

Estudo do aproveitamento de resíduo da mineração rico em calcário para captura de dióxido de carbono

R. C. BARBOSA¹, C. E. HORI¹ e J. J. R. DAMASCENO¹

¹Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1 K, Bairro Santa Mônica, Uberlândia/MG, 38408-144
E-mail para contato: cehori@ufu.br

RESUMO– A captura de CO₂ é uma técnica utilizada para diminuir a concentração deste gás na atmosfera e consiste em separá-lo do gás efluente e armazená-lo. Uma forma econômica de separá-lo é através de ciclos das reações calcinação-carbonatação, sendo interessante incluir uma etapa de hidratação do óxido de cálcio para evitar a sua sinterização. Diante disso, este trabalho visou caracterizar um resíduo em pó rico em calcário e estudar o seu aproveitamento para capturar CO₂ ao longo de cinco ciclos de reações. Construiu-se um Planejamento Composto Central com as variáveis temperatura e tempo de calcinação e utilizou-se a análise termogravimétrica para monitorar a capacidade de captura de CO₂ ao longo dos ciclos. Os resultados indicam que, conforme a temperatura aumenta, a capacidade de captura de CO₂ aumenta até atingir um valor máximo e que, com o passar dos ciclos, a capacidade de captura se torna cada vez mais independente da condição de calcinação.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera é apontado como um possível responsável pela intensificação do efeito estufa e consequente aumento da temperatura da Terra. Segundo Wang e Chuang (2013), a concentração de CO₂ antes da Revolução industrial era de 280 ppm e atualmente é de 365 ppm. Para amenizar este cenário, tem-se a captura de CO₂, a qual pode ser fundamental para a diminuição das emissões deste gás (Zeman, 2007).

A captura de CO₂ consiste em não permitir que este gás saia para a atmosfera, armazenando-o em local seguro, como aquíferos salinos, reservatórios de petróleo e gás natural ou até mesmo nos oceanos. Como a corrente de CO₂ resultante encontra-se praticamente pura, pode-se ainda aproveitar este gás em processos como produção de refrigerantes. Mesmo que a relação entre a concentração de CO₂ e o aquecimento global não seja comprovada cientificamente, qualquer tecnologia que contribua para a diminuição da poluição é sempre satisfatória.

Dentre as etapas da captura de CO₂, a separação é a que envolve maior custo (LU *et al.*, 2008). Diante disso, tem-se buscado alternativas econômicas para a separação do CO₂ de gases combustíveis. Uma forma atrativa de realizar esta separação é utilizando o óxido de cálcio, através da realização de ciclos consecutivos das reações carbonatação-calcinação (Nikulshina *et al.*, 2009), sendo a primeira a reação de formação do carbonato de cálcio a partir da reação do óxido de cálcio com o CO₂ e a segunda a reação reversa (Abanades, 2002; Al-Jeboori *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2007). A vantagem deste processo é a utilização de uma matéria-prima abundante e barata (Abanades *et al.*, 2004), já a desvantagem é o fato da capacidade de captura diminuir ao longo dos

ciclos de reações (Rhida *et al.*, 2012; Fennell *et al.*, 2007), devido principalmente à sinterização decorrente da etapa de calcinação. A fim de amenizar este problema, pode-se incluir uma etapa intermediária de hidratação do CaO (Phalak *et al.*, 2012), a qual contribui para aumentar o volume dos poros.

O processamento da apatita, na Unidade de Cajati da Vale Fertilizantes, produz um rejeito rico em calcário, um minério com diversas aplicações. Diante disso, este trabalho teve por objetivo estudar o aproveitamento deste resíduo para capturar CO₂, através de consecutivos ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Difração de Raios X

A análise de difração de raios X (DRX) do resíduo foi realizada em um difratograma RIGAKU, modelo Miniflex, utilizando radiação à linha K α do cobre com comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å e filtro de níquel a 30 kV e 30 mA. As análises foram efetuadas variando 2 θ de 5° a 90°, com passo de 0,02° e taxa de varredura de 2 segundos por passo.

2.2. Ciclos de Reações

Foram realizados 5 ciclos das reações calcinação-hidratação-carbonatação para cada condição do Planejamento Composto Central (PCC). A sequência de reações realizadas em cada ciclo está apresentada pelas Equações 1 a 3.



As reações de calcinação foram conduzidas em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min, controlada por um controlador PID sob fluxo de ar comprimido de 30 ml/min para eliminar o CO₂ do ambiente reacional. Montou-se um (PCC), com os fatores temperatura e tempo de residência da calcinação, 5 réplicas no centro, fator de ortogonalidade $\alpha=1,267$ e um total de 13 corridas experimentais. A decisão de não fixar as condições da calcinação decorre do fato desta etapa ser a principal responsável pela sinterização, já que é conduzida a temperaturas mais elevadas, desta forma, é interessante determinar suas condições ótimas. A Tabela 1 apresenta os valores correspondentes a cada nível das variáveis analisadas.

Tabela 1 – Níveis das variáveis do PCC

Variável	- α	-1	0	1	+ α
Temperatura (°C)	723	750	850	950	977
Tempo de residência (min)	11	15	30	45	49

Durante a etapa de hidratação, água líquida era bombeada em temperatura ambiente e aquecida até 150°C em um evaporador, quando então, na forma vapor, era alimentada ao reator. As hidratações foram conduzidas a 500°C por 30 min (Phalak *et al.*, 2012), com 90% de vapor

d'água para 10% de argônio, em um reator reto de leito fixo feito de quartzo. As reações de carbonatação foram realizadas no mesmo reator em que ocorreram as hidratações. As condições dessa reação foram fixadas em 650°C por 30 min (Phalak *et al.*, 2012), e a relação molar foi de cerca de 15% de CO₂ para 85% de argônio. Após cada etapa de hidratação, o sólido permanecia no reator para passar pela carbonatação e ao fim desta reação, removia-se o sólido do reator para ser calcinado na mufla, começando um novo ciclo de reações.

A Figura 1 apresenta esquematicamente a unidade experimental utilizada para realizar os ciclos de reações.

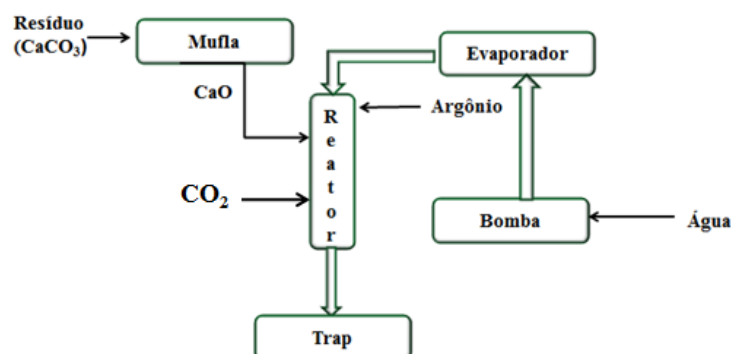


Figura 1- Esquema da Unidade Experimental utilizada para realizar os ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação.

2.3. Determinações do percentual de dióxido de carbono capturado

O percentual de CO₂ capturado foi avaliado através de análises termogravimétricas de amostras dos produtos da carbonatação. Essas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico SDT Q600 (TA instruments), sob fluxo de N₂, com taxa de aquecimento de 20°C/min e a temperatura variando da ambiente até a temperatura da calcinação correspondente ao ciclo que originou a amostra. Após atingir a temperatura desejada, esta era mantida por um tempo corresponde ao tempo de residência da calcinação. Assim, foram simuladas as mesmas condições das calcinações, ou seja, se a amostra foi calcinada a 950°C por 15 min, após a carbonatação ela foi submetida à análise termogravimétrica com a temperatura variando da ambiente até a 950°C, quando então era mantida a esta temperatura por 15 min.

Sabe-se que a liberação de CO₂ é responsável pela redução da massa durante a decomposição térmica do calcário. Dessa forma, monitorou-se a redução da massa durante as análises termogravimétricas de amostras dos produtos da carbonatação e considerou-se esta a quantidade de CO₂ liberado. A capacidade de captura foi calculada como sendo a relação entre a variação da massa (CO₂ liberado) e a massa final (massa de adsorvente).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X de uma amostra do resíduo estudado neste trabalho. Sua análise permite observar a predominância dos picos de carbonato de cálcio,

especialmente na forma da calcita, que possui estrutura romboédrica. Observa-se ainda um pico menor referente à aragonita, que possui estrutura ortorrômbica.

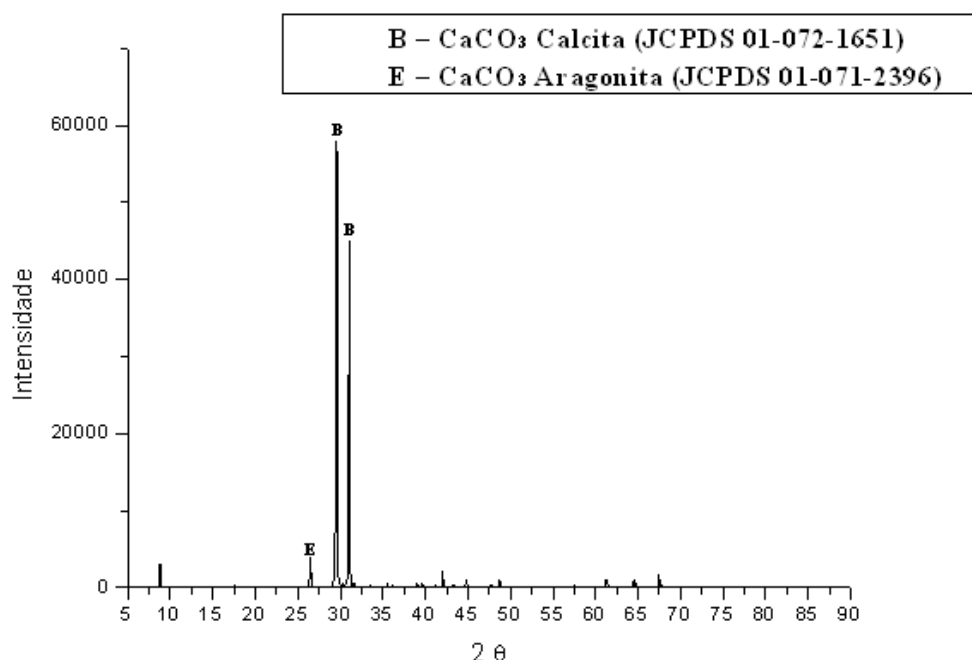


Figura 2- Difratograma de raios X obtido de amostra do resíduo do processamento da apatita.

3.2.Capacidade de Captura

A Figura 3 apresenta o comportamento da capacidade de captura ao longo dos cinco ciclos para cinco diferentes condições do PCC. Sua análise permite observar que para as amostras calcinadas a temperaturas mais baixas, 750°C e 723°C, a capacidade de captura aumentou do primeiro para o segundo. No entanto, após o segundo ciclo, a capacidade de captura para essas condições começa a cair. Com o decorrer dos ciclos, a capacidade de captura torna-se cada vez mais independente da condição de calcinação, e para todas as condições, a capacidade tende para um mesmo valor. Outros autores, como Abanades e Alvarez (2003), também verificaram que a conversão da carbonatação diminui com o passar dos ciclos de reações, para todas as condições analisadas. González *et al.* (2008) observaram que, até para temperaturas moderadas, abaixo de 950°C, a capacidade de captura diminui rapidamente ao longo dos ciclos, mas para temperaturas acima de 950°C essa queda é mais pronunciada, devido ao aumento da sinterização.

Observa-se também que a capacidade de captura de CO_2 alcançada neste estudo, por se tratar de um resíduo, é satisfatória. Santos *et al.* (2012) estudaram a captura de CO_2 utilizando carbonato de cálcio comercial e o óxido de cálcio sintetizado pelo método sol-gel. No primeiro ciclo de reações, o carbonato de cálcio comercial alcançou cerca de 45% de captura de CO_2 e os óxidos de cálcio sintetizados pelo método sol-gel, alcançaram cerca de 55%. O resíduo estudado neste trabalho alcançou no primeiro ciclo uma capacidade de cerca de 40% para a condição de 850°C e 30 min, um resultado próximo ao obtido pelo CaCO_3 comercial.

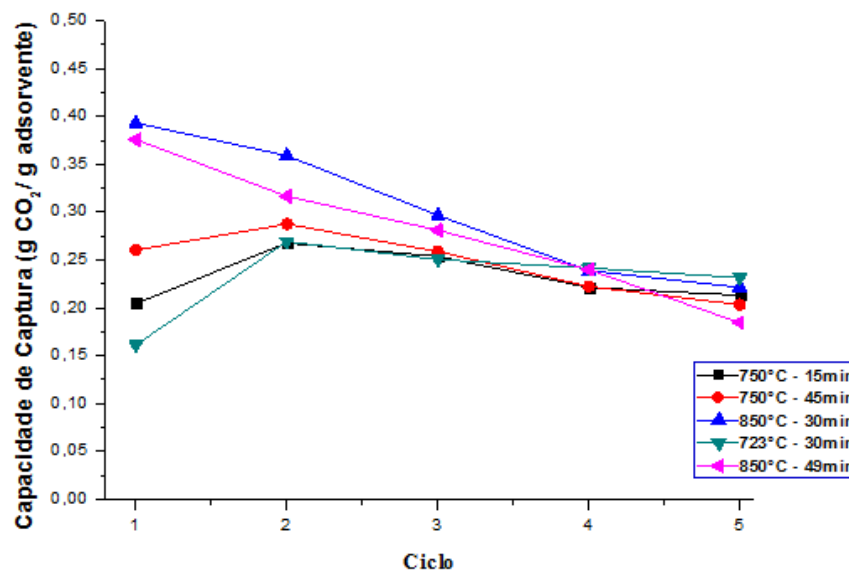


Figura 3 - Capacidade de captura, estimada pela análise termogravimétrica, ao longo dos ciclos de reações, para diferentes condições de calcinação.

A Figura 4 apresenta as superfícies de resposta da capacidade captura de CO₂, do primeiro ao quinto ciclo de reações. Sua análise permite observar que, no primeiro ciclo, para níveis experimentais de temperatura menores, a capacidade de captura alcançada é baixa e, conforme a temperatura aumenta, esta capacidade cresce, passando por um valor ótimo, quando então começa a decrescer. Neste ciclo, chega-se a alcançar uma capacidade de captura de CO₂ maior que 40%. Para níveis de temperaturas baixos, independente do nível da variável tempo de residência, o percentual de redução da massa foi mais baixo, não ultrapassando os 20%.

Observa-se também, através da Figura 4, que o segundo ciclo de reações apresentou um comportamento análogo ao primeiro, pois novamente a capacidade de captura cresceu com o aumento da temperatura de calcinação até passar por um ótimo e depois começou a decrescer. A capacidade de captura neste ciclo aumentou para níveis de tempo de residência e de temperatura baixos, em relação ao ciclo anterior.

Verifica-se ainda, que a superfície de resposta obtida para o terceiro, quarto e quinto ciclos são mais planas do que as anteriores. Isto indica que, para estes ciclos, houve pouca diferença entre os resultados alcançados pelas amostras que passaram por diferentes condições de calcinação. Desta forma, apesar das condições de calcinação influenciarem fortemente os dois primeiros ciclos, elas não parecem influenciar a capacidade de captura de CO₂ dos três últimos ciclos. A Figura 4 também permite observar que a capacidade máxima de captura decresce ao longo dos ciclos, já que no primeiro ciclo a capacidade máxima alcançada é de aproximadamente 0,42 e no quinto é cerca de 0,23.

A Tabela 2 apresenta os pontos ótimos para a capacidade de captura de CO₂. Exceto para o quinto ciclo, todas as condições ótimas se encontram dentro da região experimental. A análise desta tabela permite verificar que a temperatura ótima de calcinação para a captura de CO₂ tende a decrescer com o passar dos ciclos, variando entre 850 e 893°C. Já o tempo de residência ótimo não apresentou um comportamento definido, variando entre 22 e 40 min.

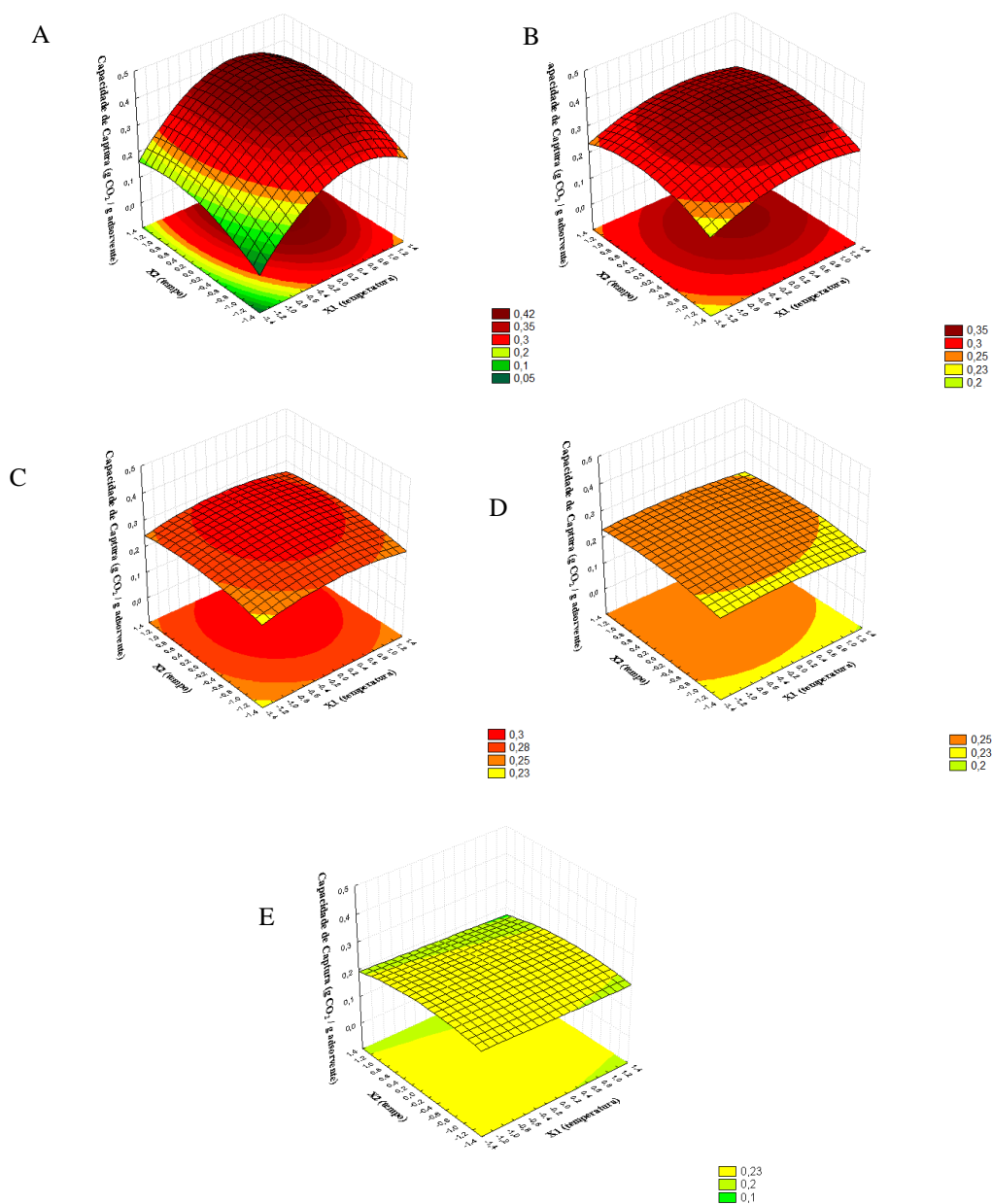


Figura 4—Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no primeiro ao quinto ciclo de reações. Primeiro ciclo (A), segundo ciclo (B), terceiro ciclo (C), quarto ciclo (D), quinto ciclo (E).

Tabela 2 – Condições ótimas de calcinação para a capacidade de captura de CO₂.

Ciclo	X ₁	X ₂	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1°	0,43	0,67	893	40,1
2°	0,33	0,17	883	32,6
3°	0,25	0,50	875	37,5
4°	0	-0,50	850	22,5

Os ajustes encontrados, com um nível de significância de 8%, para a capacidade de captura de CO₂ do primeiro ao quinto ciclos, estão apresentados pelas Equações 4 a 8, respectivamente.

$$Y=0,39+0,06X_1+0,04X_2-0,07X_1^2-0,03X_2^2 \quad (4)$$

$$Y=0,35+0,02X_1+0,01X_2-0,03X_1^2-0,03X_2^2 \quad (5)$$

$$Y=0,29+0,01X_1+0,01X_2-0,02X_1^2-0,01X_2^2 \quad (6)$$

$$Y=0,25-0,01X_2-0,01X_1^2-0,01X_2^2 \quad (7)$$

$$Y=0,22-0,01X_1-0,01X_2-0,01X_2^2 \quad (8)$$

A Figura 5 apresenta os resultados da capacidade de captura de CO₂, ao longo de cinco ciclos de reações, mantendo constante a temperatura e o tempo de calcinação na condição ótima do primeiro ciclo. Têm-se o resultado em duas faixas granulométricas, partículas retidas na peneira de 100 mesh (partículas maiores que 0,150 mm) e partículas que passaram pela peneira de 100mesh (menores que 0,150 mm). Observa-se que as partículas maiores que 0,150 mm apresentaram maior capacidade de captura de CO₂ ao longo dos cinco ciclos de reações do que as partículas menores. Isto ocorreu porque as partículas menores oferecem menor resistência à transferência de massa e calor, reagindo e sinterizando mais rápido do que as partículas maiores.

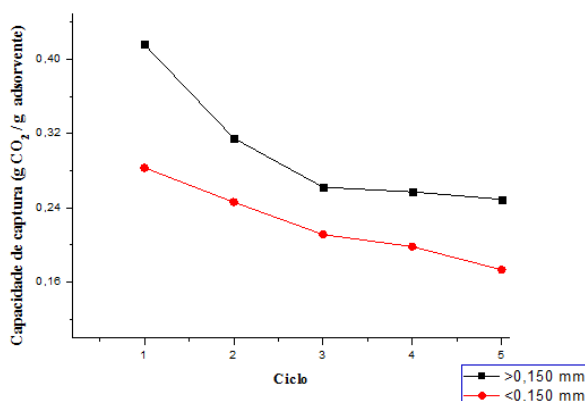


Figura 5– Capacidade de captura de CO₂ ao longo de cinco ciclos de reações, para duas faixas granulométricas do resíduo rico em calcário.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a capacidade máxima de captura do resíduo diminui com o passar dos ciclos, devido à sinterização que se torna mais acentuada. Além disso, as condições de calcinação influenciam os resultados alcançados nos dois primeiros ciclos, mas não parece influenciar os três últimos ciclos. Desta forma, com o passar dos ciclos, a capacidade de captura de CO₂ parece tender para um mesmo valor, independente das condições reacionais. O resíduo estudado neste trabalho pode ser aproveitado para a separação do CO₂ de efluentes, pois apesar da queda da capacidade ao longo dos ciclos, os resultados alcançados estão de acordo com outros encontrados na literatura.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CAPES e à Vale Fertilizantes pelo apoio financeiro e à Vale Fertilizantes pelo fornecimento do resíduo.

6. REFERÊNCIAS

- ABANADES, J. C. The maximum capture efficiency of CO_2 using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO_3 . *Chemical Engineering Journal*, v. 90, p. 303-306, 2002.
- ABANADES, J.C., ALVAREZ, D. Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 308-315, 2003.
- ABANADES, J. C.; RUBIN, E. S.; ANTHONY, E. J. Sorbent Cost and Performance in CO_2 capture systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 3462-3466, 2004.
- AL-JEBOORI, M. J.; FENNELL, P. S.; NGUYEN, M; FENG, K. Effects of Different Dopants and Doping Procedures on the Reactivity of CaO -based Sorbents for CO_2 Capture. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 6584-6594, 2012.
- 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*, v. 21, p. 2072-2081, 2007.
- GONZÁLEZ, B.; GRASA, G. S.; ALONSO, M.; ABANADES, J. C. Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 9256-9262, 2008.
- LU, D. Y.; HUGHES, R. W.; ANTHONY, E. J. Ca-based sorbent looping combustion for CO_2 capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 1386-1395, 2008.
- NIKULSHINA, V.; GEBALD, C. E.; STEINFELD, A. CO_2 capture from atmospheric air via consecutive CaO -carbonation and CaCO_3 -calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 244-248, 2009.
- PHALAK,N.; DESHPANDE, N; FAN, L. S. Investigation of High-Temperature Steam Hydration of Naturally Derived Calcium Oxide for Improved Carbon Dioxide Capture Capacity over Multiple Cycles. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 3903-3909, 2012.
- RIDHA, F. N.; MANOVIC, V.; MACCHI A; ANTHONY E. J. High-temperature CO_2 capture cycles for CaO -based pellets with Kaolin-based binders. *Greenhouse Gas Control*, v. 6, p. 164-170, 2012.
- SANTOS, E. T.; ALFONSÍN, C.; CHAMBEL, A. J. S.; FERNANDES, A.; DIAS, A. P. S.; PINHEIRO, C. I. C.; RIBEIRO, M. F. Investigation of a stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO_2 capture. *Fuel*, v. 94, p. 624-628, 2012.
- WANG, R. C.; CHUANG, W. C. Experimental studies of modified limestone for CO_2 capture in multiple carbonation/calcination cycles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, p. 1067- 1074, 2013.
- WANG, Y; LIN, S; SUZUKI, Y. Study of Limestone Calcination with CO_2 Capture: Decomposition Behavior in a CO_2 Atmosphere. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 3317-3321, 2007.
- ZEMAN, F. Energy and material balance of CO_2 capture from ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 7558-7563, 2007.