

CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO ÓXIDOS A BASE DE CÁLCIO

L. V. BISINOTI¹, J. A. SILVA¹ e J. B. O. SANTOS¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: joaobatista@ufscar.br

RESUMO – A captura de dióxido de carbono (CO₂) foi realizada por ciclos de carbonatação de materiais contendo óxido de cálcio. Entre cada ciclo de carbonatação foi realizada a decomposição do carbonato de cálcio formado com formação de CO₂ com elevada pureza. A reação de carbonatação foi conduzida a 700 °C, 1 atm e corrente de CO₂ puro, enquanto a decomposição foi realizada a 800 °C em corrente de nitrogênio. Os materiais estudados foram óxido de cálcio, preparado pelo método sol-gel, e uma mistura contendo 50% em massa de óxido de cálcio e 50% em massa de alumina. Os materiais foram caracterizados por difração de raios x e adsorção de nitrogênio. A captura de CO₂ no óxido de cálcio puro foi de aproximadamente 0,70 g de CO₂ por grama de óxido de cálcio, enquanto sobre a mistura óxido de cálcio-alumina foi de 0,10 g de CO₂ por g do material. O material contendo alumina foi mais resistente durante os ciclos de reação do que o óxido de cálcio puro.

1. INTRODUÇÃO

Os gases do efeito estufa, em inglês, GHG (*Greenhouse Gases*), existem naturalmente na atmosfera. Entretanto, com o advento da revolução industrial e o aumento no consumo de combustíveis fósseis ocorreu um crescimento exagerado na concentração desses gases na atmosfera, considerados os grandes responsáveis pelo aumento da temperatura terrestre vivenciado nos últimos anos, fenômeno conhecido como aquecimento global (Qin *et al.*, 2015).

O dióxido de carbono (CO₂) é o principal GHG e, na história recente, apresentou um aumento de emissões sem precedentes. Por isso, fontes estacionárias que utilizam combustão de combustíveis fósseis, como usinas termoeletricas e indústrias de aço e cimento, são consideradas as maiores responsáveis pelo aquecimento global.

A captura e armazenamento de CO₂ é uma alternativa promissora para a redução das emissões de GHG, por meio do abatimento do CO₂ emitido por fontes estacionárias. Atualmente, a tecnologia mais empregada para este fim é a de absorção por aminas; porém, os altos custos e os problemas relacionados à sua degradação e perda vêm direcionando diversas pesquisas para o desenvolvimento de materiais sólidos para captura de CO₂ (Lu *et al.*, 2014).

De maneira geral, os gases provenientes da queima de carvão ou gás natural possuem em média uma concentração de 10 a 20% de CO₂ e a captura deste gás pode ser feita pela reação entre o óxido de cálcio (CaO) e o CO₂. O processo é conhecido como *Ca-looping*

reaction, ou seja, o CO_2 reage com o CaO para formar carbonato de cálcio e, em seguida, o carbonato pode passar por um reator de decomposição, gerando o CO_2 e regenerando o CaO, o qual pode ser utilizado em um novo processo. Em outras palavras, reações gás-sólido ocorrem de forma cíclica para capturar o CO_2 .

O baixo custo de CaO, a elevada capacidade de captura de CO_2 (cerca de 0,786 g de CO_2 por g de óxido) e a cinética rápida das reações de calcinação e carbonatação são as vantagens encontradas no processo. No entanto, a grande desvantagem do CaO é a perda da área superficial pela exposição do sólido aos ciclos de carbonatação e decomposição, os quais são realizados em altas temperaturas. A perda da área superficial deve-se ao fenômeno de sinterização do material (Lu *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2007).

Três possibilidades para melhorar a performance de captura dos óxidos a base de cálcio submetidos a diversos ciclos de calcinação-carbonatação são: (1) a adição de suportes inertes, (2) técnicas avançadas de preparação, como a síntese pelo método sol-gel (Xu *et al.*, 2016) e (3) a modificação da estabilidade e estrutura dos materiais.

Neste trabalho, dois materiais a base de cálcio foram preparados e utilizados na captura de CO_2 . O objetivo principal do trabalho foi verificar a estabilidade dos sólidos nas reações de carbonatação e decomposição. Os materiais utilizados foram: (i) CaO preparado pelo método sol-gel e (ii) CaO impregnado com Al_2O_3 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Materiais

Os dois materiais a base de cálcio, CaO puro e uma mistura entre CaO e Al_2O_3 , foram preparados utilizando reagentes da empresa Sigma-Aldrich. A descrição da preparação de cada material é apresentada a seguir.

Sol-gel: Foram empregados os procedimentos propostos por Lee *et al.* (2015) e Xu *et al.* (2016). O precursor utilizado para síntese foi o nitrato de cálcio tetrahidratado e foi usado ácido cítrico como agente quelante. Os íons metálicos foram agitados e dissolvidos em uma proporção de 1:3 para o ácido cítrico e de 1:125 para água destilada. A solução formada foi agitada e aquecida a 80 °C até que o gel fosse formado. Após envelhecimento por 12 h, o gel foi seco a 100 °C por 12 h e, em seguida, calcinado a 800 °C durante 4 h.

CaO- Al_2O_3 : Alumina em pellets foi macerada e peneirada em 100 Ty (150 μm). Foi utilizada a proporção de 50% de Al_2O_3 para 50% de CaO. Foi adicionado 50 mL de etanol ao nitrato de cálcio utilizado como precursor e a solução foi agitada até completa diluição, para que, então, a alumina fosse adicionada. Após a adição da alumina, a solução foi agitada por 2 h a temperatura ambiente. Então, a solução foi levada para o rotaevaporador em banho de 60 °C e 80 rpm até a secagem total do material. O material foi secado a 80 °C por 12 h e calcinado a 800 °C por 4 h.

2.2. Caracterização dos materiais

Para caracterização dos materiais foi realizada a análise por difração de raios-x (XRD) das amostras utilizando o difratômetro Miniflex, com radiação do Cu. O equipamento foi operado a 40 kV e 40 A, com varredura de $2\theta = 10$ a 90.

As isotermas de adsorção de N_2 foram feitas por meio de um equipamento automatizado de análise de adsorção de gases. A área superficial específica foi determinada pela aplicação do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume total de poros pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

2.3. Captura de CO_2

As taxas de captura foram obtidas por análise termogravimétrica (TGA) utilizando uma termobalança da marca Shimadzu. Inicialmente foi feito o aquecimento de aproximadamente 10 mg de amostra até 800 °C em atmosfera de nitrogênio para eliminação de possíveis impurezas e de $CaCO_3$. A temperatura de carbonatação adotada foi de 700 °C e a temperatura de calcinação de 800 °C. Foram realizados 6 ciclos completos para cada amostra e, entre as mudanças de atmosfera de N_2 para CO_2 (e vice-versa), as amostras foram submetidas a uma atmosfera de N_2 por 5 minutos.

A capacidade de captura de CO_2 e o rendimento da reação foram calculados pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$C_N = (m_N - m_0)/m_0 \quad (1)$$

$$X_N = \frac{(m_N - m_0) M_{CaO}}{b \cdot m_0 M_{CO_2}} \quad (2)$$

Em que C_N e X_N são a captura de CO_2 e a conversão de CaO no enésimo ciclo, m_N é a massa final após a enésima carbonatação, m_0 é a massa de material após a calcinação inicial, b é o percentual de CaO no material, M_{CaO} e M_{CO_2} as massas molares do CaO e do CO_2 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1 e 2 apresentam a quantidade de CO_2 capturada em cada ciclo de carbonatação para o CaO e CaO- Al_2O_3 , respectivamente. Para o material sintetizado via sol-gel observou-se um aumento na capacidade de captura até o terceiro ciclo e, a partir deste ponto, a capacidade de captura de CO_2 começou a diminuir. Os resultados encontrados na literatura (Lee *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2016) indicam que a captura de CO_2 utilizando CaO diminuiu com os ciclos, o que está de acordo com os resultados apresentados neste trabalho. Para o material impregnado com alumina observa-se um crescimento gradual na capacidade de captura até o terceiro ciclo, sendo que a capacidade de captura de CO_2 permanece praticamente constante nos demais ciclos. O aumento da capacidade de captura em ambas as amostras nos primeiros ciclos pode ser atribuído a instabilidade do sistema reacional no início do processo.

A queda da capacidade de captura observado no CaO preparado pelo método sol-gel pode ser atribuído a sinterização do material. De fato, vários autores (Lee *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2016) tem reportado a perda de atividade de materiais a base de cálcio devido a

sinterização. O material contendo alumina se mostrou estável durante os ciclos, indicando que a alumina inibiu o processo de sinterização do material.

Figura 1 – Capacidade de captura de CO₂ do CaO preparado pelo método sol gel em função do número de ciclos.

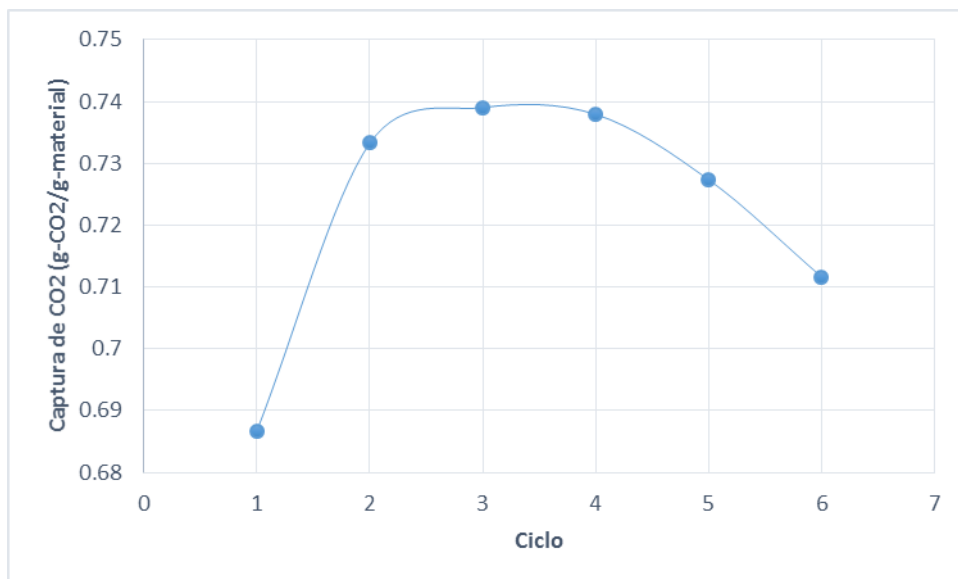
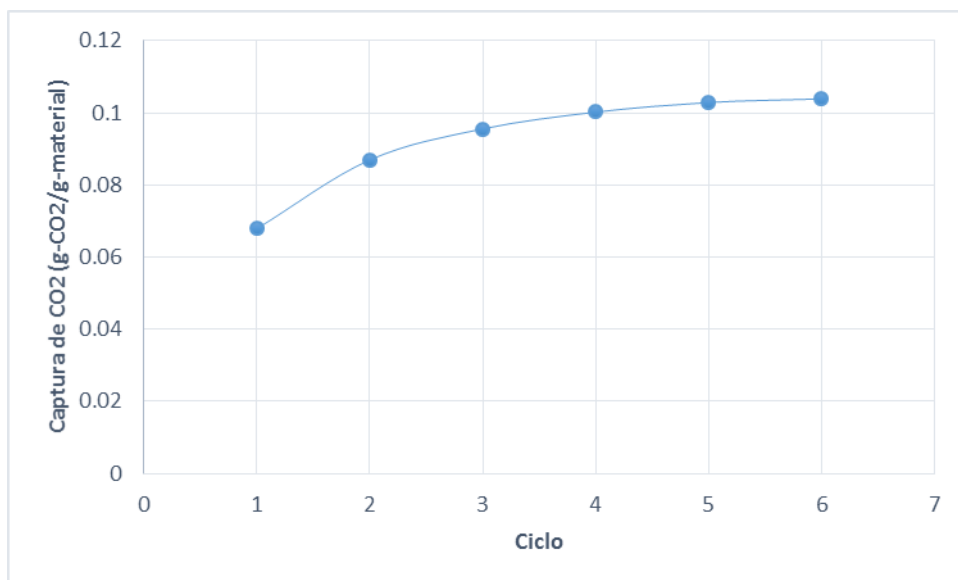


Figura 2 – Capacidade de captura de CO₂ do CaO impregnado com Al₂O₃ em função do número de ciclos.



A capacidade de captura de CO₂ foi muito maior para o CaO puro em comparação ao material contendo alumina. A conversão no último ciclo foi de cerca de 90% para o CaO e de 25% para a amostra contendo alumina. Este fato pode ser explicado pela perda de área superficial do CaO e do volume de poros do material após a adição da alumina. Entretanto, a observação experimental da redução na área do CaO é difícil, pois a área da alumina é muito

maior e acaba interferindo na análise. As áreas BET do CaO e do CaO-Al₂O₃ foram 22 e 80 m²/g, indicando uma redução na área de CaO-Al₂O₃ em relação a alumina pura (100 m²/g).

As caracterizações de XRD para as amostras CaO, preparado pelo método sol-gel, e CaO-Al₂O₃ são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Os picos de difração indicam uma mistura contendo óxido de cálcio e carbonato de cálcio para a amostra CaO. Na amostra contendo alumina, além da formação do óxido de cálcio e de carbonato, ocorre a formação de novos picos de difração, indicando a formação de um possível aluminato de cálcio. A formação de carbonato de cálcio nas amostras calcinadas e expostas ao ar também foi observado nas análises termogravimétricas.

Figura 3 – Difratoograma de raios x para a amostra de CaO preparada pelo método sol-gel.

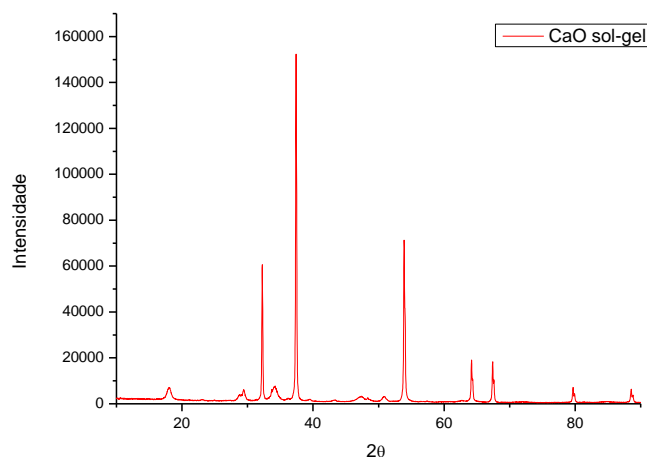
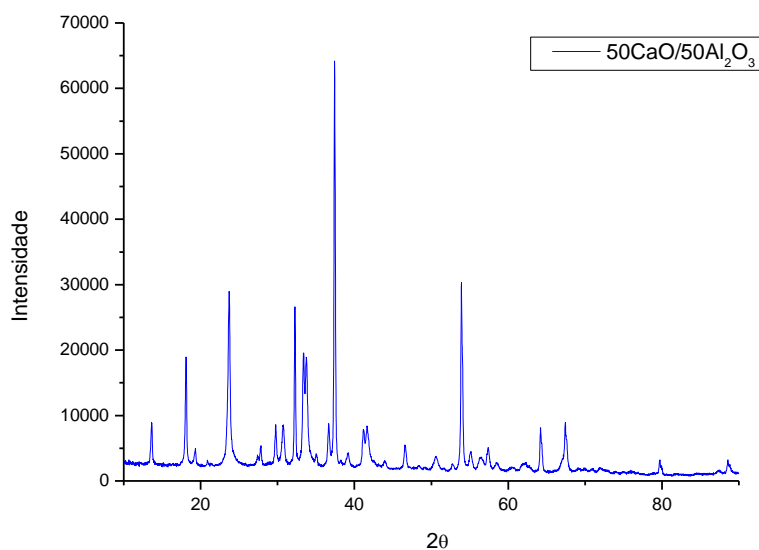


Figura 4 – Difratoograma de raios x para a amostra contendo CaO-Al₂O₃.



4. CONCLUSÃO

A carbonatação de CaO ocorre com alta eficiência, mas a capacidade de captura de CO₂ diminuiu com os ciclos devido a sinterização da amostra. A adição de alumina ao CaO inibe a sinterização da amostra durante os ciclos de carbonatação e decomposição; entretanto, a eficiência de captura de CO₂ diminui.

A difração de raios x indicou a formação de CaO e carbonato de cálcio na amostra preparada pelo método sol-gel. Já a amostra contendo alumina foi constituída de CaO, carbonato de cálcio e aluminato de cálcio.

5. REFERÊNCIAS

- LEE, Z.; ICHIKAWA, S.; LEE, K.; MOHAMED, A. The role of nickel oxide additive in lowering the carbon dioxide sorption temperature of CaO. *J. Energy Chem.*, v.24, p. 225-231, 2015.
- LU, A.; HAO, G.; ZHANG, X. Porous Materials for Carbon Dioxide Capture. *Green Chemistry and Sustainable Technology*, p. 15-77, 2014.
- SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; ANTHONY, E. J. The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems. *Aiche Journal*, v. 53, p. 2432-42, 2007.
- QIN, C.; YIN, J.; FENG, B.; RAN, J.; ZHANG, L.; MANOVIC, V. Modelling of the calcination behaviour of a uniformly-distributed CuO/CaCO₃ particle in Ca-Cu chemical looping. *Applied Energy*, v. 164, p. 400-410, 2016.
- XU, Y.; LUO, C.; ZHENG, Y.; HAORAN, D.; QIYAO, W.; XIAOSHAN, L.; LIQI, Z. Characteristics of CaO-base high temperature CO₂ sorbents derived from a sol-gel process with different supports. *RSC Adv.*, v.6, p. 79285-79296, 2016.