



Joana Fernandes Hipólito

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Influência das condições operatórias na
síntese de adsorventes à base de CaO com
carvão ativado na Captura de CO₂.**

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

Orientadora: Prof. Doutora Carla Pinheiro, UTL/IST
Co-orientadora: Prof. Doutora Isabel Fonseca, UNL/FCT

Júri:

Presidente: Prof. Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Doutor Auguste Rodrigues Fernandes
Vogais: Prof. Doutora Carla Isabel Costa Pinheiro
Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

“Copyright” Joana Fernandes Hipólito, FCT / UNL e 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

A realização desta dissertação não teria sido possível sem a ajuda fundamental de determinadas pessoas que foram imprescindíveis no meu trabalho e que demonstraram grande cooperação, de forma a melhorar a qualidade na sua elaboração.

Desde o início, o grupo CRERG (*Catalysis and Reaction Engineering Research Group*) do Instituto Superior Técnico (IST/UTL) recebeu-me da melhor forma possível, tornando a minha integração mais fácil. Todas as pessoas deste grupo foram fantásticas, sempre que era necessário ajudavam-me, contribuindo para a realização de um melhor trabalho. A simpatia e boa disposição nunca faltavam, levando a uma maior motivação para além do trabalho. Neste grupo, tenho que agradecer especialmente à Suse, a minha colega de laboratório que foi espetacular a todos os níveis, a sua presença e ajuda foram muito importantes durante a dissertação; à Doutora Inês Graça que com a sua experiência me ajudou a contornar e ultrapassar eventuais contratemplos e ao Doutor Auguste Fernandes que através da transmissão de conhecimentos nas técnicas de caracterização, foi uma grande ajuda na prática e utilização destas e nas suas potenciais aplicações.

Relativamente aos restantes elementos, todos contribuíram na transmissão de conhecimentos de um pouco de todos neste trabalho.

Um agradecimento também à Doutora Sílvia Quaresma (IST-UTL) pela sua ajuda e apoio na técnica de difração de raios-X e também à Doutora Isabel Nogueira, do IST, pelas imagens SEM das amostras preparadas. Agradeço ao engenheiro Nuno Costa (FCT-UNL) pela caracterização textural por adsorção de azoto das amostras desta dissertação e por toda a disponibilidade e apoio.

Especial agradecimento ao Doutor Edgar Santos, pelas suas visitas que foram essenciais na compreensão de toda a temática e todos os seus conselhos e transmissão de conhecimentos na realização deste trabalho.

Queria agradecer principalmente à minha orientadora Professora Doutora Carla Pinheiro (IST/UTL), por todo o empenho, entusiasmo, apoio, disponibilidade e paciência que demonstrou durante a dissertação e pela partilha de conhecimentos e conselhos dados a fim de uma melhor qualidade deste trabalho, tendo sido um privilégio conhecer e trabalhar com a professora.

Agradeço ainda à minha co-orientadora, Professora Doutora Isabel Fonseca (FCT/UNL) por toda a ajuda, disponibilidade e apoio na realização desta dissertação.

A toda a minha família e amigos, por toda a paciência, compreensão e apoio que me deram ao longo destes meses, motivando-me sempre a dar o meu melhor, a concretização desta dissertação é dedicada a todos eles.

Um obrigado a todos os que foram mencionados, por me transmitirem o que realmente significa a investigação, uma luta diária na descoberta da ciência que tem muito para dar e por toda a motivação e disponibilidade!

Resumo

Este trabalho centra-se na síntese, caracterização e teste de adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão ativado como estruturante para a captura de CO₂ pelo processo do ciclo de cálcio.

Os adsorventes à base de CaO podem ser naturais ou sintéticos para a remoção de CO₂ a partir de fontes de gases de combustão, de modo a diminuir as emissões de gases poluentes, principalmente de CO₂ em fontes de gases de combustão.

Os adsorventes sintéticos à base de CaO foram preparados pelo método sol-gel, usando precursores de cálcio e carvão ativado como estruturante. Estes adsorventes foram testados pelo método do ciclo de cálcio. Este ciclo explora a reação reversível gás-sólido entre o CaO e o CO₂ formando o carbonato de cálcio. A carbonatação tem uma capacidade máxima de captura de 0,786 g CO₂/ g CaO. Posteriormente, quando aplicado calor suficiente para a conversão de carbonato de cálcio em óxido de cálcio, dá-se a calcinação através da reação reversa, libertando CO₂. Desta forma, ocorre a produção de uma corrente pura de CO₂.

O principal problema nestes adsorventes é a perda da capacidade de adsorção do CO₂, ou desativação com o aumento de número de ciclos. Com o objetivo de obter adsorventes estáveis na adsorção de CO₂, introduziu-se carvão ativado como estruturante na síntese de adsorventes à base de CaO através do método sol-gel.

Os adsorventes sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de N₂, SEM e análise termogravimétrica.

Neste trabalho foram preparados 3 tipos diferentes de adsorventes à base de CaO: sem carvão ativado, com carvão ativado granular e com fibras de carvão ativado. O objetivo principal foi estudar a influência das condições operatórias no desempenho destes adsorventes para a captura de CO₂. Os resultados obtidos neste estudo, permitiram concluir que o uso de carvão ativado na síntese de adsorvente à base de CaO com elevada reatividade, aumenta a sua estabilidade não havendo desativação ao longo de 10 ciclos de carbonatação e calcinação, resolvendo o problema de sinterização durante os ciclos. O uso de carvão ativado na forma de fibras ou granular, posteriormente calcinado a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e com uma quantidade média de carvão (250 mg) na sua síntese, conduz a adsorventes com uma boa estabilidade, sem desativação e uma reatividade elevada, cerca de 60% a 70% durante 10 ciclos.

Termos Chave: Captura CO₂, Método Sol-gel, adsorvente sintético, reatividade, carvão ativado, estabilidade.

Abstract

This work focus on synthesis of CaO/Activated carbon based sorbents for CO₂ Capture by “calcium-looping cycle” post-combustion processes. CaO sorbents can be used as synthetic or natural for removal CO₂ from combustion flue gases sources to decreasing the emissions of greenhouse gases, mainly CO₂.

The synthetic CaO sorbents were prepared by sol- gel method using calcium precursors and activated carbon as structuring. These sorbents were tested in calcium looping or carbonate looping process. This cycle exploits the reversible gas-solid reaction between CaO and CO₂ to form calcium carbonate, known as carbonation, the maximum capture in carbonation is 0,786 g CO₂/ g CaO. Following by calcination, it is implemented reverse reaction when sufficient heat is applied to calcium carbonate and CO₂ can be released producing a pure CO₂ stream.

The main problem in these sorbents is overcoming loss in CO₂ capture capacity of calcium oxide with increasing number of reaction cycles. As solution of sorbent activity loss was studied the development and performance of activated carbon in CaO sorbents synthesis by sol-gel method. The comparison of these sorbents with synthetic CaO sorbents without carbon allowed a deeper knowledge of these sorbents with purpose of a better performance on CO₂ Capture.

The synthesized sorbents were characterized by techniques as X-ray diffraction, N₂ adsorption, SEM and thermogravimetric analysis.

In this work, three different CaO-based sorbents were prepared: without activated carbon, with granular activated carbon and activated carbon fibers. The main objective was understanding the influence of operation conditions on their performance in CO₂ adsorption. The results obtained for these sorbents show that the use of activated carbon in synthesis of CaO sorbents lead to sorbents with a higher activity and stability without deactivation over 10 cycles of carbonation and calcinations, thus overcoming the problem of sintering. The CaO based sorbents using activated carbon as structuring in the form of fibers or granules, calcined at lower speed (2°C/min) and with medium amounts of activated carbon (250 mg) in synthesis, show a good stability without deactivation and higher reactivity of about 60-70% during 10 cycles.

Keywords: CO₂ capture, sol-gel method, synthetic sorbents, reactivity, activated carbon, stability.

Índice geral

Agradecimentos.....	I
Resumo	III
Abstract.....	V
Índice geral.....	VII
Índice de figuras	XI
Índice de tabelas.....	XV
Lista de abreviaturas.....	XVII
Lista de símbolos	XIX
Introdução.....	1
Capítulo 1.....	3
Enquadramento.....	3
1.1 – Generalidades	3
1.2 – Captura e armazenamento de CO ₂	4
1.2.1 – Progresso científico - Tecnologias de captura de CO ₂	5
1.2.2 – Captura de CO ₂ por Pós-Combustão	8
1.3 - Ciclo de Cálcio em Processos de Pós-Combustão	10
1.3.1 Aplicações na Indústria.....	11
1.4 - Adsorventes naturais à base de cálcio	13
1.4.1 - Desativação dos adsorventes.....	14
1.4.2 - Sinterização de Adsorventes à base de cálcio.....	15
1.5 - Adsorventes sintéticos	18
1.5.1 - Métodos de síntese para adsorventes à base de cálcio.....	19
1.5.2 - Adsorventes suportados à base de CaO.....	24
1.6 - Influência da hidratação em adsorventes à base de CaO	27
1.7 - Conclusões gerais	29
Capítulo 2.....	31
Parte experimental: Materiais e métodos	31
2.1 - Adsorventes.....	31
2.2 - Preparação de Óxidos de Cálcio pelo método Sol-Gel.....	31
2.3 - Caracterização dos adsorventes.....	34
2.3.1 - Adsorção de Azoto	34
2.3.2 - SEM.....	37
2.3.3 - Difracção de Raio-X	37
2.3.4 - Termogravimetria (TGA)	38

Capítulo 3.....	41
Unidade laboratorial de captura de CO₂	41
3.1 - Descrição da unidade	42
3.2 - Ensaios com ciclos de carbonatação/calцинаção.....	43
Capítulo 4.....	45
Resultados experimentais	45
4.1 - Estudo preliminar	46
4.1.1 - Influência das condições de preparação: Formação do gel e Hidratação inicial.	46
4.1.2 - Influência da duração de carbonatação nos ciclos	54
4.1.3 - Testes de reprodutibilidade	55
4.1.4 - Conclusões gerais	57
4.2 - Estudo da Reatividade nos ciclos carbonatação e calcinação.....	59
4.2.1 - Adsorventes sintéticos de CaO.....	60
4.2.2 - Adsorventes sintetizados com carvão ativado.....	61
4.2.3 - Adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado	71
4.3 – Discussão de resultados	73
Capítulo 5.....	77
Conclusões e perspectivas futuras	77
Referências Bibliográficas.....	81

Índice de figuras

Figura 1.1 - Emissões mundiais de gases poluentes em 2011 na Europa ²	3
Figura 1.2 – Evolução das emissões de CO ₂ entre 1850 a 2030 ⁴	4
Figura 1.3 – Etapas do processo CCS ⁷	5
Figura 1.4 – Métodos do processo CCS ⁸	6
Figura 1.5 - Técnicas de captura de CO ₂ por Pós-Combustão.	8
Figura 1.6 - Equilíbrio da Pressão de Vapor em função da temperatura de acordo com as reacções de carbonatação e calcinação do ciclo de cálcio. ²¹	10
Figura 1.7 - Evolução temporal da reactividade de um adsorvente à base de cálcio durante: a- reacção de Carbonatação e b- reacção de Calcinação ²²	11
Figura 1.8 - Esquema ilustrativo do processo do ciclo de cálcio.	12
Figura 1.9 – Calcário ³¹	13
Figura 1.10 – Dolomite ³²	13
Figura 1.11 - Evolução da conversão de CaO ao longo dos ciclos de 5 tipos diferentes de calcário e uma dolomite. ²³	14
Figura 1.12 - Evolução da Capacidade do CaO para a captura de CO ₂ ao longo de 50 ciclos. ²¹	15
Figura 1.13- Esquema de sinterização progressiva durante o ciclo de carbonatação e calcinação:.....	16
Figura 1.14 - Esquema ilustrativo do comportamento de um adsorvente à base de cálcio após 50 ciclos de carbonatação e calcinação: A- 1 ^o decomposição; B- 1 ^o recarbonatação;.....	17
Figura 1.15 - Influência da temperatura de calcinação na conversão de CaO ao longo de 20 ciclos. ²³	17
Figura 1.16 - Influência da duração de calcinação na conversão de CaO ao longo de 20 ciclos. ²³	17
Figura 1.17- Modelo de distribuição de tamanho de poros com diferentes tempos de carbonatação. ³⁸	18
Figura 1.18 - Esquema ilustrativo do Reator de Coluna de bolhas na síntese de PCC. ⁴³	19
Figura 1.19 - Conversão de carbonatação de diferentes adsorbentes CaO ao longo de 9 ciclos.	20
Figura 1.20 - Capacidade de Captura de CO ₂ de diferentes adsorbentes à base de CaO ao longo de 10 ciclos. Carbonatação: 650°C, 30 min, 15% CO ₂ em N ₂ ; calcinação: 800°C, 10 min, N ₂ puro;	21
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. ¹⁵	22
Figura 1.22 - Evolução temporal da reactividade do CaO preparado pelo método sol-gel, com imagens de SEM:	23
Figura 1.23 - Conversão de carbonatação para diferentes adsorbentes de CaO.	24
Figura 1.24 - Variação de Conversão de CaO no adsorvente Cal/Óxido de Alumínio num reator de leito fixo após 20 ciclos. Carbonatação em 20% volume de CO ₂ (N ₂ em equilíbrio) a 650°C durante 10 minutos e calcinação a 100% N ₂ a 950°C durante 5 minutos; hidratação por vapor dos ciclos 11 ao 16 a 300°C em 50% volume de H ₂ O (N ₂ em equilíbrio) durante uma hora ; hidratação por sub-aquecimento a 550°C em 100% CO ₂ durante uma hora nos ciclos 11 ao 16. ⁵²	28
Figura 2.1 - Formação de gel viscoso: (a)- Sem estruturante; (b) - Com carvão ativado moído; (c) -Com fibras de carvão.	32

Figura 2.3 - Calcinação: (a) - Sem estruturante; (b) - Com estruturante (carvão ativado); (c) - esquema ilustrativo dos passos da calcinação na mufla.	33
Figura 2.2 - Secagem de gel: (a) Sem estruturante; (b) Com carvão ativado em pó; (c) Com fibras de carvão.	33
Figura 2.4 - Isotérmicas de adsorção. ⁵⁵	35
Figura 2.5 - Equipamento de SEM: microscópio JEOL modelo 7001F equipado com EDS (<i>energy-dispersive detector</i>)	37
Figura 2.6 - Difratômetro Bruker D8 Advance (IST-IBB).	38
Figura 2.7 - Equipamento SETARAM de modelo TGA92	39
Figura 2.8 - Programa de calcinação na TGA.	39
Figura 3.1 - Esquema representativo da unidade laboratorial da captura de CO ₂ . ¹⁶	41
Figura 3.2 - Unidade laboratorial de Captura de CO ₂ , detetor de CO ₂ e controlador de caudais.	42
Figura 4.1 - Influência do tempo de formação do gel de adsorventes sintéticos à base de CaO.	47
Figura 4.2 - Difractogramas de amostras à base de CaO depois da realização dos ensaios no reator.	47
Figura 4.3 - Influência da hidratação em adsorventes sintéticos à base de CaO: - SG4- adsorvente hidratado; SG7- adsorvente não hidratado.	48
Figura 4.4 - Difractogramas dos adsorventes, SG7- Não hidratado e SG4- Hidratado, em estudo: (a) antes dos ensaios e (b) depois dos ensaios.	49
Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção depois de ensaios: (a)-SG4 e (b) - SG7.	50
Figura 4.6 - Influência da hidratação inicial em amostras sintetizadas com diferentes massas de carvão ativado e calcinadas a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, na sua reatividade ao longo de 10 ciclos.	51
Figura 4.7 - Análise termogravimétrica da amostra CA_500_2.	52
Figura 4.8 - Análise termogravimétrica da amostra CA_500_2 hidratada.	52
Figura 4.9 - Isotérmicas de adsorção da amostra CA_500_2: (a) - antes do ensaio; (b) - depois do ensaio.	53
Figura 4.10 - Imagem de SEM da amostra CA_500_1 antes dos ciclos com ampliação de 10 000 X.	53
Figura 4.11 - Influência de tempo de carbonatação na amostra SG1. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 minutos, 14,5% (v/v) em CO ₂ (N ₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N ₂)	54
Figura 4.12 - Influência de tempo de carbonatação em adsorventes sintetizados com carvão ativado. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 ou 10 minutos, 14,5% (v/v) em CO ₂ (N ₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N ₂	55
Figura 4.13 - Teste de reprodutibilidade da amostra SG1 e SG_Ana.	56
Figura 4.14 - Teste de reprodutibilidade da amostra CA_500_1. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 minutos, 14,5% (v/v) em CO ₂ (N ₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N ₂	57
Figura 4.15 - Perfil temporal da concentração de CO ₂ na corrente de efluente do reator para 10 ciclos de carbonatação/calcinação adquirido no programa <i>LabView</i>	59
Figura 4.16 – Atividade de captura de CO ₂ de adsorventes à base de CaO ao longo dos ciclos de carbonatação/calcinação.	60

Figura 4.17 - Difractogramas das amostras SG4, SG1 e SG7 após os ensaios.....	61
Figura 4.18 - Atividade de adsorventes sintetizados com 100 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.....	63
Figura 4.19 – Atividade dos adsorventes sintetizados com 250 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.....	64
Figura 4.20 - Difractogramas de amostras CA_250_1 e CA_250_2 depois dos ensaios.	64
Figura 4.21 - Atividade dos adsorventes sintetizados com 500 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.....	65
Figura 4.22 - Atividade de adsorventes sintetizados com diferentes massas de carvão ativado, com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 1°C/min.	66
Figura 4.23 - Atividade de adsorventes preparados com diferentes massas de carvão ativado com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 2°C/min.	67
Figura 4.24 - Atividade dos adsorventes sintetizados com diferentes massas de carvão ativado, com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 5°C/min.	67
Figura 4.25 - Comparação entre os melhores adsorventes sintetizados com carvão.....	68
Figura 4.26 - Imagens de SEM a uma ampliação de 10000 X das amostras CA_500_1 e CA_1000_2 antes e depois dos ciclos.	69
Figura 4.27 - Imagens de SEM a ampliações de 1500 x e 500x, respectivamente para antes e depois dos ensaios, das amostras CA_500_1 e CA_1000_2.	70
Figura 4.28 - Atividade de adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado, com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.....	72
Figura 4.29 - Comparação da atividade (%) dos adsorventes sintetizados com maior capacidade de adsorção de CO ₂ ao longo de 10 ciclos.....	73
Figura 4.30 - Capacidade de adsorção de CO ₂ durante 30 ciclos de 3 adsorventes à base de CaO derivados de calcário natural (Havelock), precipitado CaCO ₃ (PCC) e CaCO ₃ precipitado com Al(OH) ₃ na TGA. ²⁰	74
Figura 4.31 - Imagens de SEM a uma ampliação de 10 000 X das amostras de SG7, CA_250_5 e FCA_230_1 antes e depois dos ciclos.....	76

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens dos métodos CCS	7
Tabela 1.2 - Propriedades texturais de diferentes adsorventes à base de CaO. ⁴⁵	20
Tabela 1.3 - Designações dos adsorventes à base de CaO ⁴⁸ suportados.....	25
Tabela 1.4 - Propriedades Texturais dos adsorventes à base de CaO suportados ⁴⁸	25
Tabela 2.1 – Descrição das diferentes amostras sintetizadas	31
Tabela 4.1 - Adsorventes e suas condições de preparação no método sol-gel.	46
Tabela 4.2 - Resultados da caracterização de adsorção de azoto das amostras SG4 e SG7.....	50
Tabela 4.3 - Dados da caracterização por adsorção de N ₂ da amostra não hidratada sintetizada	54
Tabela 4.4 - Resumo de amostras sintetizadas com carvão ativado - Unidade laboratorial.....	62
Tabela 4.5 – Designação dos adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado.	71

Lista de abreviaturas

- **ASAP** - *Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyser*
- **BET** - *Brunauer, Emmett, Teller*
- **BP2000** – *Black pearls 2000*
- **CSS** – *Capture and Storage Carbon*
- **EDTA** - *Ethylenediamine tetraacetic acid*
- **IPCC** - *Intergovernmental Panel on Climate Change*
- **IUPAC** - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- **SER** – *Sorbent enhanced reforming*
- **SEM** – *Scanning Electron Microscopy*
- **SGCS** – *Sol-Gel-Combustion-Synthesis*
- **TGA** - *Thermogravimetric Analysis*
- **XDR** – *X-Ray Diffraction*
- **ZECA** - *The zero-emission coal concept*

Lista de símbolos

- a_m – Área ocupada por uma molécula de adsorvato numa monocamada
- b – Ordenada na origem
- c – Constante da equação de BET
- d – distância entre os planos inter-reticulares
- E_1 – Calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida
- E_L – Calor de condensação de vapor
- hkl – Índices de Miller
- m – Declive
- n – Número inteiro de comprimentos de onda
- n^a – Quantidade adsorvida à pressão P
- N_A – Número de Avogadro
- θ – Ângulo de Bragg
- P – Pressão de equilíbrio
- P^0 – Pressão de saturação do gás ou vapor
- P/P_0 – Pressão relativa
- n_m^a – Quantidade adsorvida numa monocamada
- S_{BET} – Área superficial aparente, determinada pelo método BET
- λ – Comprimento de onda

Introdução

Desde a Revolução Industrial (meados do século XVIII), a Indústria tem-se desenvolvido com o propósito de dar resposta às necessidades mundiais. Para tal foi necessário, um progresso na tecnologia, permitindo uma Indústria mais rentável e produtiva.

Com o desenvolvimento da Indústria a nível mundial, verificou-se um elevado consumo de energia elétrica por parte das centrais termoelétricas, que se baseiam na queima de combustíveis fósseis existentes na natureza. Através desta combustão, ocorre a libertação de gases tóxicos para a atmosfera (SO_2 , CO_2 , NO_x), provocando assim o efeito de estufa e o aquecimento global. Estes tornaram-se assim problemas graves para o meio ambiente e para a saúde de todos, desequilibrando assim todo o ecossistema.

Deste modo, surgiram as tecnologias CSS (Captura e Armazenamento de CO_2) com o objetivo de reduzir as elevadas emissões de CO_2 , um dos gases com maior contribuição para este problema. Estas tecnologias permitem a captura e armazenamento do CO_2 em reservatórios adequados, de maneira a permanecerem nestes sem ocorrência de vazamento para a atmosfera.

O tema principal desta dissertação é o estudo de captura de dióxido de carbono através do ciclo de cálcio, a partir de adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão ativado. O processo do ciclo de cálcio com adsorventes sintéticos CaO teve um grande desenvolvimento na última década, apresentando resultados promissores em termos de adsorção de CO_2 .

No entanto todos os processos apresentam limitações. Neste processo, a principal limitação é a desativação dos adsorventes. De forma a solucionar este problema, foram testados adsorventes à base de CaO incorporando carvão ativado na síntese, com o intuito de aumentar a porosidade. Devido à presença do carvão observa-se uma menor desativação do catalisador ao longo dos ciclos. Este tipo de adsorventes pode ser testado em vários ciclos.

Com esse propósito procedeu-se a um estudo avançado da influência das condições operatórias, tanto na produção destes adsorventes como na sua atividade ao longo dos ciclos, garantindo assim uma melhor eficiência do processo.

A presente dissertação divide-se em 5 partes. No capítulo 1 apresenta-se a revisão bibliográfica, abordando o desenvolvimento de adsorventes naturais e sintéticos na captura de CO_2 e as suas implicações. O capítulo 2 descreve todos os materiais usados na parte experimental, incluindo fontes de cálcio e suporte, bem como o procedimento da preparação dos adsorventes e os conceitos teóricos dos métodos de caracterização usados. O capítulo 3 descreve a unidade laboratorial e o respetivo procedimento nos ensaios. No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos na unidade laboratorial dos adsorventes sintetizados, com e sem carvão ativado. No capítulo 5 constam as conclusões finais do estudo e perspetivas futuras do mesmo.

Capítulo 1

Enquadramento

1.1 – Generalidades

O aquecimento global é uma das maiores preocupações ambientais a nível mundial, sendo a emissão de gases poluentes para a atmosfera considerada a maior causa deste fenómeno, provocando o efeito de estufa. Estes gases poluentes conhecidos como “ gases do efeito de estufa” são principalmente:

- **CO₂**: O dióxido de carbono entra na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo), de resíduos sólidos, árvores e também como resultado de certas reações químicas (por exemplo, produção de cimento). O dióxido de carbono é removido da atmosfera quando é absorvido pelas plantas como parte do ciclo biológico do carbono.
- **CH₄**: O metano é emitido durante o processo de produção e transporte de petróleo, gás natural e carvão. As suas emissões também têm como origem as práticas agrícolas e a decomposição de resíduos orgânicos em aterros urbanos.
- **N₂O**: As emissões do óxido nitroso para atmosfera advêm de actividades agrícolas e industriais, e da combustão de combustíveis fósseis e resíduos sólidos.
- **Gases à base de Flúor**: São gases potencialmente perigosos para a atmosfera e são emitidos em determinados processos químicos em quantidades menores.^{1,2}

Emissões de gases poluentes em 2011

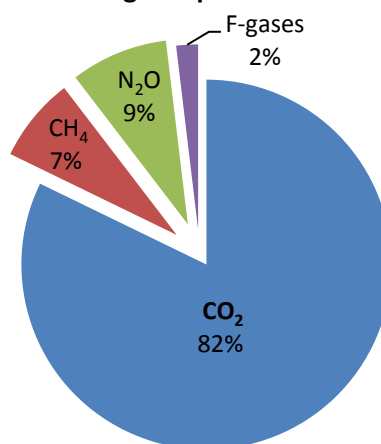


Figura 1.1 - Emissões mundiais de gases poluentes em 2011 na Europa²

O CO₂ é o gás poluente com maior percentagem de emissões para a atmosfera, sendo o principal responsável pelo aquecimento global e o efeito de estufa destruindo a camada de ozono dia após dia.

O CO₂, tem uma contribuição no aquecimento global correspondente a 82% devido à combustão dos combustíveis fósseis dando resposta ao elevado consumo de energia a nível mundial.³

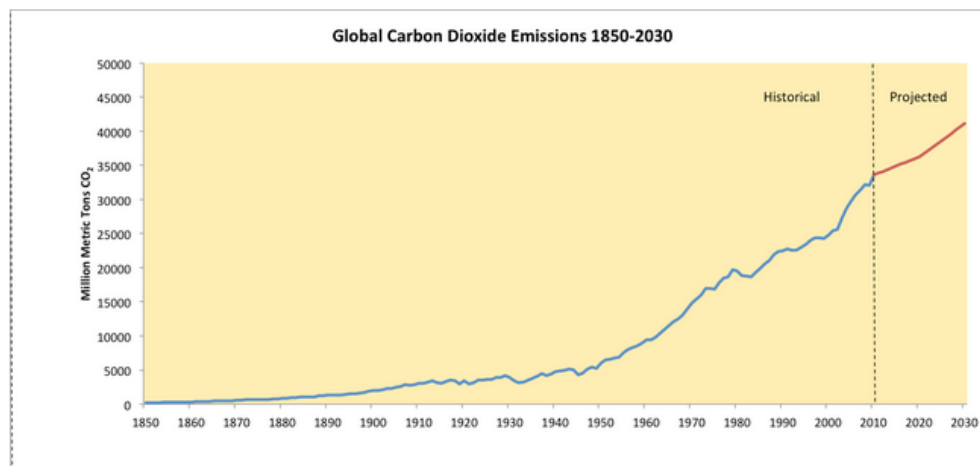


Figura 1.2 – Evolução das emissões de CO₂ entre 1850 a 2030⁴

Atualmente, os países com as maiores taxas de emissões de dióxido de carbono são: os países da União Europeia (3740 megatoneladas de CO₂); os Estados Unidos da América (5190 megatoneladas de CO₂) e a China (9860 megatoneladas de CO₂).⁵ Através do crescimento substancial da produção industrial na China sendo uma grande potência mundial, verificou-se um aumento do consumo de energia eléctrica a partir da queima de combustíveis fósseis levando a um elevado número de emissões de CO₂ para a atmosfera.

Pela previsão IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas), no ano 2100, a atmosfera irá atingir valores superiores a 550 ppm de CO₂. Devido a esta elevada concentração haverá um aumento global da temperatura de 1,9 °C.³

A única forma de reduzir as emissões de CO₂ é diminuir a energia consumida; usar energias renováveis como fonte de energia e desenvolver processos de captura de CO₂.

A nível mundial não é possível reduzir o consumo de energia, tendo em conta que as energias renováveis conduzem a custos elevados na sua implementação.³ A alternativa é utilizar processos CCS que apresentam relação custo-benefício aceitável.

O IPCC estima que as emissões de CO₂ para a atmosfera podem ser reduzidas desde 80 a 90 por cento a partir de uma central eléctrica convencional equipada com a tecnologia de captura e armazenamento de CO₂.⁶

1.2 – Captura e armazenamento de CO₂

As emissões de CO₂ podem ser reduzidas através do Sistema de Captura e Armazenamento de CO₂ (CCS). Neste processo, inicialmente procede-se à **captura e separação de CO₂** proveniente da corrente de efluente das centrais eléctricas ou da indústria cimenteira, sendo esta comprimida sob

a forma dum líquido ou num estado supercrítico. De seguida, efectua-se o **transporte, deslocamento do CO₂** para o reservatório de armazenagem, existindo vários meios de transporte sendo o oleoduto o mais rentável para o transporte de grandes quantidades. A **deposição do CO₂** é efectuada num reservatório de armazenagem num período de mil anos, sendo estes constituídos por formações geológicas ou aquíferos, **monitorizando o processo** de modo a garantir a segurança e armazenagem completa do CO₂ no subsolo.⁶

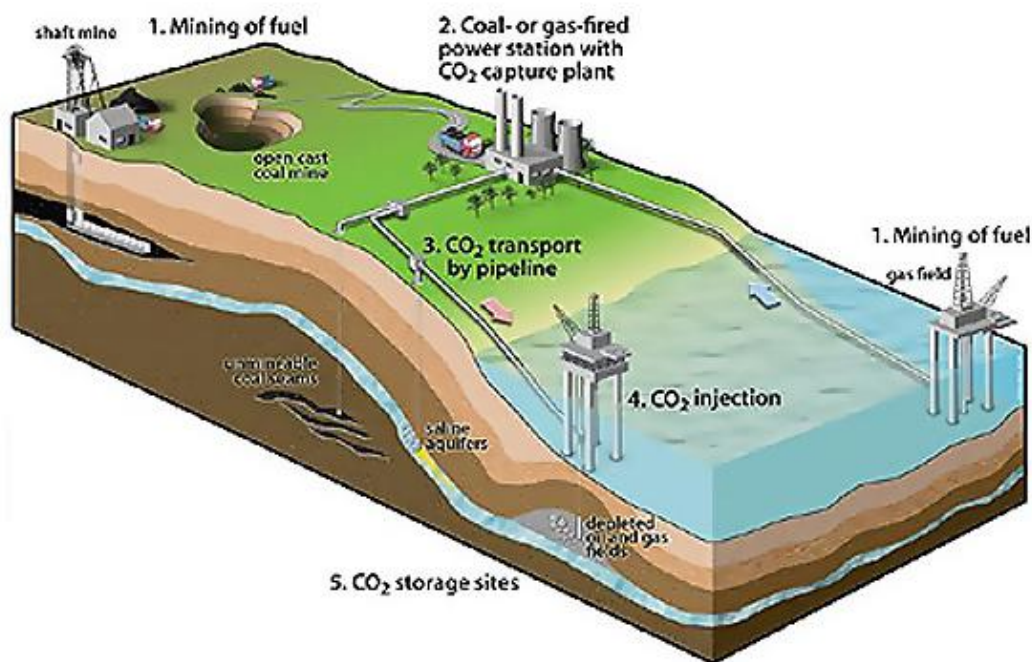


Figura 1.3 – Etapas do processo CCS⁷

O CO₂ capturado pode ser reutilizado maioritariamente em operações de recuperação de petróleo, sendo este injectado em reservatórios de petróleo. Também é possível o seu reaproveitamento na área alimentar, especificamente na carbonatação de salmoura (solução de água saturada com sal) para a conservação de alimentos e na gasificação de bebidas.

1.2.1 – Progresso científico - Tecnologias de captura de CO₂

O processo CCS pode ser executado por três métodos:

- **Captura por pré-combustão** envolve inicialmente um combustível que reage com o oxigénio ou ar e nalguns casos com o vapor, convertendo este para monóxido de carbono e hidrogénio. Este processo é conhecido como gasificação. A mistura é essencialmente composta por monóxido de carbono e hidrogénio e passa através de um reactor catalítico, onde o monóxido de carbono reage com o vapor de água resultando dióxido de carbono e hidrogénio. O dióxido de carbono é separado do hidrogénio e capturado, enquanto o hidrogénio é reutilizado como combustível na central eléctrica.

- **Captura por pós-combustão** resulta essencialmente da separação de dióxido de carbono a partir de uma corrente de gases de combustão produzida pela queima de combustíveis de centrais termoelétricas. A baixa concentração de dióxido de carbono nestes gases (4-14%) conduz a custos elevados de capital e equipamentos.
- **Captura por oxi-combustão** baseia-se num processo de pós-combustão modificado, onde o combustível é queimado utilizando uma corrente pura de oxigénio, do qual resulta uma mistura com uma grande concentração de dióxido carbono. O dióxido de carbono é posteriormente comprimido de modo a facilitar o seu transporte e armazenamento.³

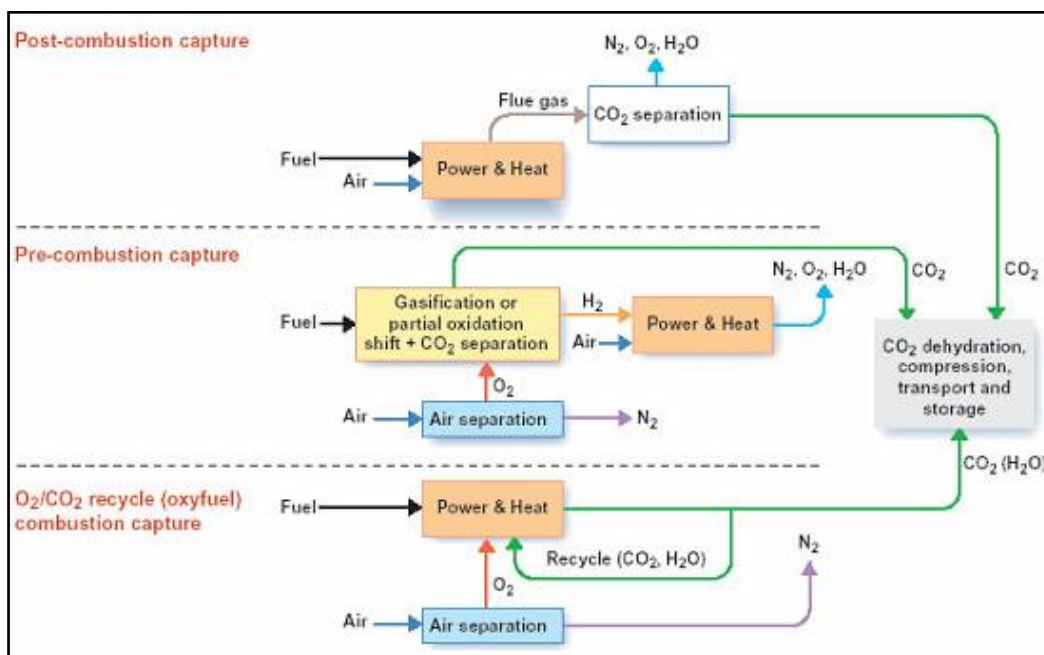


Figura 1.4 – Métodos do processo CCS⁸

Na tabela 1-1^{3,9} apresentam-se as vantagens e desvantagens do processo CCS:

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens dos métodos CCS

	Vantagens	Desvantagens
Pré-Combustão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevadas concentrações de CO₂ na corrente final relativamente ao método de pós-combustão o que implica um gasto menor de energia (10-16%). ▪ Aumento de força da separação do CO₂. ▪ Redução de custos de compressão. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Custos de instalação muito altos conduzindo a um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento. ▪ Menor eficiência nas centrais termoelétricas que utilizam combustíveis fósseis do que no método de pós-combustão.
Pós-Combustão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boa relação Custo-Eficiência quando aplicado a centrais termoelétricas de carvão. ▪ Sistema de implementação simples, a adaptação em instalações existentes não afeta o funcionamento das centrais. ▪ Recuperação de custos. ▪ Redução de emissões de CO₂ de pelo menos 90%. ▪ Utilização de solventes biodegradáveis. ▪ Baixo consumo de energia. ▪ Uso de adsorventes não perigosos, baratos e disponíveis. ▪ Reutilização dos adsorventes (como o calcário) em diversas indústrias, a do cimento entre outras. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gases de combustão com reduzidas concentrações de CO₂ requerem um aumento dos custos de equipamento.
Oxi-Combustão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ A concentração de CO₂ é maior que 80% logo apenas é necessário uma purificação simples para a sua separação. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ É necessária uma grande quantidade de O₂ puro logo existe um elevado consumo de energia por parte da unidade de separação do ar e O₂, aumentando assim os custos de capital. ▪ Eficiência menor relativamente aos outros métodos.

A nível industrial e económico, o método de pós-combustão é o que apresenta melhores vantagens, em termos práticos e eficientes para a implementação de uma unidade de captura acoplada a centrais termoelétricas.

1.2.2 – Captura de CO₂ por Pós-Combustão

Existem diferentes técnicas para a separação de CO₂ por Pós-Combustão.

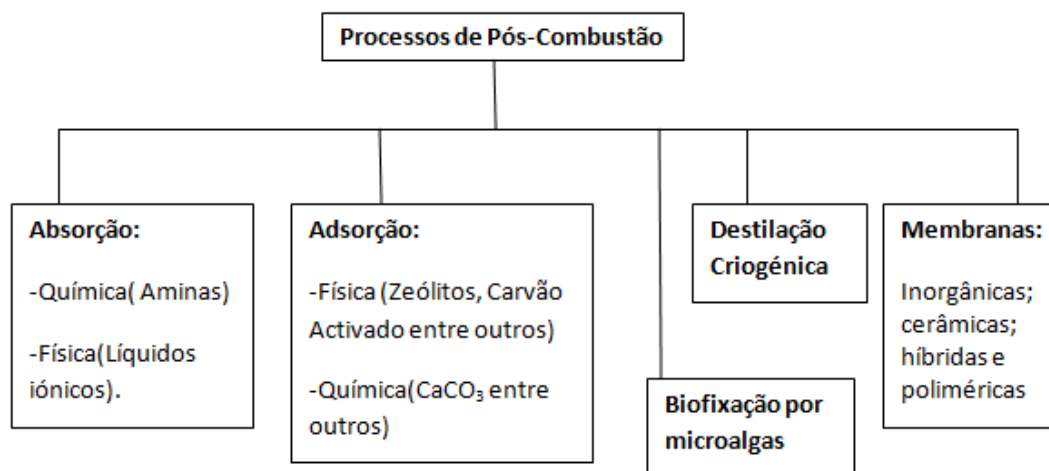


Figura 1.5 - Técnicas de captura de CO₂ por Pós-Combustão.

A **absorção** de CO₂ baseia-se no contacto entre o solvente e o CO₂ num fluxo turbulento que permite a transferência de CO₂ (gás) para o solvente (líquido). O solvente é sujeito a um aquecimento com vapor de água de modo a produzir uma corrente pura de CO₂ (> 99%), sendo posteriormente reciclado. Na absorção química utilizam-se aminas como solventes, sendo a mais usada a metanolamina-MEA, se a absorção é física os solventes mais comuns são os líquidos iónicos. Na absorção química, as aminas ligam-se seletivamente ao CO₂ a pressões parciais altas e a temperaturas baixas. Na absorção física, os líquidos iónicos associam-se fracamente às moléculas de CO₂, sendo os calores de adsorção baixos contribuindo para um menor consumo de energia na regeneração de solvente.^{6,10}

Na **destilação criogénica** para captura de CO₂, este pode ser separado de outros gases por arrefecimento e condensação. A separação criogénica é comercialmente usada a partir de correntes com elevadas concentrações de CO₂ (> 90%). A maior desvantagem desta técnica é que necessita de uma grande quantidade de energia para a refrigeração do processo. Alguns componentes, como a água, têm que ser removidos antes da corrente de gás ser arrefecida de modo a evitar futuras dificuldades na técnica em si, no entanto permite obter uma corrente líquida de CO₂ o que facilita o seu transporte.¹¹

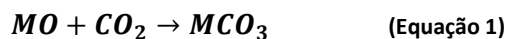
A **separação do CO₂ através de membranas** envolve a permeação selectiva dos gases através de materiais adaptados e conduzidos por uma diferença de pressão.¹² As membranas são materiais que devem a sua selectividade às taxas relativas de permeabilidade das suas espécies químicas. Existem diferentes taxas de permeabilidade consoante o tamanho relativo das moléculas permeáveis (caso das membranas porosas) e de acordo com as suas solubilidades/coeficientes de difusão diretamente relacionados com a mobilidade no material da membrana.¹² Estas podem ser orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (metálicas, microporosas e cerâmicas).¹³

A **biofixação de microalgas** para captura de CO₂ realiza-se pela fotossíntese de microalgas. Neste processo é necessário um quilograma de microalgas para reter 1,83 quilogramas de CO₂, sendo que as microalgas necessitam de uma fonte de carbono para o seu metabolismo.¹⁴

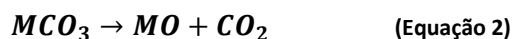
Na **adsorção** de CO₂, o sólido (adsorvente) capta o CO₂, variando a pressão, temperatura e vácuo nos ciclos de adsorção. O objectivo é a concentração e remoção do CO₂. Este processo deve-se à fissisorção (forças de *Van der Waals*) e à quimissorção (ligações covalentes) do CO₂. Na fissisorção, o CO₂ pode ser recuperado de um gás de combustão com uma variedade de adsorventes não reativos. Estes podem ser zeólitos e adsorventes à base de carvão ativado que têm maior porosidade, possibilitando uma capacidade de captura de CO₂ de 10 a 15%, embora as suas seletividades CO₂/N₂ sejam baixas. A capacidade de adsorção depende das características dos adsorventes, tipo de adsorvato, pressão e temperatura.^{6,10} Estes adsorventes deverão ser facilmente regenerado dispendendo o mínimo de energia neste processo.

Na adsorção química, ocorrem reacções químicas, sendo possível usar óxidos metálicos como o CaO, MgO entre outros.

Inicialmente o óxido metálico (MO) entra em contacto com o CO₂ e rapidamente é totalmente convertível para a sua forma carbonatada (MCO₃), descrito na seguinte equação:



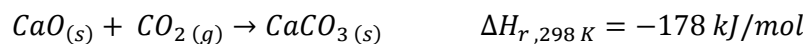
A regeneração total do adsorvente (óxido de cálcio), é conseguida por calcinação a uma temperatura superior à da decomposição do carbonato:



A principal vantagem desta técnica aplicada a um processo de pós-combustão, utilizando como adsorvente, óxido de cálcio, é que este é muito reativo sendo demonstrado tal fato através da sua capacidade máxima de adsorção de CO₂, 0,786 gramas CO₂ por grama de CaO. O objectivo é atingir esta capacidade ao longo do máximo de ciclos de carbonatação/calcinação.¹⁵⁻¹⁶

1.3 - Ciclo de Cálcio em Processos de Pós-Combustão

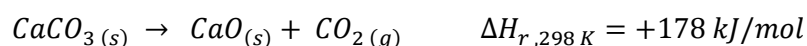
O ciclo de Cálcio usa como adsorvente, o óxido de cálcio (CaO) e baseia-se na reacção reversível gás-sólido entre o CaO e o CO₂, formando carbonato de cálcio (CaCO₃). Esta reacção é a carbonatação e permite a separação do CO₂ de uma corrente de gases de combustão a partir da captura do CO₂ no CaO.



(Equação 3)

Nesta reacção exotérmica ocorre libertação de calor a uma temperatura entre 650°C e 700°C que pode ser utilizada para separar seletivamente o CO₂ de uma mistura de gases de combustão. Esta reacção envolve 2 estágios diferentes: inicialmente a velocidade de reacção é rápida, sendo cineticamente controlada, e posteriormente a velocidade é lenta sendo controlada pela difusão através da camada de CaCO₃ formada.^{18,19}

Quando é aplicado um determinado fluxo de calor ao CaCO₃ a uma temperatura entre 900°C e 950°C, ocorre a libertação do CO₂ puro através da reacção inversa denominada calcinação (reacção endotérmica) e deste modo o CaO pode ser regenerado.^{20,21}



(Equação 4)

A pressão de equilíbrio de vapor do CO₂ sob o CaO de acordo com a eq. (3), pode ser calculado como uma função de temperatura onde as pressões parciais de CO₂ são superiores à pressão parcial de equilíbrio a uma dada temperatura favorecendo a reacção de carbonatação, se forem inferiores à pressão parcial de equilíbrio favorece-se a reacção de calcinação (Fig.1.6).

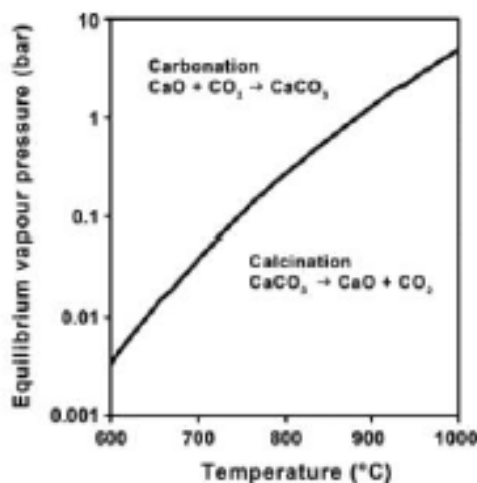


Figura 1.6 - Equilíbrio da Pressão de Vapor em função da temperatura de acordo com as reacções de carbonatação e calcinação do ciclo de cálcio.²¹

Através da captura de CO_2 pretende-se produzir uma corrente pura de CO_2 , de modo a possibilitar o seu armazenamento.

Na figura 1.7, apresentam-se as etapas de carbonatação e calcinação. A primeira é quimicamente controlada pela cinética da reacção e a segunda é controlada por fenómenos difusionais através da difusão do produto.

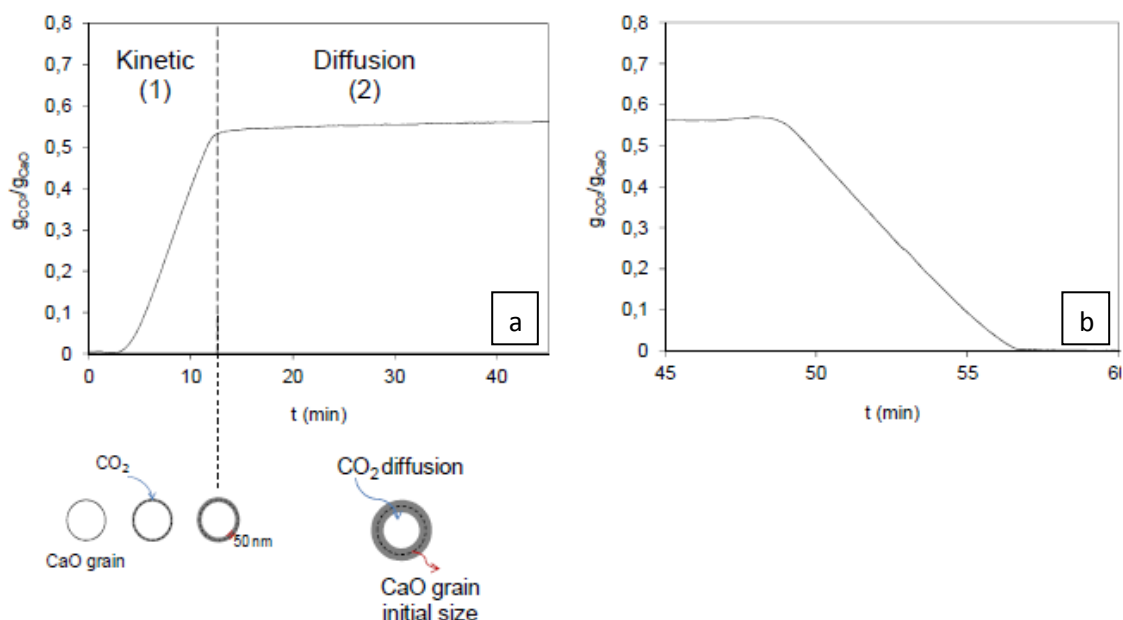


Figura 1.7 - Evolução temporal da reactividade de um adsorvente à base de cálcio durante: a- reacção de Carbonatação e b- reacção de Calcinação²²

Tal como se observa na figura 1.7(a), na carbonatação relativamente ao passo inicial cinético, o dióxido de carbono reage à superfície do óxido de cálcio com uma velocidade de reacção rápida mas ao longo dos ciclos apenas uma parte de CaO reage com o CO_2 de modo a formar o CaCO_3 . Ao longo da carbonatação vai-se formando uma camada de carbonato de cálcio à superfície dos poros de CaO (camada de espessura de 50 nm) que limita a acessibilidade das moléculas de CO_2 ao interior das partículas (70% em cerca de 20 ciclos), este facto explica-se devido a fenómenos difusionais que ocorrem no segundo passo da reacção.^{23,24}

Relativamente à reacção de calcinação, a conversão total é rapidamente atingida em determinadas condições (fig.1.7 (b)) e a velocidade de reacção é dependente do tamanho de partículas de óxido de cálcio.

1.3.1 Aplicações na Indústria

O ciclo de Cálcio tem como objectivo a captura do CO_2 proveniente de uma mistura de gases de combustão da indústria, colocando este em contacto com o óxido de cálcio (CaO), produzindo-se carbonato de cálcio (CaCO_3). Posteriormente, as partículas de CaCO_3 são calcinadas através da combustão total do carvão na presença de uma corrente pura de oxigénio. O carbonato de cálcio liberta todo o dióxido de carbono, regenerando assim as partículas de CaO. Ao longo de todo o processo, ocorre perda de reactividade do óxido de cálcio associado à sua desativação, tal facto

acontece devido à sinterização das partículas de CaO sendo necessário adicionar uma nova corrente de CaCO₃ fresco para o processo continuar a ser eficiente e produtivo (figura 1.8).

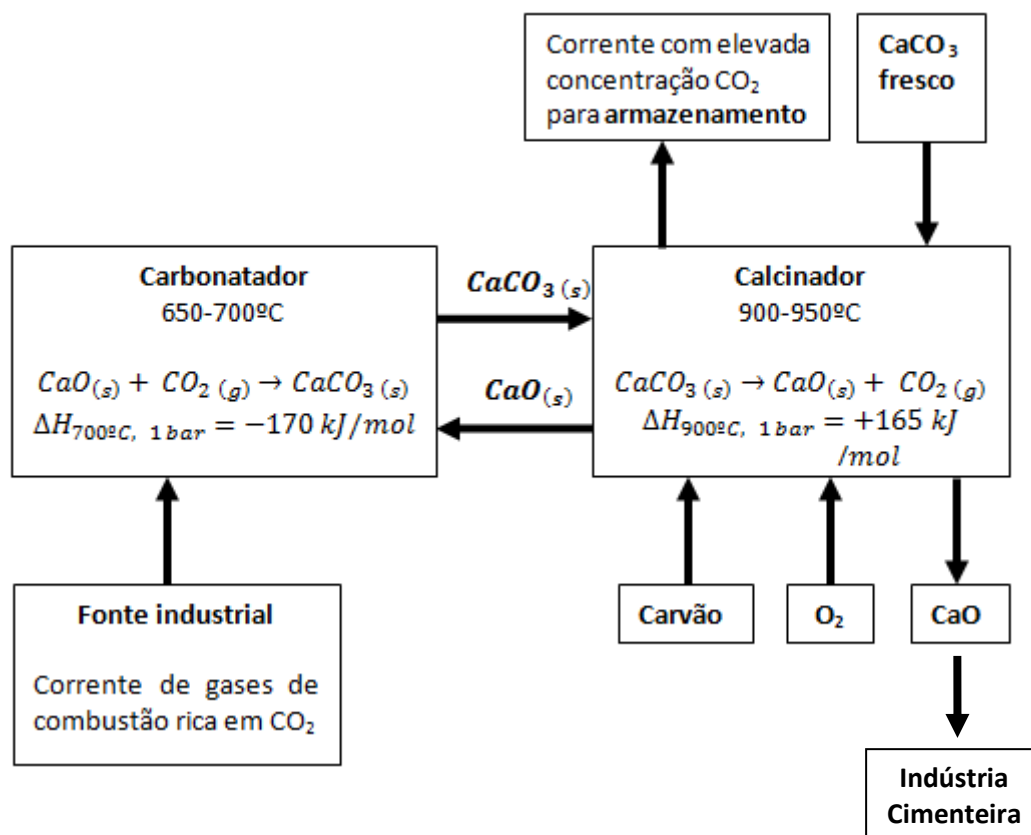


Figura 1.8 - Esquema ilustrativo do processo do ciclo de cálcio.

Todo o CaO sinterizado e desativado resultante deste processo pode ser reciclado e posteriormente reutilizado em inúmeras indústrias, principalmente na indústria cimenteira.²⁵ O cimento é formado por aproximadamente 96% de clínquer e 4% de gesso. O clínquer, principal constituinte do cimento, é produzido por transformação térmica a uma elevada temperatura em fornos apropriados, de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO₃), 15% de dióxido de silício (SiO₂), 3% de óxido de alumínio (Al₂O₃) e quantidades menores de outros constituintes.

A matéria-prima é misturada, moída e submetida a um processo de aquecimento que leva à produção final do clínquer. Inicialmente evapora-se a água contida e outros materiais voláteis por aquecimento. Seguidamente a temperaturas de 500-900°C procede-se à descarbonatação do calcário, com a produção de óxido de cálcio (CaO) e libertação de CO₂ gasoso. Este processo denomina-se na indústria cimenteira, calcinação. Finalmente, a temperaturas entre os 850°C e os 1250 °C, dá-se a reação entre o óxido de cálcio e as substâncias silico-aluminosas, com a formação do produto final, o clínquer. Deste modo, conclui-se que o óxido de cálcio sinterizado é uma mais-valia nesta indústria como matéria-prima principal, reduzindo também o consumo de energia.²⁶

O CO₂ capturado, por vezes, também é utilizado na recuperação de petróleo permitindo a facilitar a sua extracção dos reservatórios.¹⁰

Existem vários processos industriais que usam o ciclo de cálcio na sua integração na produção de hidrogénio²¹: *Combined Shift Carbonation*²⁷, *Sorbent Enhanced Reforming (SER)*²⁸, *in situ CO₂ capture*²⁹ e *The Zero Emission Coal Concept (ZECA)*³⁰.

1.4 - Adsorventes naturais à base de cálcio

Os adsorventes são classificados como naturais ou sintéticos (subcapítulo 1.4 e 1.5). Atualmente, o adsorvente natural mais utilizado na captura de CO₂ é o carbonato de cálcio³¹, material que se encontra com grande abundância na natureza, tornando-o assim mais acessível a nível de custos, apesar de possuir algumas limitações na capacidade de adsorção e da degradação na presença de grupos sulfato devido à formação de CaSO₄ não regenerável.

Menos usado, a dolomite³² é um potencial adsorvente natural, constituído por um mineral de carbonato de cálcio e magnésio CaMg(CO₃)₂ proveniente da modificação química do calcário. Encontra-se abundantemente sob a forma de rochas dolomíticas na natureza, apresentando um sistema hexagonal, comum em cristais romboédricos com faces curvadas. Enquanto o calcário tem um sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem.³³



Figura 1.9 – Calcário³¹



Figura 1.10 – Dolomite³²

Foi realizado um estudo²³, no qual foram testados diferentes tipos de calcários provenientes de localizações distintas e uma dolomite com cerca de 50% de MgCO₃, tendo-se verificado que existem pequenas diferenças entre a maioria dos calcários, à exceção do caso da dolomite e de um dos tipos de calcário que apresentam inicialmente uma fraca performance nos primeiros ciclos. Relativamente à dolomite, a conversão de cálcio é elevada mas 50% do adsorvente contém MgO não convertido (figura 1.11). No entanto, apesar da espécie de dolomite possuir melhor conversão que os restantes calcários. Em termos de capacidade de captura de CO₂, a dolomite apresenta valores muito semelhantes à maioria dos calcários.²³

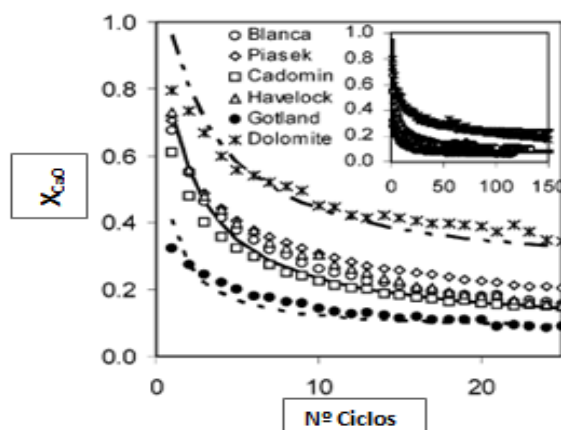


Figura 1.11 - Evolução da conversão de CaO ao longo dos ciclos de 5 tipos diferentes de calcário e uma dolomite.²³

1.4.1 - Desativação dos adsorventes

Os adsorventes naturais, tal como o calcário, tornam-se menos reactivos ao longo dos ciclos de carbonatação e calcinação, principalmente pela ocorrência de sinterização durante a calcinação a temperaturas elevadas de 900°C, o que normalmente conduz a uma diminuição da área específica de superfície das partículas do adsorvente devido ao bloqueio dos seus poros, verificando-se assim uma desactivação progressiva do adsorvente. A capacidade de captura de CO₂ é expressa pela seguinte equação:

$$\text{Capacidade de carga} = \frac{m_{CO_2}}{m_{\text{adsorvente}_{\text{calcinado}}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Na qual m_{CO_2} corresponde à massa de dióxido de carbono adsorvida pelo adsorvente em cada ciclo e $m_{\text{adsorvente}_{\text{calcinado}}}$ à massa de adsorvente calcinado.

Teoricamente, 56 gramas de CaO devem reagir com 44 gramas de CO₂ correspondendo a uma capacidade máxima de adsorção de 0,786 gramas de CO₂ por gramas de CaO.³⁴ A perda de reactividade no calcário situa-se nos 25-30 % para o primeiro ciclo e 10-15 % para o segundo.¹⁶ A actividade de um adsorvente natural à base de cálcio diminui sendo o valor residual de 0,08 gramas de CO₂ por grama de adsorvente.

O mecanismo de desactivação do calcário foi estudado por *Abanades e Alvarez*¹⁹ que interpretaram os limites de conversão na reacção de CO₂ com o carbonato de cálcio e deve-se a uma diminuição da porosidade das partículas de CaO, provocando a diminuição da captura de CO₂ e a desactivação progressiva do adsorvente.

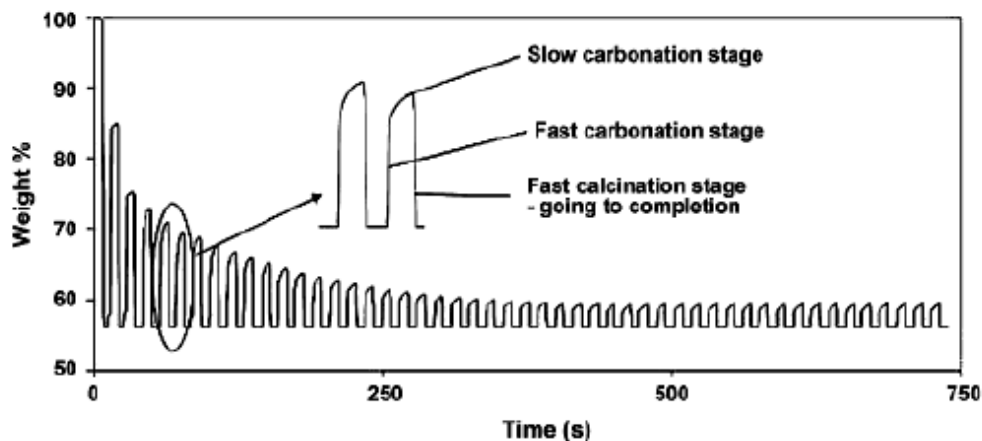


Figura 1.12 - Evolução da Capacidade do CaO para a captura de CO₂ ao longo de 50 ciclos.²¹

A velocidade de reacção da carbonatação muda de uma velocidade maior para uma mais lenta devido a fenómenos difusionais através da camada de produto, dificultando a conversão total de CaCO₃ (fig.1.12). A conversão de CaO para CaCO₃ nesta transição é definida como a conversão máxima de carbonatação diminuindo ao longo dos ciclos de captura e libertação de CO₂. Relativamente à reacção de calcinação, esta tem uma velocidade rápida sendo possível a conversão de CaCO₃ para CaO levando à sua regeneração.²¹

As principais causas de desactivação de adsorventes à base de cálcio para captura de CO₂ são:

- Bloqueio de poros associado à sinterização provocada pelas elevadas temperaturas aplicadas na reacção de calcinação;
- Reacções de sulfatação e de sulfação;
- Perda de material no leito devido a atrito provocado por choques internos entre partículas.

Deste modo, foram propostos métodos para reduzir a desativação deste tipo de adsorventes ao longo dos ciclos tais como, pré-ativação térmica e reativação do adsorvente através de hidratação. *Manovic e Anthony*³⁵ estudaram o método de pré-ativação térmica de adsorventes à base de calcário, pré-tratando os mesmos a diferentes temperaturas sob azoto. Inicialmente a capacidade de captura é relativamente reduzida em relação ao esperado para um adsorvente não tratado (capacidade de 30%). Alguns tipos de adsorventes apresentem um aumento da sua capacidade de captura da primeira carbonatação para a segunda. Os adsorventes pré-ativados termicamente, são mais reativos ao longo de um maior número que ciclos do que os não foram pré-tratados.

Manovic e Anthony, no mesmo estudo, testaram partículas pré-ativadas por hidratação depois da primeira calcinação, mostrando melhores conversões a longo termo, depois de 20 ciclos.³⁵ O mecanismo de reativação do adsorvente é promissor relativamente à captura de CO₂.³⁶

1.4.2 - Sinterização de Adsorventes à base de cálcio

Os adsorventes naturais, tal como o calcário, tornam-se menos reactivos ao longo dos ciclos de carbonatação e calcinação, principalmente pela ocorrência de sinterização durante a calcinação a temperaturas elevadas de 900°C, conduzindo a uma diminuição da área específica de superfície das partículas do adsorvente.

*Fennell et al.*³⁷ estudaram os efeitos da repetição dos ciclos de calcinação e carbonatação em diferentes calcários e concluiu que a capacidade de captura do CaO relativamente ao CO₂ é proporcional ao bloqueio de poros com $d_p=150$ nm nas partículas CaO calcinadas antes da carbonatação. As mudanças morfológicas associadas a este fenómeno são responsáveis pela diminuição da capacidade de captura de CO₂ com o aumento de número de ciclos.³⁶

O estudo de *Sun et Al.*³⁸, classifica os poros em: poros pequenos (< 220 nm) correspondendo ao tipo I e os poros largos (>220 nm) ao tipo II. Durante a reação de calcinação, ocorrem dois processos associados à porosidade do adsorvente. A formação de poros do tipo I é resultante da calcinação do carbonato de cálcio e os poros do tipo II da sinterização dos poros do tipo I. Desta forma, os poros do tipo I provocam uma diminuição na área de superfície e volume poroso, enquanto os poros do tipo II um aumento. A reatividade de carbonatação verifica uma boa correlação com a porosidade associada aos poros de tipo I.³⁸

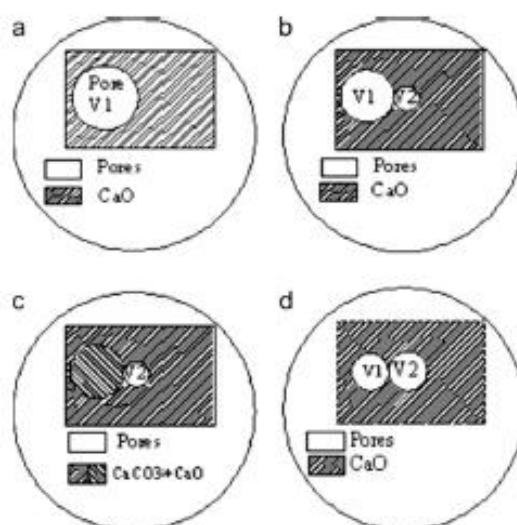


Figura 1.13- Esquema de sinterização progressiva durante o ciclo de carbonatação e calcinação:
 (a) 1ª Calcinação sem sinterização; (b) Distribuição de poros após sinterização;
 (c) Após carbonatação; (d) Após re-calcinação e sinterização.³⁸

Durante a sinterização ocorrem mudanças na forma do poro, bloqueio dos poros e crescimento de grãos. As elevadas temperaturas e duração de calcinação tal como as pressões parciais elevadas de vapor e de dióxido de carbono juntamente com as impurezas, provocam a sinterização durante a repetição dos ciclos de carbonatação e calcinação, o tempo de carbonatação tem um efeito reduzido neste fenómeno. A sinterização ocorre principalmente durante a calcinação.

Na carbonatação, quando o CaO é convertido em CaCO₃, o carbonato de cálcio forma-se à superfície do CaO durante a carbonatação ocupando um grande volume. Como resultado, essa camada de CaCO₃ formada também na superfície interna dos poros do CaO, dificulta o transporte de CO₂ e sua entrada para os poros. A reação é conduzida por um mecanismo difusional lento. *Alvarez e Abanades*³⁹ supõem que essa camada tenha uma espessura de aproximadamente de 50 nm.

*Anton I. Lysikov*⁴⁰ apresenta um esquema simples do comportamento de um adsorvente derivado do calcário após vários ciclos de carbonatação e calcinação representado na figura 1.14. Após a primeira

calcinação, forma-se CaO disperso e poroso demonstrando grande reatividade, de seguida é sujeito a uma carbonatação não completa devido ao bloqueio de poros e a uma possível sinterização. Alguns poros não reabriram após a calcinação seguinte e este processo continua até o adsorvente tornar-se cada vez menos reativo. Ao fim de 50 ciclos observa-se um processo acelerado pela sinterização.⁴⁰

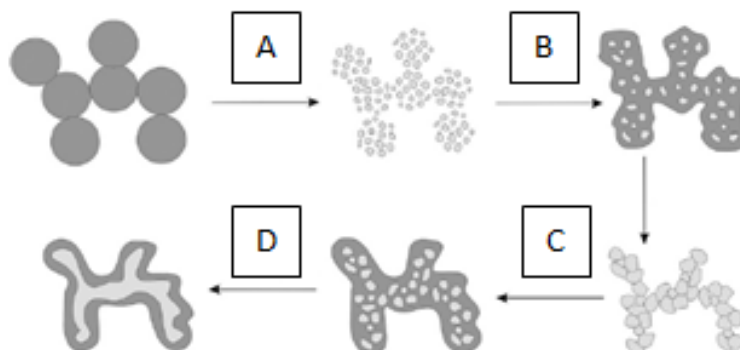


Figura 1.14 - Esquema ilustrativo do comportamento de um adsorvente à base de cálcio após 50 ciclos de carbonatação e calcinação: A- 1ª decomposição; B- 1ª recarbonatação; C- 2ª decomposição; D- após 50 ciclos.⁴⁰

Os fatores que podem influenciar a sinterização do adsorvente são: a temperatura de calcinação e a duração de calcinação e carbonatação.

• **Influência da temperatura e duração da reação de Calcinação**

Para testar o efeito de temperatura e duração da reação de calcinação, foram usados adsorventes naturais à base de calcário.

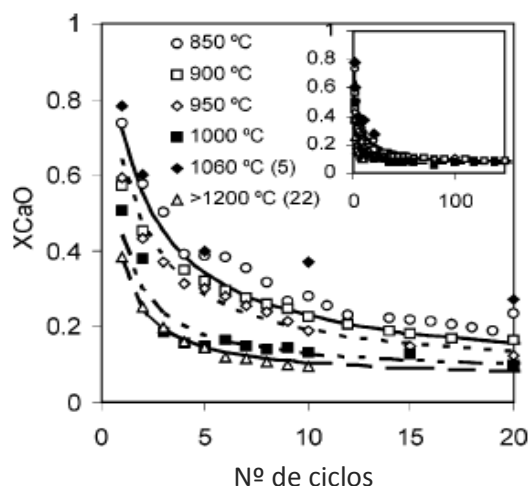


Figura 1.15 - Influência da temperatura de calcinação na conversão de CaO ao longo de 20 ciclos.²³

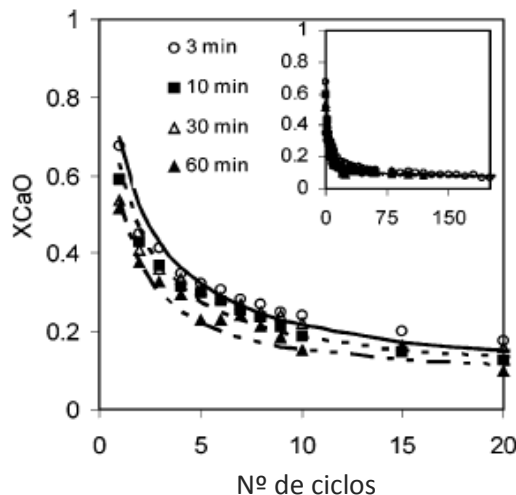


Figura 1.16 - Influência da duração de calcinação na conversão de CaO ao longo de 20 ciclos.²³

Na figura 1.15, observa-se o efeito de temperatura em termos de conversão do adsorvente de 850°C e temperaturas acima dos 1200°C. Verifica-se então que na gama de temperaturas entre 850°C e 950°C, a temperatura de calcinação não afeta a performance do adsorvente mas mesmo assim a

850°C apresenta um melhor resultado. Para temperaturas acima dos 950°C até aos 1000°C, observa-se uma deterioração do adsorvente, reduzindo a sua atividade.

No entanto para a temperatura de calcinação de 1060°C operando em modo contínuo com uma velocidade de calcinação bastante elevada, o adsorvente natural apresenta bons resultados. Para a temperatura de calcinação de 1200°C observa-se um decréscimo da conversão, pois há diminuição da atividade do adsorvente logo após a primeira calcinação.²³

Na figura 1.16, testaram-se diferentes tempos de calcinação, concluindo-se que o tempo de calcinação não afecta a conversão de CaO, ou seja, a sinterização não depende do tempo de calcinação.

- **Duração da reação de Carbonatação**

Para os mesmos adsorventes variando os tempos da reação de carbonatação verifica-se que este parâmetro não influencia a distribuição de poros do adsorvente, ou seja, não afeta a sua textura morfológica permitindo assim um bom desempenho na captura de CO₂ (figura 1.17)³⁸:

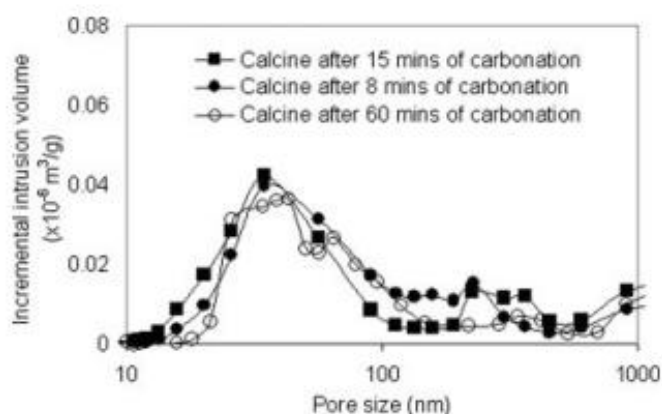


Figura 1.17- Modelo de distribuição de tamanho de poros com diferentes tempos de carbonatação.³⁸

1.5 - Adsorventes sintéticos

Após o desenvolvimento de novos métodos para melhorar a atividade e performance dos adsorventes à base de cálcio na captura de CO₂, apostou-se na investigação de adsorventes sintéticos à base de cálcio de modo a obter maior estabilidade e uma maior área específica destes relativamente aos adsorventes naturais que desativam durante os ciclos de carbonatação e calcinação, verificando uma maior susceptibilidade para a sinterização.

Existem diferentes tipos de adsorventes sintéticos à base de CaO dopados com outros sólidos, óxidos como Al₂O₃ e CaTiO₃. Estes formam uma matriz sólida que suporta o CaO reativo, melhorando a estabilidade mecânica em reatores de leito fluidizado e reduzindo a sinterização.

A adição de um ligando como suporte ao CaO diminui a sinterização e aumenta a durabilidade do adsorvente, como por exemplo para o CaO e mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) promovendo uma estrutura estável e inerte para as partículas ativas de CaO com significativa melhoria a longo prazo das propriedades químicas e mecânicas dos adsorventes.⁴¹

Outros metais foram propostos como adsorventes regeneráveis, como por exemplo o carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3) e adsorventes à base de lítio.⁴² O carvão ativado sendo adicionado durante a síntese permite o aumento da porosidade ao CaO, otimizando assim a sua área específica e o volume poroso. Na presente tese, o estudo da síntese de adsorventes à base de CaO com carvão ativado e a influência destes em diferentes condições operatórias é um ponto fulcral do estudo.

1.5.1 - Métodos de síntese para adsorventes à base de cálcio

Existe uma variedade de métodos que podem ser usados tendo como objectivo a otimização do desempenho do adsorvente e da sua capacidade de captura de CO_2 , mantendo a atividade.

Os adsorventes do CaO podem ser obtidos por precipitação e decomposição de CaCO_3 ou pelo método sol-gel permitindo a obtenção e otimização de adsorventes sintéticos CaO não suportados e suportados, a fim de melhorar a sua capacidade de adsorção de CO_2 .

Na presente tese, o estudo da síntese de adsorventes à base de CaO com carvão activado e a influência destes em diferentes condições operatórias é um ponto fulcral do estudo, deste modo são descritos os principais métodos de síntese para os adsorventes à base de cálcio.

- **Síntese do Óxido de cálcio a partir da precipitação do CaCO_3 (PCC)**

*Florin e Harris*⁴³ estudaram este método, concluindo que os adsorventes CaO derivados do CaCO_3 precipitado possuem uma maior reactividade que os adsorventes naturais à base de calcário, pois apresentam maior mesoporosidade. Nesta síntese, o CaCO_3 é obtido usando como precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$. Este método consiste num reator de tipo de coluna de bolhas, inicialmente com uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sob um fluxo de CO_2 . Algumas das moléculas de CO_2 dissolvem-se de modo a formar iões carbonato (CO_3^{2-}) que reagem com os iões Ca^{2+} e precipitam sob a forma de CaCO_3 (fig 1.18)

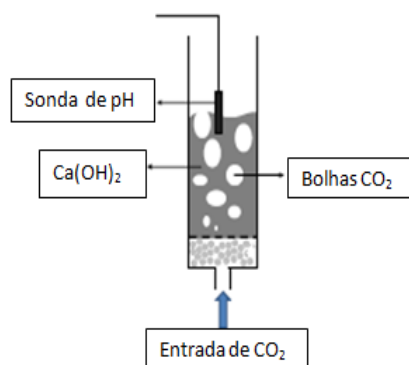


Figura 1.18 - Esquema ilustrativo do Reator de Coluna de bolhas na síntese de PCC.⁴³

A adição de um dispersante com carga negativa favorece a aglomeração e dá origem a uma estrutura mesoporosa que evita o bloqueio de poros durante a sinterização.

• **Calцинаção de precursores organometálicos**

Liu et al.(2010)⁴⁴ estudaram diferentes precursores organometálicos, tais como o L-lactato de cálcio hidratado (CL-CaO) ou D-gluconato monohidratado (CG-CaO). Verifica-se que a calcinação do D-gluconato monohidratado providencia uma melhor capacidade de captura de CO₂ com uma conversão de 83.8 % que corresponde a 0.658 gCO₂/gCaO no último ciclo, como se pode verificar na figura 1.19.

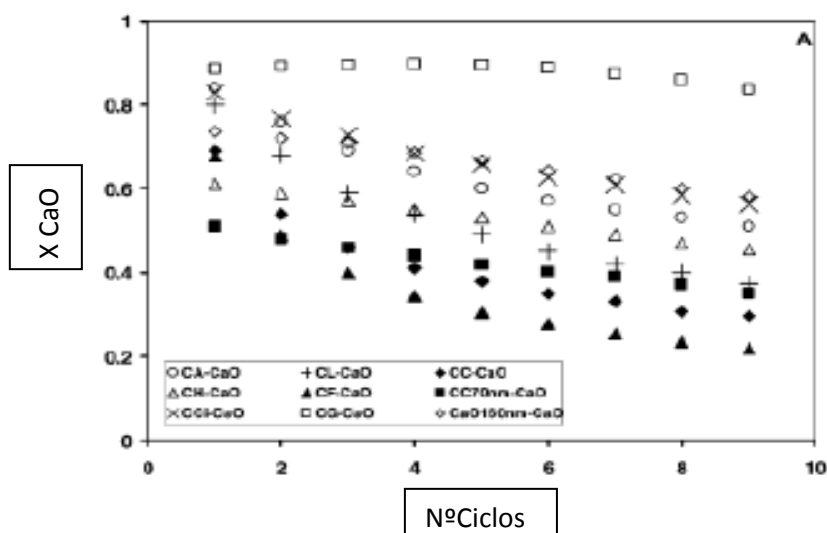


Figura 1.19 - Conversão de carbonatação de diferentes adsorventes CaO ao longo de 9 ciclos. (Condições: Carbonatação- 650°C, 30 min, 15% (v/v) CO₂; Calcinação – 900°C, 10 min, 100% N₂).⁴⁴

• **Síntese pelo método sol-gel**

Este método é adequado para preparações de adsorventes suportados com área específica elevada e maior reatividade, promovendo assim a uma maior resistência à sinterização. No entanto, este processo tem algumas desvantagens em relação aos adsorventes naturais, pois é um método lento com custos elevados, sendo difícil a sua implementação a nível industrial.

Xu et al.⁴⁵ sintetizaram óxido de cálcio suportado (Ca₉Al₆O₁₆) a partir de diferentes precursores tais como, acetato de cálcio, citrato de cálcio, lactato de cálcio e gluconato de cálcio. As amostras com diferentes precursores, contêm 70 a 90% a em peso de CaO.

Tabela 1.2 - Propriedades texturais de diferentes adsorventes à base de CaO.⁴⁵

Adsorvente	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume Poroso (cm ³ /g)	Diâmetro de poros ^a (nm)
CA-80	9.89	0.029	18.4
CC-80	9.64	0.030	13.4
CL-80	11.15	0.042	19.7
CG-80	8.37	0.028	20.9
CL-70	10.06	0.039	24.0
CL-90	10.86	0.036	15.3
CaO	7.43	0.039	30.8

^aMétodo BJH

Verifica-se que todos os adsorventes suportados à base de CaO apresentam melhores áreas específicas que o adsorvente não suportado CaO ($7.43 \text{ m}^2/\text{g}$).

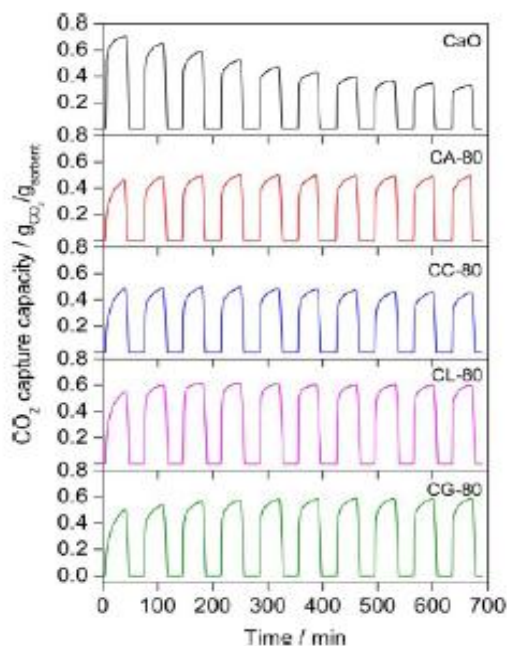


Figura 1.20 - Capacidade de Captura de CO_2 de diferentes adsorventes à base de CaO ao longo de 10 ciclos. Carbonatação: 650°C , 30 min, 15% CO_2 em N_2 ; calcinação: 800°C , 10 min, N_2 puro; Velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.⁴⁵

Na figura 1.20 observa-se que o adsorvente CaO puro apresenta um decréscimo na sua atividade de $0.71 \text{ g CO}_2/\text{g adsorbente}$ no primeiro ciclo para $0.33 \text{ g CO}_2/\text{g adsorbente}$ no 10º ciclo, no entanto as amostras CL-80 e CG-80 mantêm a sua atividade durante os 10 ciclos ($\sim 0.6 \text{ g CO}_2/\text{g adsorbente}$).⁴⁵

Recentemente, realizou-se um estudo baseado em preparação de adsorventes à base de CaO utilizando o método modificado de Pechini-sol-gel¹⁵, explicado detalhadamente no subcapítulo 2.2. Na preparação de adsorventes à base de CaO através deste método, utiliza-se ácido cítrico monohidratado e nitrato de cálcio tetrahidratado numa solução aquosa. Posteriormente, a solução é aquecida a 80°C sob agitação contínua até à formação de um gel viscoso. Depois, procede-se à secagem do gel durante a noite na estufa a 130°C e finalmente na última etapa, o pó resultante da secagem é calcinado na mufla a 850°C durante 5 horas com uma velocidade de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Santos *et al.*¹⁵ também usaram o método modificado de *Pechini-Sol-Gel* descrito anteriormente obtendo amostras com elevada área superficial e volume poroso que se revelaram mais resistentes à sinterização ao longo dos ciclos de carbonatação e calcinação.

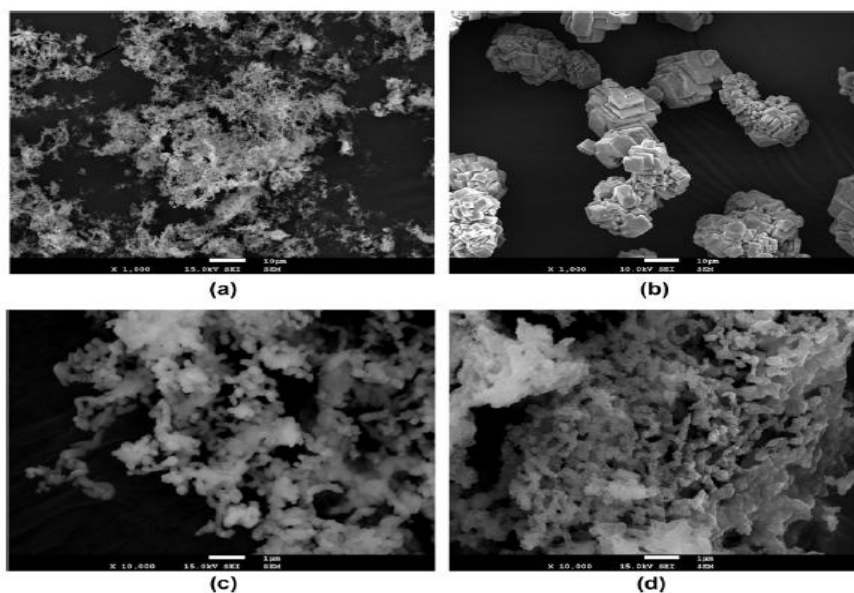


Figura 1.21 - Imagens de SEM de óxidos de cálcio preparados pelo método sol-gel: (a, c) CaO fresco; (b) CaCO₃ comercial calcinado; (d) CaO calcinado uma vez.¹⁵

As imagens apresentadas na figura 1.21 foram obtidas por espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) e tem como principal objectivo a identificação da morfologia de amostras, permitindo um melhor conhecimento da estrutura morfológicas dos adsorventes. Verifica-se que as figuras 1.21 (a) e (c), apresentam uma estrutura composta por aglomerados de partículas que contém ramificações de 100 a 200 nm de diâmetro enquanto o CaCO₃ comercial calcinado (figura 1.21 (b)) apresenta uma estrutura compacta.

O CaO fresco (figura 1.21 (c)) e o CaO (figura 1.21 (d)) calcinado apenas uma vez, apresentam uma estrutura semelhante embora a estrutura do CaO calcinado aparenta ser mais volumosa. A atividade dos adsorventes de CaO preparados pelo método sol-gel durante os primeiros 14 ciclos apresentam um valor médio de 0.58 g CO₂/g CaO (30% abaixo da capacidade máxima) enquanto o CaO de referência decresce 75% nos primeiros 12 ciclos.

No estudo da desativação destes adsorventes, realizou-se uma experiência de 70 ciclos de carbonatação e calcinação através de termogravimetria. Observaram um decréscimo médio de 0.006 g CO₂/g CaO por ciclo. No entanto a capacidade após 70 ciclos é de 0.24 g CO₂/g CaO, correspondendo a uma conversão três vezes superior à conversão residual do calcário de 0.08 g CO₂/g CaO.

As alterações morfológicas dos adsorventes sintetizados foram analisadas através de microscopia electrónica de varrimento (SEM) das amostras calcinadas após 15 ciclos (fig.1.22 (a)), exibindo uma estrutura semelhante à da amostra sol-gel calcinada uma vez (fig.1.21 (d)). Após 70 ciclos, a estrutura torna-se menos ramificada, ocorrendo a formação de canais e fendas contendo algumas cavidades que provavelmente surgiram devido à libertação do CO₂ (fig.1.22 (b)).

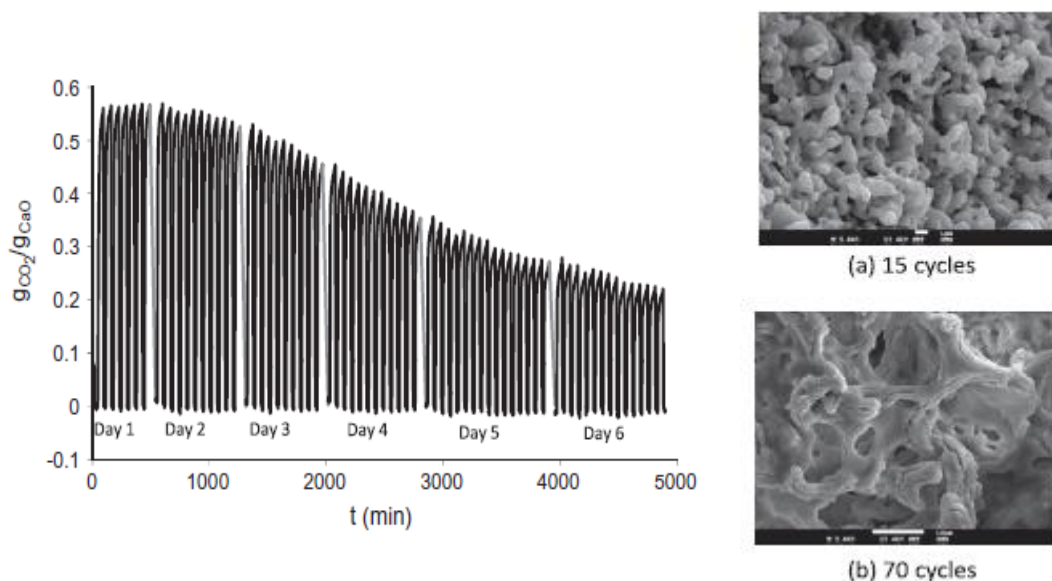


Figura 1.22 - Evolução temporal da reactividade do CaO preparado pelo método sol-gel, com imagens de SEM: (a) CaO calcinado após 15 ciclos; (b) CaO calcinado após 70 ciclos.¹⁵

*Robertson et al.*⁴⁶ efetuaram um estudo que se baseia na síntese de carvão ativado microporoso em xerogel para captura de CO₂ e armazenamento de H₂. O carvão foi preparado pelo método sol-gel através de polimerização. Este consiste no seguinte procedimento: 12,3 gramas de resorcinol 17.9 gramas de formaldeído são adicionados a 15 ml de água sob agitação, posteriormente adiciona-se 0,44 gramas de ácido acético. A mistura resultante é aquecida a 80°C durante 72 horas até à formação do gel. Quando o gel é obtido, este é lavado com acetona e seco durante toda a noite num forno a 100°C. Finalmente, o gel é carbonizado a 1050 °C sob azoto durante 3 horas de forma a obter o carvão ativado sob a forma de xerogel.

Com o propósito de aumentar as potencialidades do carvão ativado, efectuaram uma ativação química que envolve a impregnação de um reagente de ativação, neste caso é o KOH, no precursor de carbono que é submetido a um tratamento térmico em atmosfera inerte, a elevadas temperaturas.

O carvão activado microporoso preparado sem activação química, apresenta uma área específica de 508 m²/ g e um volume poroso de 0,68 cm³/ g no qual os microporos contribuem com 80% da área de superfície gerada, correspondendo a uma área específica microporosa de 407 m²/ g com um tamanho de poros inferior a 15 Å e com uma distribuição do tamanho dos microporos centrada entre 8 a 12 Å.

No entanto, a ativação química do carvão ativado com KOH origina aerogéis de carvão com uma área de específica entre 915 a 1980 m²/ g e um volume poroso de 2.03 cm³/ g dependendo da proporção KOH/ Carvão ativado.⁴⁶

1.5.2 - Adsorventes suportados à base de CaO

Luo *et al.*⁴⁷ estudaram a síntese de adsorventes CaO suportados em Al_2O_3 utilizando dois métodos: o *wet chemistry* e o método SGCS (*Sol-Gel-Combustion-Synthesis*).

O *wet chemistry* é um método convencional de preparação de adsorventes à base de CaO, tendo como fonte de cálcio o carbonato de cálcio que é calcinado em atmosfera de N_2 , depois misturado e agitado na presença de Al_2O_3 em água destilada e posteriormente calcinado numa mufla.

O método SGCS é um processo mais moroso, que misturando-se $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) em água destilada usando um rácio molar de água destilada para os iões metálicos de 40:1 e de ácido cítrico para os iões metálicos de 1:1. Posteriormente, a mistura é agitada continuamente mantendo a temperatura de 80°C num banho de água termostático durante 8 horas. De seguida, para a formação do gel a mistura é colocada à temperatura ambiente durante 18 h. Depois de formado o gel, procede-se à sua secagem a 80°C durante 5 h e a 110°C durante 12 h, até que o gel esteja totalmente seco. Por fim, o gel é colocado na mufla, sendo aquecido com uma velocidade de aquecimento muito elevada até 600 °C de modo a obter-se uma combustão espontânea, antes de ser calcinado a 800°C durante 2 h. Usaram-se as seguintes quantidades estequiométricas: $CaO/Al_2O_3 = 80/20\%$ e $CaO/Al_2O_3 = 60/40\%$ em peso.

O método que apresenta melhores resultados é o SGCS, em relação aos resultados obtidos pelo processo *wet chemistry* e ao CaO puro (Figura 1.23 (a)) devido à formação de uma fase inerte $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ que apresenta uma distribuição uniforme de cristalites de CaO à superfície.

Na Figura 1.23 (b), observa-se que o adsorvente com 10 % de Al_2O_3 têm uma maior conversão inicial, devido a uma maior quantidade de CaO, mas posteriormente sofre sinterização. No entanto, os adsorventes com 40% de Al_2O_3 têm uma menor conversão inicial, no entanto são mais estáveis.

Luo *et al.*⁴⁷ concluíram então que o adsorvente com melhores características seria o preparado pelo método SGCS com uma razão de CaO/Al_2O_3 de 20%, em peso.

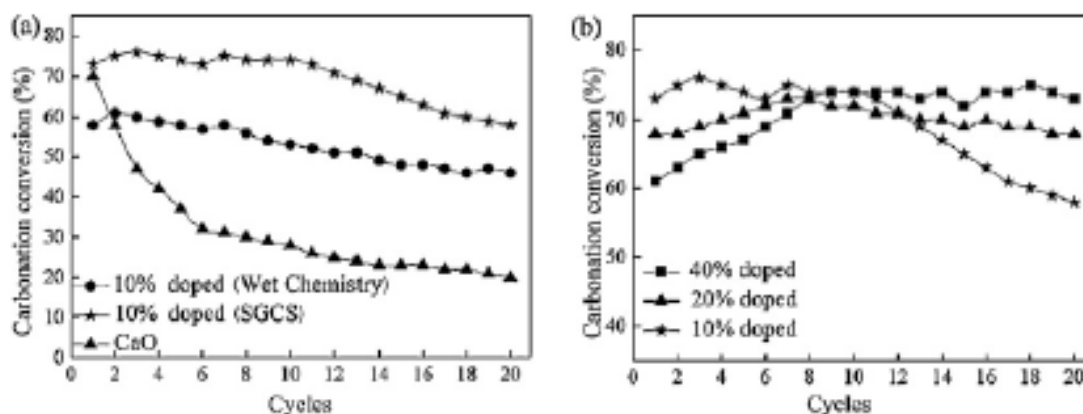


Figura 1.23 - Conversão de carbonatação para diferentes adsorventes de CaO.

(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 .⁴⁷

Martavaltzi *et al.*⁴⁸ sintetizaram adsorventes à base de CaO utilizando $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ como suporte, através do método SGCS utilizando como precursores, $Ca(OH)_2$ e $Ca(CH_3COO)_2$, na preparação do adsorvente CaO- $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

Em termos experimentais, na preparação do adsorvente CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, inicialmente mistura-se 28,4 gramas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 26,2 gramas do precursor calcinado numa mistura de 150 ml de 2-propanol e 750 ml de água destilada. Posteriormente, a solução é agitada durante uma hora a 75°C até formação do gel. De seguida, este é seco a 120°C durante a noite. No dia seguinte, a amostra é calcinada a 500°C durante 3 horas na presença do ar e após a calcinação, é adicionada água destilada na mistura e obtém-se uma pasta que é novamente seca a 120°C durante a noite e depois calcinada a 900°C durante uma hora.

Tabela 1.3 - Designações dos adsorventes à base de CaO⁴⁸

Adsorvente	Designação
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ calcinado	CaO(1)
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ calcinado	CaO(3)
CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calcinado	CaO(1)-CaAl
CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ usando $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ calcinado	CaO(3)-CaAl

Tabela 1.4 - Propriedades Texturais dos adsorventes à base de CaO suportados⁴⁸

Adsorvente	CaO(1)	CaO(3)	CaO(1)-CaAl	CaO(3)-CaAl
Área Superficial Específica (m^2/g)	9.83	11.23	4.75	12.00
Volume Poroso (cm^3/g)	0.035	0.035	0.004	0.036

Verifica-se na tabela 1.4 que o adsorvente CaO suportado em $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ usando como precursor $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, é o que apresenta melhores resultados a nível da área BET e do volume poroso, apresentando uma melhor capacidade de adsorção ($6,2 \text{ molCO}_2/\text{g}$ adsorvente) durante 45 ciclos com um decréscimo médio de 15 %.⁴⁸

Para além da alumina, existem outros suportes que aparentam ser promissores na captura de CO_2 , tal como o carvão activado. O carvão activado apresenta características importantes para a adsorção de CO_2 como as suas áreas específicas elevadas e a sua estrutura mesoporosa e microporosa.

*Marcías-Pérez et al.*⁴⁹ investigaram a retenção de SO_2 em adsorventes à base de cálcio suportados em carvão activado, usando diferentes precursores de cálcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$. Estes adsorventes foram preparados por diferentes métodos como a mistura física, impregnação a seco, impregnação por evaporador rotativo, permuta iónica e formação complexa.

Mistura física: O suporte de carvão activado é moído até um tamanho de partícula de 0,1 a 0,35 nm e misturado com um precursor de cálcio na proporção adequada para a obtenção de 10% de cálcio em peso. Os precursores usados foram $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e CaO .

Impregnação a seco: Inicialmente é necessário a determinação da quantidade de precursor cálcio para a preparação de amostras com 3-20% de cálcio em peso, o qual é dissolvido numa quantidade mínima de volume. Posteriormente, a solução é adicionada ao suporte de carvão ativado e o solvente é evaporado sob vácuo a 50°C. Neste método, os precursores usados foram o acetato de cálcio e o propionato de cálcio.

Impregnação por evaporador rotativo: Igual à impregnação a seco mas a evaporação da água foi feita através do evaporador rotativo a 70°C.

Permuta iónica: O carvão activado é colocado em contacto com uma solução saturada de acetato de cálcio (1.5 M). A mistura é agitada num banho a 60°C durante 24 horas. Posteriormente, a amostra é filtrada e lavada com água destilada e finalmente seca a 100°C ao ar durante 12 horas.

Formação de complexos: A solução ácida EDTA e Ca(OH)_2 é dissolvida em água, usando 1.5 vezes a quantidade de Ca(OH)_2 adequada para a obtenção de 10% de cálcio em peso. Quando o hidróxido está dissolvido, é adicionado o carvão activado e mantido em contacto com a solução durante 7 dias. Posteriormente as amostras são filtradas e secas sob vácuo a 50°C.

Após a preparação do adsorvente pelos vários métodos de síntese para obtenção de adsorventes à base de cálcio suportados por carvão activo para retenção de SO_2 , concluíram que o método que apresenta melhores resultados na capacidade de retenção de SO_2 é o método de impregnação a seco com acetato de cálcio.⁴⁹

1.6 - Influência da hidratação em adsorventes à base de CaO

Tal como referido anteriormente, a maior limitação dos adsorventes à base de CaO é a desativação destes ao longo dos ciclos de carbonatação/ calcinação devido a problemas de sinterização das partículas, principalmente na etapa de calcinação. Nesta fase, os adsorventes são expostos a elevadas temperaturas levando à degradação da sua estrutura, resultante da formação de aglomerados que bloqueiam os poros, limitando o acesso de CO₂.

Os métodos para manter a actividade química destes adsorventes incluem pré-tratamento térmico³⁵, síntese com suportes inertes³⁶, recarbonatação⁴⁴ e hidratação^{50,51}.

A hidratação é um dos métodos mais promissores na aplicação direta no ciclo de cálcio.

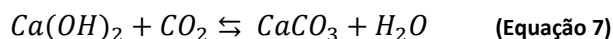
*Yin et al.(2013)*⁵² realizaram um estudo relativamente ao efeito das reacções cíclicas de carbonatação e calcinação e da reactivação usando métodos de hidratação. Foram usados 2 métodos: hidratação por vapor e hidratação por aquecimento no desempenho na captura de CO₂ e nas propriedades físicas de adsorventes à base de CaO num reator de leito fixo.

O comportamento mecânico das partículas adsorventes durante a reacções cíclicas depende essencialmente das: - tensões internas devido a choques térmicos ou/e excesso de pressões internas associadas às reacções cíclicas; - atrito superficial interpartículas e entre as partículas e a parede do reator;- arredondamento da rugosidade das partículas. Os efeitos de abrasão superficial e arredondamento não ocorrem em reatores de leito fixo.

Foram utilizados diferentes adsorventes à base de CaO que foram sintetizados a partir de hidróxido de cálcio comercial usando um ligante de cimento, óxido de alumínio, ou alto teor de cimento de aluminato. Todas as amostras foram calcinadas a 900°C durante 3 horas numa mufla.

Através da análise termogravimétrica escolheram-se as seguintes condições experimentais: carbonatação a 650°C durante 30 minutos em 15 % em volume de CO₂ com N₂ e calcinação a 900°C durante 10 minutos numa corrente de N₂.

A hidratação por vapor foi realizada a 300°C durante uma hora em 50% em volume de vapor em N₂. A hidratação por aquecimento consiste na hidratação por vapor mencionada anteriormente e seguida dum sub-aquecimento a 550°C em 100% de CO₂ durante uma hora o recozimento. Neste último passo ocorre a carbonatação do Ca(OH)₂, equações (6) e (7).



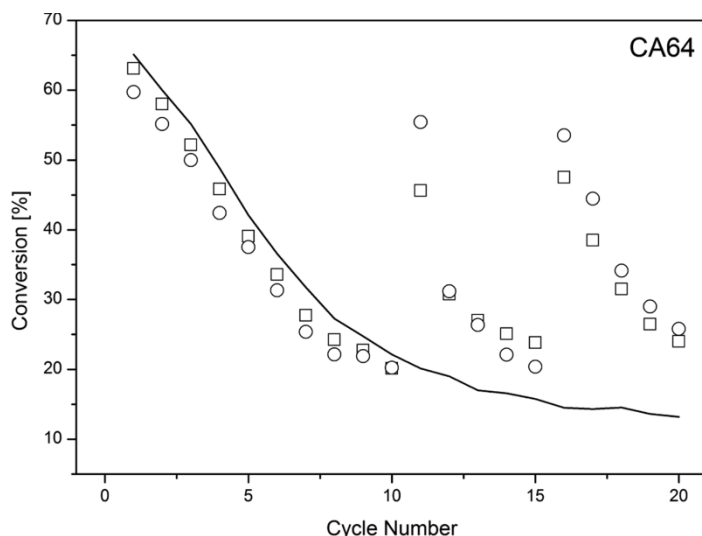


Figura 1.24 - Variação de Conversão de CaO no adsorvente Cal/Óxido de Alumínio num reator de leito fixo após 20 ciclos. Carbonatação em 20% volume de CO_2 (N_2 em equilíbrio) a 650°C durante 10 minutos e calcinação a 100% N_2 a 950°C durante 5 minutos; hidratação por vapor dos ciclos 11 ao 16 a 300°C em 50% volume de H_2O (N_2 em equilíbrio) durante uma hora ; hidratação por sub-aquecimento a 550°C em 100% CO_2 durante uma hora nos ciclos 11 ao 16.⁵²

(linha sólida: sem hidratação; □ : hidratação por vapor; O: hidratação por sub-aquecimento).

Na figura 1.24 verifica-se um decréscimo sucessivo da conversão do adsorvente ao longo dos 10 ciclos, uma das razões poderá ser a elevada temperatura de calcinação (950°C) provocando um aumento de sinterização do CaO. Apesar de haver um aumento de conversão com os tratamentos de hidratação, esta rapidamente diminui após 5 ciclos. Não se observam diferenças usando os vários métodos de hidratação.

Na hidratação de vapor ocorre uma perda de massa do adsorvente maior e uma diminuição de resistência mecânica. No entanto a hidratação por sub-aquecimento mantêm-se as propriedades mecânicas do adsorvente após 20 ciclos.

Através deste estudo, conclui-se que com o aumento dos ciclos de carbonatação e calcinação há uma diminuição da atividade do adsorvente mas não ocorre nenhum tipo de influência nas propriedades mecânicas do adsorvente. A hidratação por sub-aquecimento permite obter melhores resultados para a capacidade de adsorção e maior estabilidade do adsorvente de CaO, tendo como vantagem um custo inferior aos métodos convencionais na regeneração de adsorventes.⁵²

1.7 - Conclusões gerais

O aumento das emissões de gases poluentes, reflexo do desenvolvimento da indústria mundial teve como consequência, o efeito de estufa, tornando-se assim um problema ambiental. O CO_2 é o gás que apresenta maior percentagem nas emissões de gases poluentes para a atmosfera. Nesse contexto, foram tomadas medidas para reduzir as emissões deste gás através do desenvolvimento das tecnologias CCS (Captura e Armazenamento de CO_2).

Este trabalho centra-se principalmente na preparação e teste de adsorventes à base de CaO dopados com carvão ativado sendo usados em processos de pós-combustão. Este tipo de processo é o que se adequa melhor à captura de CO_2 a partir dos gases de combustão das centrais termoelétricas devido à sua fácil aplicabilidade na indústria. A reação reversível entre o óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) que leva à formação de CaCO_3 (s) (Eq.3 e Eq.4), permite reduzir as emissões de CO_2 .

Este processo deve-se à reação endotérmica de carbonatação descrita anteriormente, a qual permite uma captura máxima de 0.786 gramas de CO_2 por cada grama de CaO e à reação inversa de calcinação, na qual se produz uma corrente pura de CO_2 . Este é armazenado ou convertido em produtos de valor acrescentado.

Estes adsorventes à base de CaO apresentam uma grande reatividade e estabilidade ao longo de vários ciclos de carbonatação e calcinação, mas têm como principal desvantagem a perda de reatividade associada à sinterização devido às elevadas temperaturas aplicadas na calcinação, degradando assim a estrutura do adsorvente através do bloqueio de poros e consequente desativação do mesmo.

Em estudos anteriores¹⁶, verificou-se que os adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão ativado apresentam uma atividade estável comparativamente aos adsorventes à base de CaO sem o carvão ativado na sua síntese. Com o intuito de otimizar estes adsorventes, na presente dissertação foram testados diferentes adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão pelo método sol-gel. O objetivo principal foi estudar a presença do carvão na estabilidade e atividade dos adsorventes.

A introdução do carvão ativado usando template nos adsorventes, baseia-se no facto de o carvão ativado garantir uma maior porosidade neste tipo de adsorventes, pretendo-se obter uma melhor capacidade de adsorção do CO_2 .

Num estudo preliminar para a seleção das condições iniciais mais favoráveis para o estudo de reatividade, fatores como a hidratação dos adsorventes e duração de carbonatação foram testados.

Na síntese destes adsorventes, os parâmetros de velocidade de aquecimento da calcinação e quantidade de carvão ativado foram alterados durante a síntese, de modo a testar a sua influência da reatividade nos ciclos de carbonatação e calcinação.

Numa última etapa do trabalho, também foram testados adsorventes à base de CaO sintetizados com fibras de carvão ativado, modificando apenas as suas velocidades de aquecimento de calcinação durante a sua síntese pelo método sol-gel. Todos os testes foram realizados na unidade laboratorial descrita no capítulo 3.

Capítulo 2

Parte experimental: Materiais e métodos

No presente capítulo, apresentam-se os adsorventes que foram sintetizados neste trabalho e suas características. Numa fase posterior, procede-se à descrição detalhada do método sol-gel, usado na síntese dos 3 tipos de adsorventes preparados.

Os adsorventes sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas que são descritas neste capítulo.

2.1 - Adsorventes

Neste estudo, foram sintetizados e testados diferentes tipos de óxido de cálcio apresentados na seguinte tabela:

Tabela 2.1 – Descrição das diferentes amostras sintetizadas

Amostra	Método de Síntese	Estruturante
Óxido de Cálcio	Método Sol-Gel	-
Óxido de Cálcio	Método Sol-Gel	Carvão ativado moído (Norit GAC 1240 plus)
Óxido de Cálcio	Método Sol-Gel	Fibras de carvão ativado

Estes adsorventes sintetizados foram testados relativamente à sua reatividade através de ciclos de carbonatação e calcinação na unidade laboratorial de captura de CO₂ (Capítulo 3).

2.2 - Preparação de Óxidos de Cálcio pelo método Sol-Gel

O método utilizado na preparação das amostras, teve como referência o utilizado na Tese de Ana Santo¹⁴, sendo este o método de Sol-gel. Este consiste numa mistura de nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O) como fonte de cálcio, ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O) como agente complexante e H₂O como solvente. Este método foi também utilizado e adaptado para as amostras com carvão ativado (Norit GAC 1240 plus) e fibras de carvão ativado (nanotubos de carbono), através da adição do mesmo como agente estruturante.

O carvão ativado (Norit GAC 1240 plus) foi lavado com ácido de modo a melhorar as propriedades de adsorção superior e aumentar a pureza. O carvão Norit GAC 1240 plus é produzido por ativação de vapor e adequa-se a operações de leito fixo, bem como para reativação térmica.^{53,54}

Procede-se inicialmente à moagem do Carvão ativado num moinho de bolas com uma rotação de 50 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, o carvão previamente moído foi peneirado recorrendo ao conjunto de peneiros de 230, 45 e 30 mesh. Para as partículas ficarem retidas no peneiro de 230 mesh, foi necessário repetir a moagem cerca de 4 vezes, mas com uma rotação superior de 60 rpm durante 5 minutos, de modo a que tal fosse possível. As partículas de carvão ativado têm um mesh entre 45 e 230, ou seja, um tamanho compreendido entre os 0,355 e 0,063 mm.

As fibras de carvão ativado consistem em nanotubos de carbono fornecidos pela empresa Nanocyl com a referência 3100, com diâmetro médio de poros de 9,5 nm e comprimento de 1,5 μm e pureza de 95%, tendo como diâmetro interno de poros de 4 nm e diâmetro externo de 10 nm.

A preparação das amostras de CaO sem ou com estruturante consiste em três etapas principais:

- **Preparação do Sol-gel húmido**

Nesta etapa foi preparada uma solução com os reagentes referidos anteriormente, mantendo a solução a 60°C durante aproximadamente 4 a 6 horas até à formação do gel, controlando a temperatura ao longo do tempo.

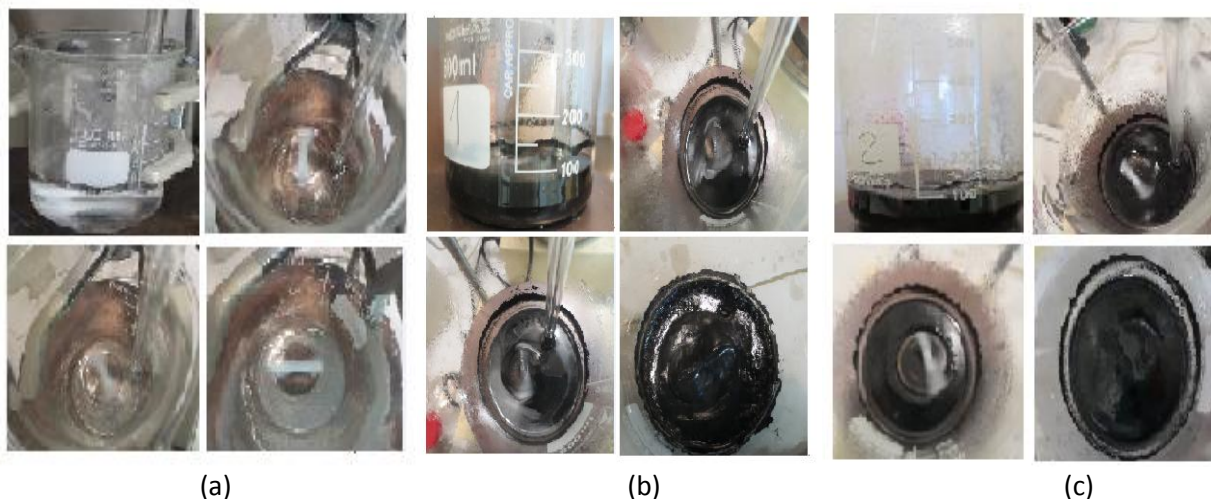


Figura 2.1 - Formação de gel viscoso: (a)- Sem estruturante; (b) - Com carvão ativado moído; (c) -Com fibras de carvão.

Na figura 2.1, pode-se observar que na etapa de formação do gel, a preparação sem estruturante apresenta uma solução homogênea, que após 5 a 6 horas começa a precipitar e de seguida dá-se a formação do gel. Enquanto que nas amostras com estruturante em pó ou em fibras, demora apenas 4 a 5 horas na formação do gel e nas que possuem carvão ativado na forma de fibras, existe uma menor dispersão das partículas de carvão na solução mas no final ambas apresentam um aspeto viscoso.

• **Secagem do gel**

Após a formação do gel, este foi transferido para a estufa, onde se mantém durante 13 a 14 horas a uma temperatura constante de 130°C.

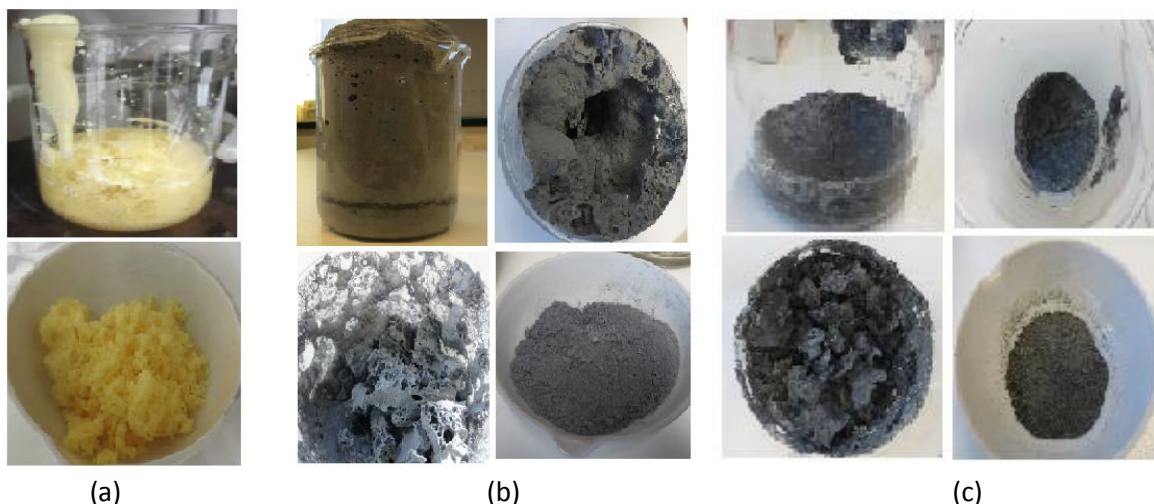


Figura 2.2 - Secagem de gel: (a) Sem estruturante; (b) Com carvão ativado em pó; (c) Com fibras de carvão.

Na secagem do gel, a amostra sem estruturante apresenta-se em forma de cúpula e de tom amarelado com um menor volume que as preparações com carvão ativado. Nas preparações com carvão ativado em pó, na secagem do gel a amostra apresenta um volume maior e um tom acinzentado com uma risca mais escura no final do copo. Já na secagem do gel com fibras de carvão, a amostra apresenta um menor volume relativamente às restantes e aspeto vítreo.

• **Calcinação**

A calcinação foi realizada numa mufla a diferentes velocidades de aquecimento até se atingir uma temperatura de 850°C, mantendo-se essa temperatura durante 5 horas (Figura 2.3).

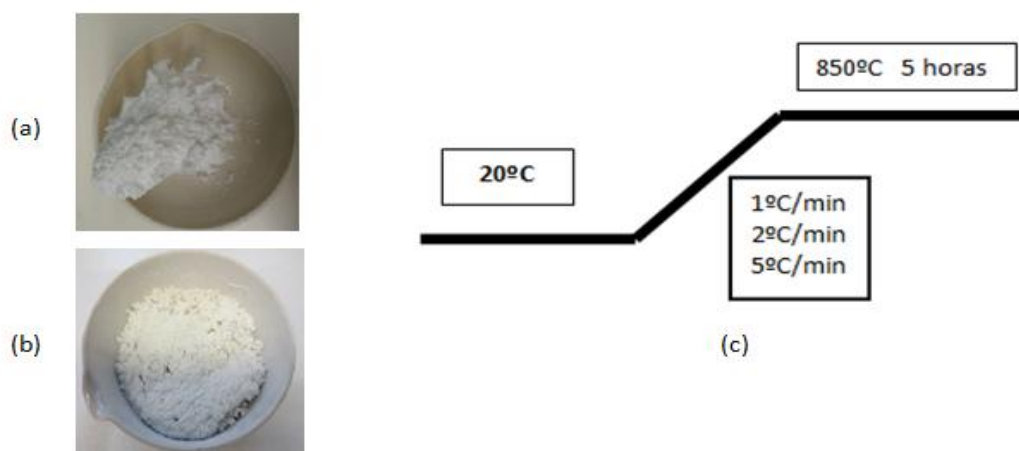


Figura 2.3 - Calcinação: (a) - Sem estruturante; (b) - Com estruturante (carvão ativado); (c) - esquema ilustrativo dos passos da calcinação na mufla.

2.3 - Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes sólidos preparados foram caracterizados através de várias técnicas: na determinação da estrutura cristalina usou-se o método dos pórs por difração de raios-X (DXR); a área específica superficial e a distribuição de tamanho de poroso foram medidas num sistema ASAP 2010 e as morfologias dos adsorventes antes e depois dos ensaios catalíticos com os ciclos carbonatação e calcinação, foram observadas num microscópio electrónico de varrimento (MEV).

2.3.1 - Adsorção de Azoto

A técnica de Adsorção de Azoto é um método de caracterização textural que pretende compreender melhor o comportamento do catalisador, pela determinação de fatores como a área específica e volume poroso através da adsorção de moléculas gasosas numa superfície sólida. Estes parâmetros são determinados através de Isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

A isotérmica de um dado gás sobre um sólido, a uma dada temperatura, depende na natureza do gás e do sólido.⁵⁵ As isotérmicas são reproduzidas sob forma gráfica, representando a quantidade adsorvida em moles por grama de sólido desgaseificado, em função da pressão relativa $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida sujeita à temperatura do ensaio.

Existem seis tipos de isotérmica de equilíbrio de acordo com a classificação IUPAC, embora as Isotérmicas III e V sejam pouco frequentes.

- **Isotérmica I** observa-se um Patamar, que é caracterizado por um volume adsorvido constante a partir de pressões baixas. Este tipo de Isotérmica corresponde a sólidos microporosos, onde estes são adsorvidos inicialmente a pressões baixas e necessita de pressões elevadas para completar a adsorção.⁵⁵ Também está associada à adsorção química, onde o valor limite corresponderá à adsorção de uma monomada dos centros activos.⁵⁶
- **Isotérmicas II e III** correspondem à adsorção em multicamadas e normalmente a adsorção física que pode ocorrer em sólidos não porosos, ou em sólidos macroporosos (condensação capilar a pressões semelhantes à pressão da unidade) e mesoporosos quando ocorre condensação à pressão saturação.
- **Isotérmica IV** corresponde a sólidos mesoporosos e apresenta um patamar bem definido a pressões relativamente altas, onde ocorre o enchimento total dos poros com o adsorvido no estado líquido através da condensação capilar. Deste modo, o volume poroso pode ser estimado pela Regra de Gurvitsch. A baixas pressões tem um comportamento semelhante à Isotérmica II.⁵⁵
- **Isotérmica V** é característica de sólidos mesoporosos, nos quais a adsorção é baseada numa fraca interacção gás-sólido.⁵⁵
- **Isotérmica VI** representa a adsorção camada a camada, ou seja, em degraus ocorrendo em superfícies uniformes não porosas. Neste caso, existe uma adsorção cooperativa em que as camadas vão sendo adsorvidas, de modo a facilitar a adsorção da camada seguinte.⁵⁵

Durante a adsorção de gases em sólidos porosos pode ocorrer o fenómeno de histereses, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção não coincidem uma com a outra, isto devido ao facto de ocorrer a condensação do vapor e a evaporação do líquido no interior dos poros a diferentes pressões de saturação (Ex: isotérmicas IV e V).

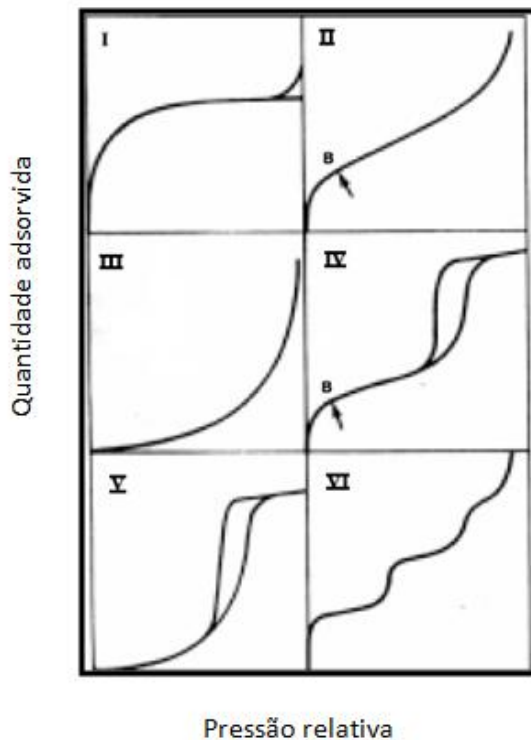


Figura 2.4 - Isotérmicas de adsorção.⁵⁵

Modelo e equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller foi desenvolvido em 1938 com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de gases devido a forças de Van der Waals, explicando assim as isotérmicas de tipo II, excluindo o fenómeno de adsorção química.

Neste modelo tal como na isotérmica de Langmuir, é admitido um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e dessorção, considerando a possibilidade da formação de multicamadas adsorvidas.⁵⁵

A dedução da equação de BET assenta nas seguintes premissas:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- A partir da adsorção da segunda camada, o calor de adsorção mantém-se constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- Quando $p = p_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Deste modo, obtém-se a equação de BET na sua forma linear:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p^0}$$

(Equação 8)

Onde n^a representa a quantidade de gás adsorvida a uma pressão p ; p e p^0 correspondem respectivamente, à pressão de equilíbrio e pressão de saturação a uma determinada temperatura de adsorção e n_m^a é a quantidade de adsorvido necessária para a formação de uma monocamada na superfície. Sendo c , a constante da equação de BET, tendo como igualdade: $c = \text{Exp}\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$, na qual E_1 é o calor de adsorção na primeira camada adsorvida e E_L , o calor de condensação.

Através deste método, é possível o cálculo da área específica do catalisador, sendo fundamental o cálculo da capacidade da monocamada, n_m^a com a realização da adsorção de azoto a 77 K, apresentando uma isotérmica de adsorção física do tipo II ou IV, à qual se pode aplicar a equação de BET. Esta é representada graficamente por $\frac{\frac{p}{p^0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)}$ em função $\frac{p}{p^0}$, obtém-se assim uma reta de declive $m = \frac{c-1}{n_m^a c}$ e ordenada na origem $b = \frac{1}{n_m^a c}$.

Deste modo,

$$n_m^a = \left(\frac{1}{m+b}\right) \quad \text{(Equação 9)}$$

Tendo em conta que n_m^a é a quantidade adsorvida numa monocamada, a área específica do sólido é obtida através da seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde:

N_A = o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m = área ocupada por uma molécula de de adsorvato, na monocamada (m^2)

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

Tal como foi referido anteriormente, a equação de BET descreve bem as isotérmicas experimentais, as isotérmicas II e IV, desde que se apresentem numa gama restrita de pressões relativas,

$$0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,30.^{55}$$

Na caracterização textural das amostras deste trabalho para determinação de parâmetros como a área específica superficial e distribuição de poros, o equipamento de porosimetria gasosa utilizado é o modelo ASAP 2010, marca *Micromeritics* e *software: asap2010® for Windows v4.00*. Este equipamento permite fazer uma caracterização textural do materiais em termos de microporosidade e mesoporosidade. A macroporosidade observada pelas amostras analisadas sóia ser obtida por porosimetria de mercúrio.

Antes das medições, inicialmente as amostras foram calcinadas até 850°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, de modo a não estarem hidratadas e posteriormente procedeu-se à degaseificação sob vácuo das amostras a 300°C durante 12 horas.

2.3.2 - SEM

Esta técnica consiste na microscopia eletrônica de varrimento, a qual produz imagens de uma amostra através de um feixe de elétrons, estes interagem com os átomos da amostra, produzindo assim sinais que posteriormente são detetados que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra e composição. Deste modo, foi utilizado um microscópio JEOL modelo 7001F equipado com EDS (*energy-dispersive detector*) para análise elementar das amostras.



Figura 2.5 - Equipamento de SEM: microscópio JEOL modelo 7001F equipado com EDS (*energy-dispersive detector*)

2.3.3 - Difração de Raio-X

Nesta técnica utiliza-se uma radiação monocromática de comprimento de onda λ igual a 1,5406 Å, aplicando-se para fins de identificação de cristalinidade das amostras e das diferentes fases cristalinas antes e depois dos ciclos de carbonatação e calcinação, sendo utilizado o difractoro Bruker D8 Advance, representado na figura 2.6.

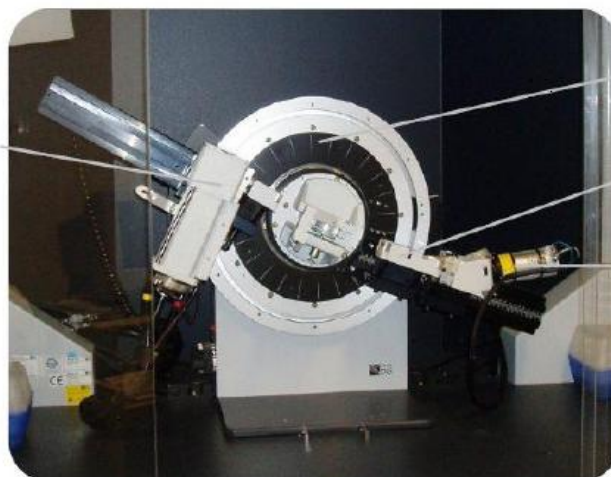


Figura 2.6 - Difratômetro Bruker D8 Advance (IST-IBB).

Na difração de raios-X ou método dos pó, obtém-se um difractograma que consiste num conjunto de picos de difração com posições características (medidas no eixo das abcissas) e intensidades relativas igualmente características (medidas no eixo das ordenadas).

Portanto, a amostra é constituída por um grande número de cristalites dispostas aleatoriamente. Considerando desta forma que existe um certo número de cristalites que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl , ou seja, que obedecem à Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad \text{(Equação 11)}$$

Em que, n é o número inteiro de comprimentos de onda (geralmente 1), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (Å), θ é o ângulo de Bragg, ou seja, o ângulo incidente ao plano, d é a distância entre os planos inter-reticulares ou atômicos e hkl são os Índices de Miller (números inteiros que correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina e as distâncias de interseção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos).⁵⁵

De forma a determinar o tamanho médio das cristalites (Å), tem-se a seguinte equação:

$$\overline{d}_c = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad \text{(Equação 12)}$$

Na qual, b representa a largura a meia altura do pico mais intenso (radianos), θ o ângulo de incidência e λ , o comprimento de onda da radiação incidente (Å). Relativamente ao k , este representa o fator de forma que é dependente da estrutura do composto e quando não é possível identificar a estrutura, admite-se que $k=1$.

Após os ensaios de difração de raios X, as intensidades são obtidas sob a forma de riscas numa escala relativa. Cada composto cristalino origina um padrão de difração diferente e característico.⁵⁶

2.3.4 - Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica permite monitorizar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ao longo do tempo numa atmosfera controlada. Ou seja, é possível determinar a quantidade de perda de massa no pré-tratamento tal como, nos ciclos de carbonatação e calcinação.

Verificou-se uma perda de massa na calcinação correspondendo à libertação do CO_2 da adsorvente e possivelmente de hidróxidos que possam existir na amostra.

Todos os testes termogravimétricos das calcinações foram realizados no equipamento SETARAM de modelo TGA92 representado na seguinte figura.



Figura 2.7 - Equipamento SETARAM de modelo TGA92

- Procedimento para a análise da perda de massa de uma amostra na TG:

Inicialmente coloca-se a amostra num cadinho de platina e posteriormente, este é colocado numa vareta suspensa onde se encontra também o cadinho de referência. Esta sofre variações de temperatura ao longo do tempo de acordo com o programa previamente definido, representado na figura 2.8.

#		Initial T (°C)	Final T (°C)	S.r. (K/min)	Time (s)
1	→	20	20	0	7200
2	→	20	20	0	300
3	→	20	800	10	4680
4	→	800	800	0	1800
5	←	800	20	99.99	468
6	→	20	20	0	3000
7	→	20	20	0	300
8	→	20	800	10	4680
9	→	800	800	0	1800
10	←	800	20	99.99	468
11	→	20	20	0	3000

Figura 2.8 - Programa de calcinação na TGA.

Capítulo 3

Unidade laboratorial de captura de CO₂

Nesta unidade, existem duas correntes principais: a do CO₂ e a do N₂. Ambas são alimentadas para o reator através do controlo de debitómetros mássicos, e posteriormente entram em contacto com o leito fixo.

A reação de carbonatação ocorre na presença de CO₂ em equilíbrio com o N₂. Após a carbonatação, corta-se a corrente de CO₂, mantendo em circulação a corrente de N₂, todo o CO₂ que sai do analisador de CO₂ é conduzido diretamente para a extração. A figura 3.1 representa o esquema ilustrativo da unidade experimental.

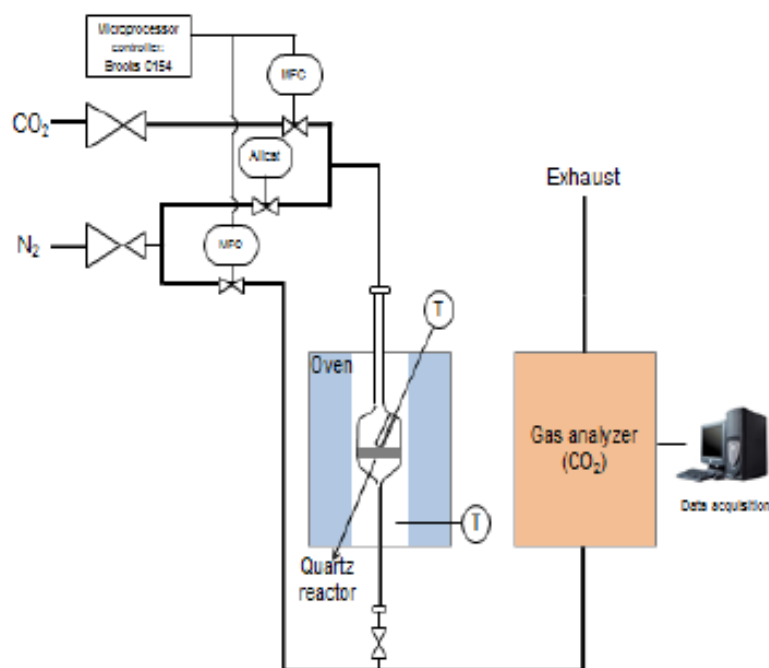


Figura 3.1 - Esquema representativo da unidade laboratorial da captura de CO₂.¹⁶

3.1 - Descrição da unidade

A unidade laboratorial para a Captura de CO₂ é constituída por:

- Reator de leito fixo em quartzo, por ter a particularidade de ser resistente a temperaturas elevadas, neste caso 700°C e 800°C, possuindo ainda uma entrada para o termopar de modo a registar a temperatura no leito reacional;
- Forno cerâmico que possui um controlador de temperatura e permite a programação de rampas e patamares de temperatura;
- Detetor de CO₂ para analisar a concentração de CO₂ à saída da Unidade, correspondendo a um sinal que é adquirido no programa *Labview*, com marca *Guardian Plus* e modelo 97350 que apenas possibilita uma gama de 0 a 30% de CO₂;
- Debitómetros de massa e Controlador de Caudais que permitem a regulação e controlo dos caudais de CO₂ e N₂ nas etapas de carbonatação e calcinação.

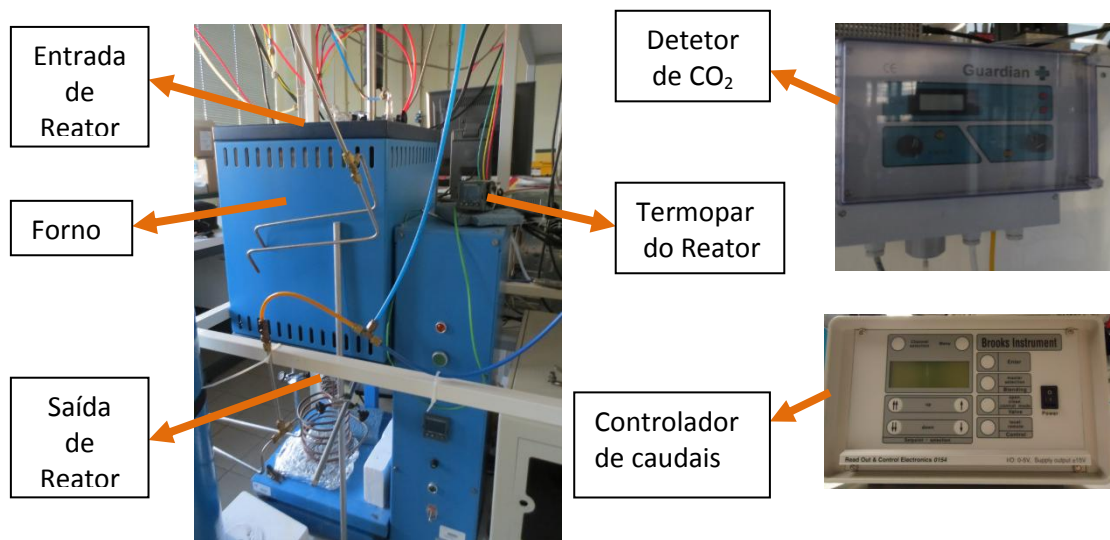


Figura 3.2 - Unidade laboratorial de Captura de CO₂, detetor de CO₂ e controlador de caudais.

3.2 - Ensaio com ciclos de carbonatação/calцинаção

- **Calibração do detetor de CO₂**

Inicialmente procedeu-se à calibração do detetor de CO₂ de modo a garantir um bom funcionamento do equipamento, seguindo os seguintes passos:

1. Colocar o reator no forno sem adsorvente;
2. Ligar os controladores de caudais de N₂ e CO₂, o detetor de CO₂ e o indicador de temperatura no reator;
3. Abrir as válvulas de corte de alimentação de N₂ (gás da rede) e do CO₂ (garrafa);
4. Definir o caudal de N₂ desejado, verificando que a válvula de corte à saída do reator se encontra aberta;
5. Verificar a passagem de fluxo com ajuda do fluxímetro e inexistência de fugas nas extremidades do reator com o mil-bolhas;
6. Iniciar a aquisição do sinal do detetor de CO₂ durante 120 s, em seguida determinar a reta de calibração do sinal do detetor de CO₂ em função da concentração de CO₂;
7. Realizar o tratamento de dados e determinar os parâmetros da reta de calibração (declive e interceção);
8. Fechar o caudal de CO₂ e N₂ e depois fechar a válvula de corte.

- **Carregamento do reator**

1. Remover o reator do forno;
2. Pesar a amostra que se pretende utilizar no ensaio, de seguida introduzir a mesma no reator e dispor a amostra de maneira a obter um leito uniforme.
(Nota: Nunca usar as mãos para manusear o reator e utilizar suporte adequado para segurar o reator durante a introdução do adsorvente)
3. Reposicionar o reator no forno colocando o termopar correspondente;
4. Unir as extremidades por meio de pinças e utilizar peças cerâmicas para isolar o forno;
5. Abrir o caudal de N₂ e definir o fluxo desejado;
6. Abrir a válvula de corte à saída do reator;
7. Verificar a passagem de fluxo com ajuda do fluxímetro e verificar a inexistência de fugas com o mil-bolhas;
8. Fechar o caudal de N₂ de *by-pass* ao reator.

- **Arranque do ensaio**

Com o reator colocado no forno e carregado com adsorvente:

1. Ligar os controladores de caudais de N₂ e CO₂, o detetor de CO₂ e o indicador de temperatura no reator 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 reator se encontra aberta;
4. Verificar a passagem de fluxo com ajuda do fluxímetro e verificar a inexistência de fugas nas extremidades do reator. Verificar o caudal de passagem;
5. Fechar a válvula de corte e fechar o caudal de N₂.

- **Procedimento de um ciclo de carbonatação-calcinação**

1. Regular a temperatura do forno de modo a atingir uma temperatura de set-point de 800°C;
2. Iniciar a aquisição de dados, colocando o declive e a ordenada na origem obtida na calibração para as condições de operação no programa *Labview*. O intervalo de tempo para a aquisição de dados é de 0,5 segundos;
3. Inserir o fluxo de CO₂ no controlador de caudais imposto ao sistema durante o tempo de carbonatação;
4. No final desse tempo, fechar a corrente de CO₂ e definir a temperatura de calcinação no controlador de temperatura do forno;
5. Após a duração do tempo definido para a calcinação, inserir a temperatura de carbonatação no controlador de temperatura do forno;
6. Iniciar um novo ciclo de carbonatação/calcinação repetindo assim os passos anteriores, utilizando uma corrente exterior de ar comprimido, de modo a reduzir o tempo de arrefecimento em cada ciclo;
7. Desligar a unidade, fechar os caudais, desligar o forno e detetor de CO₂.

Capítulo 4

Resultados experimentais

Na presente dissertação, realizou-se inicialmente um estudo preliminar consistindo na preparação de adsorventes à base de óxido de cálcio sem e com um estruturante (carvão ativado), sintetizados pelo método sol-gel. O objectivo principal é o estudo das condições de preparação dos adsorventes e a respectiva atividade nos ciclos de carbonatação e calcinação.

Numa primeira fase, testaram-se 3 adsorventes preparados sem carvão e posteriormente testaram-se 3 com carvão. Na fase final da dissertação, com o intuito de validar os resultados e de analisar a reprodutibilidade na unidade reaccional laboratorial, repetiu-se o teste de atividade para a captura de CO₂ de um dos adsorventes preparados com carvão ativado nas mesmas condições operatórias.

A comparação dos resultados obtidos com estas amostras permitiu correlacionar as suas atividades e na captura de CO₂ e a identificação dos parâmetros que influenciam o desempenho e eficiência na adsorção de CO₂ destes adsorventes com vista à sua futura aplicação em processos industriais.

Neste capítulo, todos os testes de atividade dos adsorventes nos ciclos de carbonatação e calcinação, foram realizados na unidade laboratorial num reator em leito fixo (Capítulo 3), tendo como análise complementar a termogravimetria, para se determinar a massa de adsorvente perdida na 1ª calcinação. Para uma melhor compreensão da estrutura e morfologia dos adsorventes testados, procedeu-se à caracterização das mesmas através de diferentes técnicas tais como, difração de raios-X, adsorção de N₂ e SEM.

Numa etapa posterior, realizou-se uma análise mais exaustiva destes adsorventes relativamente à sua atividade alterando vários parâmetros como a velocidade de calcinação e a quantidade de carvão ativado utilizados durante a síntese.

Diversos parâmetros como a quantidade de carvão ativado introduzida na preparação do gel e a velocidade de aquecimento na calcinação na mufla no final da síntese dos adsorventes, foram estudados e analisados para se perceber melhor o seu efeito no desempenho destes relativamente à adsorção de CO₂. A estabilidade dos adsorventes testados é um elemento fulcral nesta dissertação, tendo em conta que estudos anteriormente publicados^{19,23} reportam que o calcário, adsorvente natural tal como todos os adsorventes à base de cálcio tem tendência a desativar ao longo de inúmeros ciclos de carbonatação e calcinação.

4.1 - Estudo preliminar

4.1.1 - Influência das condições de preparação: Formação do gel e Hidratação inicial.

Nesta análise preliminar, recorreu-se ao teste de diferentes adsorventes denominados pelas seguintes siglas e condições de preparação:

Tabela 4.1 - Adsorventes e suas condições de preparação no método sol-gel.

Tipo de adsorventes (Denominação)	Condições na síntese	Hidratação inicial antes do ensaio no reator laboratorial
SG1	<ul style="list-style-type: none"> • Formação do Gel: 1 dia e meio • Secagem do Gel: 14 horas • Calcinação na mufla: 5°C/min a 850°C 	Hidratado
SG4	<ul style="list-style-type: none"> • Formação do Gel: 6 horas • Secagem do Gel: 14 horas • Calcinação na mufla: 5°C/min a 850°C 	Hidratado
SG7	<ul style="list-style-type: none"> • Formação do Gel: 6 horas • Secagem do Gel: 14 horas • Calcinação na mufla: 5°C/min a 850°C 	Não hidratado
CA_massa de carvão ativado_velocidade de calcinação	<ul style="list-style-type: none"> • Formação do Gel com estruturante (carvão ativado): 4-5hr • Secagem do Gel: 14 horas 	Não hidratado
CA_massa de carvão ativado_velocidade de calcinação_hidratado	<ul style="list-style-type: none"> • Calcinação na mufla: 1, 2 e 5°C/min a 850°C 	Hidratado

Após a preparação sol-gel, estes adsorventes foram submetidos a testes da atividade para a adsorção de CO₂ na unidade laboratorial de captura de CO₂. Para a realização destes testes, selecionaram-se as seguintes condições:

- Carbonatação: duração de 5 minutos a uma temperatura de 700°C com uma corrente de 14,5% CO₂ (v/v) correspondente a 143,6 ml/min de CO₂ e uma corrente de 850 ml/min de N₂;

- Calcinação: duração de 10 min a uma temperatura de 800°C com uma corrente pura de 850 ml/min N₂.

As amostras hidratadas antes dos ciclos, foram colocadas no saturador antes dos ensaios, para tal efeito.

1) Preparação sol-gel

Nas preparações de adsorventes sem carvão ativado na etapa de formação do gel viscoso, houve inicialmente uma amostra (SG1) que demorou um dia e meio a formar o gel. Isto deve-se ao fato do tamanho do copo e agitador, no qual a solução se encontrava, ser menor do que o habitual, desta forma ao ser demasiado pequeno não permitiu uma total homogeneidade e agitação da solução demorando assim mais tempo na formação do gel (cerca 1 dia e meio). Este adsorvente e outro preparado de forma normal (SG4), ou seja, duração de formação de gel de 5 a 6 horas, foram testados relativamente à sua atividade, representada na figura 4.1.

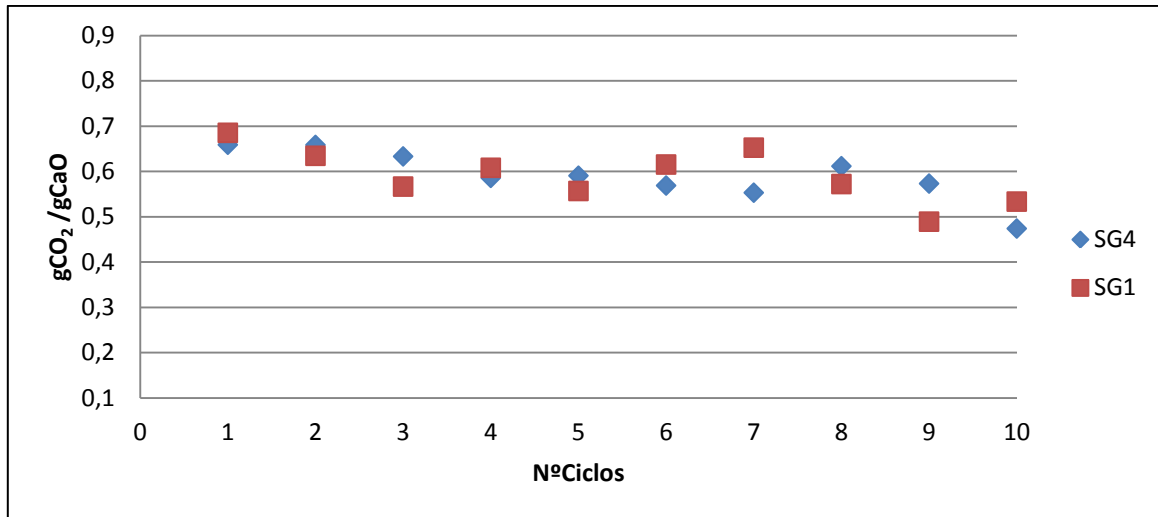


Figura 4.1 - Influência do tempo de formação do gel de adsorventes sintéticos à base de CaO.

Na figura 4.1 é possível constatar que não existe qualquer influência da duração da etapa de formação do gel na reatividade dos adsorventes obtidos.

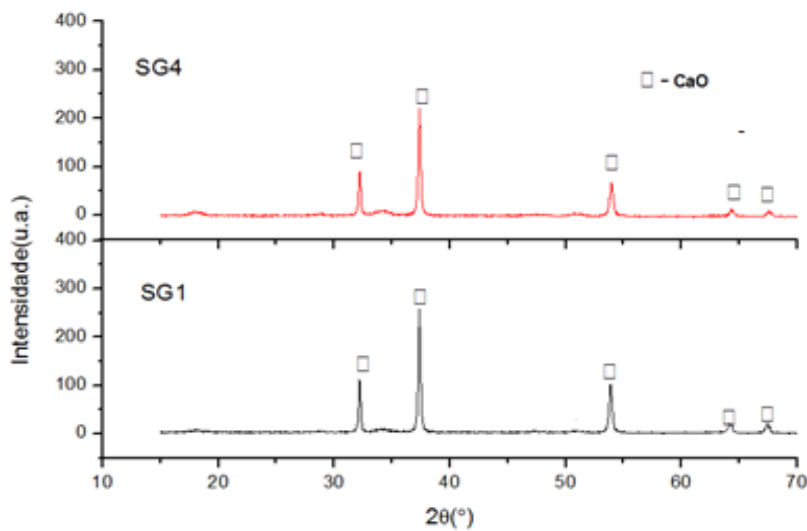


Figura 4.2 - Difractogramas de amostras à base de CaO depois da realização dos ensaios no reator.

Na figura 4.2 apresentam-se os difractogramas obtidos para as amostras SG4 e SG1. Observa-se que as amostras SG1 e SG4 apresentam picos semelhantes de CaO. Porém a amostra SG1 mostra um ligeiro aumento pouco significativo na intensidade dos seus picos, apresentado-se menos hidratada que a amostra SG4.

2) Hidratação inicial antes dos ensaios

• Amostras à base de CaO sem estruturante (carvão ativado)

Em diversos estudos realizados, a hidratação durante os ciclos de carbonatação e calcinação é a chave para um melhor desempenho de determinados adsorventes na adsorção de CO_2 através da reativação de partículas de CaO calcinadas^{50,52,57,58}. Tais estudos foram referidos anteriormente no Capítulo 1.

Sendo assim, a hidratação é um parâmetro importante a ter em conta no estudo de qualquer adsorvente, ou seja, a formação de grupos $-\text{OH}$ têm influência na capacidade de adsorção.

A perda de atividade dos adsorventes à base de CaO ao longo de inúmeros ciclos é uma premissa. Para tal desenvolveram-se métodos para a sua reativação, onde a hidratação se revelou promissora.⁵²

Tal como se verificou no estudo realizado por *Manovic et al.*⁵¹, as partículas que já sofreram inúmeros ciclos de carbonatação e calcinação, quando hidratadas a partir do seu estado calcinado formam uma camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que vai provocar um aumento de capacidade de adsorção de CO_2 .

No presente trabalho, algumas amostras de adsorventes sofreram hidratação inicial através da colocação destes no saturador antes dos ensaios na unidade de reator. A formação desta camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permite evitar parte da sinterização das partículas de CaO que ocorre durante a calcinação e também o bloqueio de poros.

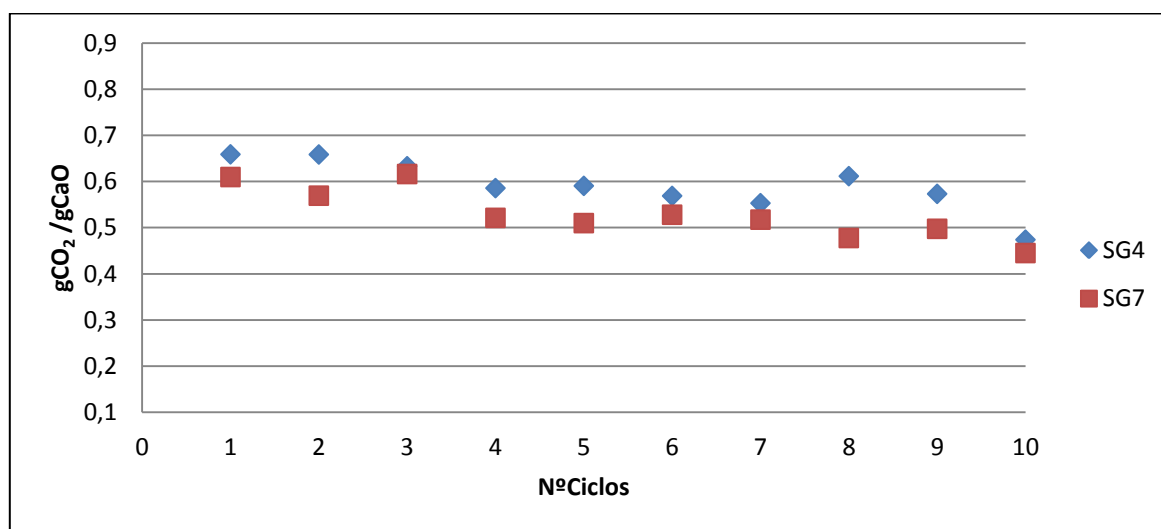


Figura 4.3 - Influência da hidratação em adsorventes sintéticos à base de CaO: - SG4- adsorvente hidratado; SG7- adsorvente não hidratado.

Como se pode observar na figura 4.3, o adsorvente sintético à base de CaO, que sofreu hidratação antes do ensaio, apresenta uma capacidade de adsorção melhor no 1º ciclo do que o adsorvente não hidratado, o que está de acordo com a bibliografia. Os difractogramas obtidos para estes adsorventes antes dos ensaios, mostram que no caso da amostra hidratada houve formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , que irão dificultar o processo de sinterização que deverá ocorrer durante a 1ª etapa de calcinação (figura 4.4 (a)).

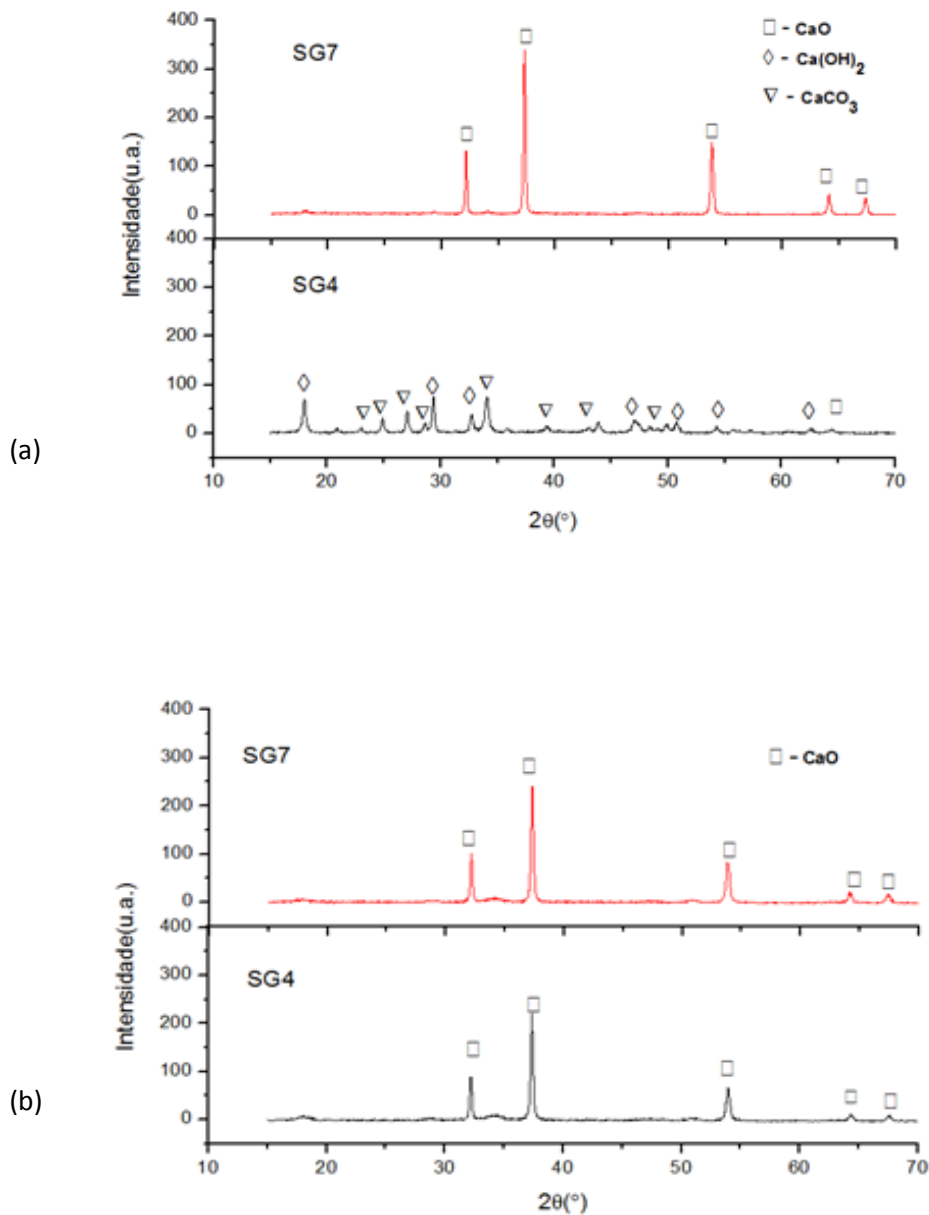


Figura 4.4 - Difractogramas dos adsorventes, SG7- Não hidratado e SG4- Hidratado, em estudo: (a) antes dos ensaios e (b) depois dos ensaios.

No entanto, é de notar que apesar do ligeiro aumento inicial de atividade da amostra de adsorvente hidratada (SG4), a sua atividade ao longo dos 10 ciclos é semelhante à da amostra não hidratada (SG7). Através da figura 4.4 (a) observa-se que as amostras SG7 (não hidratada) e SG4 (hidratada), apresentam quantidades de CaO semelhantes ao fim de 10 ciclos, tal verifica-se pela intensidade dos picos de CaO na figura 4.4 (b). Em suma, a cristalinidade do adsorvente ao fim de 10 ensaios não é afetada pela hidratação inicial a que os adsorventes foram sujeitos antes dos ensaios. A partir da 2ª calcinação o efeito de activação da hidratação fica anulado pois deixa de existir Ca(OH)_2 .

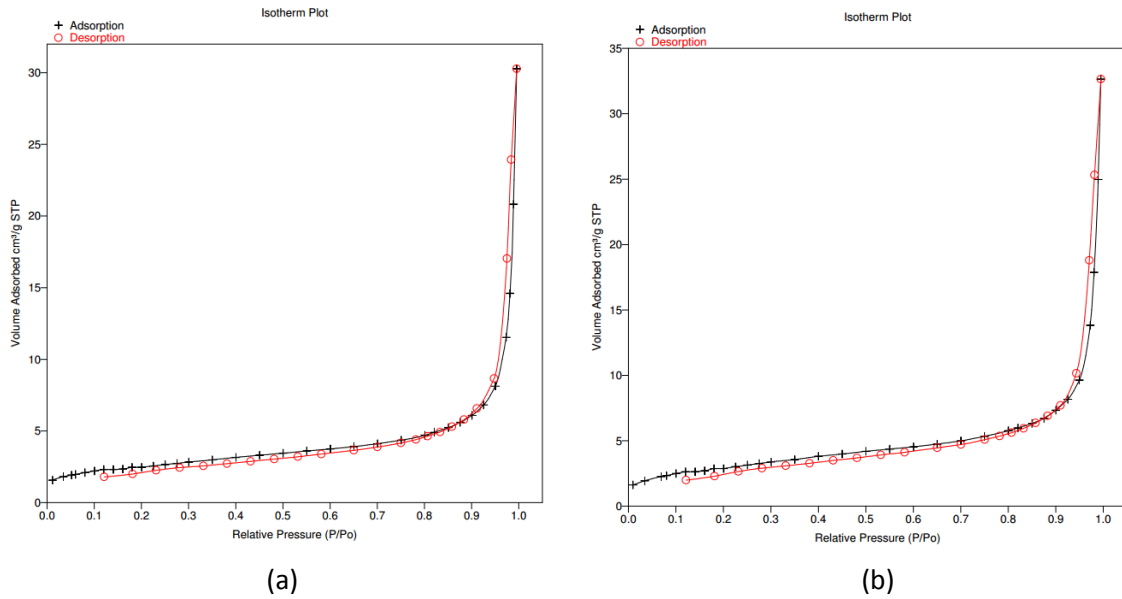


Figura 4.5 - Isotérmicas de adsorção depois de ensaios: (a)-SG4 e (b) - SG7.

Tabela 4.2 - Resultados da caracterização de adsorção de azoto das amostras SG4 e SG7.

Amostra	Antes do ensaio		Depois de ensaio	
	SG4	SG7	SG4	SG7
$S_{BET}(m^2/g)$	13,9	15,1	8,8	10,5

Na figura 4.5, apresentam-se as isotérmicas de adsorção das amostras SG4 e SG7 depois dos ensaios sendo muito idênticas. Este tipo de isotérmicas é semelhante à do tipo II, tendo como característica a adsorção em multicamadas, onde inicialmente existe a presença pouco significativa de microporos, e aparenta tratar-se de um sólido macroporoso, tal como foi confirmado por imagens de SEM, e a condensação capilar nestes materiais ocorre a pressões relativas muito próximas da unidade, não sendo detectável experimentalmente. Tal explica o fato de não terem sido considerados os parâmetros, volume poroso e diâmetro de poros.

Os valores obtidos para a área superficial (tabela 4.2), mostram uma diminuição no caso das amostras SG4 e SG7 no final dos 10 ciclos mas a amostra não hidratada (SG7) apresenta uma maior área superficial após os ensaios quando comparada com a amostra hidratada.

Em termos de conclusões gerais, apesar de existir alguma diferença nos valores indicados na tabela 4.2, as amostras apresentam um comportamento idêntico na sua estrutura após os 10 ciclos de carbonatação e calcinação, como indicado anteriormente pela caracterização da difração de raios-X, a morfologia das amostras não é fortemente influenciada pela hidratação inicial antes dos ensaios.

- **Amostras sintetizadas com estruturante (carvão ativado)**

Relativamente ao efeito da hidratação em adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão ativado, não foram encontrados quaisquer estudos neste âmbito específico. Deste modo, procedeu-se à realização de testes relativamente à sua reatividade, com 2 adsorventes sintetizados com carvão para melhor compreensão da influência deste parâmetro.

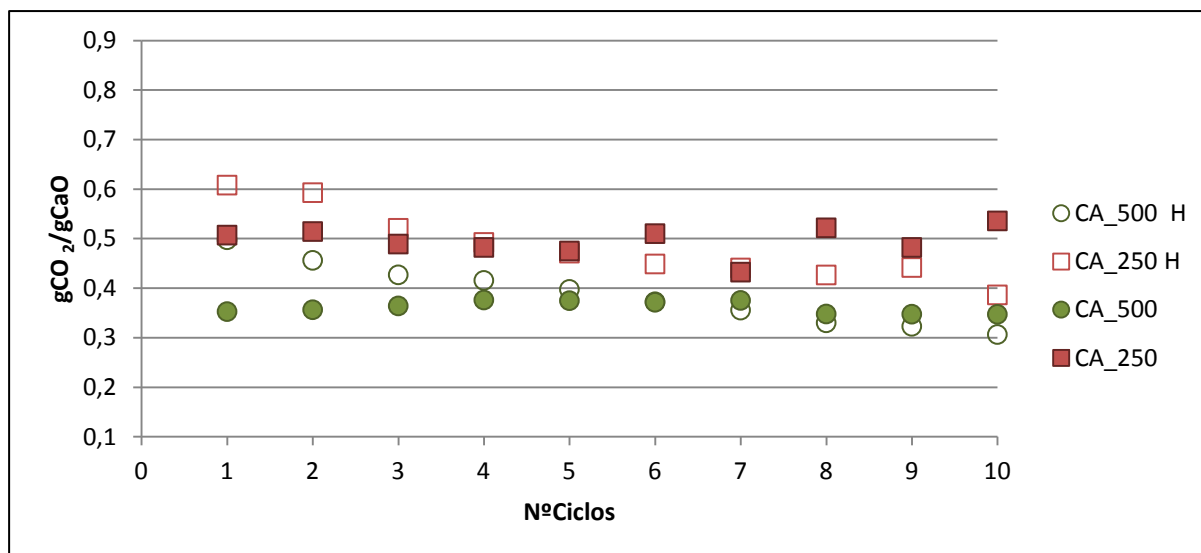


Figura 4.6 - Influência da hidratação inicial em amostras sintetizadas com diferentes massas de carvão ativado e calcinadas a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, na sua reatividade ao longo de 10 ciclos.

As amostras sintetizadas com carvão ativado que foram hidratadas após a sua preparação, demonstram um decréscimo sucessivo da sua reatividade ao longo dos 10 ciclos, tal não se verifica nas mesmas amostras sem hidratação inicial (figura 4.6). As amostras CA_500 e CA_250 inicialmente hidratadas (CA_500 H e CA_250H) apresentam uma perda média de reatividade por ciclo respetivamente, de 2,1 e 2,5 %, enquanto as mesmas amostras não hidratadas (CA_500 e CA_250) apresentam uma atividade sensivelmente constante ao longo dos 10 ciclos.

Conclui-se assim, que as amostras hidratadas têm uma capacidade de adsorção mais elevada, mas depois de alguns ciclos de carbonatação/calцинаção (a partir do 5ºciclo) a formação inicial de Ca(OH)₂ deixa de ter influência no desempenho dos adsorvente. Possivelmente, a hidratação inicial das amostras leva à formação de Ca(OH)₂ que provoca uma maior sinterização ao longo dos ciclos e consequentemente bloqueio de poros.

Nota-se que o adsorvente CA_500 hidratado inicialmente, apresenta uma maior diferença na reatividade comparada com a do mesmo adsorvente não hidratado, mas a capacidade de adsorção de ambos vai-se aproximando até se igualem no ciclo 6. No entanto a partir deste ciclo a amostra hidratada continua a decrescer sucessivamente.

Antes dos ensaios, o adsorvente foi calcinado a 850°C na mufla e de seguida foi realizada uma análise termogravimétrica como técnica complementar permitindo a determinação da perda de massa do adsorvente na primeira calcinação, tanto para a amostra hidratada como para a não hidratada.

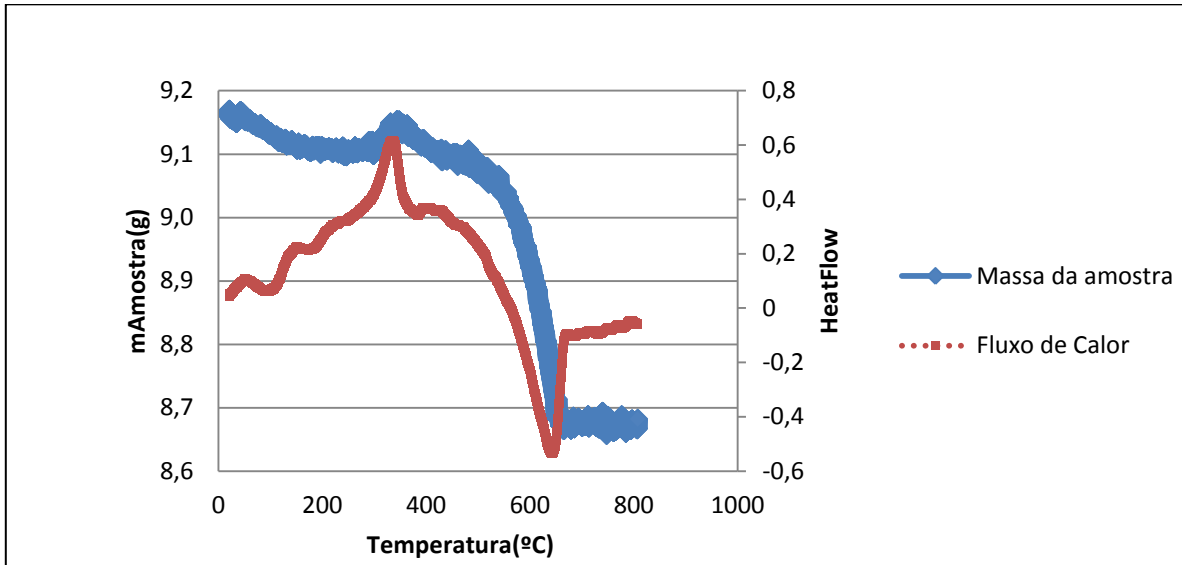


Figura 4.7 - Análise termogravimétrica da amostra CA_500_2.

No perfil de temperaturas em função da massa da amostra e do fluxo de calor, a amostra CA_500_2 já calcinada anteriormente e imediatamente colocada no exsicador, encontra-se não hidratada, deste modo observa-se na figura 4.7. que a perda de massa é de cerca 9,8 % da massa inicial, esta pequena perda de massa deve-se ao fato de existir uma mínima quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nesta amostra não hidratada.

A amostra CA_500_2H hidratada sofreu o mesmo tratamento térmico na termobalança nas mesmas condições.

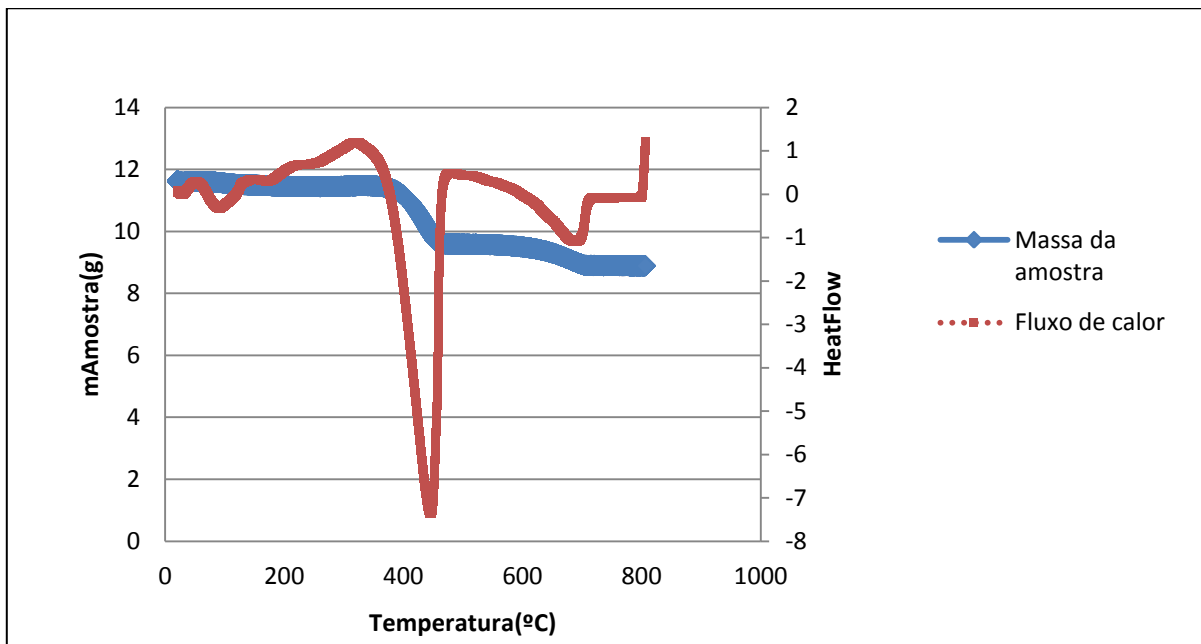


Figura 4.8 - Análise termogravimétrica da amostra CA_500_2 hidratada.

Nesta análise (figura 4.8) constata-se que existem dois patamares de perda de massa, um inicial aos 377°C que corresponde à decomposição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existente na amostra e posteriormente, ocorre

um segundo patamar por volta das 460°C que corresponde à decomposição de CaCO₃, ambos os compostos foram identificados pelo método de difração de raios-X.

Estas amostras foram sujeitas à caracterização por adsorção de azoto, tendo-se obtido as seguintes isotérmicas para a amostra CA_500_2 não hidratada, antes e depois do ensaio:

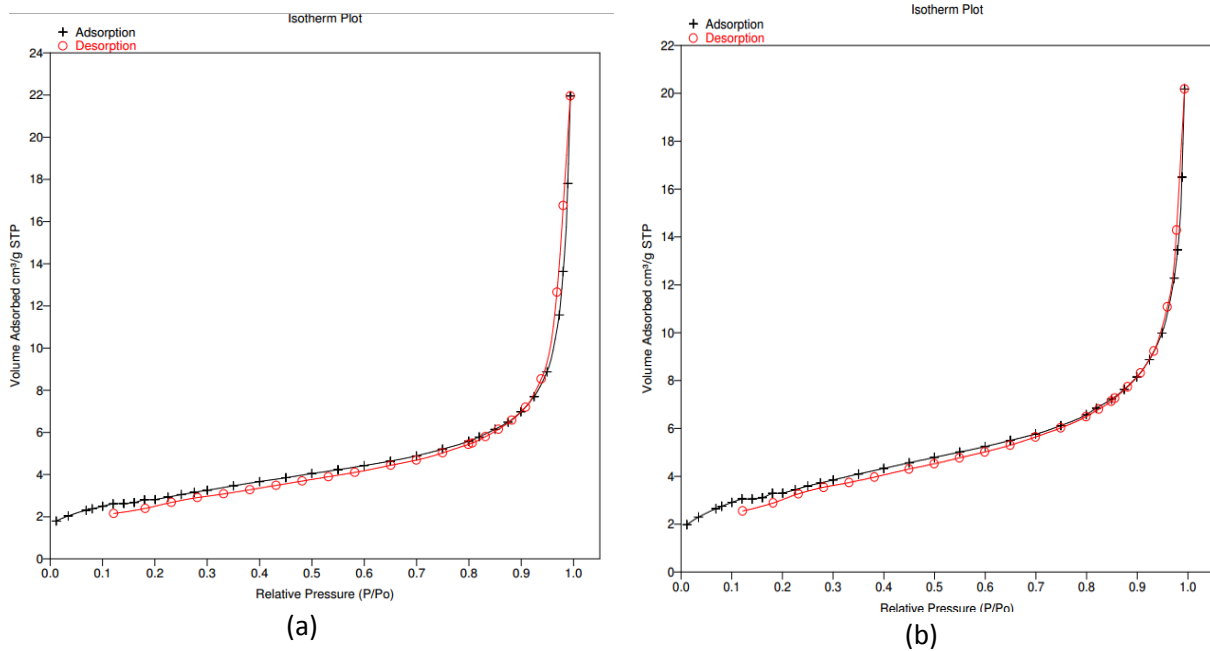


Figura 4.9 - Isotérmicas de adsorção da amostra CA_500_2: (a) - antes do ensaio; (b) - depois do ensaio.

Na figura 4.9, denota-se que tal como nas isotérmicas das amostras sintetizadas sem carvão (figura 4.5), o adsorvente CA_500_2 antes e depois do ensaio não apresenta alteração na textura. As isotérmicas do tipo II são características de adsorção em multicamadas. Pode ocorrer em sólidos não-porosos, macroporos ou mesoporosos cuja geometria dos poros tem a forma de fendas. A macroporosidade pode ser observada na figura 4.10, numa imagem SEM, onde se verifica a presença de poros superiores a 1 µm, ou seja, 10³nm, tratando-se de macroporos de grandes dimensões, que se devem ter formado devido à queima das partículas de carvão activado durante a calcinação inicial do adsorvente na mufla antes do ensaio.⁵⁵

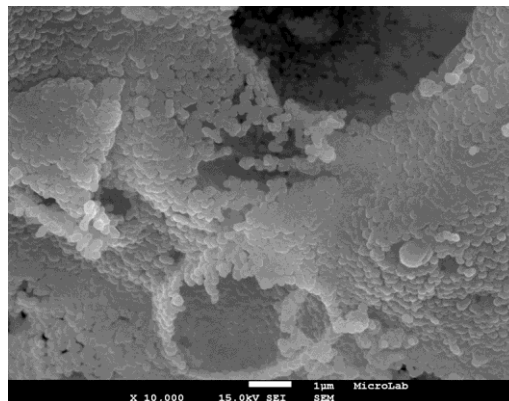


Figura 4.10 - Imagem de SEM da amostra CA_500_1 antes dos ciclos com ampliação de 10 000 X.

Tabela 4.3 - Dados da caracterização por adsorção de N₂ da amostra não hidratada sintetizada com 500 mg de carvão ativado e calcinada na mufla com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, antes e depois dos ensaios.

	Antes de Ensaio	Depois de Ensaio
Amostra	CA_500_2	CA_500_2
S _{BET} (m ² /g)	10	11,9

Através da técnica de caracterização por adsorção de azoto (77K) (tabela 4.3), verifica-se que a amostra não hidratada apresenta valores muito similares de área superficial antes e depois do ensaio, embora após o ensaio se verifique um ligeiro aumento da área BET, sugerindo uma maior área superficial disponível para adsorção de CO₂.

4.1.2 - Influência da duração de carbonatação nos ciclos

Como foi referido anteriormente, existem diversos parâmetros que influenciam a eficiência dos adsorventes nos ciclos de carbonatação e calcinação, tais como a duração de carbonatação.

- **Amostra à base de CaO sem estruturante (carvão ativado)**

A amostra testada foi a SG1, a qual foi testada em dois ensaios com 10 ciclos cada, com tempos de carbonatação diferentes, de 5 minutos (tc5) e 10 minutos (tc10).

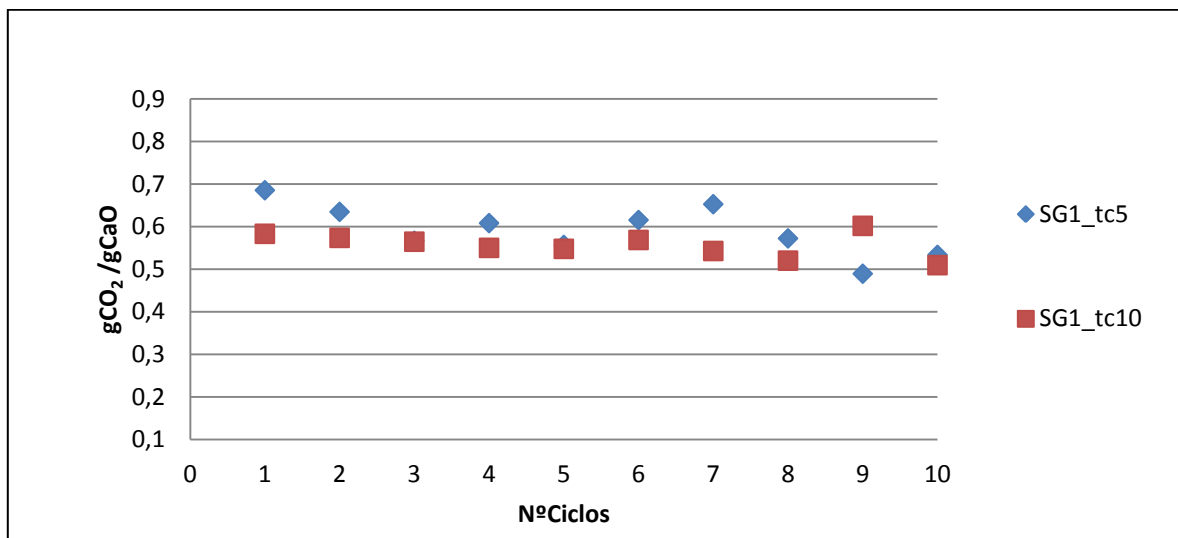


Figura 4.11 - Influência de tempo de carbonatação na amostra SG1. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 minutos, 14,5% (v/v) em CO₂ (N₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N₂)

A amostra SG1 testada com duração de carbonatação de 5 e 10 minutos apresenta resultados semelhantes da sua atividade ao longo dos ciclos (figura 4.11). Verifica-se que não existe uma grande influência deste parâmetro na eficiência do adsorvente relativamente à sua capacidade de adsorção de CO₂. O mesmo foi observado noutro estudo.³⁸

- **Amostra sintetizada com estruturante (carvão ativado)**

A amostra utilizada para este estudo foi a CA_100_5, sintetizada pelo método sol-gel com 100 mg de carvão ativado na etapa de formação de gel e com velocidade de aquecimento de 5°C/min na etapa de calcinação na mufla.

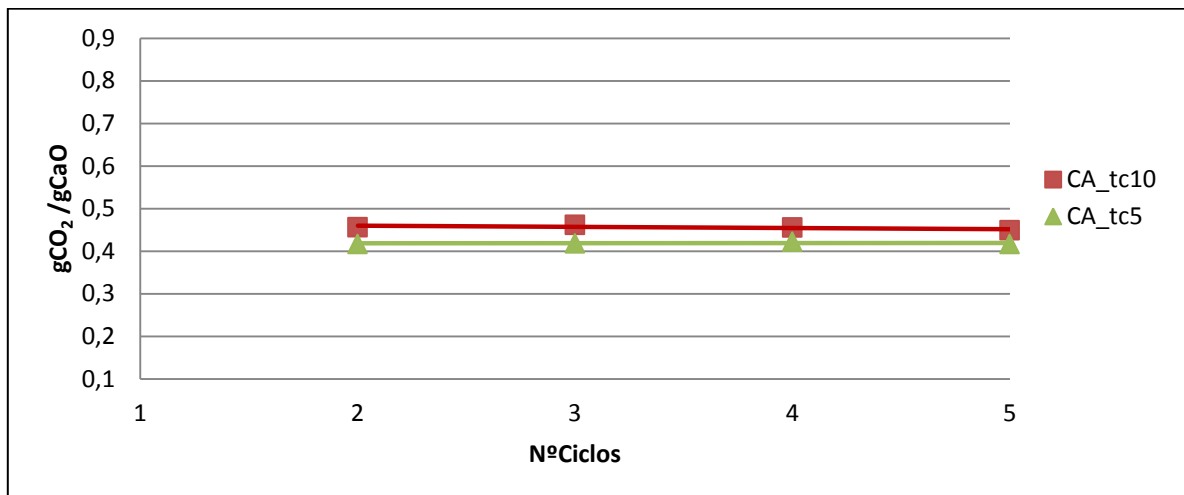


Figura 4.12 - Influência de tempo de carbonatação em adsorventes sintetizados com carvão ativado. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 ou 10 minutos, 14,5% (v/v) em CO₂ (N₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N₂.

As amostras testadas com tempos de carbonatação diferentes, de 5 e 10 minutos, apresentam estabilidade na capacidade de adsorção de CO₂ ao longo dos 5 ciclos (figura 4.12). No entanto não foi considerada a reatividade do 1º ciclo nos 2 ensaios devido a um erro experimental neste primeiro valor. Como não existe diferença significativa entre as atividades é possível concluir que o tempo de carbonatação na gama de 5 a 10 minutos, não é um fator decisivo no desempenho dos adsorventes sintetizados com carvão ativado na adsorção de CO₂, como se verificou para os adsorventes sem carvão ativado.

4.1.3 - Testes de reprodutibilidade

Para a validação da reprodutibilidade dos resultados obtidos na unidade laboratorial, realizou-se um teste de reprodutibilidade com uma amostra preparada sem e com estruturante. No início desta dissertação, realizou-se um teste de reprodutibilidade com um adsorvente sintético à base de CaO. Numa etapa posterior, após o estudo de atividade de todos os adsorventes sintetizados com carvão, procedeu-se ao teste de reprodutibilidade para o adsorvente à base de CaO sintetizado com carvão ativado.

- **Amostra à base de CaO sem estruturante (carvão ativado)**

Inicialmente, com o objetivo de validação dos resultados na unidade laboratorial de captura de CO₂, realizaram-se os testes de reprodutibilidade com amostras sintetizadas sem carvão, procedendo-se a 3 ensaios variando a duração e o fluxo de alimentação de carbonatação para a amostra SG1 e uma

amostra à base de CaO sintetizada pelo mesmo método, SG_Ana¹⁶. As condições operatórias foram:- Carbonatação a 700 °C com uma composição de alimentação de 15% (v/v) em CO₂ durante 10 minutos; -Calcinação a 800°C numa atmosfera inerte de 100% N₂ durante 10 minutos, para a amostra sintetizada no trabalho da Ana Santo (SG_Ana). Para as mesmas condições, e alterando o tempo de carbonatação para 5 minutos realizou-se o ensaio para a amostra SG1_150CO₂, e o ensaio para a amostra SG1. Para o adsorvente SG1-tc10, o ensaio realizou-se na mesma condições que o SG1 mas alterando o tempo de carbonatação de 5 para 10 minutos.

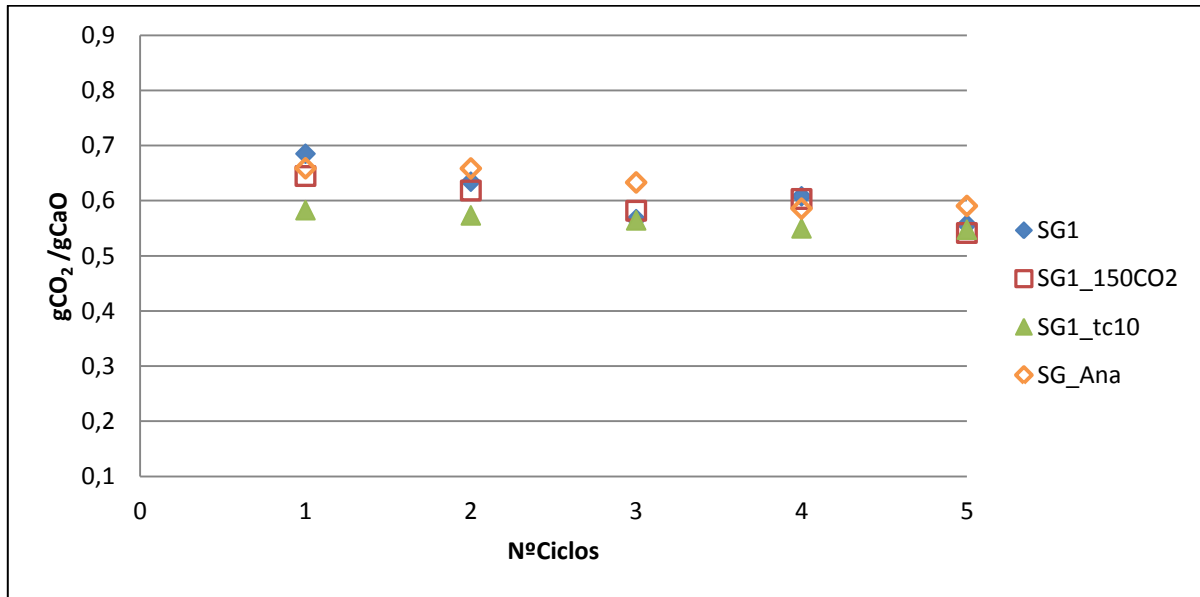


Figura 4.13 - Teste de reprodutibilidade da amostra SG1 e SG_Ana.

A figura 4.13 mostra que o adsorvente sintetizado SG_Ana apresenta valores de atividade semelhantes aos da amostra SG1. Ou seja, podem-se considerar válidos e reprodutíveis os resultados na unidade laboratorial de captura de CO₂.

- **Amostra à base de CaO com estruturante (carvão ativado)**

Na etapa final da presente dissertação, após a realização de todos os ensaios com adsorventes sintetizados à base de CaO com o estruturante, carvão ativado, efetuou-se um teste de reprodutibilidade com o intuito de validar os testes catalíticos realizados anteriormente no reator de leito fixo integrado na unidade laboratorial de captura de CO₂.

Para tal, escolheu-se aleatoriamente a amostra CA_500_1 preparada na etapa de formação de gel com 500 mg de carvão ativado e na fase de calcinação na mufla com uma velocidade de aquecimento de 1°C/min, onde CA_500_1R é a designação atribuída para a repetição do ensaio nas mesmas condições operatórias nos ciclos.

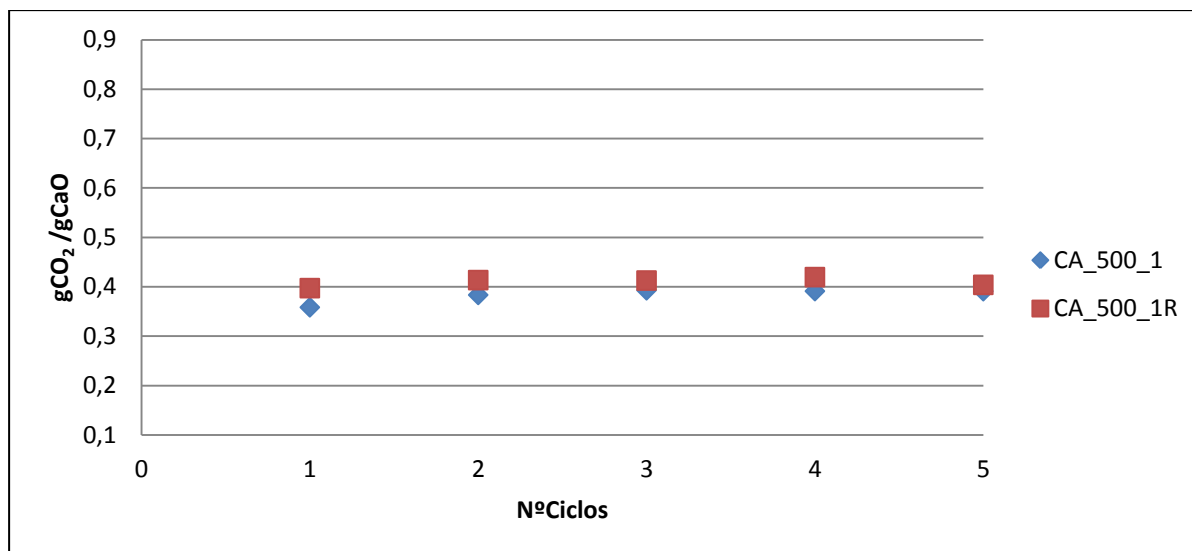


Figura 4.14 - Teste de reprodutibilidade da amostra CA_500_1. Condições operatórias: Carbonatação – 700°C, 5 minutos, 14,5% (v/v) em CO₂ (N₂ em equilíbrio); Calcinação – 800°C, 10 minutos, 100 % N₂

Os resultados obtidos no ensaio com a amostra CA_500_1, mostram que os valores de atividade desta amostra em ambos os ensaios, são bastante semelhantes (figura 4.14), sendo possível concluir que existe reprodutibilidade nos resultados obtidos na unidade laboratorial onde os ensaios são efectuados.

4.1.4 - Conclusões gerais

A realização de um teste preliminar com o intuito de pré-seleccionar as condições de preparação e operatórias, permitiu comparar os adsorventes sintéticos à base de CaO: sem e com estruturante (carvão ativo) na preparação. Este estudo subdividiu-se em duas categorias relativamente à sua influência na atividade destes adsorventes para a captura de CO₂, sendo estas as condições usadas na preparação dos adsorventes pelo método sol-gel e as condições operatórias dos ciclos de carbonatação e calcinação na unidade laboratorial.

Nas condições de síntese dos adsorventes, os parâmetros que foram tidos em conta devido à sua importância são a hidratação e a duração da etapa de formação do gel durante o método sol-gel.

A hidratação é um fator citado em inúmeros trabalhos científicos como método de reativação de partículas de CaO calcinadas através da injeção de vapor durante os ciclos, embora no presente estudo a hidratação inicial dos adsorventes é realizada apenas colocando estes num saturador após a sua síntese e antes dos ensaios, sem intervenção de vapor. Verifica-se, que para as amostras de CaO sintetizadas pelo método sol-gel, a hidratação inicial antes do 1º ciclo não é um fator determinante na sua atividade a partir do 2º ciclo, porém existe um suave aumento inicial da sua atividade no 1º ciclo, devido provavelmente à presença Ca(OH)₂ formado durante a hidratação que dificulta a sinterização inicial logo no 1º ciclo. A transformação de CaO em CaCO₃ na presença da humidade, melhora a capacidade de adsorção de CO₂⁵², permitindo uma maior facilidade da reação entre os iões CO₃²⁻ e Ca²⁺, ambos presentes na água adsorvida à superfície do material adsorvente.⁵⁹ Estes fatores explicam a diminuição de sinterização deste tipo de adsorventes na 1ª calcinação durante o ensaio.

Nas amostras sintetizadas com carvão ativado, a hidratação é claramente um fator importante no seu desempenho na adsorção inicial de CO_2 , tendo uma influência negativa na atividade destes adsorventes a partir do 2º ciclo, com um acentuado decréscimo sucessivo de cerca de 2% em cada ciclo. Apesar da hidratação promover a fácil conversão de CaO em CaCO_3 e principalmente em Ca(OH)_2 levando a uma maior atividade inicial deste tipo de adsorventes no 1º ciclo do ensaio relativamente ao mesmo adsorvente não hidratado, possivelmente a amostra inicialmente hidratada apresenta maior susceptibilidade à sinterização nos ciclos subsequentes conduzindo a um maior bloqueio de poros (figura 4.6). As amostras deste tipo de adsorventes não hidratados, apresentam uma atividade estável não havendo diminuição da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos.

Relativamente ao parâmetro de duração da etapa de formação do gel durante a síntese dos adsorventes à base de CaO , não se observa qualquer influência ou alteração na sua atividade em ambos os adsorventes.

Em relação às condições operatórias usadas durante os ciclos de carbonatação e calcinação, estudou-se a duração dos patamares de carbonatação em amostras preparadas com e sem estruturante. Este parâmetro não apresenta uma influência significativa na atividade dos adsorventes. Ainda assim, para um tempo de carbonatação de 5 minutos, ocorre um ligeiro acréscimo da atividade inicial das amostras preparadas com carvão ativado relativamente ao tempo de 10 minutos.

Foram selecionadas as seguintes condições para o estudo da atividade dos adsorventes para captura de CO_2 :

- os adsorventes preparados não são sujeitos a hidratação inicial, sendo colocados depois da sua síntese no exsiccador;
- em termos de condições operatórias dos ciclos: a carbonatação tem a duração de 5 minutos a 700°C com uma composição da mistura gasosa de alimentação de CO_2 de 14,5% (v/v) em equilíbrio com N_2 (850 ml/min) e a calcinação tem uma duração de 10 minutos a 800°C numa corrente pura de N_2 (850 ml/min).

A caracterização através das isotérmicas de adsorção de azoto (figura 4.9) e imagens SEM (figura 4.10), para o caso do adsorvente CA_500_2, permitiu identificar a presença de macroporosidade devida à queima das partículas de carvão activado durante a etapa de calcinação na mufla no final da preparação. No entanto, as amostras sem e com carvão ativado durante a sua síntese, apresentam isotérmicas muito semelhantes (figuras 4.5 e 4.9 (b)).

4.2 - Estudo da Reatividade nos ciclos carbonatação e calcinação

Tal como foi mencionado anteriormente, os adsorventes naturais apresentam uma diminuição acentuada na sua reatividade ao longo dos ciclos, dependendo da natureza do adsorvente.

No entanto, como referenciado na bibliografia, os adsorventes sintéticos apesar das suas limitações, têm uma atividade mais estável quando submetidos aos ciclos de carbonatação e calcinação, mantendo a sua reatividade ao longo de um maior número de ciclos.

Com base em resultados obtidos em estudos anteriores¹⁶, no presente estudo realizou-se um estudo da atividade de adsorventes sintéticos, analisando-se a influência de diferentes parâmetros na sua estabilidade e atividade em termos de adsorção de CO₂.

Este estudo tem como objetivo, a comparação de 3 tipos diferentes de adsorventes à base de CaO sintetizados: sem carvão ativado e com carvão ativado sob 2 formas, granular previamente moído e na forma de fibras (nanotubos). Todos os ensaios de atividade foram realizados na unidade laboratorial de captura de CO₂. Os dados dos ensaios são adquiridos pelo programa *LabView*, traduzindo o perfil temporal da concentração de CO₂ na corrente efluente do reator para cada ciclo de carbonatação/calcinação, representado na figura 4.15.

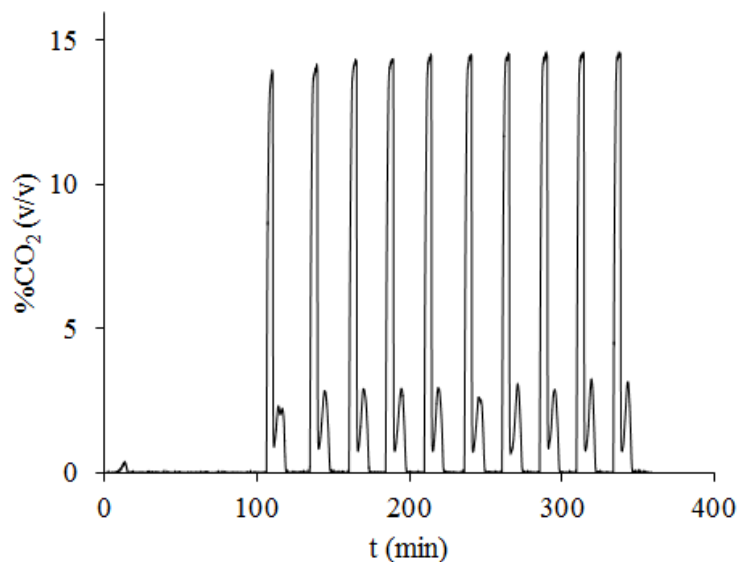


Figura 4.15 - Perfil temporal da concentração de CO₂ na corrente de efluente do reator para 10 ciclos de carbonatação/calcinação adquirido no programa *LabView*.

Relativamente aos adsorventes que se encontram na forma carbonatada, há uma calcinação inicial, posteriormente inicia-se a operação cíclica com a etapa de carbonatação, que é caracterizada pelo aumento de concentração de CO₂ até atingir um patamar constante. Posteriormente, ao fim de 5 minutos é retirada de circulação a corrente de CO₂, neste momento o adsorvente encontra-se completamente carbonatado. Posteriormente, na fase de calcinação é registada a evolução da concentração de CO₂ que é libertado ao longo do tempo.

No tratamento de dados, para o cálculo da reatividade (g CO₂/ g CaO) é feita a integração no tempo das etapas de cada ciclo carbonatação/calcinação, sendo obtida a quantidade total de CO₂ capturada em cada ciclo. De modo, a comparar este valor com o que foi imposto no debitómetro mássico, procedeu-se à verificação do balanço de massa. Assim, a atividade foi calculada através da razão entre a massa de CO₂ libertada na calcinação de cada ciclo e a massa de CaO inicial em base seca

calcinação, sendo esta determinada pela realização de uma calcinação na mufla com a análise complementar de termogravimetria, para determinação da perda de massa na calcinação.

4.2.1 - Adsorventes sintéticos de CaO

Com o objetivo de uma melhor comparação da atividade dos adsorventes sintetizados sem e com o estruturante carvão ativado, testaram-se 3 adsorventes à base de CaO relativamente à sua reatividade ao longo de 10 ciclos, cuja designação está representada na tabela 4.1.

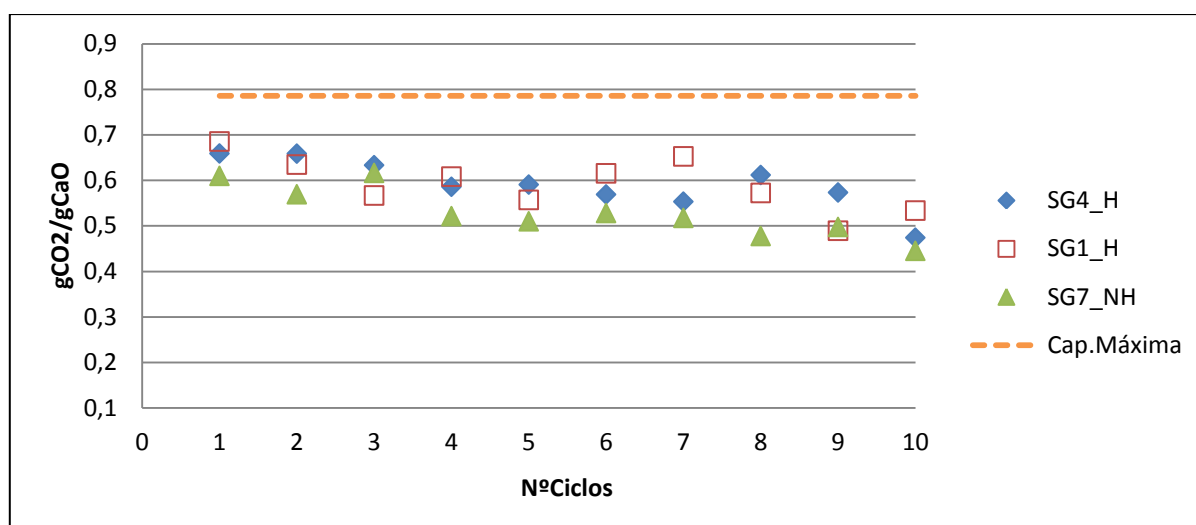


Figura 4.16 – Atividade de captura de CO₂ de adsorventes à base de CaO ao longo dos ciclos de carbonatação/calcinação.

Os adsorventes sintéticos à base de CaO, têm uma reatividade elevada nos primeiros ciclos, no entanto verifica-se um decréscimo médio da reatividade por ciclo, dos adsorventes SG4, SG1 e SG7, de respetivamente 0,021, 0,017 e 0,018 g CO₂ / g CaO (figura 4.16).

O fenómeno de desativação destes adsorventes tem como principal causa, a sinterização causada pela alta temperatura a que estes são sujeitos durante a etapa de calcinação. No entanto, em comparação com adsorventes naturais à base de CaO, estes adsorventes (SG4, SG1 e SG7) apresentam um aumento na sua reatividade, mantendo a sua estabilidade em termos de capacidade de adsorção de CO₂, com menor desativação ao longo dos ciclos. No caso de adsorventes naturais, está referenciado na bibliografia que o decréscimo da sua reatividade por ciclo é caracterizado por um valor de 0,08 g CO₂/g CaO.¹⁵

Neste caso, constata-se que como os adsorventes sintéticos à base de CaO têm um menor decréscimo por ciclo da sua reatividade relativamente aos adsorventes naturais, possuem uma maior resistência à sinterização das partículas CaO, apresentando-se como adsorventes estáveis.

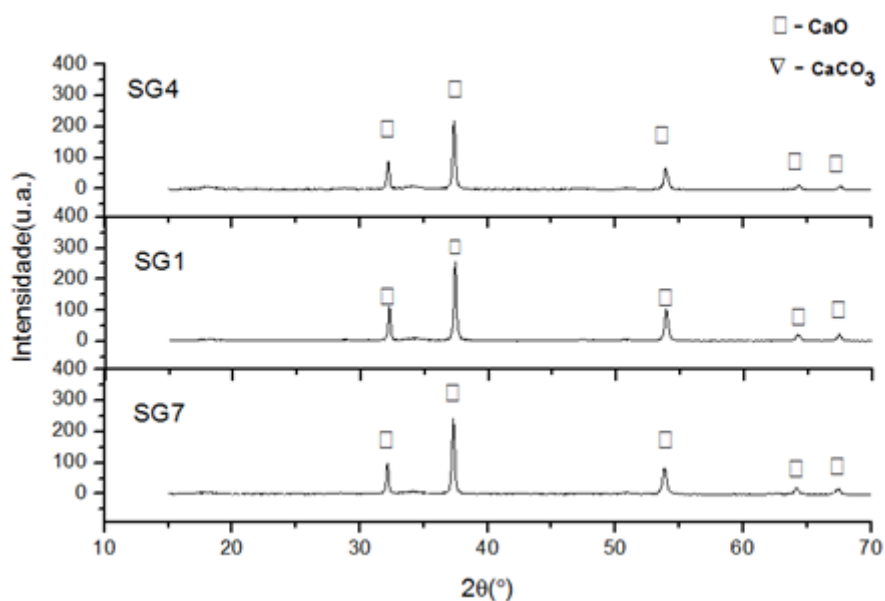


Figura 4.17 - Difractogramas das amostras SG4, SG1 e SG7 após os ensaios.

As amostras SG4, SG1 e SG7 após os 10 ciclos de carbonatação/calцинаção apresentam picos de CaO e picos pouco reduzidos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figura 4.17), o que seria expectável tendo em conta que todas as amostras se encontravam calcinadas após os ensaios. É também possível observar que a amostra com picos mais intensos de CaO é a SG1, tendo uma capacidade de captura de CO_2 inicial ligeiramente mais elevada do que as outras amostras (figura 4.16). No entanto este aumento não é significativo.

4.2.2 - Adsorventes sintetizados com carvão ativado

A sinterização é um problema diretamente associado à desativação de adsorventes à base de CaO tanto naturais como sintéticos. Ao fim de um certo número de ciclos, o CaCO_3 formado durante a carbonatação preenche toda a porosidade disponível, reduzindo a área disponível dos poros para a adsorção de CO_2 através da redução do seu tamanho. O aumento da espessura do CaCO_3 (carbonato de cálcio) marca o início de um período lento de carbonatação.²³ Devido a esta redução do tamanho de poros, o adsorvente torna-se mais vulnerável ao bloqueio de poros.

Realizou-se um estudo sobre o efeito do carvão ativado na síntese de adsorventes à base de CaO, tendo em conta que os carvões ativados são adsorventes únicos e versáteis devido à sua grande área superficial e estrutura microporosa e mesoporosa que permitem ter uma capacidade de adsorção elevada de moléculas apolares, como o CO_2 . Neste trabalho, o carvão ativado não tem um efeito direto na adsorção, mas sim indireto para promover porosidade dos adsorventes. Este é usado como estruturante na síntese pelo método sol-gel, de modo a permitir um aumento de porosidade facilitando a captura de CO_2 .

Todos os adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão pelo método sol-gel, foram preparados nas seguintes condições:

- Etapa de formação de gel: duração de 4-5 horas a uma temperatura de 60°C sob agitação contínua, na qual foi adicionado carvão ativado quando a solução atingiu os 60°C;
- Secagem de gel: duração de 12-14 horas a uma temperatura de 130°C;
- Calcinação: duração de 5 horas a uma temperatura de 850°C, decomposição do carvão ativado a diferentes velocidades de aquecimento.

Tabela 4.4 - Resumo de amostras sintetizadas com carvão ativado - Unidade laboratorial.

Designação	Descrição do adsorvente	Objetivo: Estudo da atividade e estabilidade
CA_100_1	100 mg (5%) de carvão a 1°C/min	10 ciclos de carbonatação/calцинаção
CA_100_2	100 mg (5%) de carvão a 2°C/min	
CA_100_5	100 mg (5%) de carvão a 5°C/min	
CA_250_1	250 mg (12,5%) de carvão a 1°C/min	
CA_250_2	250 mg (12,5%) de carvão a 2°C/min	
CA_250_5	250 mg (12,5%) de carvão a 5°C/min	
CA_500_1	500 mg (25%) de carvão a 1°C/min	
CA_500_2	500 mg (25%) de carvão a 2°C/min	
CA_500_5	500 mg (25%) de carvão a 5°C/min	
CA_600_2	600 mg (30%) de carvão a 2°C/min	
CA_1000_2	1000 mg (50%) de carvão a 2°C/min	

Após a síntese de amostras preparadas com carvão ativado, procedeu-se ao estudo da reatividade destas amostras na unidade laboratorial, de modo a analisar a influência das diferentes velocidades de aquecimento na etapa da calcinação e da quantidade de carvão ativado usada na síntese.

Nos ensaios usaram-se às seguintes condições operatórias:

- Carbonatação: duração de 5 minutos, corrente de 14,5% (v/v) CO₂ em equilíbrio com o N₂ (850 ml/min), temperatura de 700°C;
- Calcinação: duração de 10 minutos, 100% N₂ (850 ml/min), temperatura de 800°C.

1) Influência da velocidade de aquecimento na calcinação na mufla no final da síntese

O parâmetro da velocidade de aquecimento na etapa de calcinação na mufla na síntese é um fator importante no desempenho dos adsorventes na adsorção de CO_2 . Testaram-se diferentes velocidades de calcinação em adsorventes com as mesmas quantidades de carvão ativado. Observou-se o efeito das diferentes velocidades de aquecimento na calcinação para cada quantidade de carvão utilizada durante a síntese, relativamente à reatividade ao longo dos 10 ciclos de carbonatação/calcinação.

- **Amostras sintetizadas com 100 mg (5%) de carvão ativado**

A atividade dos adsorventes ao longo de 10 ciclos de carbonatação /calcinação dos adsorventes preparados com 100 mg de carvão ativado calcinado, 5% da massa total do adsorvente, é expressa em g CO_2 por gramas de CaO, e está apresentada na figura 4.18.

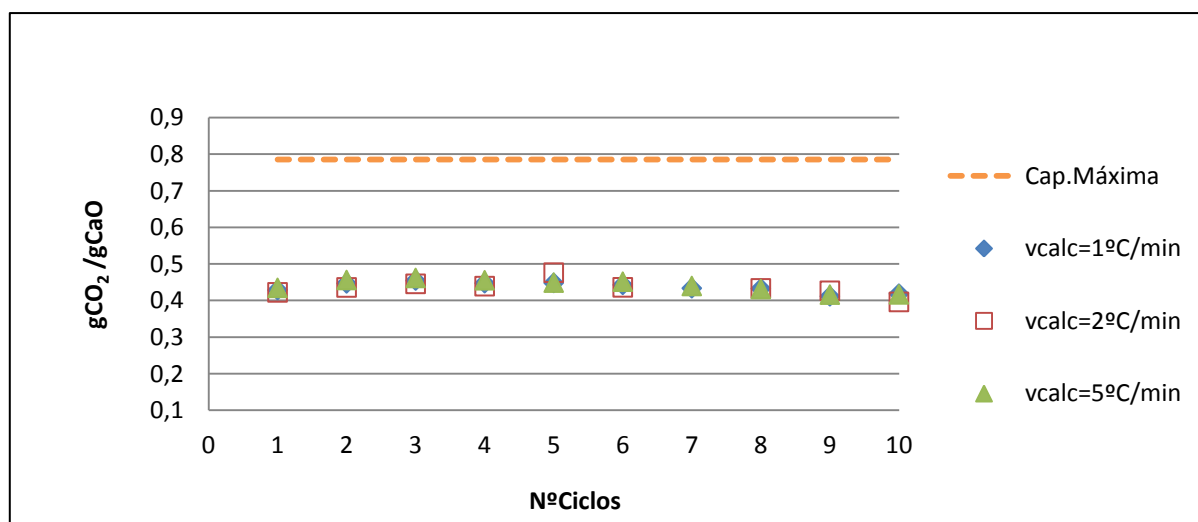


Figura 4.18 - Atividade de adsorventes sintetizados com 100 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.

Nos adsorventes sintetizados com 100 mg de carvão ativado não existe influência das diferentes velocidades de aquecimento na calcinação, devido à reduzida percentagem de carvão ativado usado relativamente à massa total do adsorvente. Na figura 4.18, verifica-se que a reatividade mantém-se constante para as diferentes velocidades.

- **Amostras sintetizadas com 250 mg (12,5%) de carvão ativado**

A atividade dos adsorventes ao longo de 10 ciclos de carbonatação/calcinação dos adsorventes preparados com 250 mg de carvão ativado calcinado, 12,5% da massa total do adsorvente, está representada na figura 4.19.

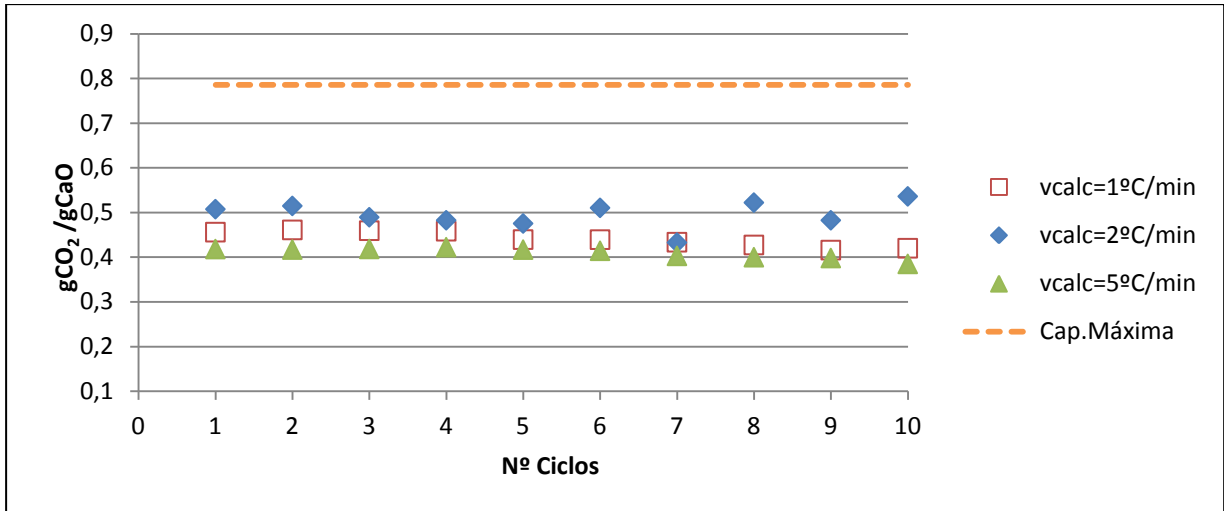


Figura 4.19 – Atividade dos adsorventes sintetizados com 250 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.

No caso dos adsorventes sintetizados com 250 mg de carvão ativado, a sua atividade é influenciada pela velocidade de aquecimento na etapa de calcinação na mufla no final da síntese (figura 4.19).

Verifica-se que quanto menor a velocidade de aquecimento na calcinação, melhor será a reatividade e vice-versa. O adsorvente calcinado com uma velocidade de 5°C/min, apresenta uma reatividade inferior em relação aos restantes.

No entanto, existe uma maior discrepância para o adsorvente calcinado com velocidade de aquecimento de 2°C/min. Este apresenta uma melhor atividade, ou seja, uma capacidade adsorção de CO₂ mais elevada. Este adsorvente apresenta uma maior resistência à sinterização, tendo em consideração que corresponde a uma quantidade de carvão intermédia (entre 100 e 500 mg) e uma velocidade de calcinação intermédia (entre 1 e 5°C/min). O mesmo foi observado no estudo realizado pela Ana Santo¹⁶.

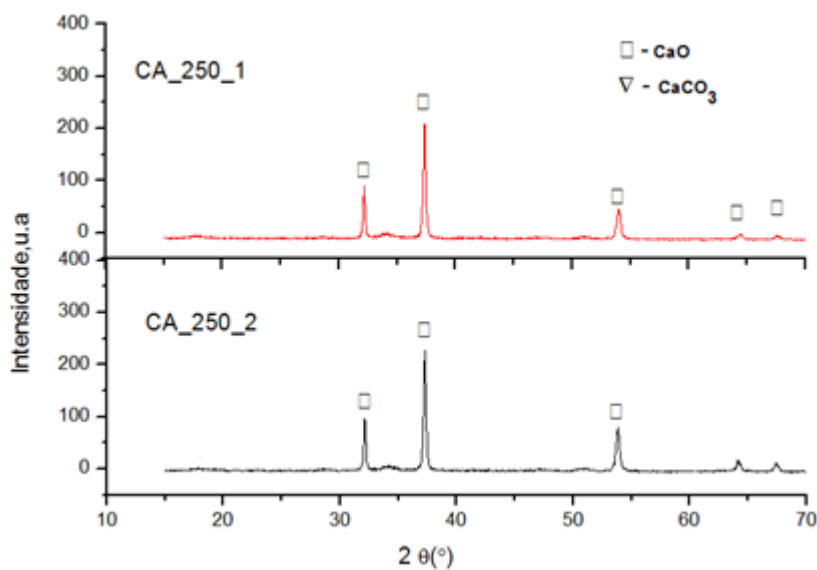


Figura 4.20 - Difractogramas de amostras CA_250_1 e CA_250_2 depois dos ensaios.

A caracterização das amostras depois dos ensaios por difração de raios-X (figura 4.20), mostra que as amostras calcinadas com diferentes velocidades apresentam predominantemente picos de CaO, com intensidades idênticas, porém a CA_250_2 possui um ligeiro aumento na intensidade destes picos, o que está de acordo com os resultados observados no gráfico 4.19 relativamente à sua atividade.

- **Amostras sintetizadas com 500 mg (25%) de carvão ativado**

A influência da velocidade de aquecimento na etapa de calcinação para os adsorventes com 500 mg de carvão ativado, 25% da massa total de adsorvente, é apresentada na figura 4.21.

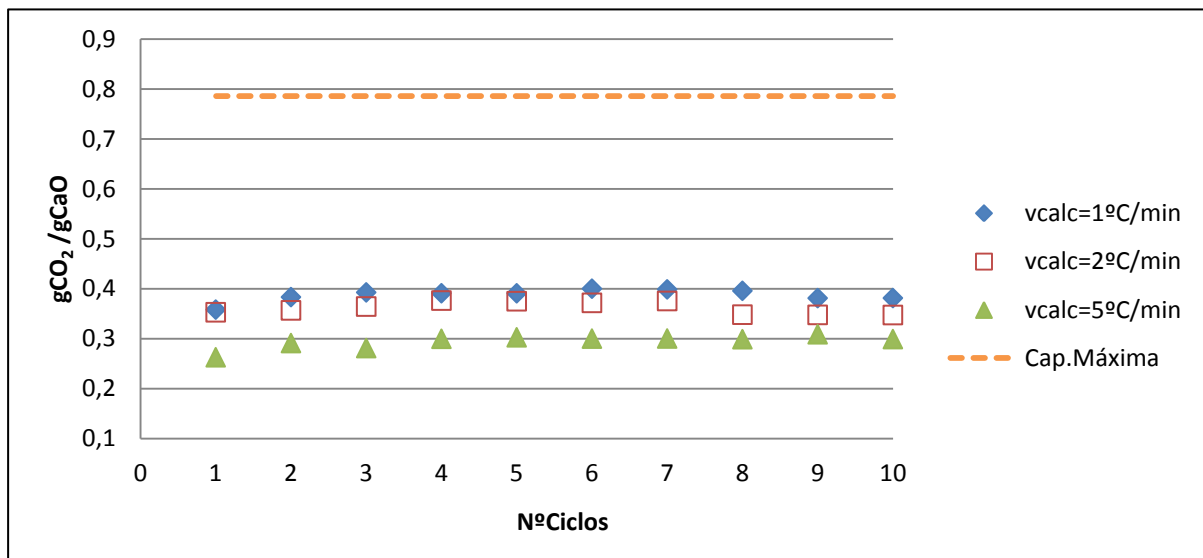


Figura 4.21 - Atividade dos adsorventes sintetizados com 500 mg de carvão ativado com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.

A figura 4.21, mostra que os adsorventes preparados com 500 mg de carvão ativado durante a sua síntese, apresentam maior reatividade quando se usam velocidades de aquecimento de calcinação de 1°C e 2°C/min. A amostra calcinada com velocidade de 5°C/min é a que tem uma atividade mais baixa comparativamente às restantes. No entanto, nos 3 adsorventes testados não se verifica desativação ao longo dos 10 ciclos de carbonatação/calcinação.

As principais conclusões do estudo da influência das diferentes massas de carvão ativado adicionado durante a preparação dos adsorventes são as seguintes: adsorventes preparados com uma quantidade de carvão ativado de 100 mg, não são afetados pela velocidade de aquecimento na calcinação; à medida que se aumenta a quantidade de carvão ativado, neste caso 500 mg, é aconselhável a utilização de uma velocidade de calcinação lenta de 1°C/min. Para uma quantidade intermédia de carvão ativado de 250 mg, a velocidade de calcinação que favorece a sua atividade é de 2°C/min.

2) Influência da quantidade de carvão ativado na síntese

Estudou-se a influência da quantidade de carvão, no desempenho e capacidade de adsorção de CO₂ com o objetivo de se compreender sob o ponto de vista textural o efeito deste estruturante.

- **Amostras com velocidade de aquecimento de 1°C/min na calcinação (síntese)**

Na unidade laboratorial, foram testados adsorventes preparados com diferentes massas de carvão, usando uma velocidade de aquecimento na calcinação de 1°C/min durante a sua preparação, durante 10 ciclos (figura 4.22).

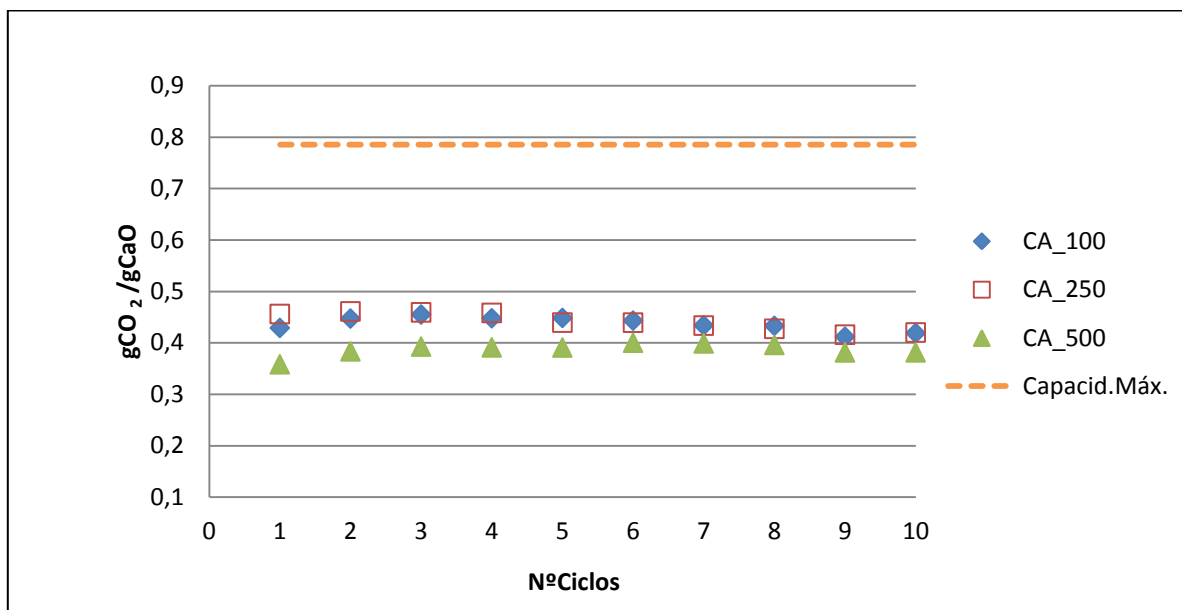


Figura 4.22 - Atividade de adsorventes sintetizados com diferentes massas de carvão ativado, com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 1°C/min.

O adsorvente CA_500 é o que apresenta menor capacidade de adsorção comparativamente às restantes amostras (figura 4.22), embora seja a esta velocidade de calcinação que apresente melhor reatividade quando comparada com as velocidades 2 e 5 °C/min (figura 4.21). As amostras CA_250 e CA_100 apresentam um comportamento semelhante da atividade ao longo dos 10 ciclos, embora a CA_250 possua uma melhor atividade se calcinado a uma velocidade de 2°C/min (figura 4.19).

• **Amostras com velocidade de aquecimento de 2°C/min na calcinação (síntese)**

Foram sintetizados adsorventes usando diversas massas de carvão ativado (100-1000 mg), sendo calcinados com velocidade de aquecimento de 2°C/min. A evolução da atividade ao longo dos ciclos de carbonatação/calцинаção está representada na seguinte figura:

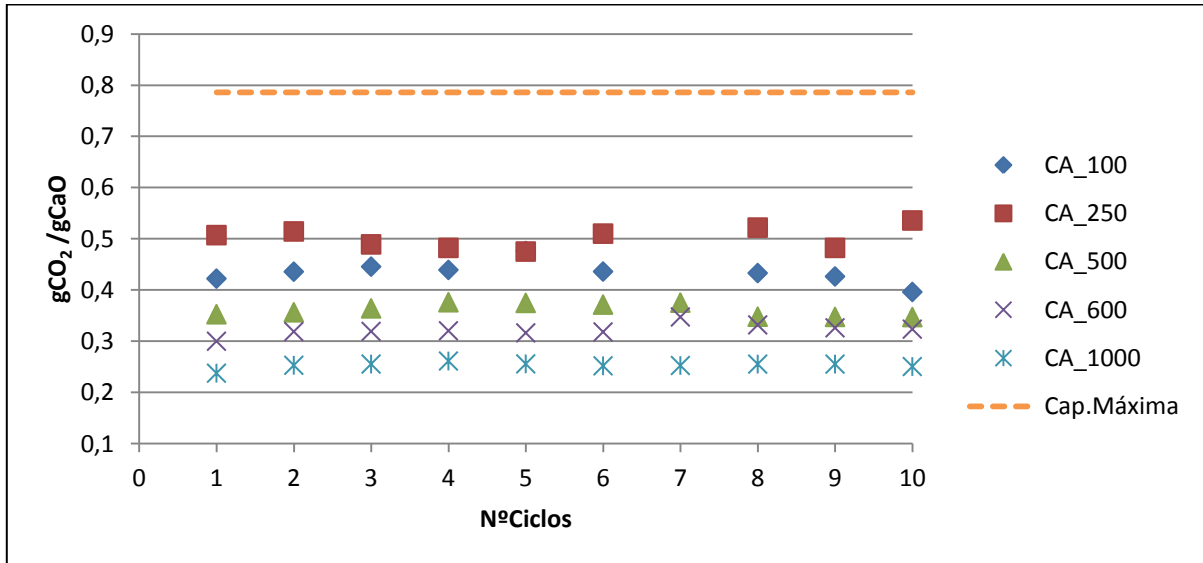


Figura 4.23 - Atividade de adsorventes preparados com diferentes massas de carvão ativado com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 2°C/min.

Quanto maior é a massa de carvão ativado nas preparações, desde 1000 a 500 mg, menor é a atividade dos adsorventes sintetizados com uma velocidade de calcinação de 2°C/min (figura 4.23). A amostra que apresenta uma maior reatividade, é a CA_250. No entanto, todas as amostras apresentam uma grande estabilidade ao longo dos ciclos, ou seja, não ocorre desativação.

• **Amostras com velocidade de aquecimento de 5°C/min na calcinação (síntese)**

Foram testados 3 adsorventes preparados com massas diferentes de carvão ativado (100, 250 e 500 mg) usando velocidade de 5°C/min de calcinação, e estudou-se a sua atividade ao longo de 10 ciclos (figura 4.24).

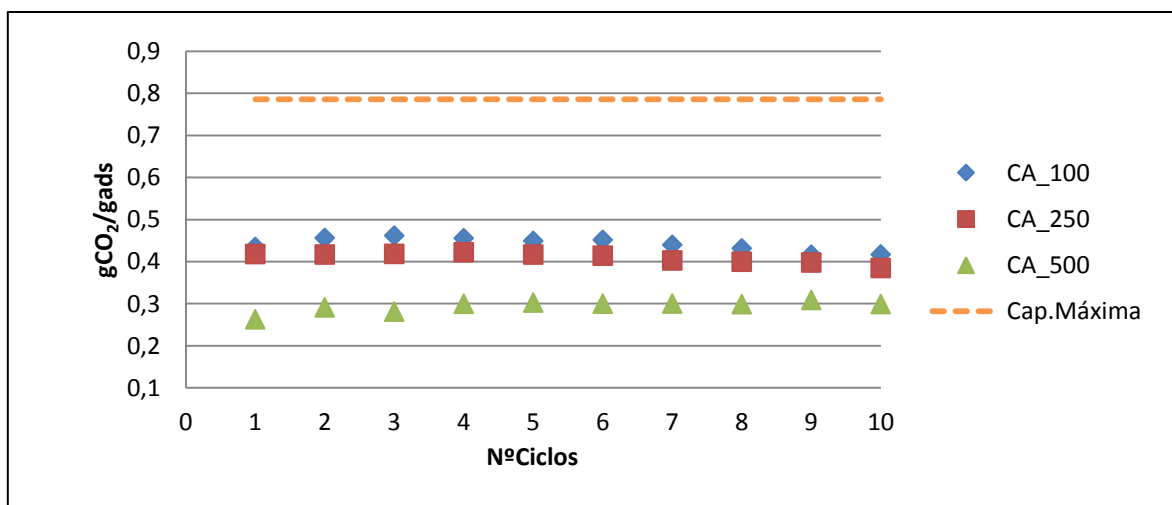


Figura 4.24 - Atividade dos adsorventes sintetizados com diferentes massas de carvão ativado, com uma velocidade de aquecimento na etapa de calcinação de 5°C/min.

A amostra CA_500 apresenta uma menor capacidade de adsorção de CO₂. De acordo com os resultados apresentados na figura 4.24, a amostra com 100 mg de carvão ativado possui uma elevada atividade na adsorção de CO₂ a esta velocidade. No entanto a amostra com 250 mg de carvão também apresenta valores semelhantes, mas ainda assim inferiores.

As principais conclusões do estudo da influência das diferentes velocidades de aquecimento na calcinação durante a preparação dos adsorventes são as seguintes: a velocidade de calcinação de 2°C/min conduz a adsorventes com as melhores atividades, sendo a amostra CA_250 a mais ativa. Os adsorventes calcinados com uma velocidade de aquecimento na calcinação de 5°C/min possuem uma reatividade reduzida comparativamente aos restantes, embora a amostra CA_100 apresente um melhor desempenho a esta velocidade; os adsorventes calcinados a uma velocidade de aquecimento na calcinação de 1°C/min, apresentam melhores resultados na sua capacidade de adsorção de CO₂ nas amostras CA_100 e CA_250.

Os adsorventes que têm uma maior capacidade de adsorção são o CA_250_2 e o CA_100_5, sintetizados respectivamente, com 250 e 100 mg de carvão ativado e 2 e 5°C/min.

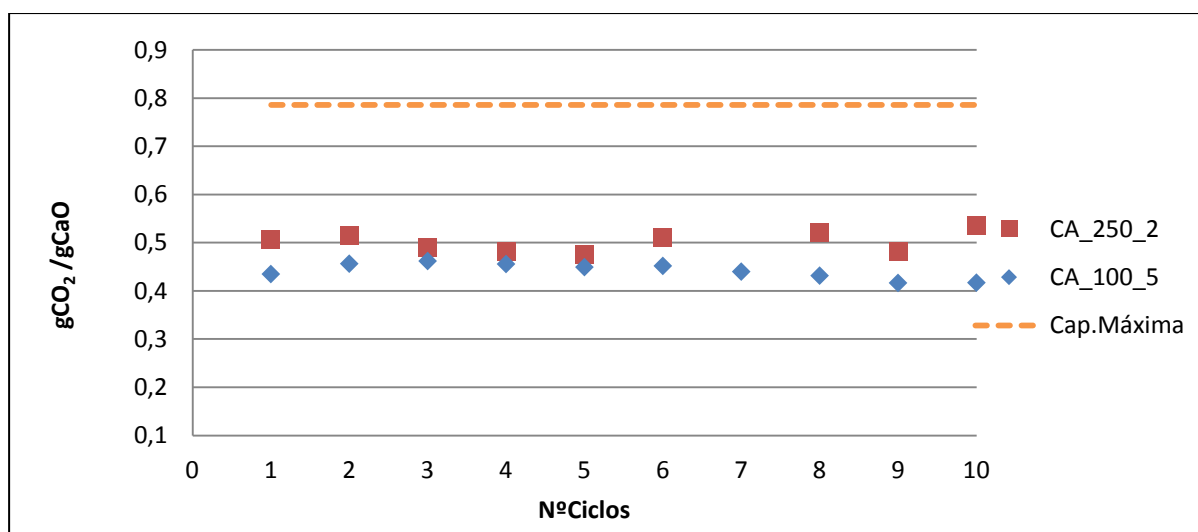
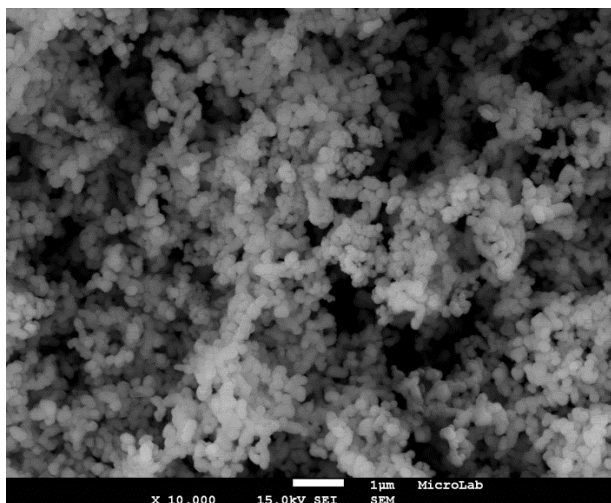


Figura 4.25 - Comparação entre os melhores adsorventes sintetizados com carvão.

No entanto, o adsorvente sintetizado com 250 mg de carvão ativado e com uma velocidade de aquecimento na calcinação de 2°C/min (CA_250_2) apresenta uma atividade média por ciclo de 0,502 g CO₂ por grama de CaO correspondente a uma conversão de 64%. O adsorvente com 100 mg de carvão calcinado com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min tem uma atividade média por ciclo de 0,442 g CO₂ por grama de CaO correspondente a uma conversão de aproximadamente 56% (figura 4.25).

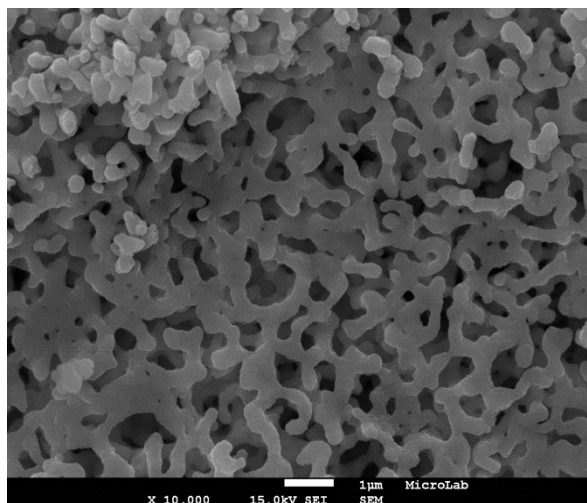
• Caracterização por SEM

Para a análise morfológica das amostras com carvão ativado calcinado, selecionaram-se 2 adsorventes : CA_500_1 e CA_1000_2 antes e depois dos ensaios. O adsorvente CA_500_1 tem uma maior capacidade de adsorção de CO₂ relativamente à do CA_1000_2 que é o adsorvente com menor capacidade de adsorção de todos os que foram preparados. Porém ambos apresentam estabilidade, mantendo-se a sua reatividade constante ao longo dos ciclos.



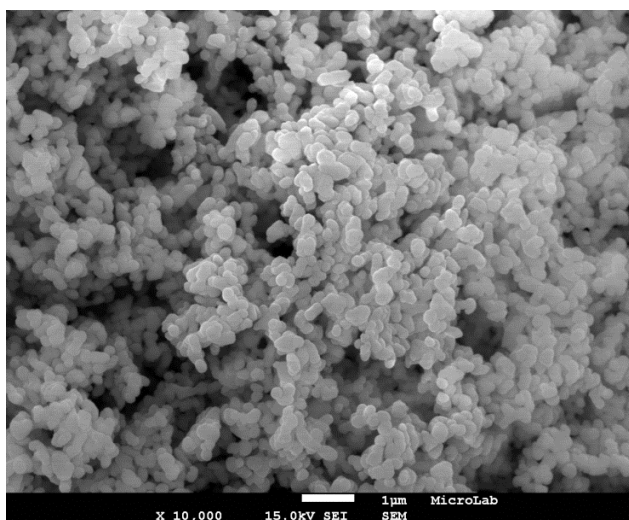
(a)

CA_500_1: Antes do ensaio
Escala: 1µm
Ampliação: 10000 X



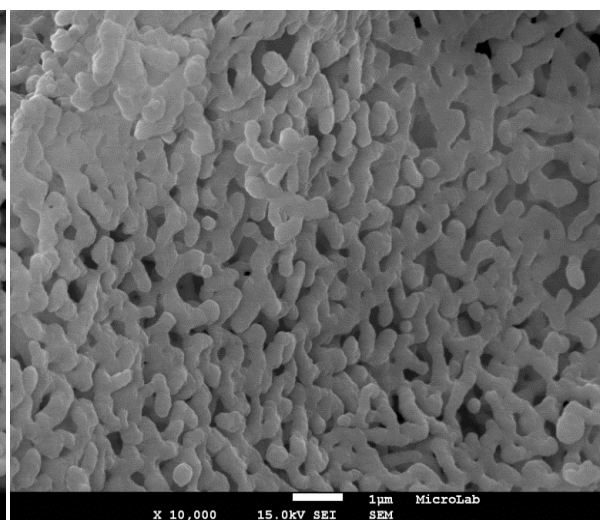
(b)

CA_500_1: Depois do ensaio
Escala: 1µm
Ampliação: 10000 X



(c)

CA_1000_2: Antes do ensaio
Escala: 1µm
Ampliação: 10000 X



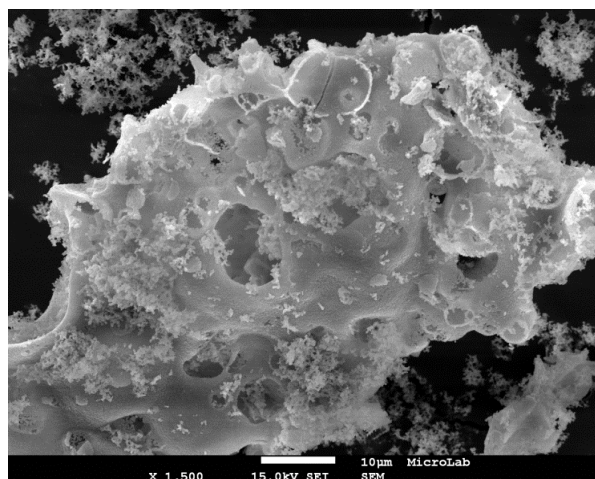
(d)

CA_1000_2: Depois do ensaio
Escala: 1µm
Ampliação: 10000 X

Figura 4.26 - Imagens de SEM a uma ampliação de 10000 X das amostras CA_500_1 e CA_1000_2 antes e depois dos ciclos.

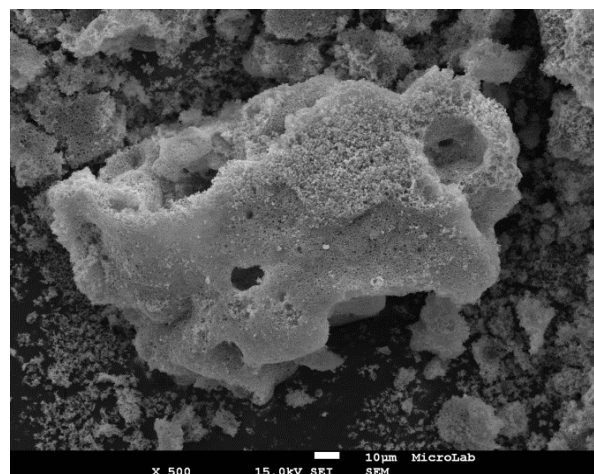
Na figura 4.26 apresentam-se as imagens de SEM das amostras CA_500_1 e CA_1000_2 antes e depois dos ciclos da atividade. Verifica-se a formação de pequenas partículas nos dois adsorventes antes dos ensaios, provocada pela sinterização do CaO na etapa de calcinação durante a sua preparação (figura 4.26 (a) e (c)). Porém, a amostra CA_1000_2 apresenta uma estrutura mais densa relativamente à da amostra CA_500_1 (figura 4.26 (c)). Parece haver uma maior sinterização inicial com formação de partículas maiores na etapa de calcinação na mufla, antes dos ensaios. Estes

resultados encontram-se de acordo com a atividade relativa dos dois adsorventes no 1º ciclo. A amostra CA_500_1 tem maior capacidade de adsorção (figuras 4.22 e 4.23). As amostras apresentam morfologia semelhante após os ciclos (figuras 4.26 (b) e (d)). São visíveis filamentos interligados entre si formando cavidades. No entanto, a amostra CA_500_1 possui cavidades mais definidas e separadas entre si, apresentando ainda alguma sinterização. A amostra CA_1000_2 embora apresente algumas cavidades definidas, apresenta a formação de filamentos mais sinterizados, transformando as cavidades em aglomerados (figura 4.26 (b) e (d)).



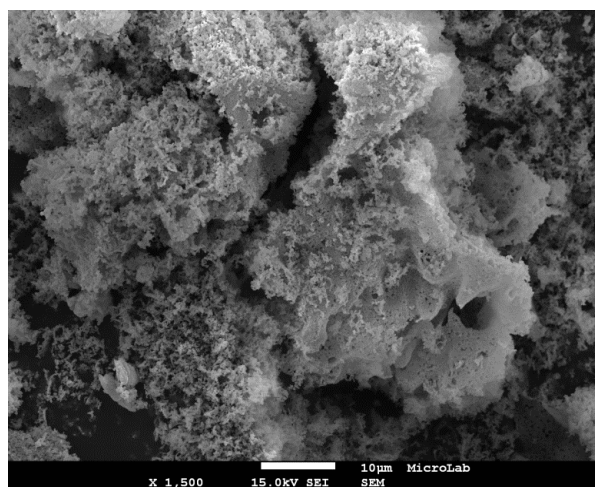
(a)

CA_500_1: Antes do ensaio
Escala: 1µm; Ampliação: 1500 X



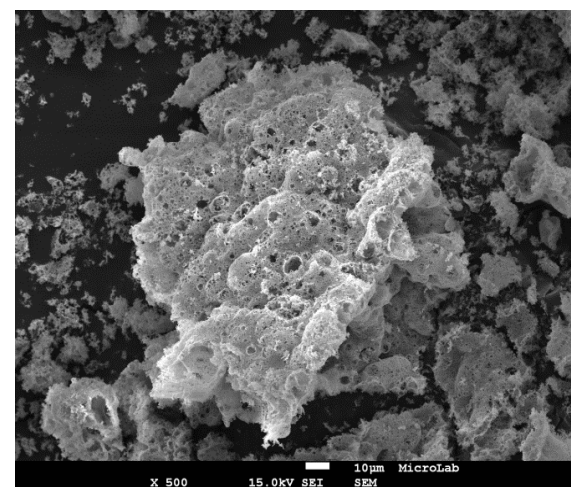
(b)

CA_500_1: Depois do ensaio
Escala: 1µm; Ampliação: 500 X



(c)

CA_1000_2: Antes do ensaio
Escala: 1µm; Ampliação: 1500 X



(d)

CA_1000_2: Depois do ensaio
Escala: 1µm; Ampliação: 500 X

Figura 4.27 - Imagens de SEM a ampliações de 1500 x e 500x, respectivamente para antes e depois dos ensaios, das amostras CA_500_1 e CA_1000_2.

Para as amostras CA_500_1 e CA_1000_2 verifica-se a presença de “blocos” sinterizados, tratando-se de estruturas com grandes dimensões que surgem no meio do adsorvente, antes e depois dos ciclos, como se pode observar na figura 4.27. Estes “blocos” podem justificar a reduzida atividade no início dos ciclos causada pela queima de carvão durante a etapa de calcinação. O fato destes aglomerados de grandes dimensões não aumentarem o seu volume antes e depois dos ciclos, está relacionado

com a estabilidade da atividade deste tipo de adsorventes. Durante a calcinação na mufla no final da síntese, ocorre a calcinação do carvão ativado provocando a sua queima e decomposição. Como a queima do carvão é um processo exotérmico, há sobreaquecimento nas partículas de CaO mais próximas das partículas de carvão e esse sobreaquecimento provoca sinterização do CaO em certas zonas mesmo antes do 1º ciclo e da 1ª calcinação no reator. Afetando a estrutura do adsorvente através da formação de “hot spots” e de aglomerados de maiores dimensões). Esta morfologia é diferente da morfologia dos outros adsorventes preparados sem carvão ativado.

4.2.3 - Adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado

Como foi mencionado anteriormente, o carvão foi utilizado como estruturante durante a síntese dos adsorventes à base de CaO. Com objetivo de aumentar a reatividade inicial destes adsorventes e de modo a testar diferentes carvões ativados, optou-se pela utilização de fibras de carvão ativado na sua síntese e respetivo estudo da reatividade.

As fibras de carvão ativado são materiais apelativos em termos da adsorção e recuperação de vapores orgânicos, a única desvantagem é a dificuldade na sua utilização relativamente à incorporação destas num composto.⁶⁰

Na preparação de adsorventes com fibras de carvão, este foi incorporado durante a síntese, sendo adicionado 230 mg de fibras de carvão ativado (quantidade disponível), posteriormente seguiu-se a etapa de secagem do gel e no final desta, a amostra foi separada em 3 partes iguais para serem testadas diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação realizada na mufla, sendo estas 1, 2 e 5 °C/min.

Tabela 4.5 – Designação dos adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado.

Designação	Descrição do adsorvente	Objetivo: Estudo da atividade e estabilidade
FCA_230_1	230 mg (38%) de fibra de carvão a 1°C/min	10 Ciclos de carbonatação/calcinação
FCA_230_2	230 mg (38%) de fibra de carvão a 2°C/min	
FCA_230_5	230 mg (38%) de fibra de carvão a 5°C/min	

Após a síntese dos adsorventes preparados com fibras de carvão ativado, estes foram testados através de um estudo realizado na unidade laboratorial, de modo a analisar a influência deste tipo de fibras com diferentes velocidades de aquecimento da calcinação na reatividade destes adsorventes.

Para tal, em todos os testes usaram-se as seguintes condições operatórias:

- Carbonatação: duração de 5 minutos, corrente de 14,5% (v/v) CO₂ em equilíbrio com o N₂ (850 ml/min), temperatura de 700°C;
- Calcinação: duração de 10 minutos, 100% N₂ (850 ml/min), temperatura de 800°C.

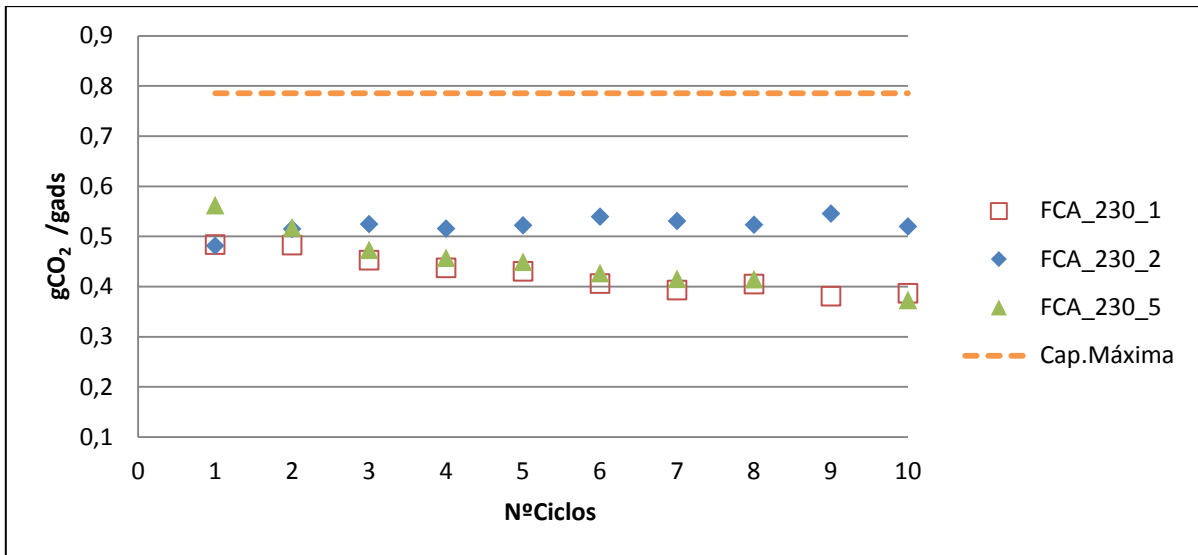


Figura 4.28 - Atividade de adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado, com diferentes velocidades de aquecimento na etapa de calcinação na mufla.

Relativamente à reatividade dos adsorventes sintetizados com fibras de carvão ativado, o FCA_230_5 apresenta inicialmente uma maior atividade comparativamente aos restantes. Porém, nos adsorventes FCA_230_1 e FCA_230_5 ocorre um decréscimo progressivo da sua atividade ao longo dos 10 ciclos. Apesar do adsorvente FCA_230_2 apresentar uma atividade inicial semelhante à do FCA_230_5, o adsorvente calcinado com velocidade de aquecimento de 2°C/min, mantém a sua atividade ao contrário dos restantes (figura 4.28).

Conclui-se assim que relativamente à reatividade dos adsorventes preparados com fibras de carvão ativado nomeadamente, FCA_230_1 apresenta uma melhor capacidade de adsorção nos ciclos iniciais, porém posteriormente ocorre desativação deste ao longo dos 10 ciclo, o que não se observa nos adsorventes sintetizados com o carvão ativado granular. O adsorvente FCA_230_5 possui valores de reatividade semelhantes comparativamente ao adsorvente FCA_230_1. No entanto, o adsorvente FCA_230_2 possui um comportamento idêntico ao dos adsorventes sintetizados com carvão ativado granular relativamente à sua capacidade de adsorção, mantendo a sua atividade ao longo dos 10 ciclos sem desativação. Este adsorvente possui uma maior resistência à sinterização, apresentando um ligeiro aumento da capacidade de adsorção durante os ciclos, comparativamente aos adsorventes sintetizados com carvão ativado granular.

4.3 – Discussão de resultados

Após a análise de diversos parâmetros, tal como a hidratação inicial das amostras, a velocidade de aquecimento na calcinação e a quantidade de carvão ativado durante a síntese, pretendeu-se selecionar os adsorventes com maior capacidade de adsorção de CO₂ e maior estabilidade ao longo dos 10 ciclos de carbonatação/calцинаção.

Os adsorventes que apresentam uma melhor reatividade ao longo dos ciclos são: SG1- adsorvente à base de CaO sem carvão ativado calcinado, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min na sua síntese, hidratado antes dos ciclos; CA_250_2, adsorvente à base de CaO preparado com 250 mg de carvão ativado calcinado com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min; e FCA_230_2, adsorvente à base de CaO preparado com 230 mg de fibras de carvão ativado e uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.

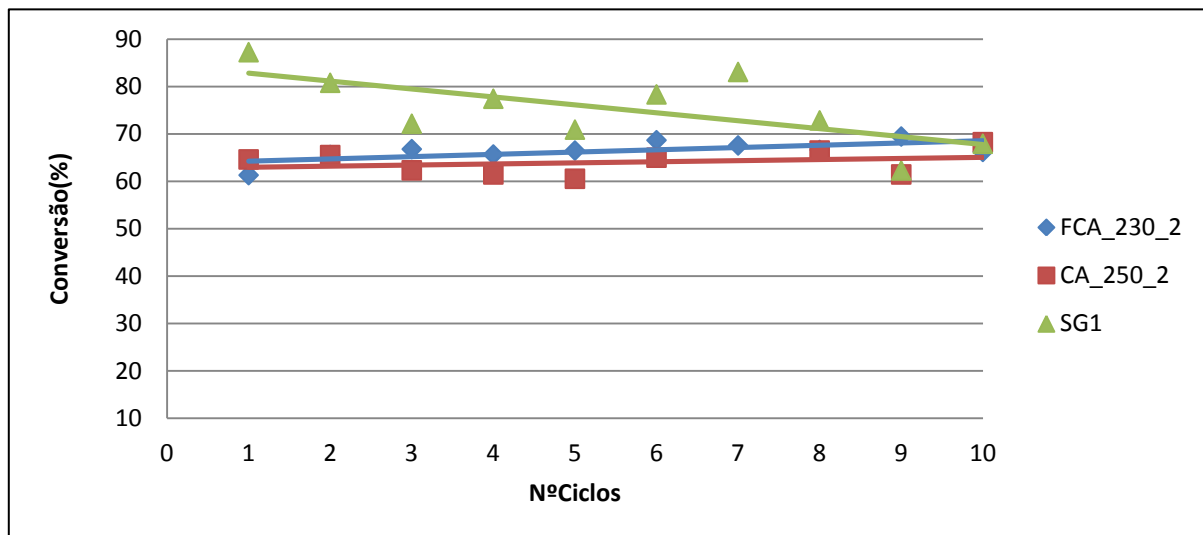


Figura 4.29 - Comparação da atividade (%) dos adsorventes sintetizados com maior capacidade de adsorção de CO₂ ao longo de 10 ciclos.

Na figura 4.29, verifica-se inicialmente que o SG1 apresenta uma maior atividade absoluta inicial, equivalente cerca de 87% em termos de atividade. Porém ao longo dos ciclos, este vai desativando, possivelmente esta desativação é devido à sinterização.^{20,59} Esta desativação levou a uma redução da capacidade de adsorção de 87% (1ºciclo) para 68% (10ºciclo). O adsorvente sintetizado com carvão ativado, CA_250_2, apresenta um aumento na capacidade de adsorção de 65% (1º ciclo) para 68% (10ºciclo), e mantém a sua atividade possuindo uma grande resistência à sinterização. Posteriormente, o adsorvente sintetizado com fibras de carvão apresenta uma capacidade inicial inferior à do adsorvente preparado com carvão granulado moído, de cerca de 61,3% (1ºciclo) mas posteriormente a sua capacidade de adsorção aumenta, cerca de 5% (do 1º ao 3º ciclos), e mantém a sua atividade até aos 10 ciclos com uma capacidade de 66,4%.

O adsorvente sintetizado sem carvão apresenta uma desativação gradual ao longo dos ciclos. O adsorvente CA_250_2 é o que apresenta maior estabilidade na sua capacidade de adsorção, no

entanto tanto o CA_250_2 como o FCA_230_2 têm comportamentos semelhantes na sua reatividade ao longo dos 10 ciclos, mantendo a sua atividade sem desativação.

Procedeu-se à comparação dos resultados obtidos neste estudo com outro publicado na literatura^{20,61}, a fim de se compreender as vantagens da síntese de adsorventes à base de CaO com e sem carvão ativado relativamente a outros adsorventes à base de CaO.

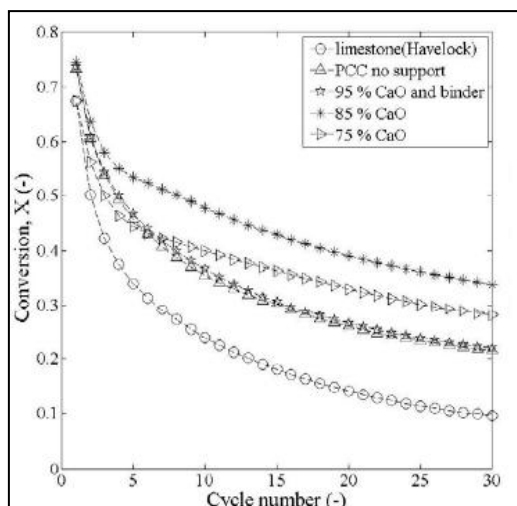


Figura 4.30 - Capacidade de adsorção de CO₂ durante 30 ciclos de 3 adsorventes à base de CaO derivados de calcário natural (Havelock), precipitado CaCO₃ (PCC) e CaCO₃ precipitado com Al(OH)₃ na TGA.²⁰

Neste estudo²⁰ os adsorventes à base de CaO estão suportados em alumina (Al₂O₃) ou são obtidos por precipitação de CaCO₃ precipitado. Na figura 4.30, observa-se a comparação destes dois tipos de adsorventes sintéticos e de um adsorvente natural (calcário). Verifica-se que o adsorvente sintético com 85% de CaO e 15% de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ proveniente da conversão de Al₂O₃, apresenta uma capacidade de adsorção três vezes superior à do adsorvente natural no final dos ciclos. Apesar de todos os adsorventes possuírem uma conversão semelhante nos primeiros 5 ciclos, o adsorvente natural é o que apresenta piores resultados ao fim de 30 ciclos.²⁰

Relativamente aos adsorventes sintetizados no presente trabalho (adsorventes à base de CaO sem e com carvão ativado (granular moído ou em fibras de carvão)), a capacidade dos adsorventes preparados é superior à dos adsorventes usados no estudo referido (figuras 4.29 e 4.30). O adsorvente suportado com alumina possui uma capacidade de adsorção de aproximadamente 32% no 10º ciclo e apresenta uma diminuição sucessiva da sua reatividade. Os adsorventes sintetizados com carvão ativado granular moído e sob a forma de fibras no presente trabalho possuem uma capacidade de cerca de 70% no 10º ciclo, ou seja, o dobro da capacidade e apresentam a vantagem de manter a sua atividade ao longo dos ciclos, contrariamente ao adsorvente suportado com alumina.²⁰

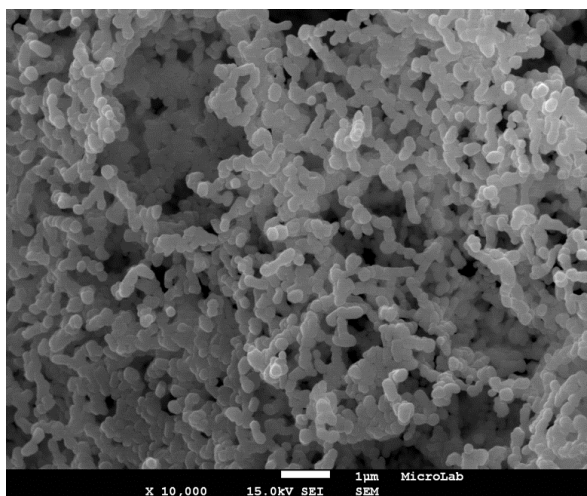
Todos os adsorventes sintetizados no estudo de *Fennel et al.*²⁰ e mesmo o adsorvente natural, verificam uma menor capacidade de adsorção e menor estabilidade quando comparados com os adsorventes sintetizados no presente trabalho.

• **Caracterização por SEM**

A caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varrimento permite analisar as alterações estruturais e morfológicas dos adsorventes antes e depois dos ciclos.

Os adsorventes analisados foram o SG7, CA_250_5 e FCA_230_1, a escolha focou-se na sua disponibilidade e pela semelhante capacidade de adsorção relativamente aos adsorventes SG1, CA_250_2 e FCA_230_5, respectivamente.

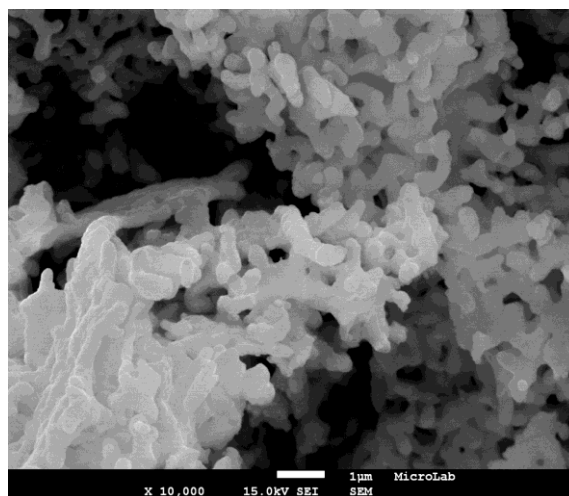
A amostra SG7 apresenta valores semelhantes de reatividade e desativação à da amostra SG1; a CA_250_5 apesar de demonstrar uma menor capacidade de adsorção comparativamente à CA_250_2, mantém a sua reatividade ao longo dos ciclos; e o adsorvente FCA_230_1 foi selecionado para se poder comparar o tipo de carvão usado.



(a)

SG1: Antes do ensaio

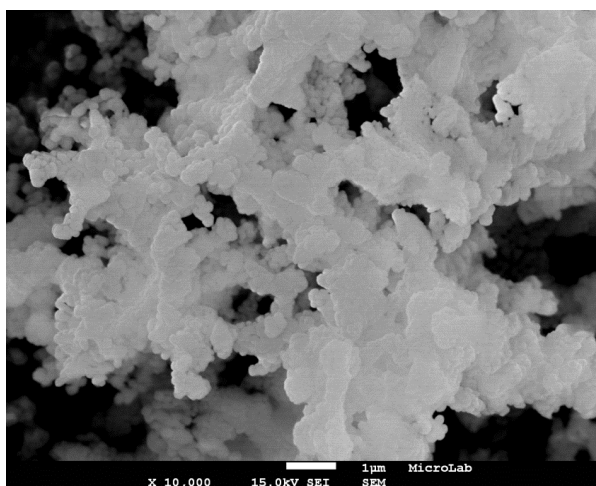
Esacala: 1 µm; Ampliação: 10000 X



(a)

SG1: Depois do ensaio

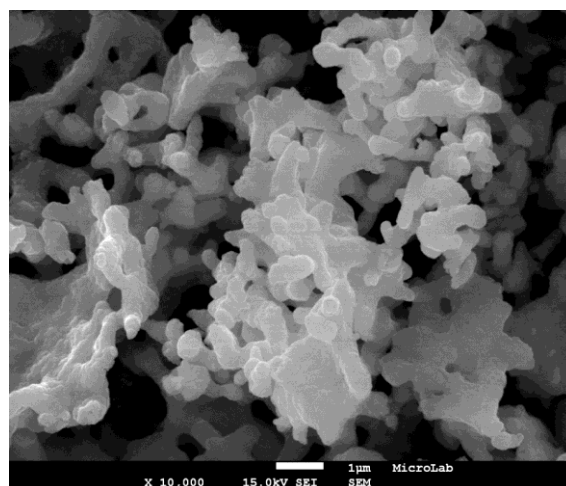
Esacala: 1 µm; Ampliação: 10000 X



(c)

CA_250_5: Antes do ensaio

Esacala: 1 µm; Ampliação: 10000 X



(d)

CA_250_5: Depois do ensaio

Esacala: 1 µm; Ampliação: 10000 X

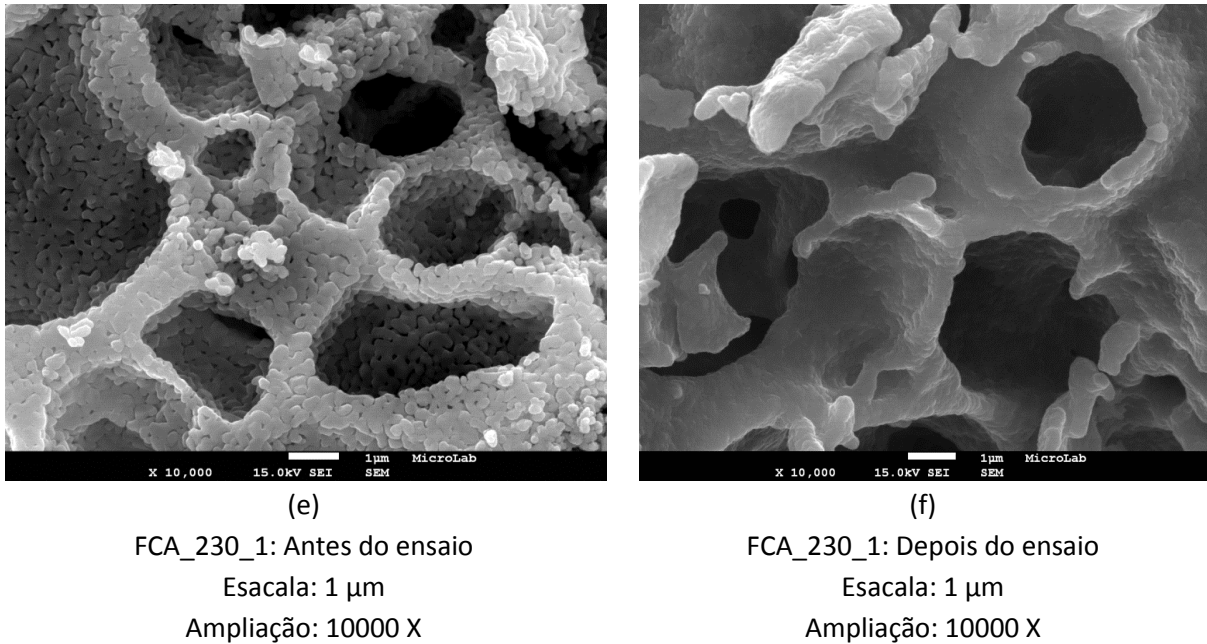


Figura 4.31 - Imagens de SEM a uma ampliação de 10 000 X das amostras de SG7, CA_250_5 e FCA_230_1 antes e depois dos ciclos.

Nas presentes imagens de SEM (Figura 4. 31), inicialmente a amostra SG1 apresenta uma estrutura tipo coral mas com a formação de algumas cavidades, antes dos ciclos, refletindo a libertação do CO₂ durante a calcinação na sua síntese. Depois dos ciclos, verifica-se sinterização das partículas deste adsorvente devido à aglomeração de filamentos (figura 4.31 (a) e (b)). Estes resultados estão de acordo com os valores observados para a capacidade de adsorção inicial de CO₂ elevada e a diminuição gradual da atividade ao fim de 10 ciclos de carbonatação/calcinação (figura 4.16).

A amostra sintetizada com carvão ativado granular, CA_250_5, antes dos ciclos, apresenta uma estrutura rendilhada mas um pouco colapsada ou sinterizada, observando algumas cavidades. No entanto depois dos 10 ciclos continua a verificar-se sinterização (figura 4.31 (c) e (d)). Porém existe uma semelhança na morfologia antes e depois dos ciclos, justificando a estabilidade presente através da atividade constante ao longo dos ciclos (figura 4.24).

O efeito da presença das fibras de carvão ativado no adsorvente durante a sua síntese, FCA_230_1, demonstra que a sua estrutura apresenta cavidades bem definidas devido à libertação de CO₂ provocada pela calcinação das fibras de carvão ativado, verificando-se uma reduzida sinterização. Após os ciclos observam-se partículas colapsadas devido à ocorrência de uma maior sinterização, apresentando pequenos aglomerados na sua estrutura (figura 4.31 (e) e (f)). Os resultados estão em acordo com a sua capacidade de adsorção ao longo dos 10 ciclos, ocorrendo uma desativação progressiva do adsorvente (figura 4.28), embora no início possua uma capacidade de adsorção superior à do adsorvente sintetizado com carvão ativado granular moído.

A grande vantagem dos adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão, é que embora a sua reatividade inicial seja inferior aos restantes adsorventes sintetizados sem adição de carvão ativado (figura 4.29), a sua capacidade de adsorção de CO₂ mantém-se constante ao longo dos 10 ciclos. No entanto, o adsorvente sintetizado com 230 mg de fibras de carvão a 2°C/min apresenta também um comportamentosemelhante.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras

Este estudo teve como objectivo preparar e otimizar adsorventes à base de CaO sendo estes utilizados na Captura de CO₂ (ciclos de carbonatação e calcinação). Determinaram-se para cada adsorvente a capacidade de adsorção e fez-se um estudo do efeito da velocidade de aquecimento na calcinação e da quantidade de carvão utilizado durante a síntese, na desactivação dos adsorventes.

Os adsorventes foram sintetizados pelo método sol-gel, com e sem adição do carvão ativado (granular ou em fibras de carbono), sendo caracterizados por adsorção de azoto a 77K e, difracção de Raios-X e microscopia electrónica de varrimento.

Em termos das condições de preparação, verificou-se que a duração da etapa de formação do gel não tem qualquer influência na capacidade de adsorção dos adsorventes sol-gel, embora a hidratação inicial dos adsorventes no saturador após a sua síntese seja determinante no desempenho das amostras. Para as amostras à base de CaO preparadas sem adição de carvão, concluí-se que a hidratação inicial destas amostras permite um aumento inicial da capacidade de adsorção, porém após o 2º ciclo de calcinação tanto a amostra hidratada como a não hidratada têm a mesma capacidade de adsorção. As amostras preparadas com carvão ativado que sofreram hidratação perdem capacidade de adsorção durante os 10 ciclos, tendo como causa a formação de poros mais largos no 1º ciclo de calcinação devido à presença do Ca(OH)₂, apesar de inicialmente (até 5º ciclo) exibirem uma elevada capacidade de adsorção.

As propriedades texturais das amostras preparadas hidratadas e não-hidratadas são semelhantes sendo as isotérmicas características de sólidos meso e macroporosos (tipo II) com áreas específicas que variam de 14 m²/g a 10 m²/g.

Verificou-se que as amostras dopadas com carvão têm as mesmas características texturais do que a não dopada, no entanto por microscopia electrónica de varrimento verifica-se a presença de macroporos que se podem ter formado devido à calcinação do carvão, com dimensões superiores a 1 µm (figura 4.10).

As fases identificadas por difracção de Raios-X das amostras de CaO (sem ou com carvão) são CaO, vestígios de Ca(OH)₂ e CaCO₃ (figuras 4.2 e 4.4).

Durante os ciclos de carbonatação e calcinação fez-se um estudo do efeito do tempo de carbonatação para as amostras com e sem carvão, tendo-se concluído que este parâmetro não tem efeito significativo na captura de CO₂.

Com base nestes estudos preliminares seleccionaram-se as condições experimentais para estudar a reactividade das amostras de CaO (com ou sem carvão) com o CO₂:

- As amostras não são hidratadas inicialmente;

- A carbonatação dura 5 minutos a 700°C, sendo a composição da mistura 14,5% CO₂ (v/v) em azoto com caudal de 850 ml/min. As amostras são colocadas a 800°C durante 10 minutos numa corrente pura de N₂ (Q_v= 850 ml/min).

Com o objetivo de estudar o efeito da adição de carvão, realizaram-se 10 ciclos de carbonatação e calcinação para as amostras dopadas com várias quantidades de carvão (100, 250, 500, 600 e 1000 mg) usando várias velocidades de aquecimento (1, 2 e 5 °C/min) durante a calcinação a 850°C das amostras obtidas pelo método sol-gel.

Concluí-se que o aumento de % de carvão na amostra, tem influência na capacidade de conversão do CO₂ caso se varie a velocidade de aquecimento de calcinação durante a preparação das amostras. Quanto menor a velocidade de aquecimento na calcinação e quanto maior a quantidade de carvão ativado, melhor o desempenho do adsorvente na adsorção de CO₂, no entanto o adsorvente com melhores valores de reatividade ao longo de 10 ciclos, é o sintetizado com 250 mg de carvão a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min sendo calcinada a 850°C, CA_250_2, com uma capacidade média de adsorção de 0,5 g CO₂/ g CaO.

A conclusão geral do estudo de reatividade destes 3 tipos de adsorventes, é que as amostras sem carvão apresentam uma melhor atividade inicial no 1º ciclo, no entanto sofrem uma desativação gradual ao longo dos 10 ciclos devido à sinterização. Contrariamente, os adsorventes com carvão ativado granular (estruturante) apresentam uma maior estabilidade estrutural e morfológica, não havendo desativação ao longo do 10 ciclos. O carvão ativado tem como principal efeito, promover uma maior macroporosidade nos adsorventes à base de CaO. Embora a atividade inicial deste tipo de adsorventes seja inferior à dos adsorventes sem carvão, devido à intensa sinterização durante a calcinação na mufla no final da síntese, provocada pela calcinação do carvão ativado provocando a sua queima e decomposição. Como a queima do carvão é um processo exotérmico, há sobreaquecimento nas partículas de CaO mais próximas das partículas de carvão e esse provoca “hot spots” e sinterização do CaO em certas zonas mesmo antes do 1º ciclo e da 1ª calcinação no reator. Os adsorventes com estruturante, fibras de carvão ativado, apresentam uma reatividade inicial inferior relativamente aos outros dois tipos de adsorventes. No entanto, o adsorvente com velocidade de calcinação de 2°C/min apresenta um comportamento idêntico aos adsorventes sintetizados com carvão granular, mantendo a sua atividade ao longo dos ciclos (figura 4.29). Enquanto os restantes adsorventes preparados com fibras a diferentes velocidades apresentam um comportamento semelhante aos preparados sem carvão, com desativação gradual (figuras 4.28 e 4.29).

De acordo com os ensaios de caracterização morfológica (SEM) observa-se que há sinterização após os 10 ciclos, sendo esta mais acentuada para as amostras de CaO sem adição de carvão justificando a sua desativação ao longo dos ciclos. Enquanto que para as amostras dopadas com carvão, estas apresentam sinterização antes dos ciclos devido à sua ocorrência na etapa de preparação das amostras (calcinação a 850°C) e por isso a estabilidade destes adsorventes não varia ao longo dos ciclos.

Ainda assim, a atividade para a adsorção de CO₂, dos adsorventes à base de CaO sintetizados com carvão ativado granular moído e sob forma de fibras apresentam um melhor desempenho, sendo este respetivamente de cerca de 65% e 66% (g CO₂ / gCaO), significativamente superior à de adsorventes naturais à base de CaO e sintéticos suportados em alumina, respectivamente de 20% e 32% (g CO₂ / gCaO), no 10º ciclo, tendo a tendência para um decréscimo sucessivo (figuras 4.29 e

4.30). Em termos gerais, pretendeu-se um adsorvente que fosse o mais ativo possível, ou seja, com um valor de reatividade o mais próximo possível da sua capacidade máxima (0,78 g CO₂/g CaO), mas ao mesmo tempo que não desativa-se ou perde-se actividade ao longo dos ciclos sucessivos, tal verifica-se com os adsorventes preparados com carvão ativado granular moído que apresentam estabilidade ao fim de 10 ciclos.

Em termos de perspectivas futuras, a temperatura de calcinação no final da síntese poderá ser um fator a ter em conta num próximo trabalho, onde a temperatura utilizada na presente dissertação foi de 850°C e crê-se que este parâmetro pode ter conduzido a uma maior sinterização das amostras sintetizadas, principalmente nas preparações com carvão ativado granular e em fibras. Possivelmente, testando uma menor temperatura de calcinação, como estes adsorventes conseguem manter a atividade ao longo dos ciclos, a sua atividade inicial poderá ser maior e assim terá uma maior capacidade de adsorção sem desativação. Outro parâmetro importante será, posteriormente um estudo aprofundado com um maior número de ciclos para a verificação de não desativação destes adsorventes.

Durante a síntese verificou-se pouca homogeneidade entre as partículas de carvão e a solução aquosa, tanto com as fibras como com o carvão Norit Gac 1200 Plus, apresentando uma maior dispersão na solução. Uma das sugestões seria a adição de nanoceluloses na síntese inicial, sendo substâncias hidrofílicas que apresentam um grande número de grupos hidroxilo, permitindo uma melhor agregação destas ao ácido cítrico, de modo a garantir uma boa homogeneidade destas substâncias na solução aquosa. Estas possuem um tamanho típico de 5 a 20 nm de diâmetro e de 200 a 500 nm de comprimento.⁶²

A caracterização das amostras antes e depois da captura de CO₂ através da porosimetria de mercúrio será a mais adequada para este tipo de adsorventes.

De modo a compreender melhor, o efeito do tamanho de partículas dos carvões relacionada com a capacidade de adsorção em adsorventes à base de CaO deve-se aprofundar a caracterização destas partículas em termos texturais e morfológicos, inclusivé a utilização do carvão mineral do tipo BP2000 com uma distribuição de poros entre 10 a 100 nm.⁶³

Referências Bibliográficas

1. US EPA, C. C. D. Greenhouse Gas Emissions: Greenhouse Gases Overview. at <<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>>
2. Greenhouse gas emission trends (CSI 010/CLIM 050) - Assessment published May 2013 — European Environment Agency (EEA). at <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/greenhouse-gas-emission-trends/greenhouse-gas-emission-trends-assessment-5>>
3. Olajire, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy* **35**, 2610–2628 (2010).
4. <http://www.c2es.org/facts-figures/international-emissions/historical>.
5. Are global CO₂ emissions still rising? *PBL Neth. Environ. Assess. Agency* at <<http://www.pbl.nl/globalco2>>
6. D’Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6058–6082 (2010).
7. Science Alert: Experts Respond. Guilt-free coal and gas within reach? at <<http://www.sciencemediacentre.co.nz/2009/09/25/guilt-free-coal-and-gas-within-reach/>>
8. 3 Base Cases. at <<http://www.globalccsinstitute.com/publications/rotating-equipment-carbon-dioxide-capture-and-storage/online/102296>>
9. Siemens - Post-Combustion Carbon Capture. at <<http://www.energy.siemens.com/co/en/fossil-power-generation/power-plants/carbon-capture-solutions/post-combustion-carbon-capture/#content=Benefits>>
10. Nick Florin & Paul Fennell. *Review of Advanced Carbon Capture Technologies*. (Grantham Institute at Imperial College, 2010).
11. CO₂ Capture Project. Three basic methods to separate gases. at <http://www.co2captureproject.org/pdfs/3_basic_methods_gas_separation.pdf>
12. Li, B., Duan, Y., Luebke, D. & Morreale, B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Appl. Energy* **102**, 1439–1447 (2013).
13. Gustavo Torres Moure - PETROBRAS/CENPES. 1º Curso Básico ‘Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono’ - Opções Tecnológicas para Captura de CO₂.
14. Kumar Uddipto, Pramod K. Bajpai & Haripada Bhunia. *CO₂ CAPTURE AND SEQUESTRATION BY MICRO-ALGAE*. (Department of Chemical Engineering, Thapar University).
15. Santos, E. T. *et al.* Investigation of a stable synthetic sol–gel CaO sorbent for CO₂ capture. *Fuel* **94**, 624–628 (2012).

16. Ana Rita Mateus Santo. Estudo da reactividade de adsorventes de cálcio para captura de CO₂ num processo de pós-combustão. (2013).
17. Anthony, E. J. Solid Looping Cycles: A New Technology for Coal Conversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1747–1754 (2008).
18. Manovic, V., Anthony, E. J. & Loncarevic, D. CO₂ looping cycles with CaO-based sorbent pretreated in CO₂ at high temperature. *Chem. Eng. Sci.* **64**, 3236–3245 (2009).
19. Abanades, J. C. & Alvarez, D. Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime. *Energy Fuels* **17**, 308–315 (2003).
20. Florin, N. H., Blamey, J. & Fennell, P. S. Synthetic CaO-Based Sorbent for CO₂ Capture from Large-Point Sources. *Energy Fuels* **24**, 4598–4604 (2010).
21. 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. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 836–855 (2011).
22. Carolina Alfonsín Outeda. CaO based sorbents looping cycles for CO₂ capture. (2011).
23. Grasa, G. S. & Abanades, J. C. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 8846–8851 (2006).
24. Salvador, C., Lu, D., Anthony, E. J. & Abanades, J. C. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. *Chem. Eng. J.* **96**, 187–195 (2003).
25. Pathi, S. K., Lin, W., Illerup, J. B., Dam-Johansen, K. & Hjuler, K. CO₂ Capture by Cement Raw Meal. *Energy Fuels* **27**, 5397–5406 (2013).
26. Sebastião J. Formosinho, Casimiro A. Pio, José Henrique Barros & José R. Cavalheiro. *Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos*. (Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração, 2000). at <<http://paginas.fe.up.pt/~jotace/cci/Relatorio/Rcom.pdf>>
27. Han, C. & Harrison, D. P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chem. Eng. Sci.* **49**, 5875–5883 (1994).
28. Johnsen, K., Ryu, H. J., Grace, J. R. & Lim, C. J. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as -acceptor. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 1195–1202 (2006).
29. Lin, S.-Y., Suzuki, Y., Hatano, H. & Harada, M. Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons. *Energy Convers. Manag.* **43**, 1283–1290 (2002).
30. Gao, L., Paterson, N., Fennell, P., Dugwell, D. & Kandiyoti, R. The Zero Emission Carbon Concept (ZECA): Extents of Reaction with Different Coals in Steam/Hydrogen, Tar Formation and Residual Char Reactivity. *Energy Fuels* **22**, 2504–2511 (2008).
31. Limestone. at <<http://www.beg.utexas.edu/pubs/pubs-teachers.php#rockkits>>
32. Dolomite ore crusher. at <<http://portableplant.net/orecrusher/dolomite-crusher.html>>
33. João Alves Sampaio1. in *Rochas E Minerais Ind.- Usos E Especificações* (CETEM, 2008).
34. Li, Z., Cai, N., Huang, Y. & Han, H. Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent. *Energy Fuels* **19**, 1447–1452 (2005).

35. Manovic, V. & Anthony, E. J. Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4170–4174 (2008).
36. Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J. & Fennell, P. S. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 260–279 (2010).
37. Fennell, P. S., Pacciani, R., Dennis, J. S., Davidson, J. F. & Hayhurst, A. N. The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different Limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand. *Energy Fuels* **21**, 2072–2081 (2007).
38. Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J. & Anthony, E. J. The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems. *AIChE J.* **53**, 2432–2442 (2007).
39. Alvarez, D. & Abanades, J. C. Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 5608–5615 (2005).
40. 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).
41. Mastin, J., Aranda, A. & Meyer, J. New synthesis method for CaO-based synthetic sorbents with enhanced properties for high-temperature CO₂ -capture. *Energy Procedia* **4**, 1184–1191 (2011).
42. Maroto-Valer, M. M. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology: Carbon Dioxide (Co₂) Capture, Transport and Industrial Applications*. (Elsevier, 2010).
43. Florin, N. H. & Harris, A. T. Screening CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture in Biomass Gasifiers. *Energy Fuels* **22**, 2734–2742 (2008).
44. Liu, W. *et al.* Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3093–3097 (2010).
45. Xu, P., Xie, M., Cheng, Z. & Zhou, Z. CO₂ Capture Performance of CaO-Based Sorbents Prepared by a Sol–Gel Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 12161–12169 (2013).
46. Robertson, C. & Mokaya, R. Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO₂ capture and hydrogen storage. *Microporous Mesoporous Mater.* **179**, 151–156 (2013).
47. Luo, C., Zheng, Y., Ding, N., Wu, Q. L. & Zheng, C. G. SGCS-made ultrafine CaO/Al₂O₃ sorbent for cyclic CO₂ capture. *Chin. Chem. Lett.* **22**, 615–618 (2011).
48. Martavaltzi, C. S. & Lemonidou, A. A. Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* **110**, 119–127 (2008).
49. 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).
50. Yin, J. *et al.* Reactivation of calcium-based sorbent by water hydration for CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* **198–199**, 38–44 (2012).
51. Manovic, V. & Anthony, E. J. Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1420–1425 (2007).

52. Yin, J., Qin, C., An, H., Veeraragavan, A. & Feng, B. Influence of Hydration by Steam/Superheating on the CO₂ Capture Performance and Physical Properties of CaO-Based Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 18215–18224 (2013).
53. GRANULAR ACTIVATED CARBON EVALUATION. (Cabot Corporation). at <http://www.norit.com/files/documents/Cabot_Norit_Granular_Activated_Carbon_Evaluation_Brochure.pdf>
54. NORIT® GAC 1240 PLUS at <<http://www.norit.com/products-and-services/products/norit-gac-1240-plus-1240/>>
55. José Luis Figueiredo, F. R. R. *Catálise Heterógenea*. (2007).
56. Margarida Simões Ferreira Proença Proença. Preparação de carvões activados apartir de biomassa e de matrizes zeolíticas. (2011).
57. Arias, B., Grasa, G. S. & Abanades, J. C. Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system. *Chem. Eng. J.* **163**, 324–330 (2010).
58. Leonor Amaral Pinheiro da Silva Rosa. Reactivity of CaO-based sorbent for Calcium Looping Technology in presence of steam. (2012).
59. Przepiórski, J., Czyżewski, A., Pietrzak, R. & Morawski, A. W. MgO/CaO-Loaded Activated Carbon for Carbon Dioxide Capture: Practical Aspects of Use. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 6669–6677 (2013).
60. C. BANCIU*, A. BĂRA, L. LEONAT & D. PĂTROI. Carbon monoliths for CO₂ adsorption. *Optoelectron. Adv. Mater. – RAPID Commun.* (2011).
61. Florin, N. & Fennell, P. Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture. *Energy Procedia* **4**, 830–838 (2011).
62. B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu & K. C. Tam. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective. (2011). at <<http://www.arboranano.ca/pdfs/Chemistry%20and%20applications%20of%20nanocrystalline%20cellulose%20and%20its%20derivatives%20A%20nanotechnology%20perspective-2011.pdf>>
63. Larry Murrell, Yun-feng Chang, and Greg Thiele. *Biochar Characterization in Complex Soil Mixtures - High Resolution Nitrogen Pore Distribution Analysis (HRPDA)*, n.d.