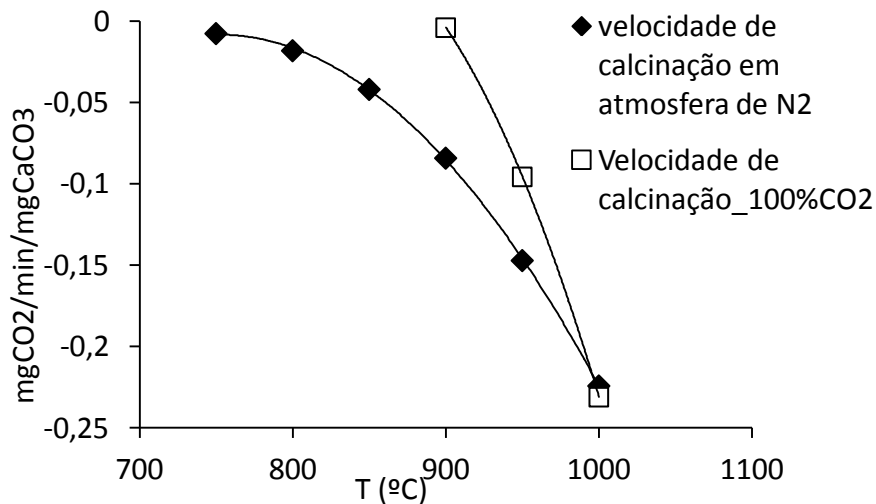


Figura 2.6 – Relação entre a velocidade de calcinação e a temperatura. [10]

Com base no referido anteriormente, as temperaturas utilizadas nos ensaios com calcinação em atmosfera de CO_2 foram de 900°C para a calcinação e 700°C para a carbonatação. O perfil de temperaturas está representado na Figura 2.7.

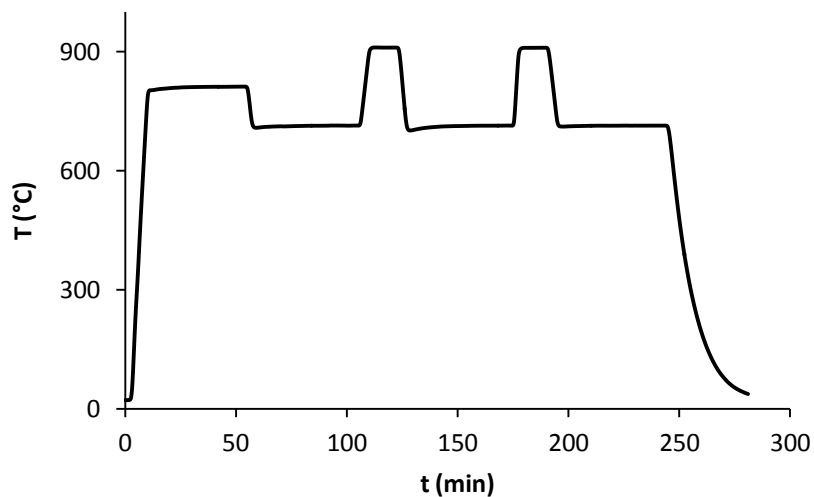


Figura 2.7 – Perfil de temperatura dos ensaios em atmosfera de CO₂.

2.3. Unidade laboratorial de captura de CO₂

2.3.1. Descrição da unidade laboratorial

A unidade laboratorial para a captação de CO₂ (Figura 2.8) é constituída por:

- reactor de leito fixo em quartzo (resistente a altas temperaturas) que possui uma entrada para o termopar que regista a temperatura no leito reaccional;
- forno cerâmico com controlo de temperatura;
- controlador de caudais e debitómetros de massa permitindo a regulação de CO₂ e N₂ para as etapas de calcinação e carbonatação;
- detector de CO₂ que regista a concentração na corrente de saída e cujo sinal é adquirido no programa *LabView*[®].

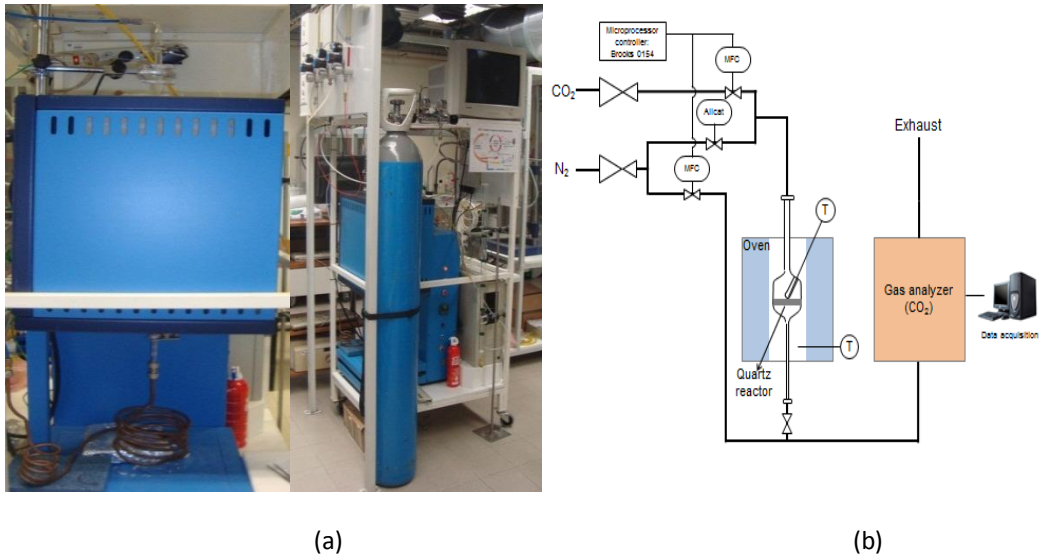


Figura 2.8 – (a) Unidade laboratorial – Captura de CO₂. (b) Esquema da unidade laboratorial. (IST/IBB)

Para facilitar e minimizar o tempo de espera de arrefecimento de 25min para 5 min entre os processo carbonatação/ calcinação utiliza-se uma corrente de ar comprimido dentro do forno.

2.3.2. Procedimento

Procedimento de arranque da unidade

Verificações preliminares

Com o reactor colocado no forno e sem adsorvente:

1. Ligar os controladores de caudais de N₂ e CO₂, o detector de CO₂ e o indicador de temperatura no reactor de quartzo.
2. Abrir as válvulas de corte da alimentação do N₂ (gás da rede) e do CO₂ (garrafa).
3. Definir o caudal de N₂ desejado verificando que a válvula de corte à saída do reactor se encontra aberta.
4. Verificar a passagem de fluxo com ajuda do fluxímetro e verificar a inexistência de fugas nas extremidades do reactor. Verificar o caudal de passagem.
5. Iniciar a aquisição do sinal do detector de CO₂ durante 120 s em seguida determinar a recta de calibração do sinal do detector de CO₂ em função da concentração.
6. Realizar o tratamento de dados adequado e determinar os parâmetros da recta de calibração.
7. Abrir o caudal de N₂ de by-pass ao reactor. Fechar a válvula de corte e fechar o caudal de N₂.

Carregar o reactor

1. Remover o reactor do forno.

2. Introduzir no reactor a amostra, previamente pesada, dispondo-a de maneira a obter um leito uniforme. (*Nota: Nunca usar as mãos para manusear o reactor e utilizar suporte adequado para segurar o reactor durante a introdução do adsorvente*)
3. Reposicionar o reactor no forno colocando o termopar correspondente.
4. Unir as extremidades por meio de pinças e utilizar lã de quartzo para isolar o forno.
5. Abrir o caudal de N_2 e definir o fluxo desejado.
6. Abrir a válvula de corte à saída do reactor.
7. Fechar o caudal de N_2 de *by-pass* ao reactor.
8. Verificar a passagem de fluxo com ajuda do fluxímetro e verificar a inexistência de fugas.

Arranque do ensaio

1. Regular a temperatura do forno.
2. **Procedimento de um ciclo de carbonatação-calcinação:**
 - a. Iniciar o registo de dados. Colocar o declive e a ordenada na origem obtida na calibração para as condições de operação. O intervalo de aquisição é de 0,5 segundos.
 - b. Iniciar o fluxo de CO_2 ao sistema durante o tempo definido para a carbonatação. Ao fim desse tempo, fechar a corrente de CO_2 e definir a temperatura de calcinação no controlador de temperatura do forno.
 - c. Este patamar terá a duração do tempo definido para a calcinação. Em seguida definir a temperatura de carbonatação no controlador do forno
 - d. Iniciar um novo ciclo de carbonatação. Repetir a partir de b.
3. Desligar a unidade, fechar os caudais, desligar o forno e detector de CO_2 .

3. Resultados

Na presente dissertação de mestrado foi realizado um estudo preliminar de validação de resultados e técnicas. Neste estudo preliminar foram comparados os três adsorventes em estudo (resíduo de mármore, CaCO_3 comercial e CaO via sol-gel) bem como os resultados obtidos em duas unidades experimentais: termobalança (TG) e unidade laboratorial (reactor de leito fixo). Para completar estas comparações foi realizada uma caracterização das amostras através de difracção de raios-X, SEM e adsorção de N_2 (BET). Este estudo permitiu relacionar a reactividade do resíduo de mármore com os adsorventes convencionais, assim como a verificação da melhor e mais eficiente, das unidades experimentais neste estudo.

Por outro lado, foi realizado um estudo paramétrico com o resíduo de mármore tendo-se optimizado as condições operatórias: temperaturas e tempos de operação. Da mesma forma que foi feita a caracterização no estudo preliminar, também aqui a caracterização foi um passo fundamental, para verificar qual a influência das alterações das condições operatórias na reactividade.

Neste trabalho, foram também estudados adsorventes modificados por preparação sol-gel com carvão activado. Para tal foram realizados testes, em que foi adicionado o carvão activado como estruturante às preparações de óxido de cálcio. Estas amostras foram testadas inicialmente por TG para avaliar o seu comportamento. Depois foram seleccionadas as duas amostras com melhor desempenho a nível de reactividade para realizar um estudo preliminar à escala laboratorial. Procedeu-se também neste caso à sua caracterização por SEM e Raios-X.

3.1. Estudo preliminar

3.1.1 Reactividade do resíduo de mármore

O resíduo de mármore foi testado na unidade laboratorial em leito fixo e a sua reactividade comparada aos adsorventes de referência: CaCO_3 comercial e CaO preparado via sol-gel (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Resumo dos ensaios realizados na unidade laboratorial.

Adsorvente	Nº Ciclos	Condições operatórias
ARS-1 –resíduo de serração de mármore	10	$m_{\text{adsorvente}} \approx 0,4 \text{ g}$ <u>Carbonatação</u> $T = 700^\circ\text{C}; \Delta t = 10 \text{ min}$ 15 % CO_2 (v/v) $Q_{\text{CO}_2} = 150 \text{ mL/min}$ $Q_{\text{N}_2} = 850 \text{ mL/min}$
CaCO_3 – Merck		
SG0 – CaO preparado pelo método sol-gel		 <u>Calcinação</u> $T = 800^\circ\text{C}; \Delta t = 10 \text{ min}$ $Q_{\text{N}_2} = 850 \text{ mL/min}$

O perfil típico da evolução temporal da concentração de CO₂ está representado na Figura 3.1. Para os adsorventes que se encontram na forma carbonatada observa-se uma calcinação inicial. Em seguida, durante a operação cíclica verifica-se, na etapa da carbonatação, o aumento da concentração de CO₂ até atingir a concentração definida à entrada. Nesse momento o adsorvente não tem mais capacidade para capturar CO₂. Na subsequente etapa de calcinação, regista-se a evolução da concentração de CO₂ libertado ao longo do tempo.

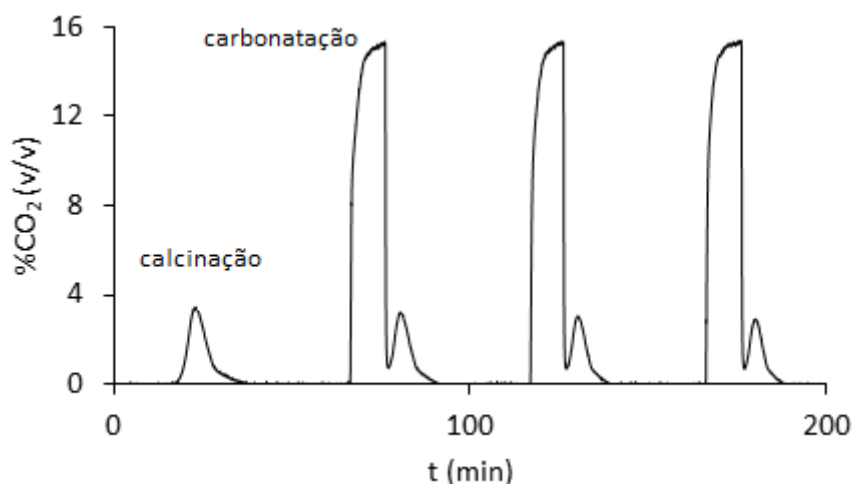


Figura 3.1 –Evolução temporal típica da [CO₂] durante ciclos de carbonatação/calcinação.

A reactividade, expressa em g CO₂ / g CaO, é determinada pela análise da Figura 3.1 por integração das várias etapas dos ciclos de carbonatação/calcinação. Assim, obtém-se a quantidade total de CO₂ que foi alimentada ao sistema reaccional. Esta massa é comparada ao valor imposto pelos debitómetros mássicos, para verificação do balanço de massa. Após validação do balanço, calcula-se a reactividade pela razão entre a massa de CO₂ registada no passo de calcinação e a massa de adsorvente calcinado (determinada realizando uma calcinação em mufla em paralelo ao teste).

A reactividade do resíduo de mármore apresenta a evolução típica observada para adsorventes naturais e carbonatos de cálcio comerciais (adsorvente de referência), que se traduz numa diminuição continuada da reactividade com o número de ciclos tendendo para um valor assintótico (Figura 3.2). Contudo, verifica-se que esta diminuição é mais acentuada para a amostra comercial do que para o resíduo de mármore, apresentando, este último, melhor reactividade a cada ciclo. Esta pode ser explicada (i) pela presença de microelementos que promovem maior resistência à sinterização; (ii) pela presença de magnésio, isto é, óxido de magnésio que é ele mesmo um adsorvente de captura de CO₂; (iii) pelas características morfológicas das partículas de resíduo de mármore.

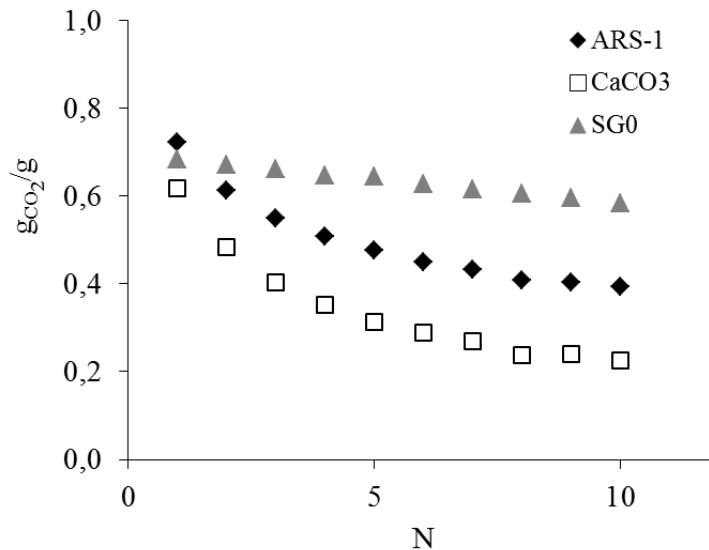
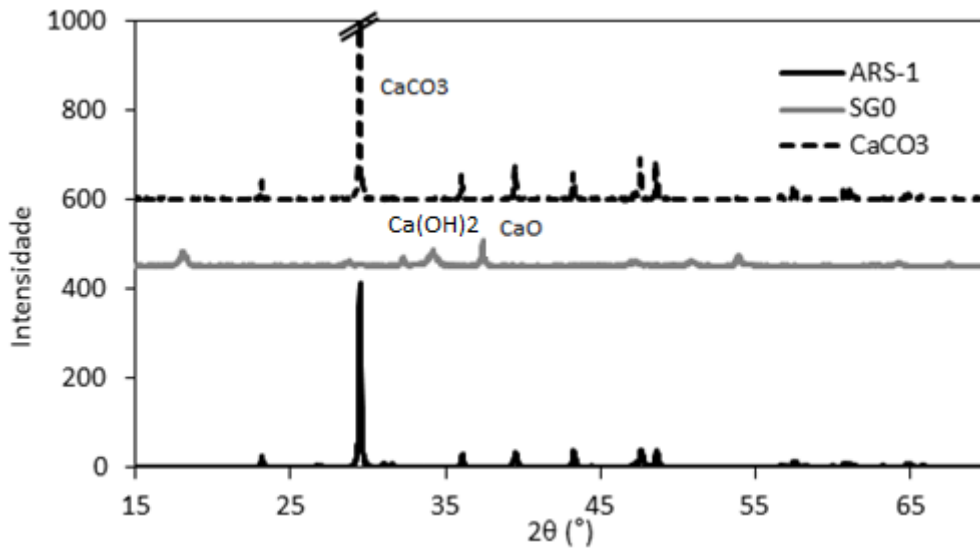
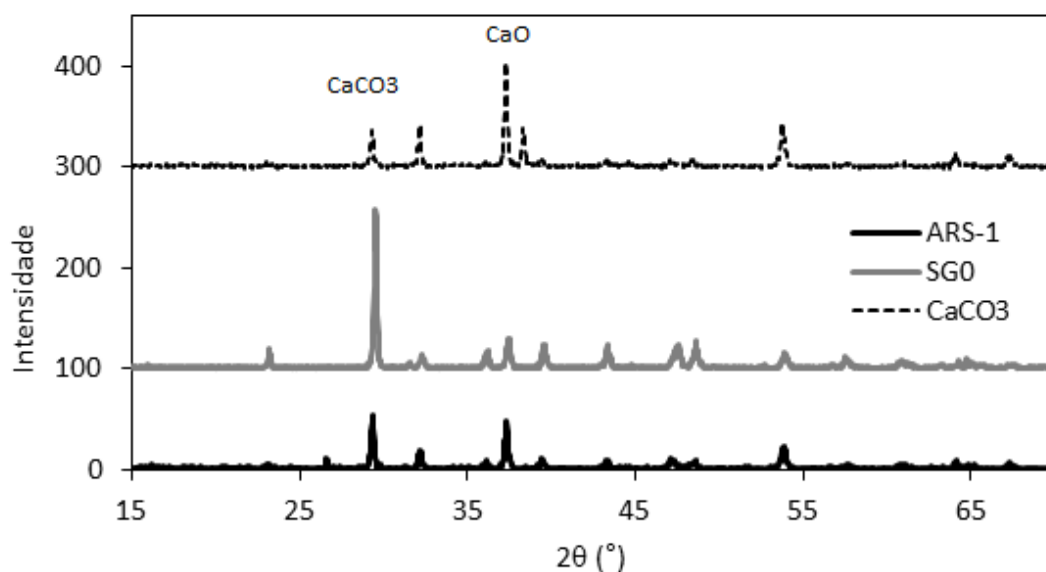


Figura 3.2 – Evolução da reactividade ao longo dos ciclos – comparação dos 3 adsorventes. (ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 15 min) (CaCO₃-Merck: Tcarb = 700°C; Δt = 10 min e Tcalc = 800°C; Δt = 10 min) (SG0: Tcarb = 700°C; Δt = 10 min e Tcalc = 800°C; Δt = 10 min)

A partir da caracterização das amostras frescas por difracção de raios-X (Figura 3.3a) identifica-se uma fase cristalina correspondente ao carbonato de cálcio para a amostra de referência e o resíduo de mármore. O óxido de cálcio preparado via sol-gel apresenta 2 fases cristalinas: óxido de cálcio e hidróxido de cálcio (hidratação ocorreu depois da preparação).



(a)



(b)

Figura 3.3 –Difractogramas dos adsorventes em estudo (a) antes do teste e (b) depois do teste.

As amostras foram analisadas depois da última carbonatação sem que tenham sido calcinadas. Observa-se, portanto, a presença das duas fases, óxido e carbonato de cálcio (Figura 3.3b). Mais, verificou-se uma linearidade entre a razão dos picos mais intensos da forma óxida e carbonatada com a capacidade de adsorção (Figura 3.4). A relação: $g_{CO_2}/g_{ads} = -0,12 \times \text{Intensidade}(\text{CaO}/\text{CaCO}_3) + 0,56$, permitirá analisar a capacidade de adsorção do adsorvente a um determinado instante aquando de uma operação cíclica mediante recolha apropriada.

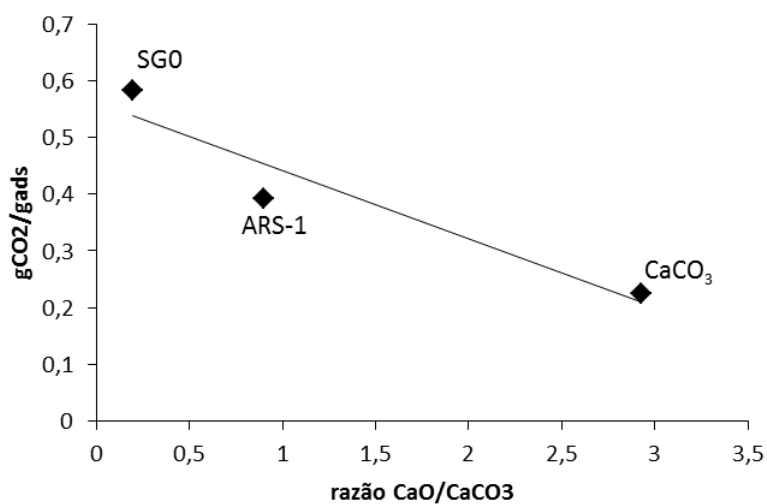
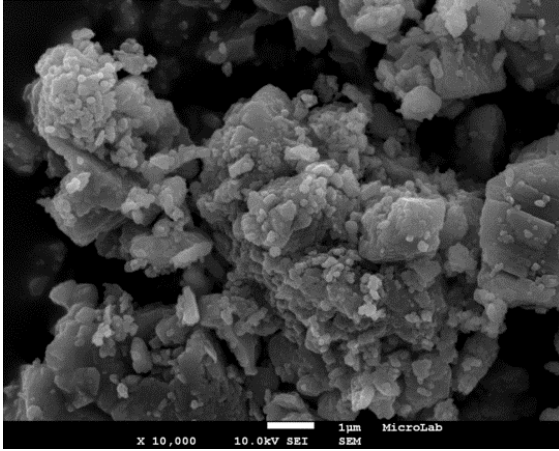


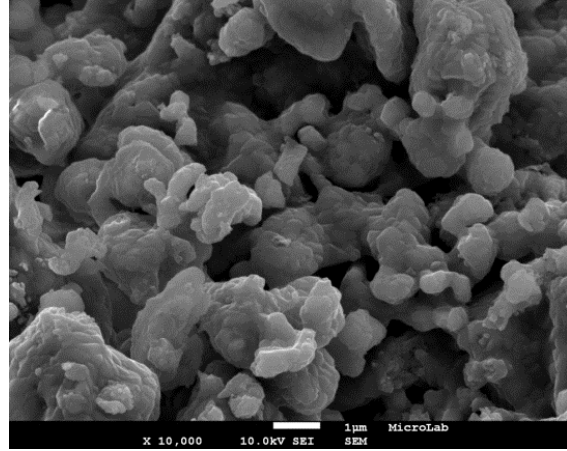
Figura 3.4 – Relação entre a razão dos picos mais intensos da forma carbonatada e óxida com a capacidade de adsorção.

Os resultados da microscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiram identificar de forma qualitativa as estruturas, apresentadas na Figura 3.5.

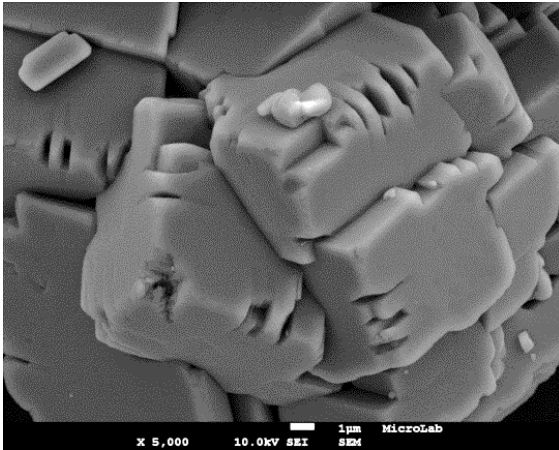
(a)
ARS-1 : antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



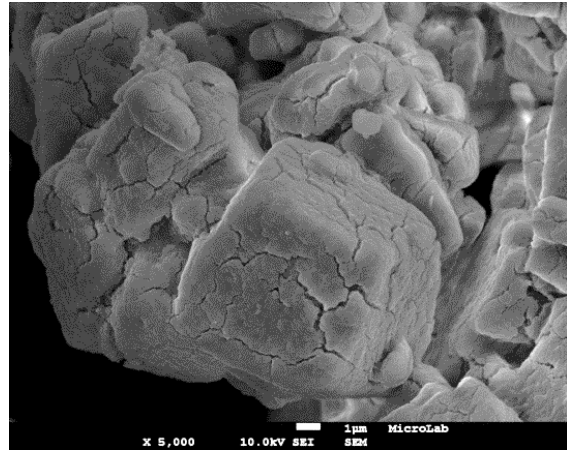
(b)
ARS-1 : após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



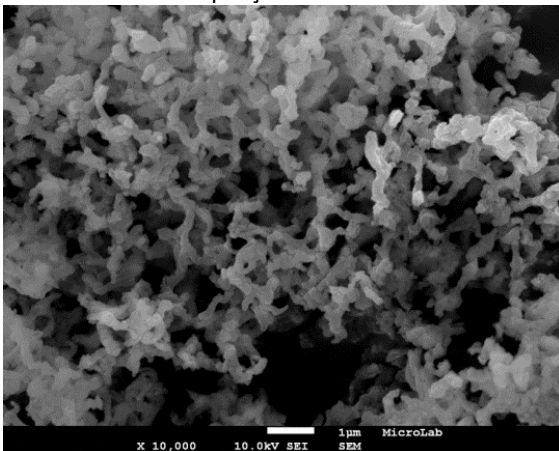
(c)
 CaCO_3 : antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 5000x



(d)
 CaCO_3 : após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 5000x



(e)
SGO : antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



(f)
SGO : após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x

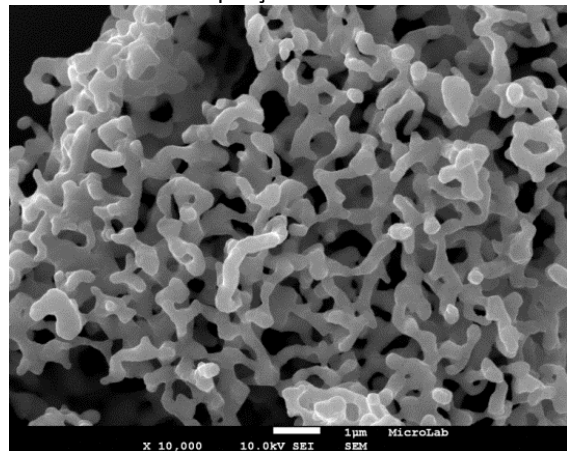


Figura 3.5 – Imagens de SEM das amostras em estudo.

Os três adsorventes apresentam estruturas muito diferentes. Para a amostra de resíduo de mármore, observa-se que as nanopartículas, formadas durante o corte, estão aglomeradas e compactadas. Esta aglomeração deve-se ao processo industrial onde as partículas de mármore são recolhidas nas águas de efluentes da serração, decantadas e, por último, prensadas.

O carbonato de cálcio comercial apresenta-se na forma de partículas com diâmetro médio de 30 μm . Estas partículas são constituídas por vários “cubos” encaixados entre si.

O óxido de cálcio via sol-gel apresenta uma estrutura tipo coral formado por uma rede de nanopartículas contendo ainda porosidade interparticular.

Após os 10 ciclos de carbonatação/calцинаção, os adsorventes conservaram as estruturas iniciais, contudo, verificou-se que ocorreu sinterização tanto para o resíduo de mármore como para o óxido de cálcio via sol-gel. Efectivamente, as dimensões características das partículas aumentou, sendo após 10 ciclos da ordem dos micra. Para o carbonato de cálcio comercial, verifica-se a formação de fissuras em toda a superfície e também uma deformação da estrutura.

A análise qualitativa realizada é comprovada pela quantificação das propriedades morfológicas por adsorção de azoto (Tabela 3.2). Quanto maior a área superficial e volume poroso, maior a capacidade de captura de CO_2 e menor a diminuição de reactividade observada ao longo dos ciclos de carbonatação/calцинаção.

Tabela 3.2 – Resumo dos resultados da caracterização por adsorção de azoto.

	Antes dos Ciclos		Depois do Ciclos	
	S_{BET} (m^2/g)	V_p ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	S_{BET} (m^2/g)	V_p ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)
ARS-1	6,1	1,4	2,7	0,6
CaCO₃	1,2	0,3	2,8	0,6
SGO	21,1	4,8	5,3	1,2

Os resultados de SEM e da adsorção de azoto, com os quais é possível analisar e caracterizar as diferentes estruturas, vêm confirmar os resultados obtidos na unidade laboratorial de captura de CO_2 em que o SGO tem o melhor comportamento, seguido do ARS-1 e por último o CaCO_3 -Merck. Ainda que o resíduo de mármore não seja mais reactivo que o CaO via sol-gel, é economicamente interessante dado a melhoria da reactividade face aos adsorventes comerciais de CaCO_3 e, por analogia, aos adsorventes naturais – pedra calcária. Será um adsorvente, ou recurso, a considerar em futuros projectos de captura de CO_2 .

3.1.2. Comparação TG vs. unidade laboratorial de captura

Neste estudo preliminar foi testada a reactividade dos três adsorventes indicados na Tabela 3.1 de modo a validar os testes efectuados na termobalança – análise termogravimétrica (TG) – e na unidade laboratorial de captura. A TG permite avaliar a evolução da massa do adsorvente em estudo ao longo de vários ciclos de calcinação/carbonatação. Na Figura 3.6 está representado um exemplo típico de ensaio em

que é realizado um programa de 3 ciclos de carbonatação/calцинаção. A partir da diferença da massa capturada e libertada é determinada a reactividade em $\text{g CO}_2 / \text{g CaO}$.

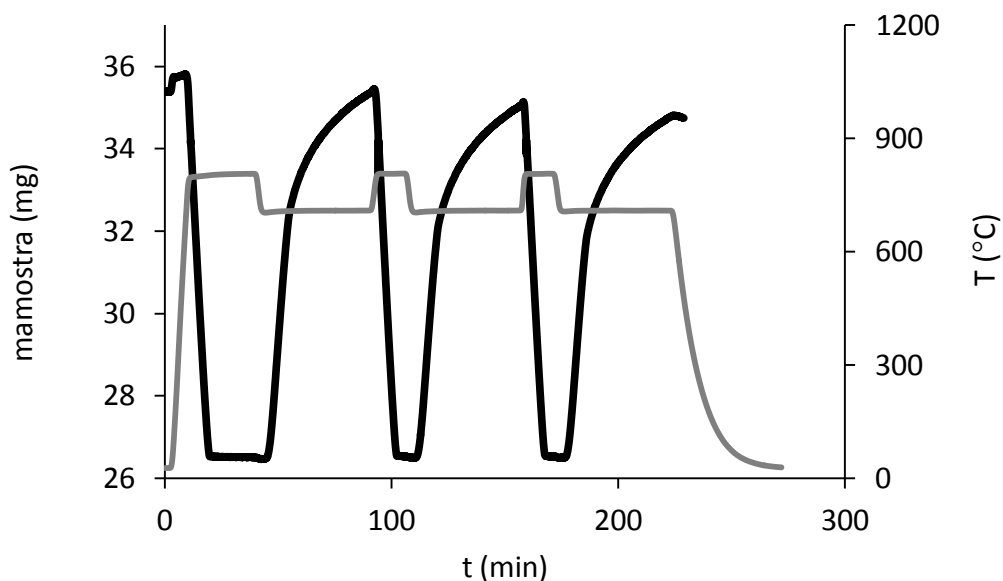


Figura 3.6 – Exemplo da variação da massa ao longo do tempo – programa de 3 ciclos.
 ($m_{\text{adsorvente}} = 30\text{-}40 \text{ mg}$; carbonatação: 15 % CO_2 (v/v) ; $T = 700^\circ\text{C}$; $\Delta t = 45 \text{ min}$;
 calcinação: $T = 800^\circ\text{C}$; $\Delta t = 15 \text{ min}$).

No caso da amostra de referência, CaCO_3 comercial, foram apenas realizados 3 ciclos de carbonatação/calцинаção e comparados aos resultados apresentados em [29] e ao reactor (Figura 3.7). Verifica-se uma total concordância de resultados validando assim o desenho das unidades experimentais, os procedimentos e métodos de tratamento de resultados utilizados.

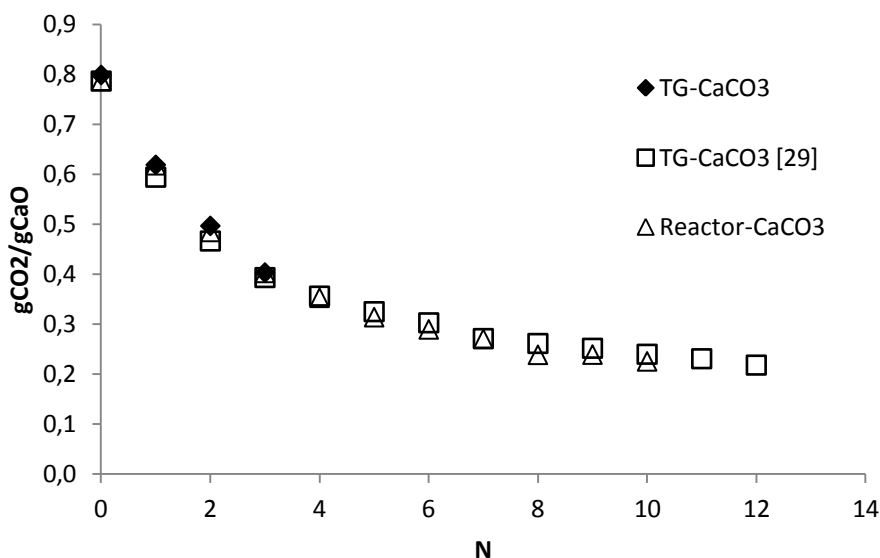
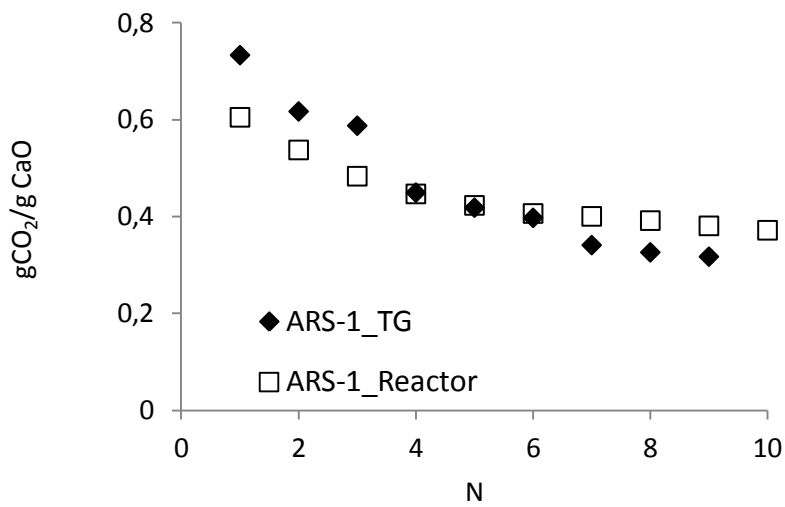


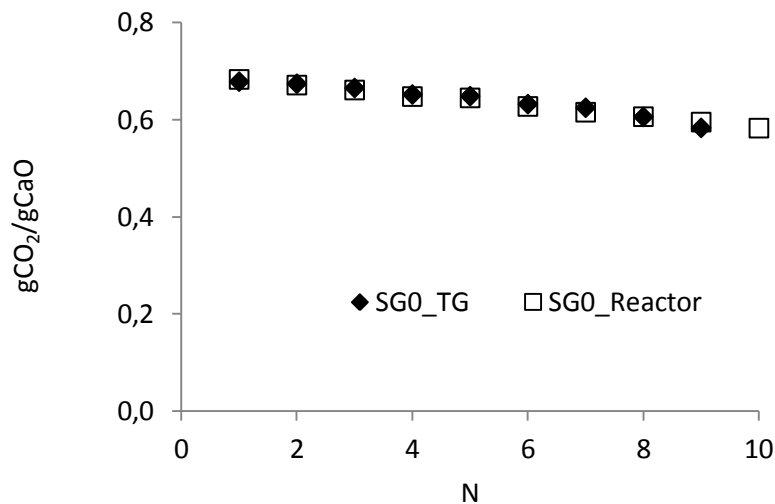
Figura 3.7 – Validação de resultados, comparação da TG com o Reactor – CaCO_3 .

Os resultados obtidos para o CaO via sol-gel, são igualmente concordantes e validam uma vez os métodos desenvolvidos no presente trabalho (Figura 3.8b). Contudo, para o resíduo de mármore, verificam-se pequenas discrepâncias entre as reactividades determinadas na TG e

na unidade laboratorial de captura (Figura 3.8a). Estes resultados indicam que o resíduo de mármore pode ser sensível a variações térmicas uma vez que a amostra foi arrefecida a 25 °C cada 3 ciclos.



(a)



(b)

Figura 3.8 – Comparação dos valores da reatividade para a TG e unidade laboratorial de captura. (a) CaO via sol-gel (b) ARS-1 resíduo de mármore.

A partir da comparação dos valores da reatividade pode-se verificar que esta é bastante semelhante entre as duas unidades, ou seja, os resultados obtidos com ambas as técnicas são equivalentes. Desta forma, convencionou-se que a TG seria utilizada em estudos preliminares e de *screening* enquanto que a unidade laboratorial de captura seria utilizada em estudos paramétricos.

3.1.3. Testes de reprodutibilidade

Ainda no seguimento do estudo preliminar de comparação de técnicas, também foi realizada uma análise da reprodutibilidade de resultados na unidade laboratorial (reactor). Na sequência da substituição do detector de CO₂ com uma capacidade de medição de 0 a 30% (v/v) de CO₂ por um com uma capacidade de medição de 0 a 100% (v/v), comparou-se, com sucesso, a reactividade obtida nos dois equipamentos (Figura 3.9).

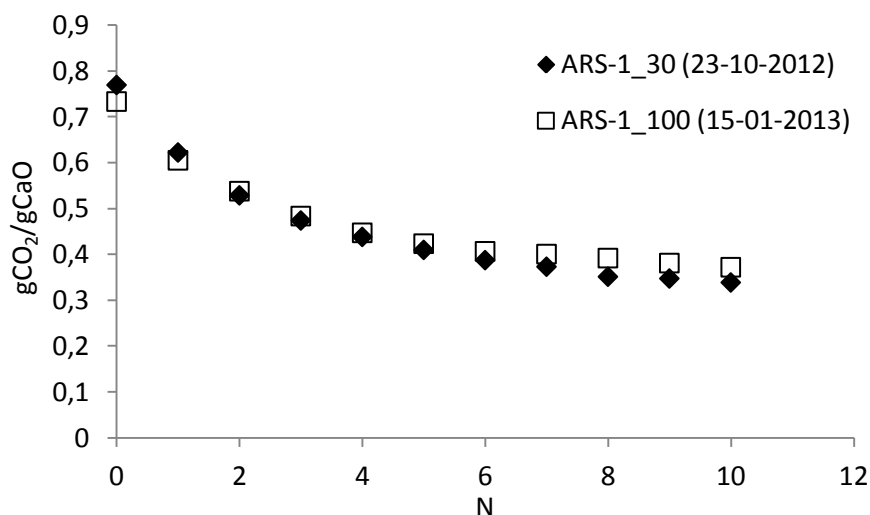


Figura 3.9 – Teste de reprodutibilidade para a amostra ARS-1.
(ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 10 min)

3.2. Optimização das condições operatórias

O objectivo principal deste estudo paramétrico simples diz respeito à optimização das condições operatórias na unidade laboratorial utilizando como adsorvente o resíduo de mármore (ARS-1). Os parâmetros em estudo: (i) temperatura; (ii) duração do passo de carbonatação; (iii) atmosfera de calcinação, estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Resumo dos ensaios realizados para optimização das condições operatórias.

Adsorvente	Nº Ciclos	Optimização das condições	Unidade
ARS-1_750C	10	Temperatura constante de 750°C	Laboratorial
ARS-1_t2min	10	Tempo de carbonatação de 2 min	Laboratorial
CaCO ₃ – Merck	9	Atmosfera de calcinação	TG
ARS-1_20 ciclos	20	Efeito do número de ciclos	Laboratorial

3.2.1. Ciclos de calcinação/carbonatação a temperatura constante (750°C)

Foi efectuado um estudo onde as duas reacções de carbonatação e calcinação, utilizando a amostra de resíduo de mármore (ARS-1), ocorrem a temperatura constante. Para avaliar este efeito, foram realizados 10 ciclos de calcinação/carbonatação de modo a melhor compreender a influência que esta alteração provoca na reactividade do adsorvente. Mantiveram-se os caudais e concentrações de CO_2 descritos na secção 3.1.

Os dados obtidos no programa *LabView* traduzem a evolução da concentração de CO_2 ao longo do tempo para cada um dos ciclos de calcinação/carbonatação. (Figura 3.10). Verifica-se uma diminuição na velocidade de calcinação ao utilizar uma temperatura inferior.

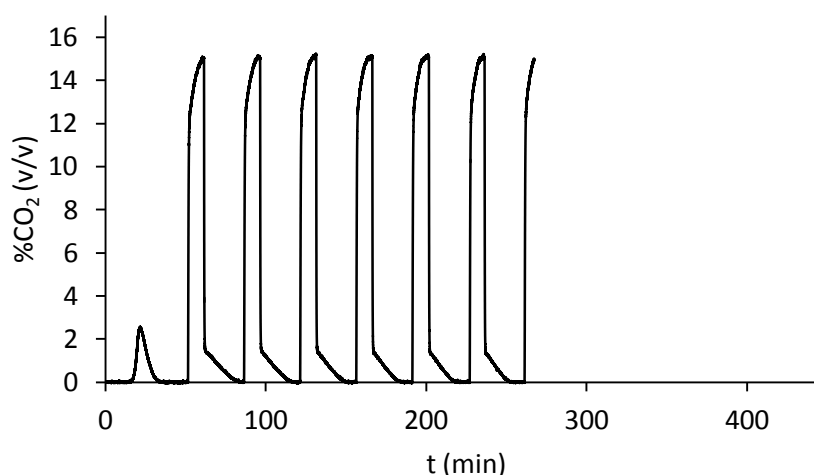
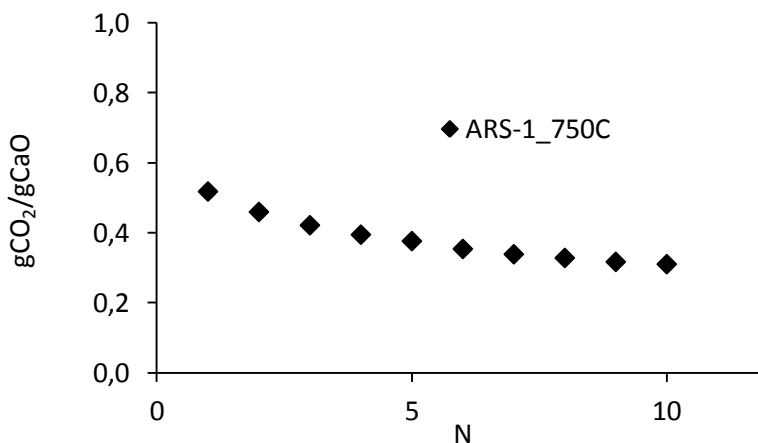


Figura 3.10 – Evolução da $[\text{CO}_2]$ ao longo do tempo.

A capacidade de adsorção de um material é o factor principal para a selecção de um adsorvente. Deste modo, o resíduo de mármore já revelou ser um adsorvente com potencial, no entanto, foram testadas alterações às condições de operação para verificar qual a sua influência e assim tentar melhorar a reactividade.

No caso de submeter o resíduo de mármore a uma temperatura constante de 750°C, este apresenta uma capacidade de adsorção inicial baixa, 0,52 g $\text{CO}_2/\text{g CaO}$. No entanto, ao fim de 10 ciclos ainda apresenta uma capacidade de adsorção de 0,31 g $\text{CO}_2/\text{g CaO}$ (Figura 3.11a).



(a)

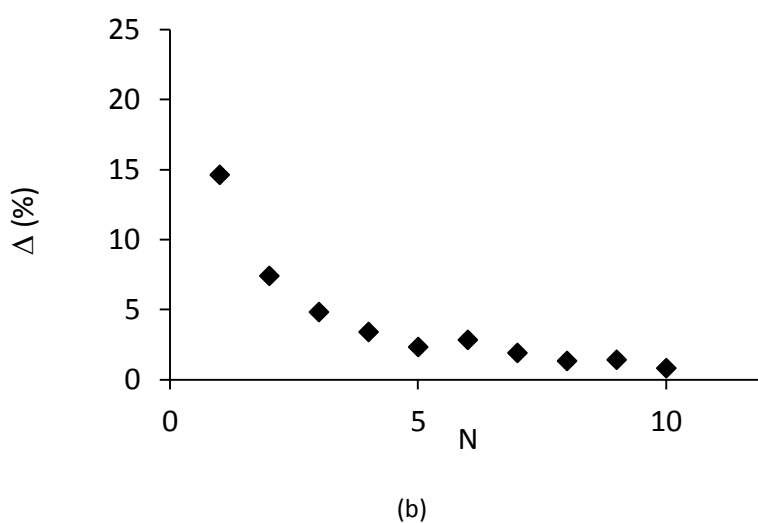


Figura 3.11 – Evolução da (a) reactividade e (b) perda de reactividade ao longo dos ciclos – ARS-1_750C. (Tcarb = Tcalc = 750°C; Δtcarb = 10 min e Δtcalc = 15 min)

Os resultados demonstram que a perda de capacidade de adsorção é mais acentuada nos 5 primeiros ciclos, registando-se uma perda de 15 % no primeiro ciclo. Contudo, ao fim de 10 ciclos a perda da capacidade de adsorção é menos acentuada sendo de cerca de 1 %.

A Figura 3.12 compara os resultados obtidos com o ARS-1 para temperaturas de operação diferentes, onde a calcinação ocorre a 800°C e a carbonatação a 700°C. Verifica-se que a reactividade do pó de mármore, a temperatura constante de 750°C, é inferior à reactividade obtida nas condições referidas anteriormente.

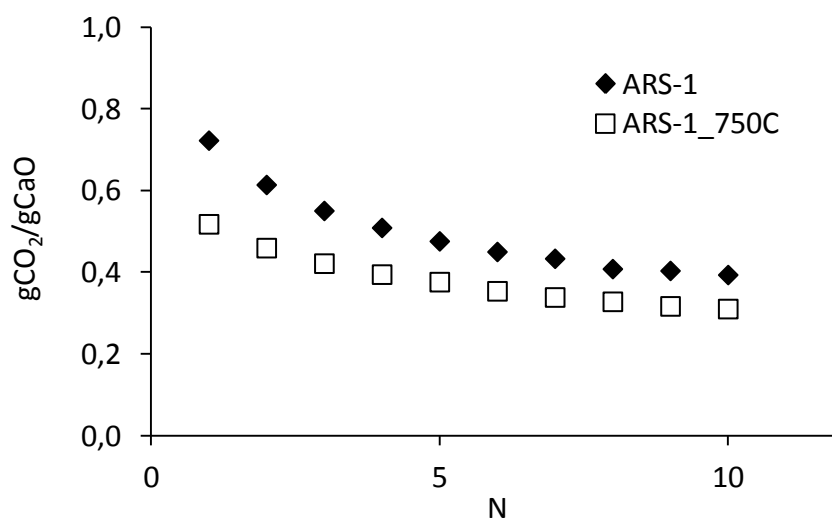


Figura 3.12 – Influência da temperatura na reactividade. (ARS-1: Tcarb=700°C; Δt = 10 min e Tcalc=800°C; Δt = 15 min; ARS-1_750C: Tcarb = Tcalc = 750°C; Δtcarb = 10 min e Δtcalc = 15 min)

Esta condição foi testada com o intuito de diminuir a carga térmica e portanto a sinterização. Conclui-se deste estudo que o fenómeno de sinterização provém maioritariamente do mecanismo reaccional e não da carga e amplitude térmica impostas ao adsorvente.

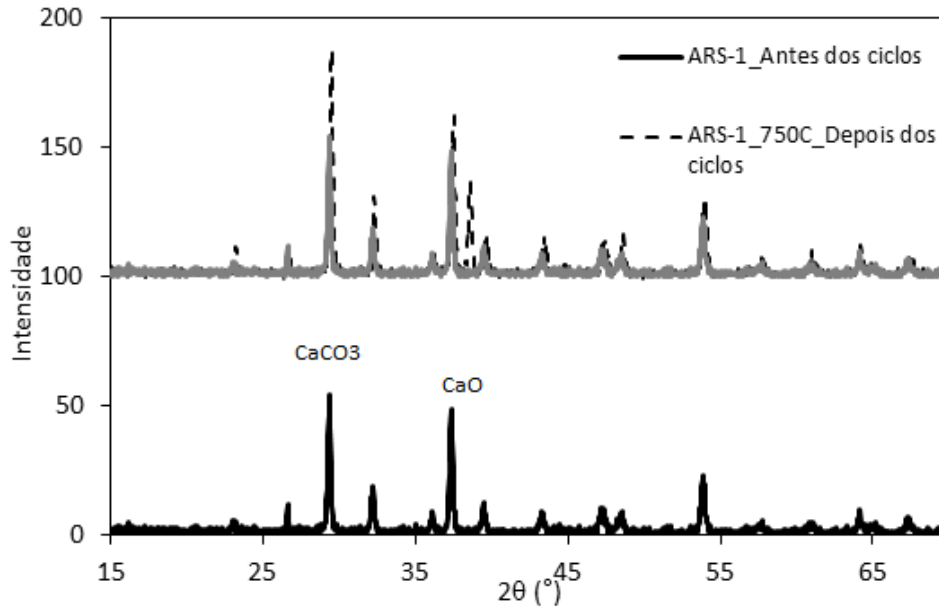


Figura 3.13 – Difractogramas das amostras em estudo antes e depois da operação cíclica.

Dos difractogramas apresentados (Figura 3.13), verifica-se que a variação térmica nas reacções de calcinação/carbonatação não influencia a cristalinidade do adsorvente. Mais, os resultados de SEM são semelhantes aos apresentados para o resíduo de mármore operado nas condições habituais (Figura 3.5). Neste caso, a sinterização é, relativamente mais acentuada, como é visível na Figura 3.14.

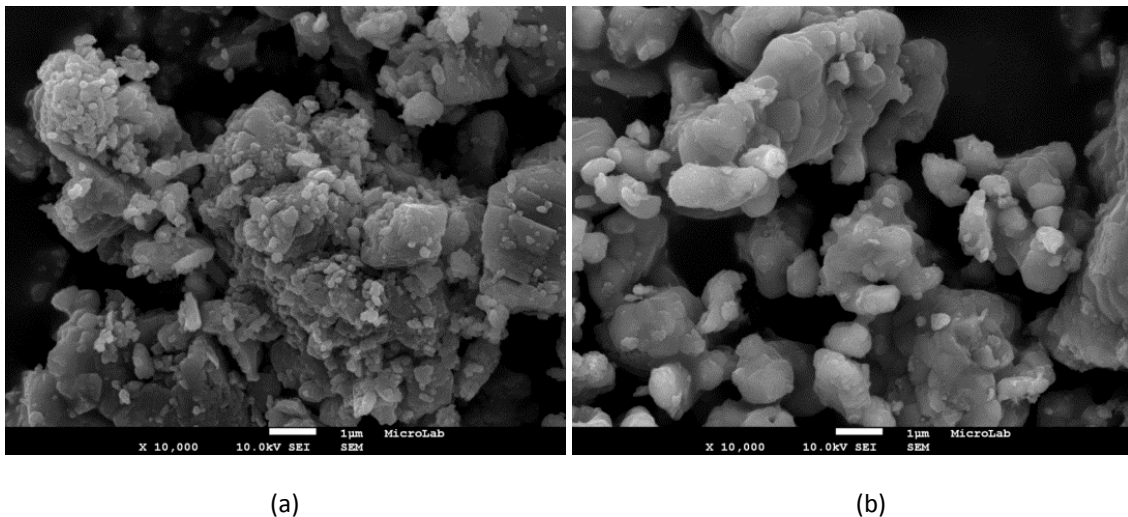


Figura 3.14 – Imagens de SEM a uma ampliação de 10000x da amostra ARS-1_750C. (a) antes dos ciclos (b) depois dos ciclos.

3.2.2. Influência da duração da carbonatação

Uma vez que a reacção de carbonatação apresenta um regime cinético e um regime difusional, pretendeu-se com este estudo avaliar se para um Δt de 2 minutos de carbonatação

já estaríamos num regime difusional. As condições operatórias utilizadas foram idênticas às utilizadas anteriormente excepto no que respeita a duração do passo de carbonatação.

Os dados obtidos no programa *LabView* traduzem a evolução da concentração de CO_2 ao longo do tempo para cada um dos ciclos de calcinação/carbonatação.

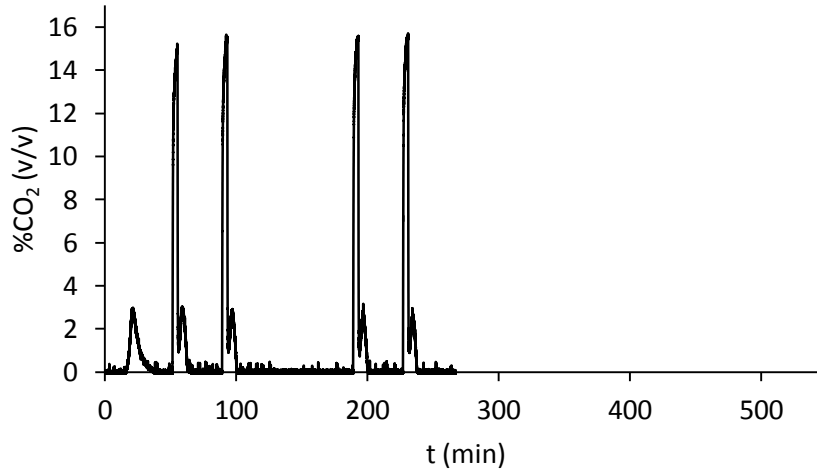


Figura 3.15 – Exemplo da evolução da $[\text{CO}_2]$ ao longo do tempo.

A reactividade obtida para os 10 ciclos de carbonatação/calcinação realizados para cada condição de carbonatação está apresentada na Figura 3.16. Verifica-se que para uma duração de carbonatação de 2 minutos a reactividade é cerca de 95 % da reactividade obtida para 10 minutos de carbonatação. Logo, ao fim de 2 minutos de contacto com o CO_2 e a reacção já se encontra no regime difusional, sendo que o período cinético demorou menos de 2 minutos. A reacção é, portanto, rápida e induz à utilização de reactores em leito fluidizado transportado, nomeadamente, leitos fluidizados circulantes fechando o ciclo com o reactor de regeneração-calcinação.

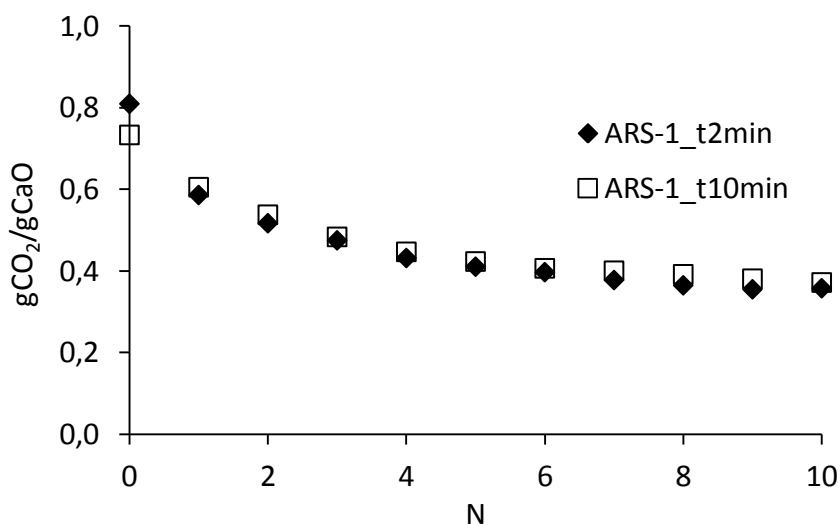


Figura 3.16 – Comparação da reactividade do adsorvente ARS-1 para diferentes tempos de carbonatação. ($T_{\text{carb}}=700^\circ\text{C}$ e $T_{\text{calc}}=800^\circ\text{C}$)

Caracterizaram-se as amostras por difracção de raios-X e SEM. Os difractogramas obtidos indicam a presença de 2 fases, uma mistura de CaO/CaCO_3 , em virtude da reacção de carbonatação não ser completa (Figura 3.17). Observando a razão dos picos e relacionando com a relação estabelecida na secção 3.1, conclui-se que a análise dos picos indicaria, igualmente, uma menor conversão de CaO a CaCO_3 para um tempo de 2 minutos de carbonatação comparando com 10 minutos. No entanto, a melhoria de conversão em 5 % não seria viável para 8 minutos de aumento de tempo de residência no reactor.

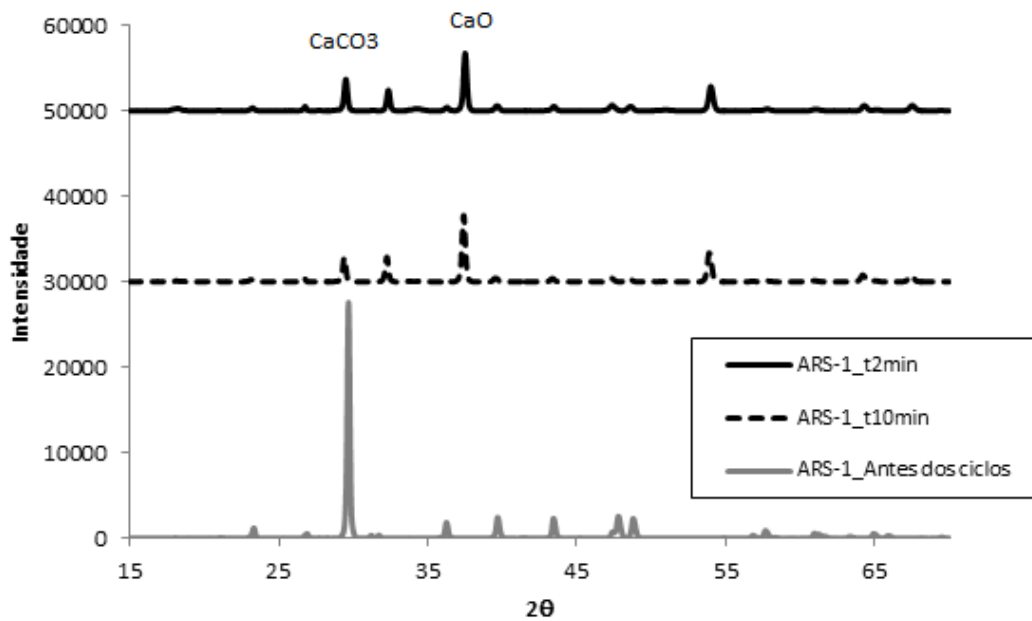


Figura 3.17 – Caracterização da amostra ARS-1 para os diferentes tempos de carbonatação depois dos ciclos e a amostra ARS-1 antes dos ciclos – Raios-X.

A análise SEM revela um comportamento semelhante ainda que as partículas para uma carbonatação de 2 minutos aparentem estar menos aglomeradas (Figura 3.18).

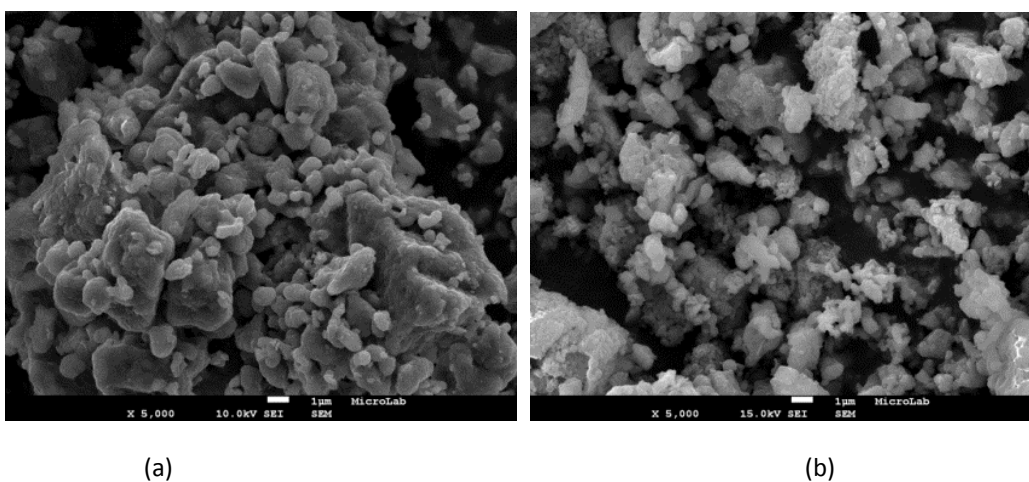


Figura 3.18 – Imagens de SEM a uma ampliação de 5000x das amostras: (a) ARS-1 e (b) ARS-1_t2min, após os ciclos.

3.2.3. Influência da atmosfera de calcinação

Ainda dentro do estudo paramétrico foram realizados ensaios por análise termogravimétrica (TG), onde foram optimizadas as condições operatórias, nomeadamente a atmosfera da reacção durante a calcinação. O CaCO_3 comercial foi testado por TG de maneira a verificar a influência da calcinação em atmosfera de CO_2 , introduzida no processo, na reactividade. Para tal, foi realizado um estudo prévio onde se determinaram as temperaturas de calcinação, como foi referido no Capítulo 2.3. Depois deste estudo prévio, foram realizados 9 ciclos de calcinação/carbonatação a partir dos quais foi estudada a reactividade do adsorvente. Comparando os resultados representados na Figura 3.19 com os obtidos, para o CaCO_3 por TG e no reactor obtém-se a figura seguinte.

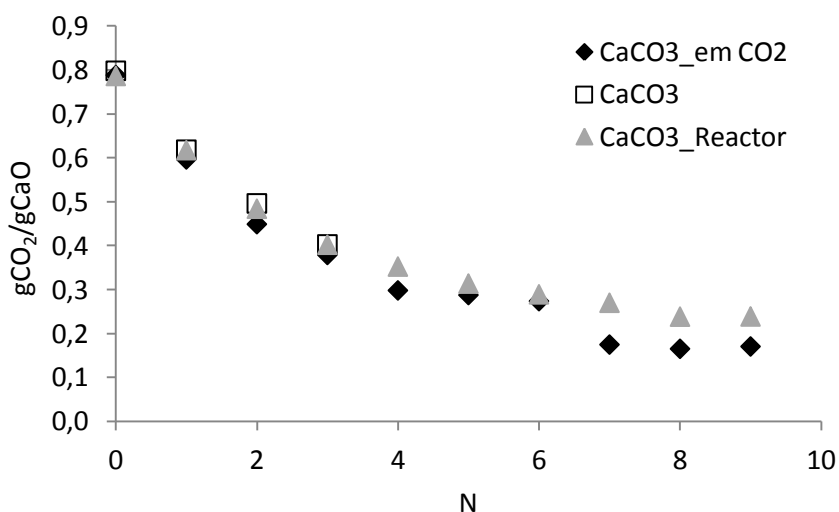


Figura 3.19 – Comparação entre os resultados obtidos na TG e no Reactor para o CaCO_3 .

Pela observação da Figura 3.19 verifica-se que a alteração da atmosfera para 100 % de CO_2 , na fase da calcinação, não influencia significativamente os resultados obtidos. Ora, para produzir uma corrente pura de CO_2 será necessário calcinar em atmosfera de CO_2 com o calor a ser recorrentemente fornecido através da combustão de carvão com oxigénio puro. É, portanto, interessante constatar que esta reacção não aumenta a degradação do adsorvente.

3.2.4. Estudo da reactividade durante 20 ciclos de carbonatação/calcinação

Num estudo de reactividade durante 20 ciclos, tentou-se identificar a capacidade residual do resíduo de mármore. Efectivamente, a reactividade diminui ao longo do número de ciclos, contudo a evolução dessa diminuição (exponencial, linear) depende da natureza do adsorvente. Para adsorventes naturais, está referenciado na bibliografia que a capacidade residual se situa nos $0,08 \text{ gCO}_2 / \text{gCaO}$.

Os dados obtidos no programa *LabView* traduzem a evolução da concentração de CO_2 ao longo do tempo para cada um dos ciclos de calcinação/carbonatação (Figura 3.20).

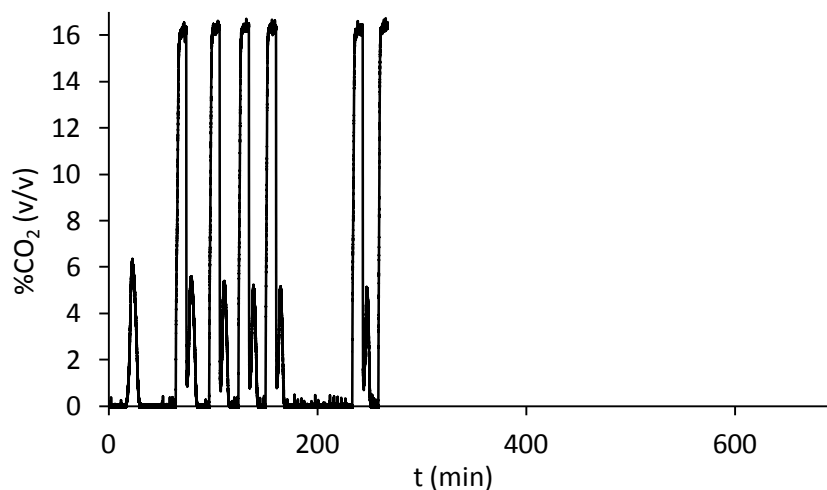


Figura 3.20 – Evolução da $[CO_2]$ ao longo do tempo – ARS-1_20ciclos.

Este estudo do efeito da influência do número de ciclos revela que a reactividade do resíduo de pó de mármore diminui para um valor assintótico de $0,35 \text{ gCO}_2/\text{gCaO}$ ao fim de 20 ciclos, como é possível verificar pela Figura 3.21. É de salientar que se o número de ciclos fosse maior este valor de desactivação seria menor mas, seria sempre da mesma ordem de grandeza, verificando-se uma perda residual de reactividade em cada ciclo (Figura 3.21).

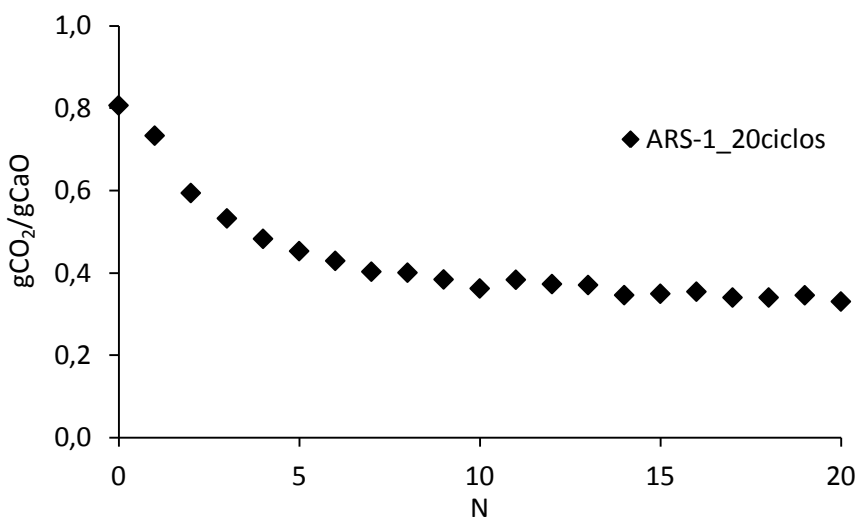


Figura 3.21 – Evolução da conversão ao longo dos ciclos – ARS-1_20ciclos.
($T_{carb}=700^\circ\text{C}$; $\Delta t = 10 \text{ min}$ e $T_{calc}=800^\circ\text{C}$; $\Delta t = 10 \text{ min}$)

Para a amostra de resíduo de mármore (ARS-1) que foi submetida a 20 ciclos de calcinação/carbonatação a análise SEM permite estudar o efeito do aumento do número de ciclos, podendo-se verificar, pela Figura 3.22 a evolução do fenómeno de sinterização. Efectivamente, para 20 ciclos o tamanho das partículas é substancialmente maior e estas apresentam fissuras e fendas à superfície.

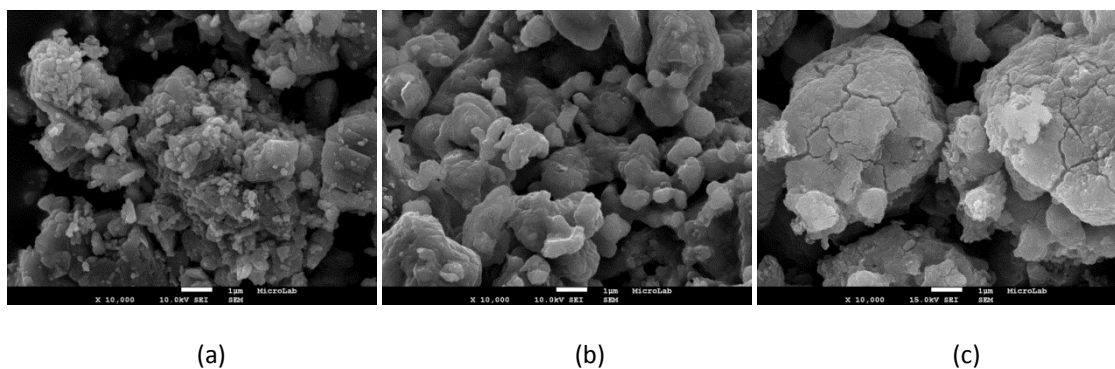


Figura 3.22 – Imagens de SEM a uma ampliação de 10000x da amostra ARS-1. (a) antes dos ciclos (b) depois de 10 ciclos e (c) depois de 20 ciclos.

3.3. Preparações de óxidos de cálcio suportadas em carvão activado

No âmbito do estudo da possibilidade de suportar o CaO em carvão activado foram realizados estudos onde foi adicionado o carvão como estruturante às preparações de óxido de cálcio pelo método sol-gel. Estas amostras foram testadas inicialmente por TG para verificar o seu comportamento. Depois, foram seleccionadas as duas melhores amostras para realizar um estudo sobre a sua reactividade na unidade laboratorial. A caracterização foi realizada de maneira a identificar as mudanças morfológicas e estruturais que o carvão provocou no óxido de cálcio.

3.3.1. Termogravimetria – TG

Tabela 3.4 – Tabela resumo das preparações com carvão activado – TG.

Adsorvente	Descrição da amostra	Nº Ciclos	Objectivo
SGCA-100_1	100 mg (5%) de carvão calcinado a 1°C/min	3	Ciclos de calcinação/carbonatização
SGCA-250_1	250 mg (12,5%) de carvão calcinado a 1°C/min	3	
SGCA-500_1	500 mg (25%) de carvão calcinado a 1°C/min	3	
SGCA-100_5	100 mg (5%) de carvão calcinado a 5°C/min	3	
SGCA-250_5	250 mg (12,5%) de carvão calcinado a 5°C/min	3	
SGCA-500_5	500 mg (25%) de carvão calcinado a 5°C/min	3	

Foram realizados 3 ciclos para cada amostra de modo a verificar o comportamento do adsorvente com a adição do carvão activado. Como cada amostra foi calcinada a duas velocidades diferentes é possível comparar qual o efeito da velocidade na capacidade de adsorção do adsorvente.

3.3.1.1. Comparação entre a amostra SGCA-100_1 e a SGCA-100_5

O objectivo deste ponto é compreender a influência da velocidade de aquecimento da etapa de calcinação, ou seja, 1°C/min e 5°C/min, através da comparação de amostras com quantidade de carvão activado igual (100 mg, correspondendo a 5% da massa total). Assim, a Figura 3.23 mostra o resultado da reactividade obtido por TG para as duas amostras.

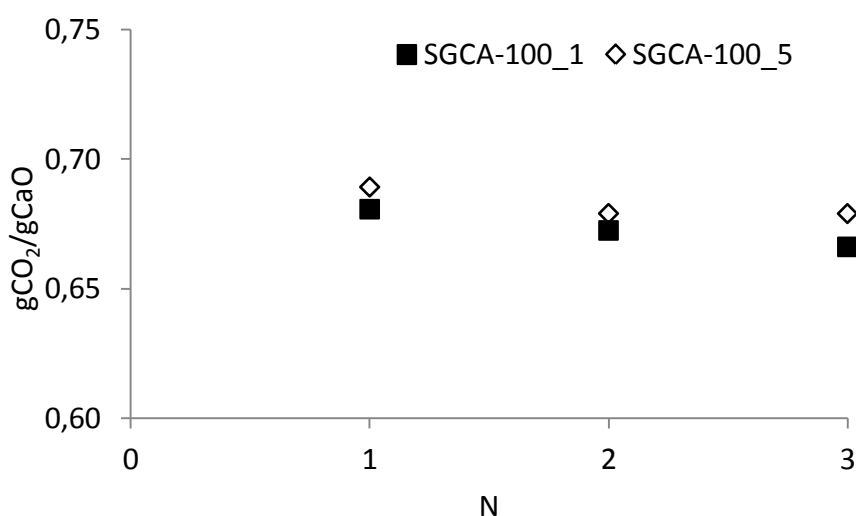


Figura 3.23 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (100mg - 5%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.

Os resultados, apresentados na figura anterior, demonstram que a velocidade de aquecimento não influencia a reactividade das amostras, apesar da amostra SGCA-100_1 mostrar uma menor desactivação quando comparada com a SGCA-100_5.

3.3.1.2. Comparação entre a amostra SGCA-250_1 e a SGCA-250_5

Com o intuito de analisar a influência da quantidade de carvão, adicionado durante a preparação, foram calcinadas duas amostras com 250 mg de carvão activado (correspondendo a 12,5% da massa total) com diferentes velocidades de aquecimento. Os resultados de reactividade destas amostras estão representados na Figura 3.24.

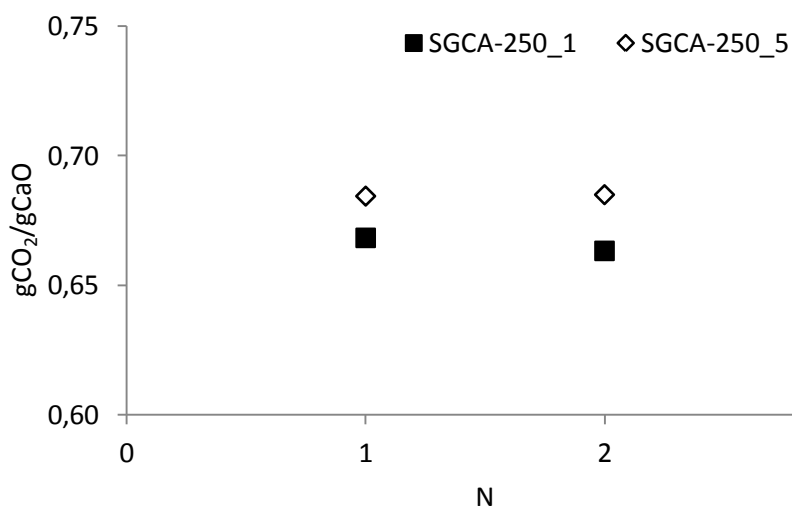


Figura 3.24 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (250 mg -12, 5%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.

Verifica-se, novamente, que a amostra com melhores resultados de reactividade é a amostra que foi calcinada a uma velocidade de aquecimento superior, ou seja, 5 °C/min.

3.3.1.3. Comparação entre a amostra SGCA-500_1 e a SGCA-500_5

Do mesmo modo que anteriormente, neste ponto comparam-se duas preparações com 500 mg (correspondendo a 25% da massa total), os resultados são:

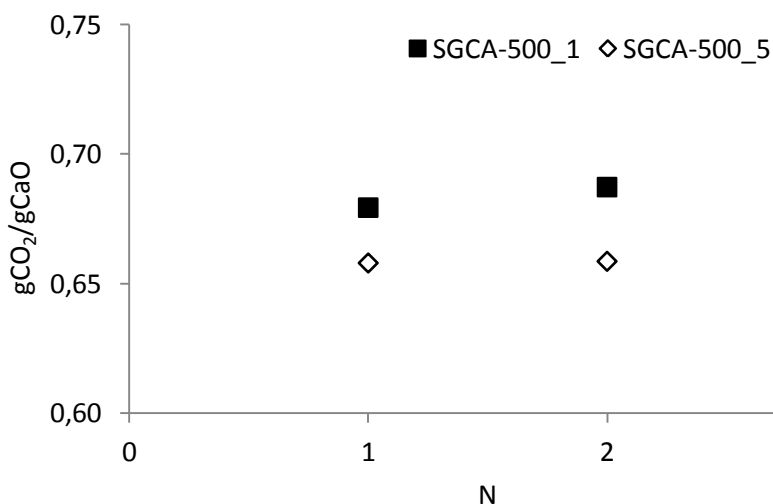


Figura 3.25 – Resultado da reactividade testada na TG para o óxido de cálcio suportado com carvão activado (500 mg - 25%) e calcinado a 750°C a velocidades diferentes, 1°C/min e 5°C/min.

Quando a quantidade de carvão activado é superior, ou seja, quando adicionadas 500 mg à preparação de óxido de cálcio, este adsorvente demonstra ter uma maior capacidade de adsorção para uma velocidade inferior (1°C/min). Portanto, pode-se dizer que quando a quantidade de estruturante é superior, deve-se utilizar uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação baixa, para garantir que todo o carvão queime ao longo do processo de

aquecimento, criando espaços vazios na estrutura do óxido, fazendo com que a adsorção do CO_2 seja mais eficaz.

3.3.1.4. Comparação da variação da massa de carvão activado para a mesma velocidade de calcinação.

Após o estudo da influência da velocidade de aquecimento na calcinação, pode-se, ainda, comparar as diferentes preparações em termos de quantidade de carvão adicionadas, para a mesma velocidade de calcinação. Os resultados obtidos encontram-se representados nas Figuras 3.26 e 3.27.

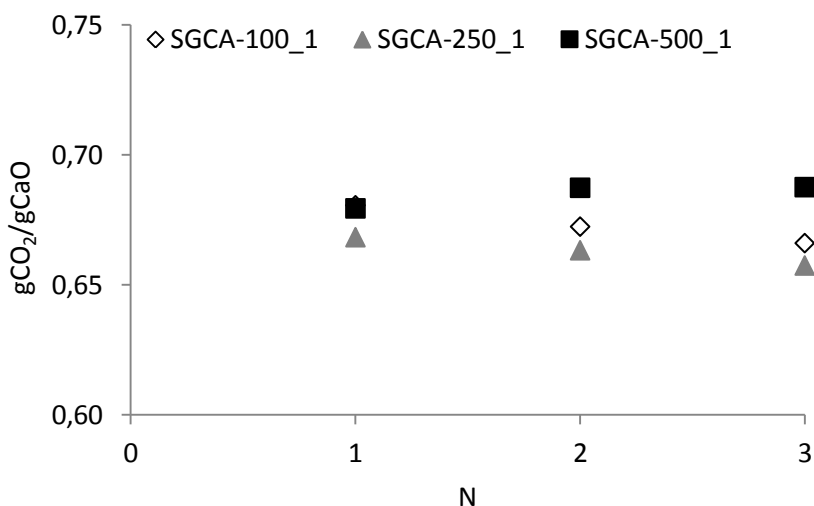


Figura 3.26 – Resultado da reactividade testada na TG para os óxidos de cálcio suportados diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pela observação dos resultados da reactividade obtidos por TG para os óxidos de cálcio suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, verifica-se que a baixa velocidade favorece o adsorvente com maior quantidade de estruturante (Figura 3.26).

No entanto, segundo os resultados representados na Figura 3.26, para a velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ esta situação não se verifica, podendo dever-se à heterogeneidade da amostra. Por tal, a amostra que apresentou melhor desempenho (SGCA-500_1) foi seleccionada para ser submetida a um maior número de ciclos de calcinação/carbonatação na unidade laboratorial, resultados estes que serão apresentados posteriormente.

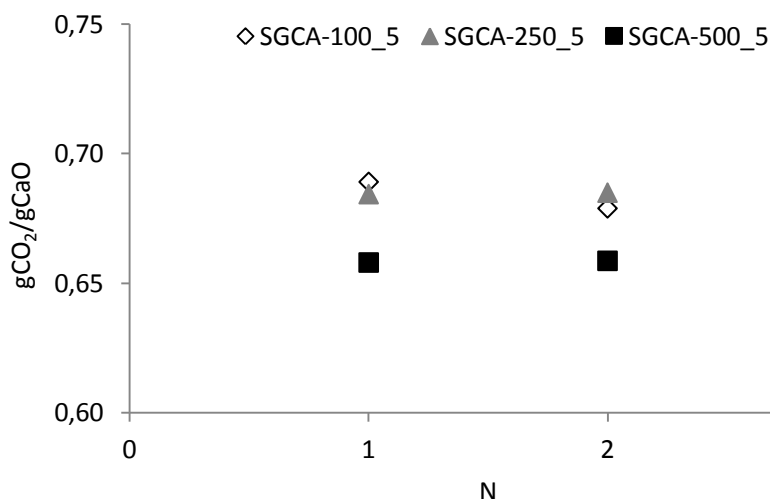


Figura 3.27 – Resultado da reactividade testada na TG para os óxidos de cálcio suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 5°C/min.

Para velocidade de aquecimento de calcinação mais elevados, como se verificou pelo caso anterior, a amostra com maior quantidade de carvão activado (500mg) apresenta menor reactividade e, por isso, desactiva rapidamente. Enquanto que, para as outras quantidades, 100 e 250 mg, a velocidade de aquecimento não influencia significativamente o comportamento do adsorvente, apesar da amostra SGCA_250_5 apresentar uma reactividade com uma tendência crescente. Por isso, esta amostra foi seleccionada para a realização de uma maior número de ciclos de calcinação/carbonatação na unidade laboratorial de modo a verificar a evolução da reactividade ao longo dos ciclos.

3.3.1.5. Comparação da perda de reactividade entre as preparações com carvão activado e sem carvão activado (SG0)

Para estudar a influência do carvão activado nos adsorventes, as amostras preparadas com este, estudadas nos pontos anteriores, foram comparadas com a preparação de óxido de cálcio sem a adição de carvão activado (SG0). Na Figura 3.28 e 3.29 estão os resultados obtidos.

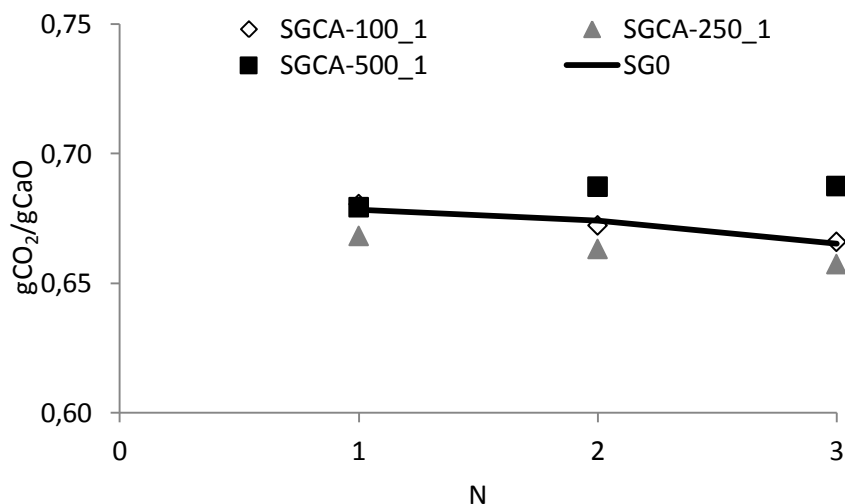


Figura 3.28 – Resultado da reactividade testada na TG para os CaO suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 1°C/min comparada com a preparação de CaO sem carvão activado calcinado à velocidade de 5°C/min (SG0).

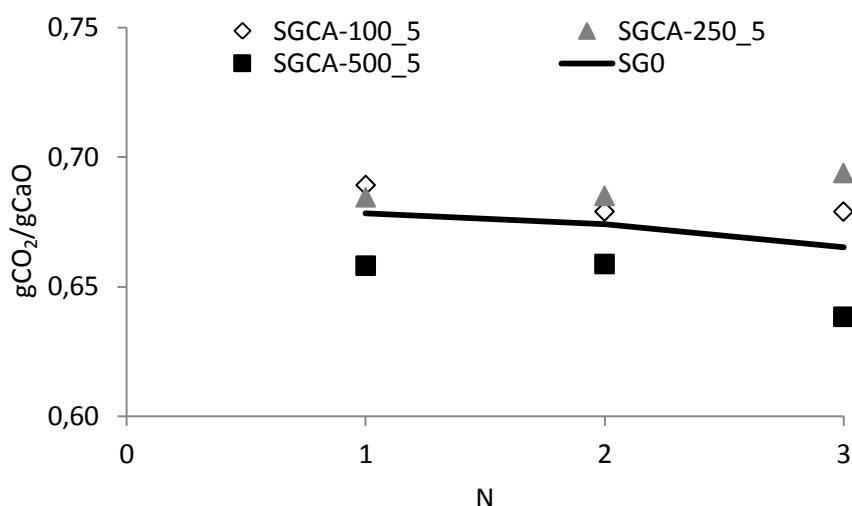


Figura 3.29 - Resultado da reactividade testada na TG para os CaO suportados com diferentes quantidades de carvão activado e calcinados a 750°C à velocidade de 5°C/min comparada com a preparação de CaO sem carvão activado calcinado à mesma velocidade (SG0).

Das figuras anteriores pode-se dizer que a amostra que obtém reactividade semelhante ao adsorvente SG0, preparado sem carvão activado, é a que tem menor quantidade de carvão, ou seja 100mg, para as duas velocidades de aquecimento de calcinação em estudo. Sendo que, os valores obtidos para os adsorventes com carvão vão-se distanciando dos resultados obtidos para o SG0 ao longo dos ciclos de carbonatação/calcinação.

3.3.2. Unidade Laboratorial – Reactor

Como foi referido anteriormente foram seleccionados os dois adsorventes que mostraram melhor comportamento nos ciclos de carbonatação/calцинаção realizados por análise termogravimétrica, ou seja, o SGCA_250_5 (CaO com carvão activado (250 mg) calcinado à velocidade de 5°C/min) e o SGCA-500_1 (CaO com carvão activado (500mg) calcinado à velocidade de 1°C/min). Estas amostras foram testadas na unidade laboratorial, no reactor, onde foram realizados 10 ciclos de calcinação/carbonatação para verificar se a tendência de aumento de reactividade ao longo dos ciclos.

3.3.2.1. Comparação das amostras SGCA-500_1 e SGCA-250_5 com a amostra SG0

Os dados registados no programa *LabView*, e representados na figura seguinte, traduzem a evolução da concentração de CO₂ ao longo do tempo para cada um dos ciclos de calcinação/carbonatação.

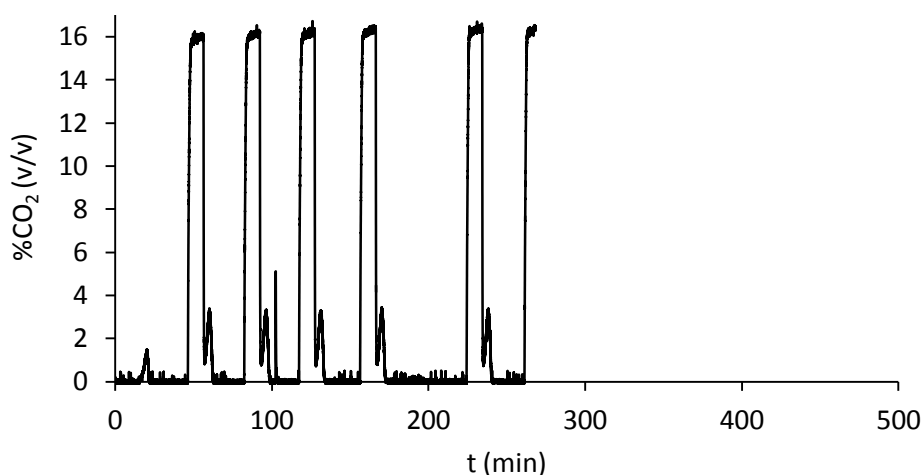


Figura 3.30 – Exemplo da evolução da [CO₂] ao longo do tempo.

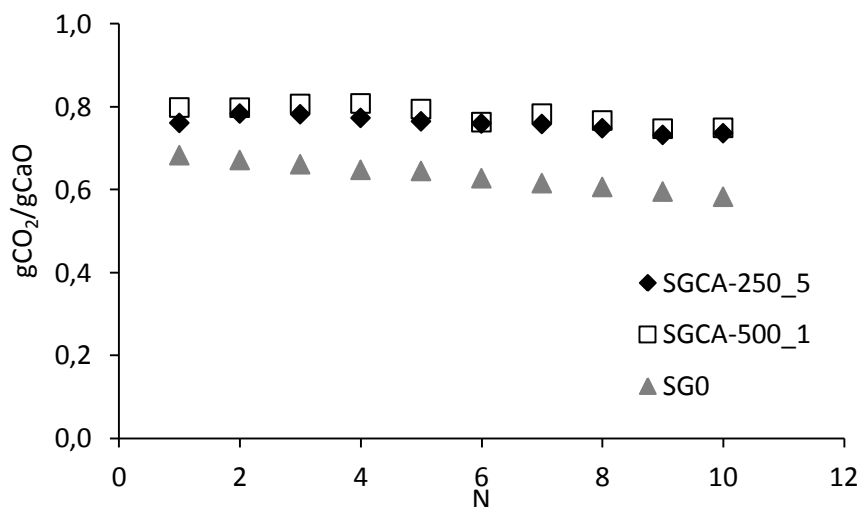


Figura 3.31 – Comparação da reactividade entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão activado.

Pela Figura 3.31 é possível verificar que a adição de carvão activado influencia positivamente a capacidade de adsorção do CaO. É, também, possível afirmar que o adsorvente com maior quantidade de carvão activado (500mg), adicionado à preparação, e calcinado a uma velocidade mais lenta (1°C/min) apresenta melhores resultados, que a preparação com menor quantidade e aquecida mais rapidamente. Este resultado pode dever-se à velocidade de calcinação ser mais lenta, o que faz com que o carvão queime mais devagar e, assim, crie espaços mais uniformes, como já se tinha concluído no estudo da influência da velocidade de aquecimento da etapa de calcinação e pode ser justificado através dos resultados de caracterização das amostras.

Em termos de reactividade, comparando as duas amostras que foram preparadas com a adição de carvão activado (SGCA-250_5 e SGCA-500_1) com a amostra SG0, onde não foi adicionado qualquer tipo de estruturante, os resultados são bastante promissores. Apesar do comportamento entre as amostras ser semelhante, em termos de evolução ao longo do número de ciclos, com valores que rondam os 0,81 g CO₂/g CaO, no entanto, a reactividade nas amostras com carvão demonstra ser superior em cerca de 20%, em relação à amostra sem carvão. O que revela ser bastante positivo, uma vez que demonstra que a desactivação destes adsorventes é relativamente constante ao longo dos ciclos.

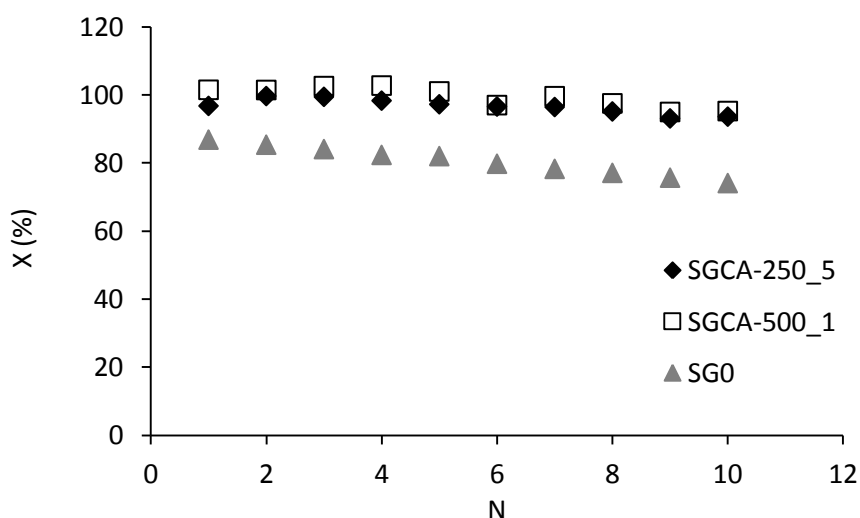


Figura 3.32 – Comparação da evolução da conversão entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão activado.

Na Figura 3.32 pode-se observar que as conversões para as amostras com carvão, tal como acontece com a reactividade, são superiores às da amostra SG0, obtendo-se valores muito próximas de 100%.

Pela Figura 3.33 é possível verificar que a perda de capacidade de adsorção das amostras com carvão é sempre inferior a 4%, tendo uma média de cerca de 1 % a cada ciclo.

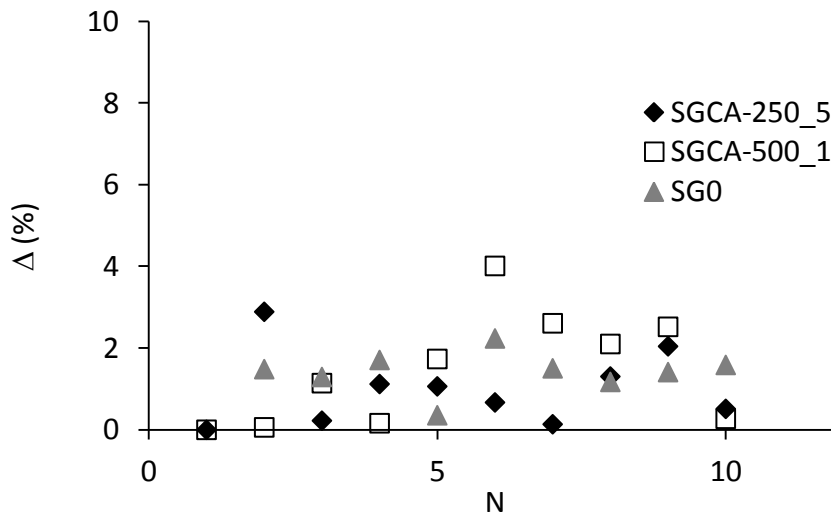


Figura 3.33 – Comparação da evolução da variação da conversão entre as 3 preparações de óxidos de cálcio diferentes, com e sem carvão ativado.

- Caracterização: Raios-X

Na Figura 3.50 estão representados os difractogramas de Raios-X para as amostras de CaO com adição de carvão ativado e a amostra sem carvão (SG0), antes dos ciclos de calcinação/carbonatação, de modo a comparar os efeitos da adição do carvão ativado na cristalinidade das amostras.

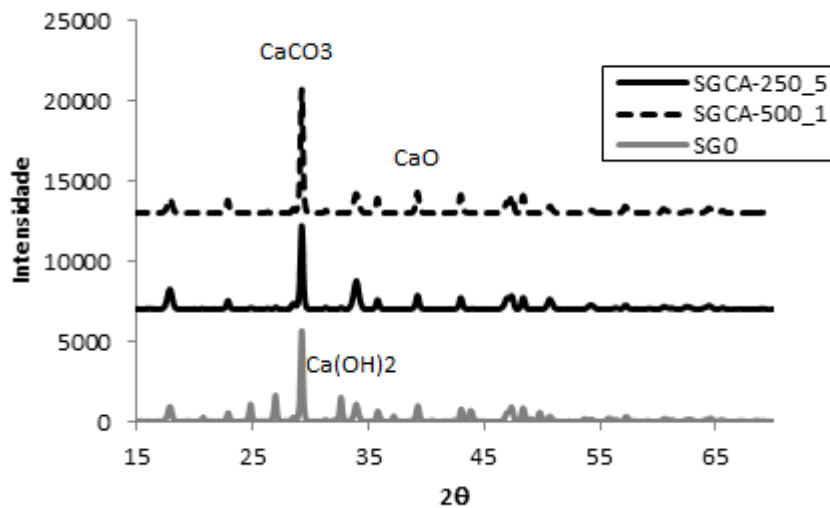


Figura 3.34 – Caracterização dos CaO com carvão activado em comparação com a amostra SG0 – Raios-X – Antes dos ciclos.

Pode-se, então, afirmar que antes dos ciclos de carbonatação/ calcinação todas as amostras demonstram a forma de CaCO_3 , apresentando o seu pico de maior intensidade aos 29° .

Na Figura 3.35 encontram-se os difractogramas das amostras depois de serem submetidas aos ciclos de calcinação/carbonatação.

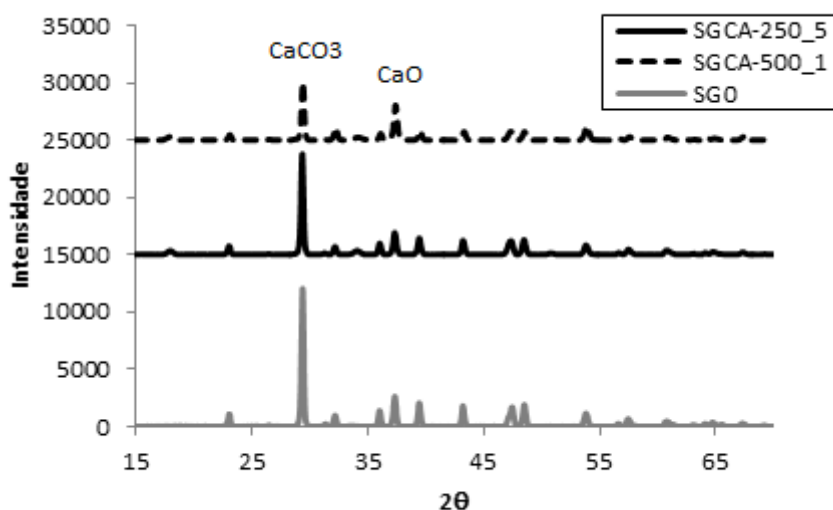


Figura 3.35 – Caracterização dos CaO com carvão activado em comparação com a amostra SG0 – Raios-X – Depois dos ciclos.

As amostras SGCA-250_5 e SGCA-500_1 demonstram não sofrer grandes alterações estruturais ao longo dos ciclos de calcinação/carbonatação. Apenas apresentam uma ligeira alteração devido ao aparecimento de um pico de maior intensidade aos 34°, correspondente ao Ca(OH)₂.

Tabela 3.5 – Tabela resumo dos resultados da caracterização por Raios-X.

	Antes dos ciclos					Depois dos ciclos				
	CaCO ₃		CaO		\bar{d}_c (nm)	CaCO ₃		CaO		\bar{d}_c (nm)
	2θ	I	2θ	I		2θ	I	2θ	I	
SGCA-250_5	29	2826	37	6	33	29	8425	37	1729	36
SGCA-500_1	29	3591	37	0	35	29	5000	37	3045	35
SG0	29	4	37	57	-	29	2	37	28	50

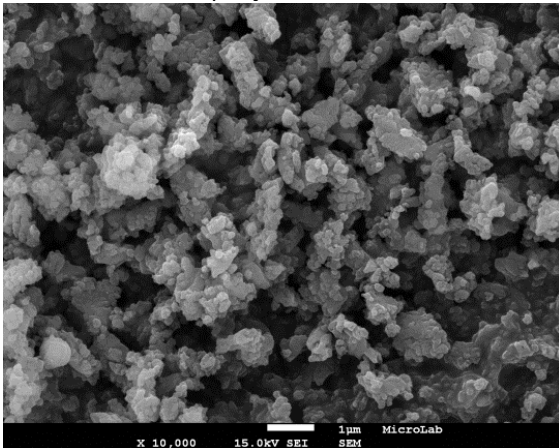
Em relação ao tamanho médio das partículas (Tabela 3.5), calculado a partir da largura a meia altura do pico mais intenso, as amostras de CaO, preparadas pelo método sol-gel via citrato com a adição de carvão activado, demonstram ter valores muito próximos. Isto indica que é igualmente vantajoso preparar uma amostra com maior quantidade de carvão activado e calcinada com uma velocidade de aquecimento lenta, como adicionar uma menor quantidade de carvão e calcinar com uma velocidade mais elevada.

Em relação à amostra SG0 a diferença de tamanho de partículas é bastante significativo.

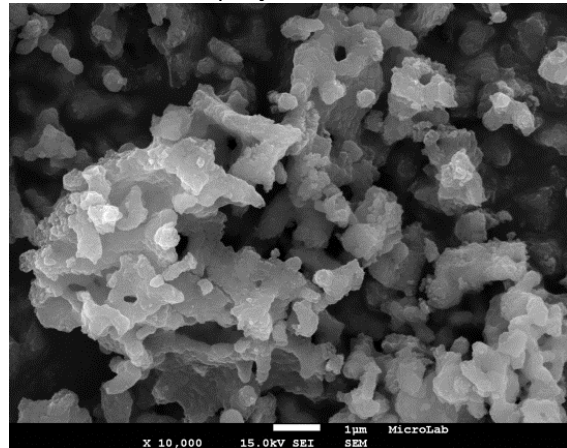
- Caracterização: SEM

A caracterização feita por espectroscópio electrónica de varrimento permite ver as alterações estruturais antes e depois dos ciclos.

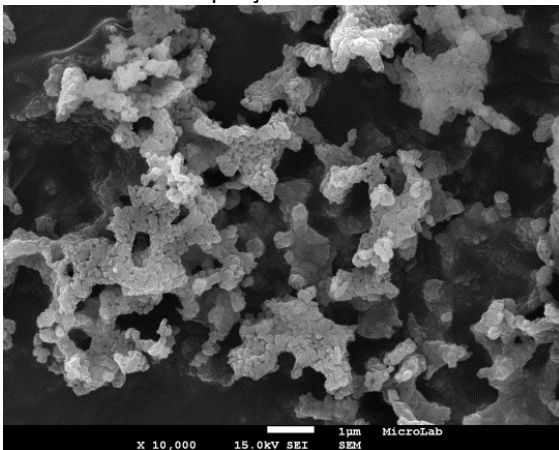
(a)
SGCA-500_1: antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



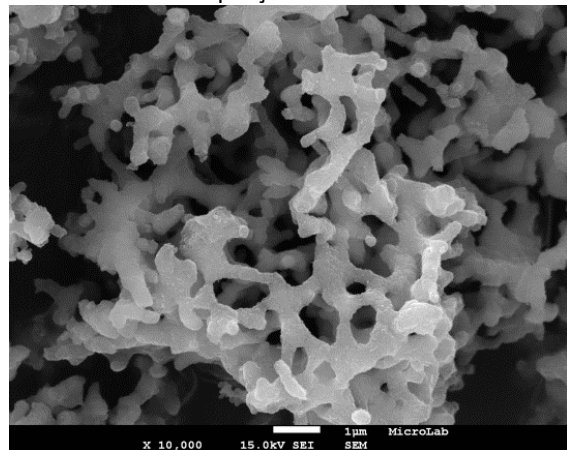
(b)
SGCA-500_1: após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



(c)
SGCA-250_5: antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



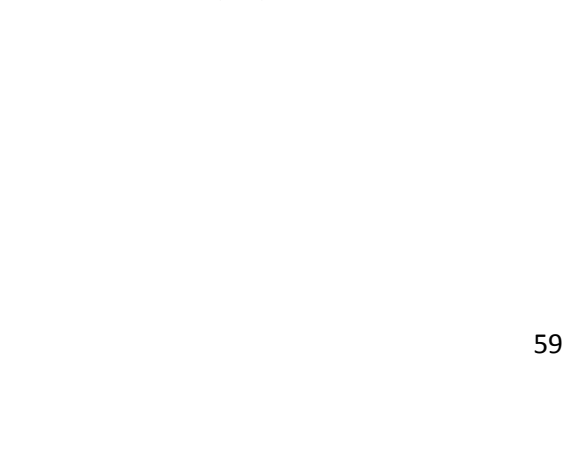
(d)
SGCA-250_5: após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



(e)
SG0 : antes do teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



(f)
SG0 : após teste
Escala : 1 μm
Ampliação : 10000x



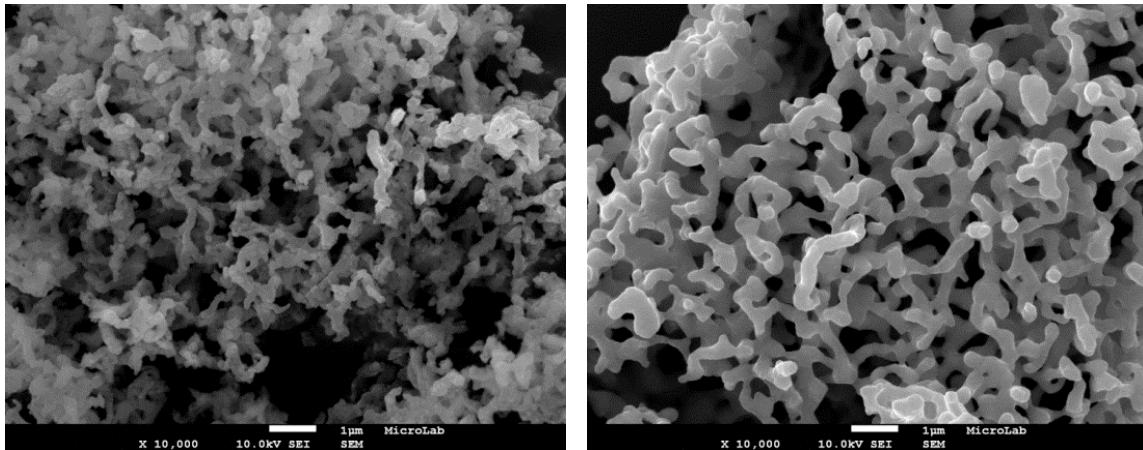


Figura 3.36 – Imagens de SEM das amostras em estudo.

A presença de carvão activado nas amostras de CaO, preparadas pelo método sol-gel, provoca maior sinterização das partículas, sendo possível observar a sua aglomeração analisando, por exemplo, a diferença da Figura 3.36 (a) para a (b). É, também, bastante perceptível a existência de espaços vazios entre os aglomerados de partículas, antes e depois dos ciclos. Estes espaços foram criados pela queima do carvão activado durante o processo de calcinação do mesmo. (Figura 3.36 (c) e (d) e Figura 3.37)

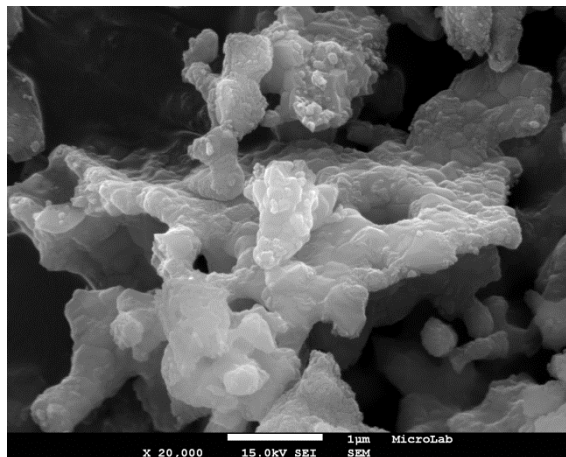


Figura 3.37 – Imagens de SEM a uma ampliação de 20000x da amostra SGCA-250_5, depois dos ciclos.

Estes espaços vazios, referidos anteriormente, fazem com que a adsorção de CO₂ seja mais eficaz, sendo assim, possível que o adsorvente não desactive rapidamente.

4. Conclusões

Este trabalho consistiu inicialmente num estudo preliminar em que foram comparadas as reactividades dos três adsorventes em estudo: ARS-1 (resíduo de pó de mármore), CaCO_3 comercial (Merck) e SGO (óxido de cálcio sintetizado pelo método sol-gel).

Os resultados da reactividade mostram que o ARS-1 tem uma capacidade de adsorção superior em 17% em relação ao CaCO_3 – Merck e o SGO têm uma reactividade superior à do ARS-1 na mesma proporção. Como o ARS-1 revela uma capacidade de adsorção superior à do CaCO_3 , então um dos objectivos deste trabalho foi atingido, como o ARS-1 é um resíduo industrial, as vantagens da sua utilização são imensas, nomeadamente a nível ambiental e económico. As caracterizações realizadas às três amostras foram de encontro com os resultados obtidos para a reactividade. Assim é possível destacar os resultados obtidos pela adsorção de azoto (BET) em que o ARS-1 tem uma área específica de $6,125 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume poroso de $0,622 \text{ cm}^3/\text{g}$ STP.

Num estudo paramétrico foram testadas algumas alterações nas condições operatórias, nomeadamente, o efeito da temperatura constante (calcinação e carbonatação à temperatura de 750°C), efeito do tempo de carbonatação, efeito do número de ciclos e ainda o efeito da variação da percentagem de CO_2 na corrente gasosa. Apesar de alguns destes resultados não ter melhorado a capacidade de adsorção do adsorvente, outros revelaram alguns aspectos inovadores.

A alteração dos tempos de carbonatação mostrou que se pode utilizar tempos de carbonatação mais curtos que este não vai influenciar significativamente os resultados da reactividade assim como não vai provocar alterações significativas na morfologia do adsorvente. Também o aumento do número de ciclos mostra que a reactividade a partir do décimo ciclo tem uma perda de reactividade muito menos acentuada de ciclo para ciclo. Mantendo uma capacidade de adsorção de $0,35 \text{ gCO}_2/\text{gCaO}$. Os resultados de SEM mostram nitidamente a evolução sofrida pela amostra ao longo do número de ciclos.

Noutra vertente do trabalho foram estudadas algumas alterações ao processo de preparações de óxidos de cálcio pelo método sol-gel, adicionando um estruturante (carvão activado) de maneira a este alterar a morfologia da amostra, de maneira a que a sua capacidade de adsorção de CO_2 seja mais eficaz.

Os resultados obtidos mostram que a reactividade dos CaO suportados tem uma tendência crescente. Este facto nunca foi relatado em qualquer outro estudo. As amostras que mostraram melhores resultados foram a SGCA-250_5 e SGCA-500_1 em que na primeira utiliza-se uma quantidade baixa de estruturante e uma velocidade de calcinação elevada e na segunda usa-se uma quantidade superior de carvão activado a uma velocidade inferior.

Ao calcinar a amostra com carvão este vai criar uma rede de canais e de espaços vazios que vão facilitar em cerca de 10% a capacidade de adsorção de CO_2 em relação à amostra SGO (sem carvão activado). Estas duas amostras necessitam de uma caracterização mais

aprofundada da área específica criada pelo carvão, mas no âmbito deste trabalho este estudo já não foi possível realizar.

Numa perspectiva de trabalho futuro deveriam ser estudados outros resíduos de mármore, provenientes de outras serrações de mármore de diferentes zonas do país, pois a composição do mármore difere de zona para zona.

Neste trabalho em relação as preparações de óxido de cálcio com a adição de um estruturante de carvão activado apenas foram testadas algumas quantidades de carvão e duas velocidades diferentes, assim no âmbito de um trabalho futuro seria interessante otimizar as condições de operação para obtenção que melhores resultados de capacidade de adsorção de CO₂, assim como uma caracterização textural mais exaustiva das amostras obtidas neste trabalho, que dentro do tempo útil da tese de mestrado não foi possível realizar.

5. Bibliografia

- [1]. <http://www.epa.gov> (Outubro 2012)
- [2]. <http://globalwarming.com> (Outubro 2012)
- [3]. <http://www.ecosanity.org> (Outubro 2012)
- [4]. <http://www.globalwarming.org.in> (Outubro 2012)
- [5]. http://ec.europa.eu/energy/publications/doc/statistics/ext_co2_emissions_by_sector.pdf (Março 2013)
- [6]. Blamey, J.; Anthony, E.J.; Wang, J.; Fennell, P.S., The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 260–279
- [7]. <http://www.co2storage.org.uk/what-is-ccs> (Outubro 2012)
- [8]. <http://www.galpenenergia.com> (Outubro 2012)
- [9]. <http://ria.ua.pt/bitstream/10773/605/1/2009000616.pdf> (Outubro 2012)
- [10]. González, M., preparation and characterization of Ca-based sorbents suitable for CO₂ capture, Dissertação de Mestrado, 2012
- [11]. Ramesh Thiruvengkatachari, Shi Su, Hui An, Xin Xiang Yu, Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009) 438–455
- [12] Gupta, H.; Fan, L.S. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. *Ind. Eng. Chem.Res.* 2002. 41(16), 4035-4032
- [13]. <http://www.revistaecoenergia.com.br/wp-content/uploads/2012/03/Revista-Ecoenergia-Edicao-009-algae.pdf> (Novembro 2012)
- [14]. Dean, C.C.; Blamey, J.; Florin, N.H.; Al-Jeboori, M.J.; Fennell, P.S., The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Engineering Research and design*, 2010.
- [15]. Barker R. Reversibility of the reaction CaCO₃. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1973; 23(10), 733–42.
- [16]. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cal> (Novembro 2012)
- [17]. <http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2010/06/oxido-de-calcio.jpg> (Novembro 2012)
- [18]. <http://www.brasilecola.com/quimica/marmore-reacao-quimica-na-natureza.htm> (Novembro 2012)

- [19].Florin, N.H; Blamey, J.; Fenell, P.S., Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture from large point source. *Energy Fuels* 2010, 24, 4598-4604
- [20].Fenell, P.S.; Davidson, J.F.; Dennis J.S.; Hayhurst, A.N., Regeneration of sintered limestone sorbents for the sequestration of CO₂ from combustion and other systems. *Journal of the Energy Institute* 2007, Vol 80 No 2
- [21].Sun, P.; Grace, J.R.; Lim, C.J., The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO₂ Capture in Energy Systems. *AIChE Journal*, 53(9):2432-2442, 2007.
- [22].Lysikov, A.I.; Salanov, A.N.; Okunev, A.G., Change of CO₂ Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:4633-4638, 2007.
- [23].RH. Borgwardt, Sintering of nascent calcium oxide. *Chemical Engineering Science*; 44(1), 53–60, 1989
- [24]. Liu, W.Q.; Feng, B.; Wu, Y.Q.; Wang, G.X.; Barry, J.; Da Costa, J.C.D., Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture. *Environmental Science & Technology*, 44(8):3093–3097, 2010.
- [25]. Yanqing Zhu, Sufang WU, Xieqing Wang, Nano CaO grain characteristics and growth moder under calcinations, *Chemical Enginnering Journal* 175, 512-518, 2011
- [26]. Santos, E. T.; Alfonsín, C.; Chambel, A. J. S.; Fernandes, A.; Soares Dias, A. P.; Pinheiro, C. I. C.; Ribeiro, M. F. Investigation of a stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO₂ capture. *Fuel*, 94(0), 624-628, 2012
- [27]. C. Luo, Y. Zhen, N. Ding, Q. L. Wu, C. G. Zheng, SGCS-made ultrafine CaO/Al₂O₃, *Chinese Chemical Letters* 22 (2011) 615-618.
- [28].Macías-Pérez, M.C.; Bueno - López, A.; Lillo-Ródenas, M.A.; Salinas – Martínez de Lecea, C.; Linares –Solano, A. , SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: Importance of calcium loading and dispersion. *Fuel* 86, 677-683, 2007
- [29]. Alfonsín, C.; CaO based sorbents looping cycles for CO₂ capture, Dissertação de mestrado, 2011
- [30].J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007