

CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO EM ALTAS TEMPERATURAS POR MEIO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSSILICATO DE LÍTIO

S. M. AMORIM¹, M. D. DOMENICO¹, T. L. P. DANTAS², H. J. JOSÉ¹ e R. F. P. M. MOREIRA¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: amorim_sm@yahoo.com.br

RESUMO – Uma das mais promissoras técnicas de captura de CO₂ em altas temperaturas consiste na sua separação por meio da reação de carbonatação com um sólido inorgânico. Neste trabalho, foi avaliada a cinética da captura de CO₂ do ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄) à pressão atmosférica na faixa de temperatura de 500 a 900 °C. O sólido (97,5 % de pureza) foi caracterizado pelas análises de estrutura porosa, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. A análise de parâmetros termodinâmicos indicou que a captura pelo Li₄SiO₄ é fortemente dependente da temperatura, sendo o sólido capaz de adsorver 36,7 % CO₂ em massa na temperatura de equilíbrio (723 °C). De acordo com o ensaio não-isotérmico, a reação de carbonatação ocorre na faixa de 500-735 °C, sendo que em temperaturas acima de 735 °C ocorre a reação de descarbonatação. Os ensaios isotérmicos mostraram que o aumento da temperatura favorece a reação, e, em altas temperaturas, é possível capturar 35 % CO₂ em massa, valor muito próximo à capacidade teórica máxima.

1. INTRODUÇÃO

A reforma a vapor do metano e a gaseificação de carvão mineral, realizados em altas temperaturas (700-900 °C), têm como produto o dióxido de carbono e a sua retirada do meio reacional, além de aumentar a concentração dos produtos gasosos desejados, ainda melhora a eficiência dos processos (Halabi *et al.*, 2011).

Uma das mais promissoras técnicas de captura de dióxido de carbono consiste na sua separação por meio da reação reversível com um adsorvente. Sólidos como o carvão ativado e as zeólitas, por exemplo, têm sido largamente estudados, porém, as baixas temperaturas de equilíbrio de adsorção (25-150 °C) limitam a sua aplicação. O óxido de cálcio (CaO), por outro lado, é capaz de capturar uma considerável quantidade de CO₂ em altas temperaturas (600-700 °C), mas apresenta baixa estabilidade em repetidos ciclos de carbonatação/descarbonatação e necessita de alta energia para sua regeneração (950 °C) (Yin *et al.*, 2010).

As cerâmicas a base de lítio tais como o óxido de lítio (Li₂O), o zirconato de lítio (Li₂ZrO₃), o silicato de lítio (Li₄SiO₄), o aluminato de lítio (Li₅AlO₄), a ferrita de lítio (LiFeO₂) e

o titanato de lítio (Li_4TiO_4) têm sido estudadas para a captura de CO_2 (Ortiz-Landeros *et al.*, 2012). O Li_2O apresenta a maior capacidade de captura por unidade de massa (valor teórico de 147,3 %), porém, sua alta reatividade e corrosão limitam o seu uso. O Li_5AlO_4 também se destaca pela alta capacidade (valor teórico de 70,0 % em massa) e ampla faixa de operação (200-700 °C), contudo, devido ao efeito de sinterização, responsável por reduzir a área superficial, ocorre a diminuição da reatividade do sólido (Ávalos-Rendón *et al.*, 2009). A alta capacidade do Li_2SiO_3 (valor teórico de 48,9 % em massa) não o torna competitivo para captura em altas temperaturas, pois a temperatura de equilíbrio da reação com CO_2 é de 260 °C (Nakagawa *et al.*, 2003). O Li_4TiO_4 , o LiFeO_2 e o Li_2ZrO_3 possuem as menores capacidades teóricas de captura com valores iguais a 31,5 %; 23,2 % e 28,7 % em massa, respectivamente. Nakagawa *et al.* (2003) reportaram que a temperatura de equilíbrio da reação do LiFeO_2 é relativamente baixa (510°C) se comparada com a de outras cerâmicas de lítio como o Li_2ZrO_3 (715 °C) e o Li_4SiO_4 (720 °C).

Dentre os compostos a base de lítio, o ortossilicato de lítio se destaca como um material promissor nesta aplicação, pois, apresenta uma boa capacidade de captura (valor teórico de 36,7 % em massa) de acordo com a reação de carbonatação $\text{Li}_4\text{SiO}_4(s) + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3(s) + \text{Li}_2\text{CO}_3(s)$, rápida cinética de carbonatação/descarbonatação, excelente estabilidade após vários ciclos e boas propriedades mecânicas (Seggiani *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011).

Muitos autores têm estudado métodos de síntese para produzir este sólido adsorvente (Pfeiffer *et al.* 1998; Chang *et al.*, 2001; Bretado *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011), mas nenhum trabalho foi publicado explorando as alternativas já existentes no mercado. Neste trabalho, foi realizada a caracterização do ortossilicato de lítio obtido comercialmente, com o objetivo de analisar as propriedades físico-químicas e a cinética de adsorção do CO_2 .

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

O ortossilicato de lítio (Li_4SiO_4) utilizado neste estudo foi produzido pela *Chemetall* e apresenta-se na forma de um pó cristalino com uma pureza de aproximadamente 97,5 %. Os gases utilizados nas análises termogravimétricas foram fornecidos pela *White Martins Ltda*: nitrogênio (99,996 vol. % de pureza) e dióxido de carbono industrial.

2.2. Métodos

A área superficial do sólido foi calculada pelo método BET e a isoterma de adsorção/dessorção (a qual relaciona o volume de N_2 adsorvido em equilíbrio com sua pressão parcial na fase gasosa) foi obtida utilizando o equipamento Nova 2200e (*Quantachrome*). O tamanho e a morfologia das partículas foram determinados na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LV. As fases cristalinas presentes no sólido foram encontradas por meio da análise de difração de raios X (DRX), a qual foi conduzida em um Difrátômetro X'Pert (*Philips*) com *scan* de 0,038/s e radiação de Cu K α . A análise de decomposição térmica do sólido foi realizada em um analisador termogravimétrico

DTG-60 (*Shimadzu*) com a finalidade de identificar a presença de impurezas na estrutura do Li_4SiO_4 . A análise consistiu em um aquecimento com taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até $950\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de N_2 .

Os experimentos de captura de CO_2 foram realizados no analisador termogravimétrico DTG-60 (*Shimadzu*) em duas etapas. Primeiramente, foi conduzida uma análise térmica dinâmica, na qual o sólido foi aquecido a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera com 100 % de CO_2 , desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo de alimentação de CO_2 no equipamento foi mantido constante e igual a $200\text{ mL}/\text{min}$. Na sequência, os experimentos isotérmicos de carbonatação foram conduzidos numa faixa de 500 à $730\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um fluxo de $200\text{ mL}/\text{min}$ de CO_2 . Antes de cada ensaio, o sólido foi submetido a um pré-tratamento para eliminar substâncias indesejáveis em sua superfície. O pré-tratamento consistiu em um aquecimento com taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até $750\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 .

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono em diferentes temperaturas foram determinadas teoricamente utilizando o programa *FactSage 6.3* (FACT - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, versão disponibilizada online).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização

A análise textural do ortossilicato de lítio gerou uma isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do tipo II (Figura 1) típica de adsorvente não-poroso ou macroporoso. Nesse tipo de isoterma, a formação da monocamada em baixas pressões parciais tem como processo dominante a adsorção das moléculas. Já em altas pressões parciais a adsorção passa a ocorrer em multicamadas e a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até que a pressão de condensação seja atingida (Leofanti *et al.*, 1998).

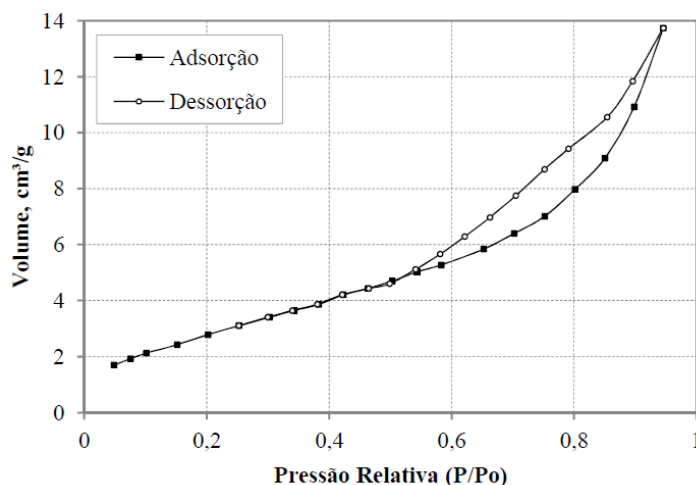


Figura 1 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do Li_4SiO_4 .

A área superficial específica determinada pelo método BET apresentou um valor de aproximadamente $11 \text{ m}^2/\text{g}$, o que concorda com a classificação do sólido como não-poroso. Uma pequena área superficial pode ser um fator limitante na carbonatação, pois o CO_2 pode não ter acesso a toda área ativa do sólido, havendo a necessidade de difusão do gás através da camada de produto ou difusão dos íons de lítio e oxigênio até a superfície para que a reação prossiga.

De acordo com a análise de MEV mostrada na Figura (a), o Li_4SiO_4 possui densas partículas poliédricas irregulares e em alguns pontos aglomeradas com diferentes tamanhos, que variam até aproximadamente $350 \mu\text{m}$. A aproximação na Figura 2 (b) mostra a superfície de uma partícula com aspecto liso, confirmando a baixa área superficial encontrada pela análise textural.

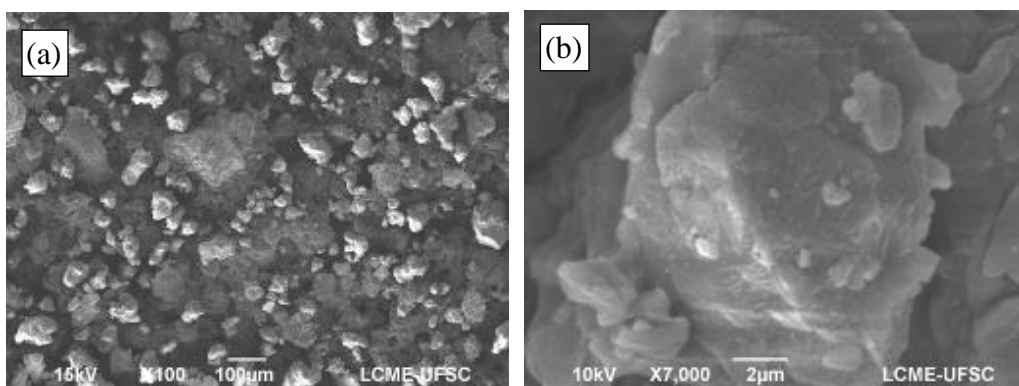


Figura 2 – Análises de MEV do Li_4SiO_4 com aproximações de 100x (a) e 7000x (b).

O difratograma de raios X do Li_4SiO_4 ortossilicato de lítio (Figura 3) apresentou picos característicos das fases cristalinas do material (Li_4SiO_4 - JCPDS 37-1472), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 - JCPDS 83-1517), carbonato de lítio (Li_2CO_3 - JCPDS 83-1454), hidróxido de lítio hidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ - JCPDS 76-1073) e dióxido de silício (SiO_2 - JCPDS 82-1568).

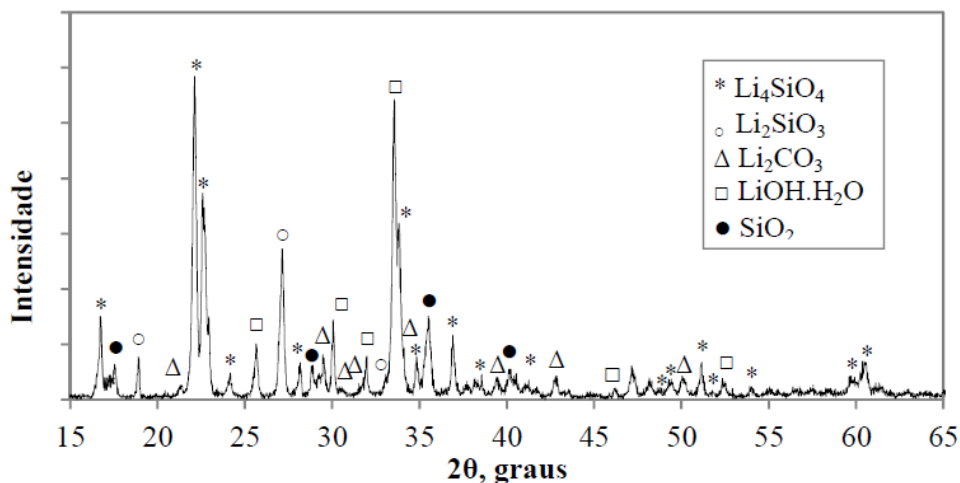


Figura 3 – Difratograma de raios X do Li_4SiO_4 .

A presença dos compostos cristalinos $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 e SiO_2 pode ser explicada pela reação do Li_4SiO_4 com água na forma de vapor em temperatura ambiente conforme estudado por Ortiz-Landeros *et al.* (2011) e/ou com dióxido de carbono conforme estudado por Kato *et al.* (2005). As reações com água e dióxido de carbono ocorrem em temperatura ambiente e de forma lenta, portanto, a sua ocorrência pode ser atribuída ao tempo que a amostra ficou armazenada antes da sua utilização.

Na análise de decomposição térmica do ortossilicato de lítio, mostrada na Figura 4, foram identificadas quatro etapas onde ocorre a perda de massa. As etapas 1 e 2 consistem na eliminação da água presente na superfície do sólido conforme reportado por Nakagawa *et al.* (2003) e Cruz *et al.* (2006). A etapa 3 é atribuída ao processo de desidroxilação do Li_4SiO_4 (Pfeiffer *et al.*, 1998; Chang *et al.*, 2001). A presença de hidróxido de lítio foi detectada na análise de DRX para o ortossilicato de lítio comercial (Figura 3), o que concorda com o resultado da análise de decomposição térmica aqui mostrada. A descarbonatação é a quarta e última etapa na análise de decomposição térmica e a presença do CO_2 no material também confirmou o resultado obtido na análise de DRX na qual foram identificados os produtos cristalinos Li_2CO_3 e SiO_2 .

A perda total de massa resultante do aquecimento do ortossilicato de lítio entre as temperaturas de 28 °C e 950 °C foi igual a 12 %, indicando a presença de impurezas e tornando necessária a realização de um pré-tratamento antes dos experimentos de carbonatação.

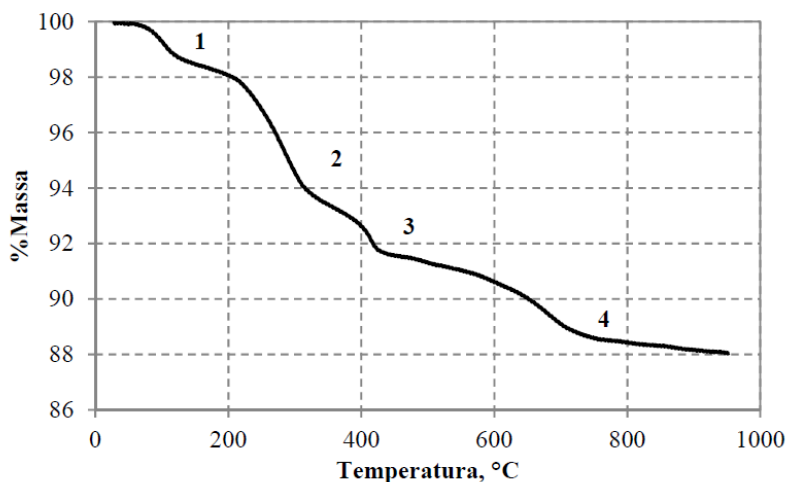


Figura 4 – Análise térmica dinâmica do Li_4SiO_4 em atmosfera de nitrogênio.

3.2. Equilíbrio Termodinâmico

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono obtidas pelo programa *FactSage 6.3* são apresentadas na Tabela 1. Verificou-se que o adsorvente reage com CO_2 gerando diferentes produtos, dependendo da faixa de temperatura da reação. Ainda, foi observado que a relação estequiométrica $\text{CO}_2\text{:Li}_4\text{SiO}_4$ diminui com o aumento da

temperatura, o que é um aspecto desfavorável do ponto de vista da captura de CO₂. Por outro lado, foi verificado que as reações de carbonatação são muito lentas em temperaturas baixas (25-262°C).

Tabela 1 – Reações entre Li₄SiO₄ e CO₂ a diferentes temperaturas

Faixa Temperatura (°C)	Reação
25-228	$Li_4SiO_4 + 2CO_2 \leftrightarrow 3Li_2CO_3 + SiO_2$
229-262	$2Li_4SiO_4 + 3CO_2 \leftrightarrow 3Li_2CO_3 + Li_2Si_2O_5$
262-723	$Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2CO_3 + Li_2SiO_3$
724-1000	Etapas de descarbonatação

3.3. Cinética da Reação de Carbonatação

De acordo com a análise térmica dinâmica do ortossilicato de lítio, mostrada na Figura 5, a faixa de temperatura na qual ocorreu a carbonatação do Li₄SiO₄ está entre 500 e 735 °C. Ainda, verificou-se que nesta faixa, a variação da massa foi de aproximadamente 33%, valor próximo à capacidade teórica máxima calculada para este sólido (36,7 % em massa).

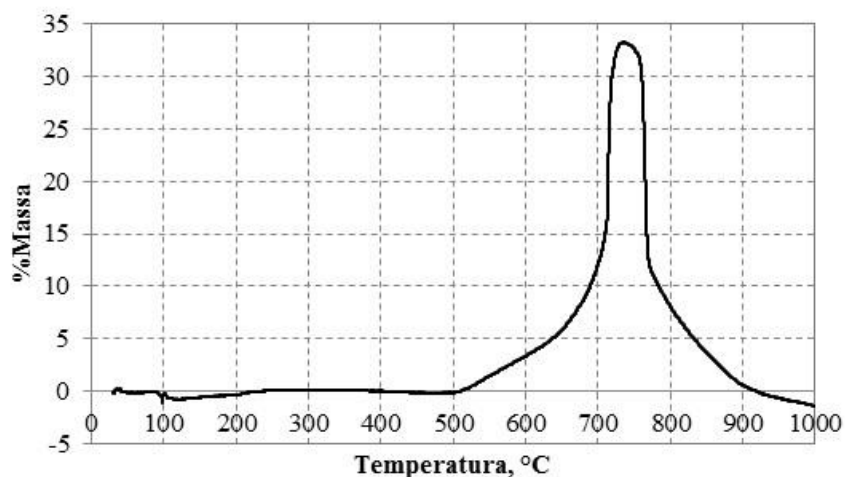


Figura 5 – Análise térmica dinâmica do Li₄SiO₄ em atmosfera de CO₂.

O fenômeno de descarbonatação do Li₄SiO₄, por sua vez, ocorreu a partir de 735 °C, temperatura próxima aquela encontrada na análise teórica dos produtos gerados pelo programa *FactSage* 6.3. A massa final do sólido foi menor do que a inicial, o que significa que em temperaturas acima de 950 °C ocorreu um processo de decomposição, dado pela equação $Li_4SiO_{4(s)} \leftrightarrow Li_2SiO_{3(s)} + Li_2O_{(g)}$ (Cruz *et al.*, 2006).

O mecanismo para captura de CO₂ nos compostos de lítio parece ocorrer em duas etapas. Primeiramente, ocorre a reação do CO₂ na superfície da partícula até a completa formação da

camada de produtos, composta principalmente por carbonato de lítio (Li_2CO_3). Na segunda etapa, a reação passa a ser controlada por processos difusivos, seja pela difusão do lítio nos produtos da reação ou difusão do CO_2 pela camada de Li_2CO_3 (Ortiz-Landeros *et al.* 2012). De acordo com as isotermas mostradas na Figura 6, a cinética da reação de carbonatação foi muito rápida no início, devido à reação do CO_2 na superfície exposta do Li_4SiO_4 . À medida que a reação avança, a velocidade diminuiu devido a limitações difusivas. Contudo, com o aumento da temperatura, a carbonatação ocorreu mais rapidamente e a limitação pelos processos difusivos foi praticamente eliminada. Segundo Huang e Daugherty (1987), esse comportamento decorre da sinterização do carbonato de lítio em altas temperaturas (acima de 700 °C) e provoca o aumento na área superficial das partículas em contato com a atmosfera gasosa. Na temperatura de 730 °C, o Li_2CO_3 encontra-se fundido, facilitando a difusão através desse produto.

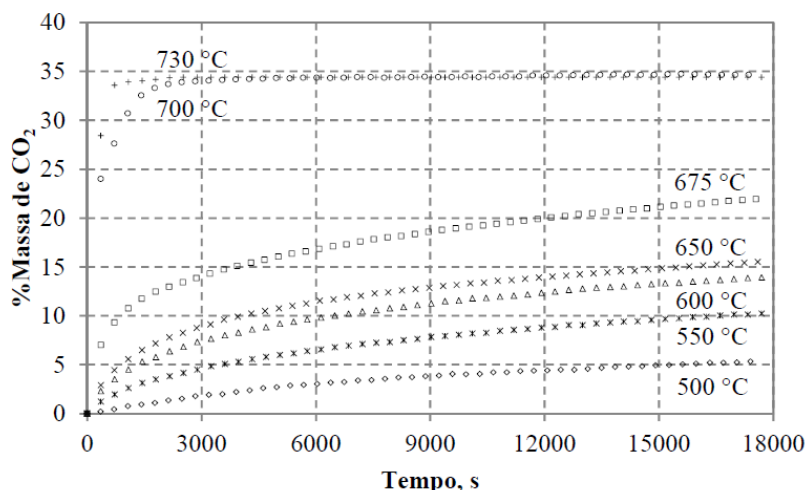


Figura 6 – Cinética da reação de carbonatação do Li_4SiO_4 em diferentes temperaturas.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a aplicação de uma cerâmica de lítio (Li_4SiO_4) comercial na captura de dióxido de carbono em altas temperaturas. A ampla faixa de temperatura de carbonatação (500-735 °C), a possibilidade de regeneração em temperaturas mais baixas (735 °C) se comparado com outros sólidos estudados para o mesmo fim e sua alta capacidade de captura de CO_2 (35% em massa de CO_2) tornam esse sólido comercial competitivo para aplicação na captura de CO_2 em altas temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

ÁVALOS-RENDÓN, T.; CASA-MADRID, J.; PFEIFFER, H.. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): A new option for the CO_2 absorption. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, n. 25, p. 6919-6923, 2009.

- BRETADO, M. E.; VELDERRAIN, V. G.; GUTIÉRREZ, D. L.; COLLINS-MARTÍNEZ, V.; ORTIZ, A. L.. A new synthesis route to Li_4SiO_4 as CO_2 catalytic/sorbent. *Catal. Today*, v. 107-108, p. 863- 867, 2005.
- CHANG, C. C.; WANG, C. C.; KUMTA, P. N.. Chemical synthesis and characterization of lithium orthosilicate (Li_4SiO_4). *Mater. Design*, v. 22, n. 7, p. 617-623, 2001.
- CRUZ, D.; BULBULIAN, S.; LIMA, E.; PFEIFFER, H.. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3). *J. Solid State Chem.*, v. 179, n. 3, p. 909-916, 2006.
- HALABI, M. H.; CROON, M. H. J. M. de; SCHAAF, J. van der; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C.. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane part I: Performace study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. *Chem. Eng. J.*, v. 168, n. 2, p. 1-11, 2011.
- HUANG, J.; DAUGHERTY, K. E.. Catalytic effect of alkali carbonates on the calcination of calcium carbonate. *Thermochim. Acta*, v. 115, p. 57-62, 1987.
- KATO, M.; NAKAGAWA, K.; ESSAKI, K.; MAEZAWA, Y.; TAKEDA, S.; KOGO, R.; HAGIWARA, Y.. Novel CO_2 absorbents using lithium-containing oxide. *Int. J. of Appl. Ceram. Technol.*, v. 2, n. 6, p. 467-475, 2005.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B.. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today*, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.
- NAKAGAWA, K.; KATO, M.; YOSHIKAWA, S.; ESSAKI, K.; UEMOTO, H.. A novel CO_2 absorbent using lithium-containing oxides, in *Proceedings of the 2nd Annual Conference on Carbon Sequestration*, Alexandria VA, mai., 2003.
- ORTIZ-LANDEROS, J.; MARTÍNEZ-DLCRUZ, L.; GÓMES-YÁÑES, C.; PFEIFFER, H.. Towards understanding the thermoanalysis of water sortpion on lithium orthosilicate (Li_4SiO_4). *Thermochim. Acta*, v. 515, n. 2, p. 73-78, 2011.
- ORTIZ-LANDEROS, J.; ÁVALOS-RÉNDON, T. L.; GÓMEZ-YÁÑES, C.; PFEIFFER, H.. Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 102, n.2, p. 647-655, 2012.
- PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S.. Synthesis of lithium silicates. *J. Nucl. Mater.*, v. 257, n. 3, p. 309-317, 1998.
- SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S.. High- temperature and low concentration CO_2 sorption on Li_4SiO_4 based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, v. 5, n. 4, p. 741-748, 2011.
- YIN, X.; SONG, M.; ZHANG, Q.; YU, J.. High-temperature CO_2 Capture on $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$: Experimental and modeling studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 14, p. 6593-6598, 2010.
- WANG, K.; GUO, X.; ZHAO, P.; WANG, F.; ZHENG, C.. High temperature capture of CO_2 on lithium-based sorbents from rice husk ash. *J. Hazard. Mater.*, v. 189, n. 1-2, p. 1-7, 2011.