

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Matheus Henrique Simplício Pereira

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO  
DO ÓXIDO DE CÁLCIO SUPOSTADO EM VERMICULITA**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.505  
D. 816

Matheus Henrique Simplício Pereira

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE  
CARBONO DO ÓXIDO DE CÁLCIO SUPORTADO EM VERMICULITA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela de  
Lima

Belo Horizonte  
2022

Ficha Catalográfica

P436a Pereira, Matheus Henrique Simplicio.  
2022 Avaliação da capacidade de captura de dióxido de  
D carbono do óxido de cálcio suportado em vermiculita  
[manuscrito] / Matheus Henrique Simplicio Pereira.  
2022.

49 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Dióxido de carbono -  
Teses. 3. Óxido de cálcio - Teses. 4. Vermiculita -  
Teses. 5. Análise térmica - Teses. 6. Porosimetria -  
Teses. 7. Adsorção - Teses. 8. Microscopia eletrônica  
de varredura - Teses. 9. Efeito estufa (Atmosfera) -  
Teses. 10. Dióxido de carbono atmosférico - Teses. 11.  
Termogravimetria - Teses. I. Lima, Geraldo Magela de,  
Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Avaliação da Capacidade de Captura de Dióxido de Carbono do Óxido de Cálcio Suportado Em Vermiculita"**

**Matheus Henrique Simplício Pereira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador  
UFMG

Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião  
UFMG

Prof. Fabrício Vieira de Andrade  
UNIFEI

Belo Horizonte, 27 de julho de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Rita de Cassia de Oliveira Sebastiao, Coordenador(a)**, em 27/07/2022, às 20:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Geraldo Magela de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2022, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabrício Vieira de Andrade, Usuário Externo**, em 01/08/2022, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1626220** e o código CRC **7616AA21**.



---

**Referência:** Processo nº 23072.244006/2022-62

SEI nº 1626220

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, à minha família pelo apoio e a todos os profissionais da UFMG e da UFOP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. À Universidade Federal de Minas Gerais, ao CNPq e à CAPES.

## RESUMO

Amostras de vermiculita impregnadas com diferentes quantidades de óxido de cálcio foram geradas e, posteriormente, caracterizadas por análise térmica (TGA), porosimetria por adsorção de nitrogênio (método BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O material gerado foi também submetido a ensaios de captura de carbono realizados em equipamento de análise térmica, com atmosfera de dióxido de carbono, onde o ganho de massa obtido foi relacionado com a sua capacidade de capturar carbono. A quantidade de dióxido de carbono capturado pelo óxido de cálcio aumentou de 13 para 16,8 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO, quando os experimentos foram realizados com óxido de cálcio puro e com vermiculita impregnada com 50 % de óxido de cálcio m/m, respectivamente. O maior valor de captura obtido foi de 32,2 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO, o que representou um aumento de aproximadamente 250 % em relação ao óxido de cálcio puro. A influência da granulometria da vermiculita utilizada em sua área superficial foi avaliada através do método BET, e os resultados mostraram que o material com granulometria menor que 106 μm tem sua área superficial drasticamente reduzida devido à destruição de sua estrutura lamelar, consequentemente, menores valores de captura de carbono foram obtidos. Finalmente, os métodos integrais isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Osawa-Flynn-Wall (OFW) foram usados para o estudo cinético do processo. Os dados experimentais mostraram bons ajustes às equações propostas pelos métodos. Os valores de energia de ativação aparente mostraram que para baixas conversões ( $\alpha < 0.3$ ) a etapa controladora do processo é mista ( $20\text{kJ} < E_a < 40\text{kJ}$ ), i. e., as velocidades da etapa química e das etapas de transporte possuem a mesma ordem de grandeza. Para maiores valores de conversão ( $\alpha > 0.3$ ), os resultados de energia de ativação aparente sugerem que a etapa lenta é a etapa química ( $E_a > 40\text{kJ}$ ).

Palavras-chave: Captura de carbono. Carbonatação mineral. Vermiculita. Óxido de cálcio. Método isoconversional.

## ABSTRACT

Vermiculite samples were impregnated with different amounts of calcium oxide and the products were characterized by thermal analysis (TGA), nitrogen adsorption porosimetry (BET method) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (DES). The ability of the products to capture carbon dioxide was investigated using thermal analysis experiments, employing a carbon dioxide atmosphere, where the mass gain relates to the amount of carbon dioxide transformed into carbonate. The amount of carbon dioxide captured by the calcium oxide increased from 13 to 16,8g of CO<sub>2</sub> per mol of CaO, when the tests were made with pure calcium oxide and vermiculite impregnated with 50% calcium oxide w/w, respectively. The greatest capture value obtained was 32,2g of CO<sub>2</sub> per mol of CaO, which represent an increase of 250% from the pure oxide sample. The influence of the vermiculite surface area was evaluated by BET method and the results showed that the material with granulometry smaller than 106 μm has a reduced surface area due to the destruction of the lamellar structure, therefore, less carbon dioxide was captured. Finally, the isoconversional methods of Kissinger-Akihira-Sunose (KAS) and Osawa-Flynn-Wall (OFW) were used for studying the kinetic process. The apparent activation energy values showed that for low conversion ( $\alpha < 0.3$ ) the controlling step is mixed ( $20\text{kJ} < E_a < 40\text{kJ}$ ), the velocity of the chemical step and diffusion step have the same order of magnitude. For greater conversion values ( $\alpha > 0.3$ ), the apparent activation energy values suggest that the chemical step is the slower step ( $E_a > 40\text{kJ}$ ).

Keywords: Carbon capture. Mineral carbonation. Vermiculite. Calcium oxide. Isoconversional method.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de CCS por pré-combustão (adaptado de Wilcox, 2012). .....	19
Figura 2 Fluxograma para o processo IGCC (adaptado de Osman, 2020).....	20
Figura 3: Fluxograma para o processo de integração entre bioenergia e captura e armazenamento de carbono – BioCCS (adaptado de Osman, 2015).....	21
Figura 4: Fluxograma para o processo de captura e armazenamento de carbono por pós-combustão (adaptado de Zhang, 2018).....	22
Figura 5: Técnicas de separação empregadas no processo de CCS por pós-combustão.	23
Figura 6: Curva termogravimétrica para a amostra de CaO e para a mistura 1:1 de vermiculita e CaO (100ml/min de CO <sub>2</sub> e 10°C/min). ....	32
Figura 7: Imagens de MEV-EDS da vermiculita impregnada com CaO. Ampliação da área circulado em vermelho (imagem B). ....	34
Figura 8: Conversão de CaO em CaCO <sub>3</sub> para diferentes misturas CaO:vermiculita (fluxo gasoso = 100ml/min). ....	35
Figura 9: Captura de CO <sub>2</sub> para amostras CaO:vermiculita (2:1) com diferentes tamanhos de partícula (fluxo gasoso = 100ml/min). ....	36
Figura 10: Perfis de isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para as faixas granulométricas de vermiculita. ....	38
Figura 11: Imagens de MEV para as amostras de vermiculita com diferentes tamanhos de partícula. As imagens A, B, C, D e E foram ampliadas 50 vezes e a imagem F 164 vezes. (A) 1400 μm < Φ < 2360 μm, (B) 1180 μm < Φ < 1400 μm, (C) 300 μm < Φ < 1180 μm e (D) 160 μm < Φ < 300 μm, (E) Φ < 160 μm e (F) Φ < 160 μm ampliada.....	39
Figura 12: Conversão de CaO em CaCO <sub>3</sub> em diferentes taxas de aquecimento. CaO:vermiculita proporção 2:1; fluxo de CO <sub>2</sub> = 100ml.min <sup>-1</sup> ; granulometria da vermiculita (Φ) = 300μm < φ < 1180 μm. ....	40

Figura 13: Gráfico isoconversional para o método OSW.....	41
Figura 14: Gráfico isoconversional para o método KAS. ....	41
Figura 15: Curva da energia de ativação aparente em função da conversão de captura de CO2 para as amostras CaO:vermiculita 2:1.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros texturais para as amostras de vermiculita pura e impregnada. .... 37

Tabela 2: Energia de ativação aparente e coeficiente de correlação para os métodos OSW e KAS. .... 42

## LISTA DE ABREVIATURAS

GEE – Gases de Efeito Estufa

CFCs – Clorofluorcarbonetos

HCFCs – Hidroclorofluorcarbonetos

CCS – Captura e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage)

CCUS – Captura de Carbono, Uso e Armazenamento (*Carbon Capture, Use and Storage*)

IGCC – Ciclo Combinada de Gaseificação Integrada (*Integrated Gasefication Combined Cycle*)

BioCCS – Processo de Integração entre Bioenergia e Captura e Armazenamento de Carbono (*Bioenergy and Carbon Capture and Storage*)

CM – Carbonatação Mineral

OFW – Método Cinético Isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall

KAS – Método Cinético Isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunnose

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

BET – Método Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Método Barrett-Joyner-Halenda

TGA – Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

Capítulo 1 .....	14
Introdução .....	14
Revisão bibliográfica .....	17
1.1 Captura de carbono atmosférico .....	17
1.1.1 Tecnologias de pré-combustão .....	18
1.1.2 Tecnologias de oxi-combustão .....	20
1.1.3 Tecnologias de pós-combustão .....	22
1.2 Carbonatação mineral .....	23
1.3 Cinética isoconversional .....	26
Capítulo 2 .....	28
2.1 Objetivo geral .....	28
2.2 Objetivos específicos .....	28
2.3 Metodologia .....	29
2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	29
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) .....	29
2.3.3 Método de BET .....	29
2.3.4 Cinética de Absorção (Método Isoconversional) .....	30
2.3.5 Dados termodinâmicos .....	30
Capítulo 3 .....	31
Resultados e discussão .....	31
3.1 Captura de CO <sub>2</sub> .....	31
3.2 Cinética da captura de CO <sub>2</sub> (método integral isoconversional) .....	40
Conclusões .....	44
Referências .....	45
Apêndice I - Produção acadêmica .....	48

# Capítulo 1

## Introdução

Essencial para a vida como conhecemos na Terra, o efeito estufa pode ser descrito como a retenção de radiação infravermelha emitida pelo sol, causada por uma camada de gases atmosféricos que a absorvem [1]. A radiação emitida pelo sol sob a superfície da Terra vai do ultravioleta ao infravermelho, sendo composta majoritariamente por fótons de radiação visível (entre 400 e 700 nm), e a superfície irradia para o espaço grande parte da radiação eletromagnética recebida, principalmente na faixa do infravermelho [1-3].

Os principais gases causadores do fenômeno, conhecidos com gases de efeito estufa (GEE), são o vapor d'água ( $H_2O$ ), o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o óxido nitroso ( $N_2O$ ), o ozônio ( $O_3$ ), os clorofluorcarbonetos (CFCs), os hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) e o hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ) [1-3]. Tais gases possuem modos vibracionais e/ou rotacionais ativos na região do infravermelho, que ao serem ativados, causam movimento e fazem com que também irradiem radiação infravermelha em todas as direções, inclusive de volta para a superfície terrestre [2]. Essa radiação retida entre a atmosfera e a superfície faz com que a temperatura na Terra se mantenha relativamente constante ao longo do ciclo dia-noite, tornando possível a manutenção da vida no planeta.

Entretanto, embora esse seja um fenômeno vital, a baixa dissipação do calor, devido ao excesso de gases estufa contidos na atmosfera, vem aumentando demasiadamente a temperatura terrestre, gerando uma gama de problemas ambientais, como a elevação dos níveis oceânicos causada pelo derretimento de geleiras, aumento das secas em determinados locais, maior incidência de chuvas em outros, alteração do ciclo hidrológico do planeta e a extinção de diversas espécies animais [4].

O dióxido de carbono se caracteriza como um gás estufa pois absorve radiação infravermelha em duas faixas estreitas inferiores a  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , em uma faixa ampla superior a  $13 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  e possui alto tempo de residência atmosférico (cerca de 100 anos). Além disso, esse gás é apontado como um dos grandes antagonistas do efeito estufa, já que sua emissão é decorrente majoritariamente de atividades humanas, como queima de combustíveis fósseis, desmatamento e atividades industriais [2,3].

O balanço global de carbono é um estudo que avalia as variações na concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico, comparando os índices desde a era Pré-Revolução Industrial (1750) até os dias atuais. Seus dados apontam que a concentração atmosférica de dióxido de carbono nesse período aumentou, de aproximadamente 277 ppm, em 1750, para 412,4 ppm em 2020, representando um aumento de 49%. Apontam também que emissão por deflorestação global em 2020 foi 30% maior que em 2019, e que os índices se elevaram devido à grande quantidade de queimadas ocorridas na floresta Amazônica no ano [3].

A maior parte do CO<sub>2</sub> lançado à atmosfera é decorrente da queima de combustíveis fósseis [5]. Cientes dos danos causados por atividades humanas, em 1997, as Nações Unidas elaboraram o Protocolo de Kyoto, um acordo que visa reduzir a emissão de dióxido de carbono, principalmente pelos países industrializados que são os maiores poluidores. Ratificando o tratado, os países industrializados se comprometeram com metas para a redução de até 8% na emissão de gases estufa, enquanto países considerados em desenvolvimento, como Brasil e China, receberam apenas recomendações. Dentre as ações propostas pelo protocolo estão: o uso de fontes renováveis de energia; o combate ao desmatamento e proteção das florestas; busca por uma agricultura sustentável; dentre outras [6].

Devido ao grande aumento de emissões pelos países em desenvolvimento, e a não ratificação pelos Estados Unidos, o Protocolo de Kyoto teve seu sucesso limitado. Por isso, em 2015 a Convenção das Nações Unidas sobre mudanças climáticas propôs o Acordo de Paris, uma espécie de sucessor do protocolo no combate ao aquecimento global, que contou com a ratificação por 84 países [7]. A principal meta do acordo é impedir que a temperatura global não ultrapasse 2 °C além da temperatura Pré-Industrial.

Dada a relevância atual do tema, diversos trabalhos vêm sendo realizados visando contribuir no combate ao aumento da temperatura terrestre com diversas frentes de atuação promissoras. Uma delas é através da captação e armazenamento de parte do CO<sub>2</sub> que seria disseminado na atmosfera, um processo conhecido como captura e armazenamento de carbono.

De acordo com a Agência Internacional da Energia (*International Energy Agency – IEA*) as tecnologias de captura de carbono têm potencial para remover até cerca de 20% dos gases estufa emitidos em 2050 [8], se tornando um colaborador extremamente poderoso no combate ao aquecimento global.

Este trabalho busca utilizar o óxido de cálcio como agente para a captura de dióxido de carbono através de sua conhecida reação de carbonatação (equação 1).



Além disso, o trabalho relaciona o rendimento da reação de captura de carbono com a área superficial de contato entre o óxido e o gás, utilizando vermiculita como suporte, um mineral com alta capacidade refratária e que quando expandido possui elevada área superficial, fazendo com que seja amplamente utilizado, principalmente como suporte para catalisadores sólidos em processos de catálise heterogênea.



## Revisão bibliográfica

### 1.1 Captura de carbono atmosférico

Uma alternativa para a redução da quantidade de dióxido de carbono emitida à atmosfera são as técnicas de sequestro ou captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage* – CCS), que são processos de retenção de CO<sub>2</sub>, de forma que esse não se acumule na atmosfera e, conseqüentemente, minimize seu impacto ambiental [1,9-12]. Um exemplo de captura de carbono, de ocorrência natural, é a atividade fotossintética dos vegetais, que liberam gás oxigênio e sintetizam glicose utilizando dióxido de carbono, água e radiação solar ( $\lambda$ ) como substratos (equação 2), ou seja, o gás carbônico que seria emitido à atmosfera é armazenado pelo vegetal na forma de biomassa.



As rotas de captura de carbono são divididas em três grandes categorias: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. Cada categoria contando com diversos métodos de separação, que serão mais adequados ou não, dependendo da fonte ou do tipo de CO<sub>2</sub> gerado [11-13]. A tecnologia, juntamente com o balanço energético e econômico do processo serão levados em consideração para a escolha do processo a ser empregado.

Vale destacar que a grande maioria dos trabalhos está focada nas categorias de pré- e pós-combustão, contendo cerca de 96% das publicações e 22 projetos modelo na área, contra 3 para a rota de oxi-combustão [13]. A maior parte desses está contida nos Estados Unidos e na China, com sete e cinco projetos em operação, respectivamente. Estima-se que com uma melhor cotação dos créditos de carbono o mercado de rotas das tecnologias de captura de carbono tenda a se tornar mais lucrativo [14].

O Brasil possui uma usina de captura, uso e armazenamento de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture, Use and Storage* – CCUS), instalada nos campos do pré-sal pela Petrobras na cidade de Santos - SP. Os gases do pré-sal são uma mistura de gás natural e CO<sub>2</sub>, deste modo a estratégia da empresa

brasileira consiste em separar o dióxido de carbono e direcioná-lo novamente para seu reservatório, onde fica armazenado, fazendo com que a produção de petróleo emita baixas quantidades de carbono para a atmosfera [14, 15].

### 1.1.1 Tecnologias de pré-combustão

Na pré-combustão a estratégia utilizada é reagir previamente o combustível, de modo a criar uma nova corrente combustível controlada, que pode ser facilmente tratada antes de ser emitida à atmosfera. Nesta técnica, a fonte de carbono, normalmente carvão ou gás natural, pode reagir com oxigênio (processo conhecido como oxidação parcial, equação 3) ou vapor de água (reforma a vapor, equação 4) em um reator de gaseificação, gerando um produto conhecido como gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e gás hidrogênio [13,16]. A Figura 1 mostra o fluxograma do processo.



As técnicas de oxidação parcial e reforma a vapor, equações 3 e 4, podem ser utilizadas simultaneamente, dando origem à chamada reforma auto térmica, onde a natureza exotérmica da oxidação parcial gera energia para desencadear a reforma a vapor, que é um processo endotérmico. Para aumentar a viabilidade da oxidação parcial são adicionadas unidades de separação de ar à usina, realizando a separação de N<sub>2</sub> do ar atmosférico, ou seja, cria-se uma corrente rica em O<sub>2</sub> para ser utilizada no reator de gaseificação [11, 13].

Em seguida, o gás de síntese é resfriado e encaminhado para remoção de impurezas, a depender do combustível empregado, e, posteriormente, para o conversor catalítico, onde interage novamente com vapor de água, gerando mais H<sub>2</sub> e, finalmente, CO<sub>2</sub> (equação 5). A corrente gasosa rica em gás hidrogênio segue então para a etapa de remoção do dióxido de carbono propriamente dita, a qual pode ser feita por diversos processos físicos ou químicos [13]. As

principais técnicas de captura para pré-combustão são absorção química ou física, adsorção física, *looping* químico e separação por membranas.

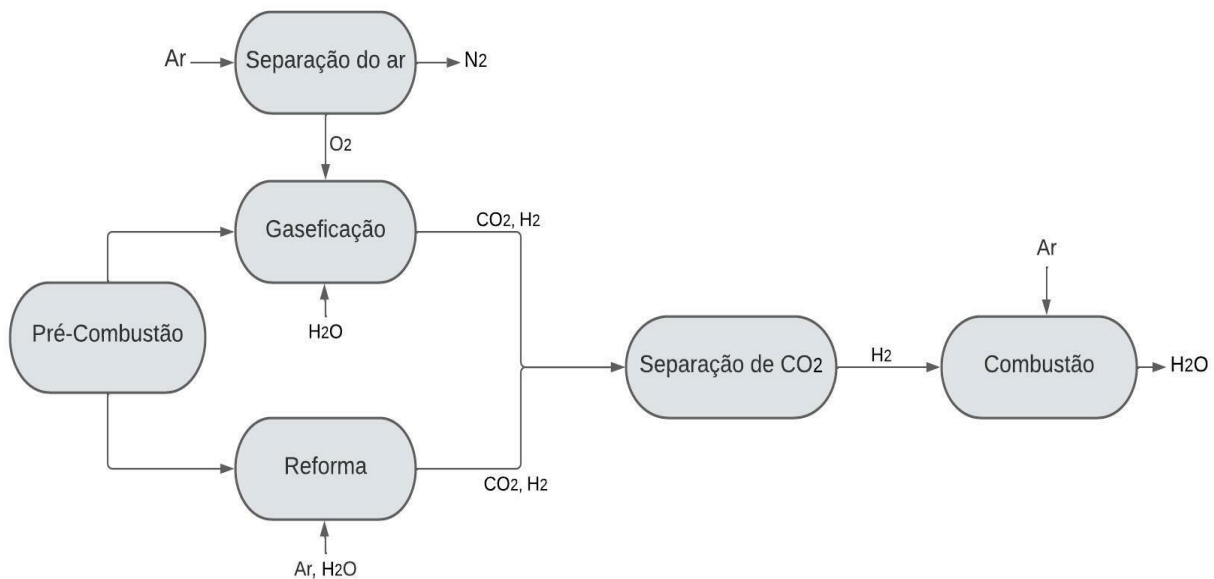


Figura 1: Fluxograma do processo de CCS por pré-combustão (adaptado de Wilcox, 2012).

A mais conhecida aplicação para o processo de pré-combustão é através do Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (*Integrated Gasefication Combined Cycle – IGCC*), essas usinas combinam a gaseificação de um combustível sólido com a geração de energia limpa, uma vez que o dióxido de carbono gerado é posteriormente sequestrado e apenas será utilizado com o combustível. Uma ampla gama de combustíveis pode ser empregada para esse fim, podendo ser tanto carvão, quanto outros combustíveis sólidos menos tradicionais, como biomassa ou coque de petróleo, ou até líquidos, como óleo de refinaria [1, 13, 16]. A Figura 2 mostra o fluxograma do processo IGCC.

Para a geração de energia existem dois ciclos integrados no processo, primeiramente o gás de síntese é queimado em turbinas, gerando energia e calor, que é recuperado e utilizado para produzir vapor de alimentação para turbinas adicionais, completando o ciclo combinado e atingindo uma eficiência energética de até 44 % [12].

As rotas de pré-combustão têm como principal desvantagem a necessidade de uma unidade de separação de ar na planta, aumentando sua complexidade e elevando a demanda energética. Porém, seu custo operacional é menor em relação à pós-combustão e à oxi-combustão, chegando a economizar até 45 e 24 %, respectivamente [13].

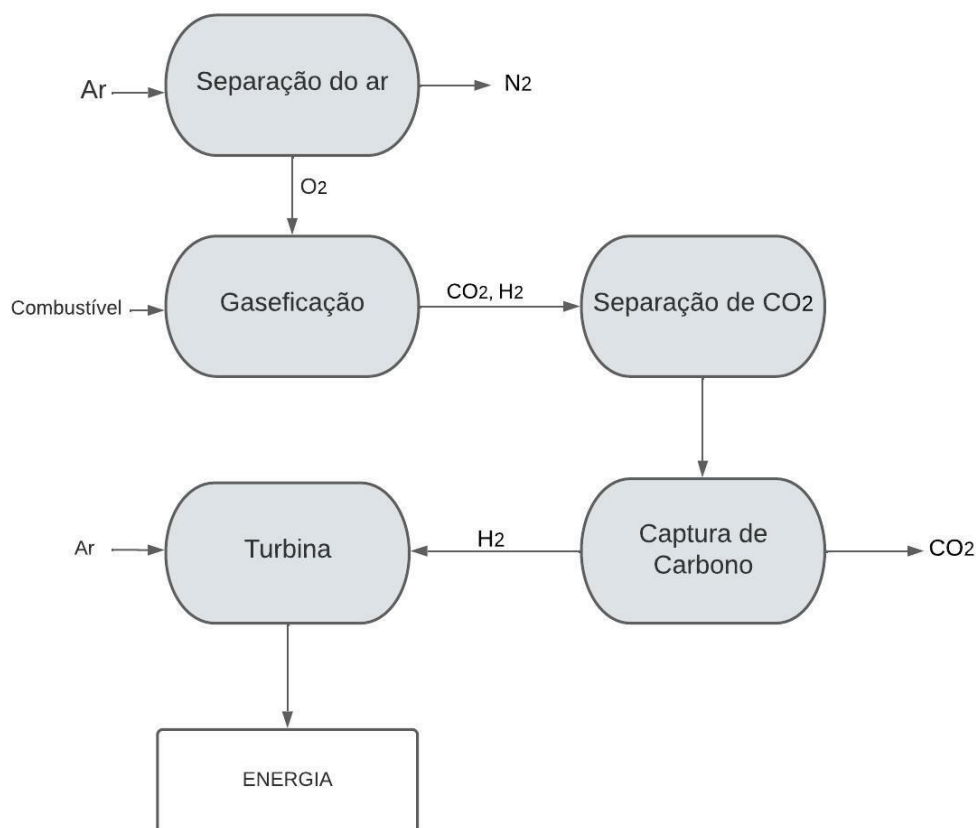


Figura 2 Fluxograma para o processo IGCC (adaptado de Osman, 2020).

### 1.1.2 Tecnologias de oxi-combustão

Tecnologias de oxi-combustão se baseiam na queima do combustível com oxigênio puro, o que otimiza as taxas de incineração das câmaras de combustão, gerando uma corrente de CO<sub>2</sub> com a menor diluição possível. Dessa forma, o fluxo concentrado de dióxido de carbono pode ser mais facilmente purificado [11, 12, 17].

Uma abordagem relevante para o método é o seu uso no processo de integração entre bioenergia e captura e armazenamento de carbono (*Bioenergy and Carbon Capture and Storage – BioCCS*

ou BECCS), que usa biomassa para produzir energia limpa [13, 18]. Isto é, na mesma usina as etapas de geração de energia através da queima de biomassa, remoção de impurezas e armazenamento do dióxido de carbono gerado são integradas, resultando em zero emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

A Figura 3 demonstra o processo BioCCS, que consiste em uma caldeira, onde a biomassa é incinerada para geração de energia e direciona o fluxo gasoso gerado de maneira integrada para as etapas de remoção de cinzas, de material particulado e de enxofre, resultando em uma corrente com altíssima pureza de CO<sub>2</sub> que pode ser facilmente comprimida para transporte e armazenamento [13].

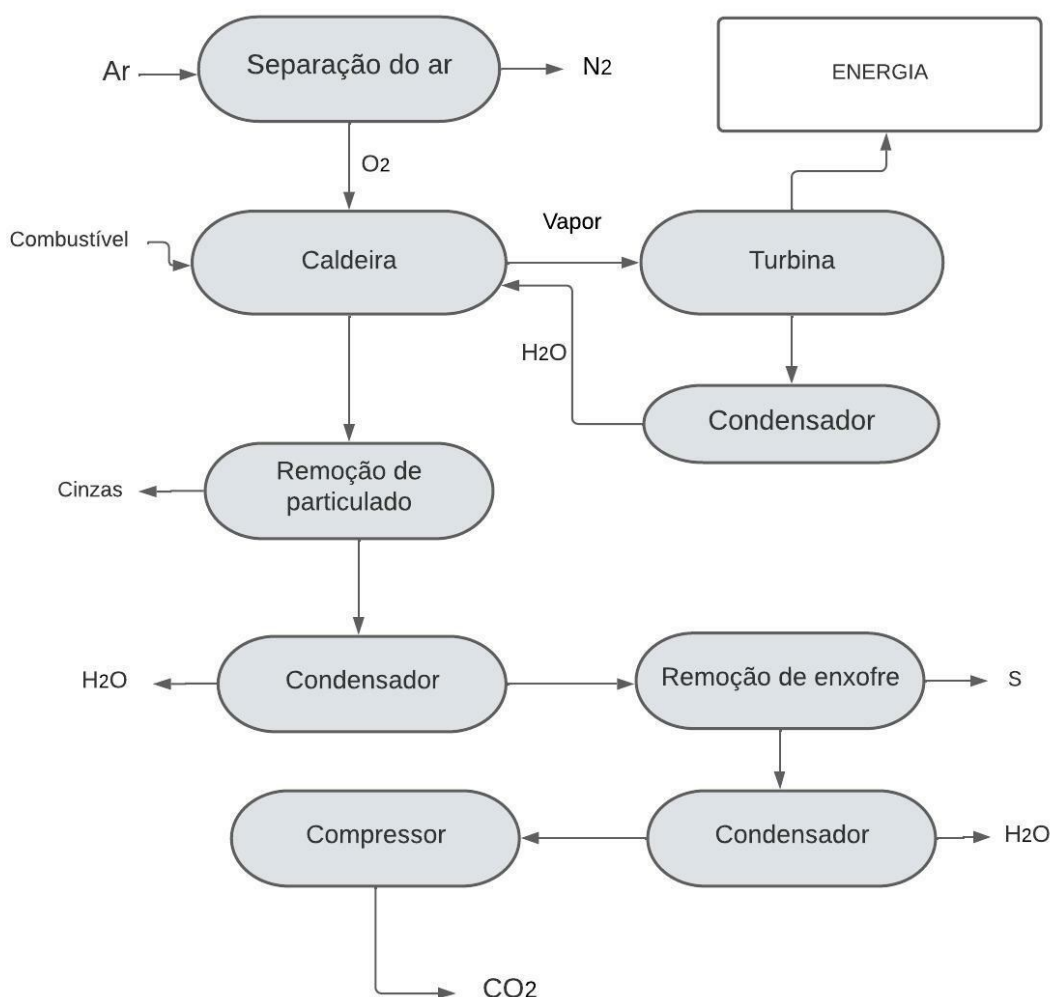


Figura 3: Fluxograma para o processo de integração entre bioenergia e captura e armazenamento de carbono – BioCCS (adaptado de Osman, 2015).

Oxi-combustão é considerada a tecnologia mais promissora de captura de carbono, principalmente devido à facilidade de purificação e armazenamento da corrente de dióxido de carbono gerada, isto é, a tecnologia possui maior eficiência na captura de carbono, permite a utilização de equipamentos menores e pode empregar uma ampla gama de combustíveis (como óleos, combustíveis fósseis e biomassa) [11, 18].

A maior desvantagem se deve à utilização de oxigênio puro, o que aumenta consideravelmente o custo de operação [11]. Ainda assim, a literatura recente mostra que existe um interesse global na tecnologia, que deve contar com um maior número de estudos e de usinas pilotos em desenvolvimento nos próximos anos.

### 1.1.3 Tecnologias de pós-combustão

Nos processos de pós-combustão, como o nome indica, a captura de carbono ocorre após a combustão dos combustíveis com ar atmosférico, isto gera uma corrente gasosa rica em  $N_2$  (aproximadamente 70 %), com baixas concentrações de  $CO_2$  (aproximadamente 15 %),  $H_2O$  e pequenas quantidades de  $CO$ ,  $NO_x$  e  $SO_x$  [11, 12, 20]. O calor gerado pela queima é utilizado para produzir vapor que alimenta uma turbina, gerando energia, já a corrente gasosa deve seguir para uma etapa de purificação, onde ocorre a captura do dióxido de carbono e a liberação do gás nitrogênio para a atmosfera [11, 20, 21], como mostra o fluxograma da Figura 4.

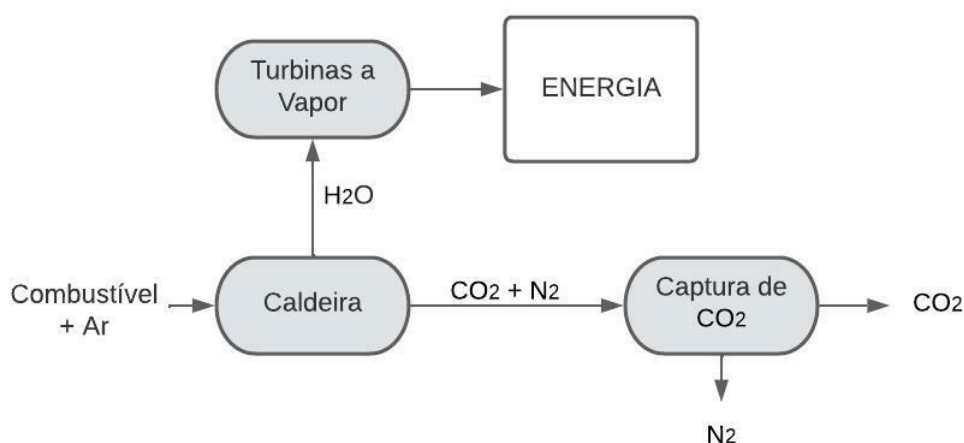


Figura 4: Fluxograma para o processo de captura e armazenamento de carbono por pós-combustão (adaptado de Zhang, 2018).

Um fator de atenção é a escolha do método de captura a se utilizar considerando a interferência dos contaminantes nitrogenados e sulfurados, uma vez que esses tendem a reduzir a seletividade em processos de adsorção. Já a principal vantagem das tecnologias de pós-combustão é sua facilidade de integração em uma gama de processos industriais, fazendo com que diversas técnicas de separação sejam desenvolvidas para o processo [11], como mostra a Figura 5.

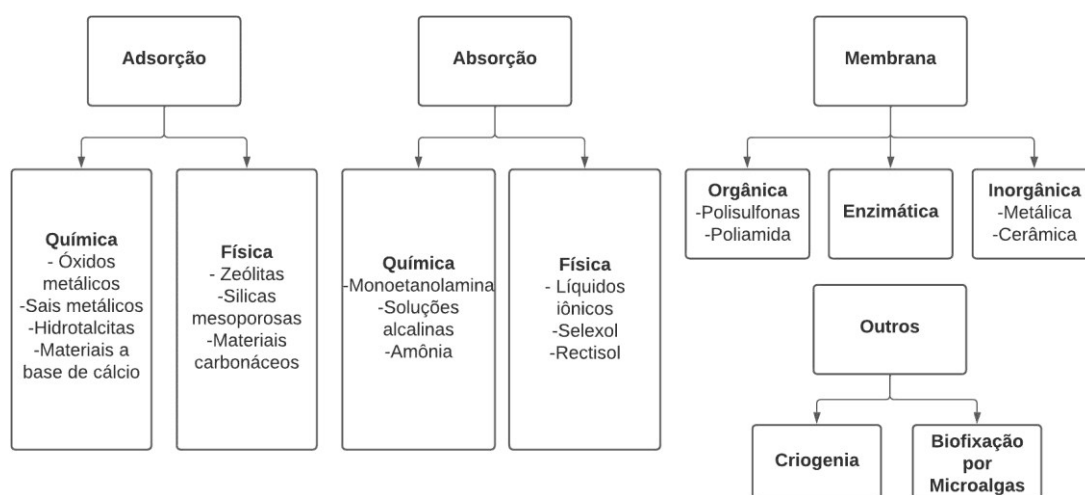


Figura 5: Técnicas de separação empregadas no processo de CCS por pós-combustão.

Absorção química utilizando monoetanolamina (MEA) é a técnica mais comumente utilizada em pós-combustão, porém, possui alto custo operacional, dificultando a viabilidade econômica de várias usinas [21, 11], além disto, por ser uma amina sintética, em sua produção gases estufa são gerados. Por isso, recentemente, as técnicas de separação por membrana vêm sendo mais estudadas, já que têm menor custo operacional e consumo energético, são mais facilmente escalonáveis e incorporadas em usinas existentes, entretanto a técnica ainda enfrenta desafios em relação à sua resistência e estabilidade para que possa ser amplamente difundida [20].

## 1.2 Carbonatação mineral

Uma reação de carbonatação é um processo exotérmico no qual, normalmente, um óxido metálico em contato com dióxido de carbono é convertido em seu carbonato, de acordo com a equação 6. Esse processo ocorreu lentamente, de forma natural, ao longo dos anos, criando

depósitos de minerais carbonatados na litosfera, tais como calcita, dolomita e magnesita [22-25].



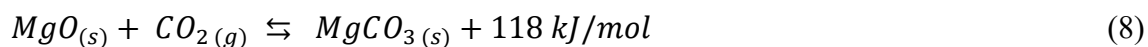
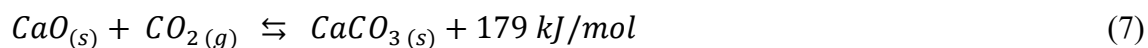
Na década de 1990, estudos iniciais propuseram a utilização do processo de carbonatação mineral (CM) como alternativa para captura e armazenamento de carbono. Sua principal vantagem em relação às rotas convencionais, que utilizam armazenamento geológico, está na formação de um produto com alta estabilidade (metal carbonatado), que confere uma maior segurança ambiental para o processo, extinguindo os riscos de vazamento e contaminação da atmosfera [22, 24].

A CM pode ocorrer de duas formas quanto a sua localização: *in situ* ou *ex situ*. A carbonatação *in situ* é realizada diretamente nos depósitos minerais, onde o dióxido de carbono é injetado diretamente sob a superfície porosa da rocha mãe, convertendo seus minerais em carbonato. Sendo assim, a escolha da rocha mãe é crucial para o sucesso do processo, que, deve ter tamanho de poro adequado e possuir alta permeabilidade, além de conter os minerais adequados para carbonatação [23].

Já na CM *ex situ*, o processo acontece fora do depósito geológico, os minerais são previamente removidos e podem ser tratados, de forma a acelerar a reação de carbonatação, que pode ocorrer de forma direta (em uma etapa) ou indireta (em mais de uma etapa). Na CM indireta, o mineral reagente é submetido a um processo de ativação antes da carbonatação, dois exemplos são a ativação química, onde o mineral é previamente dissolvido em ácido, e a ativação térmica, onde o mineral é exposto a altas temperaturas [22].

Óxidos de metais divalentes são considerados os substratos mais reativos para carbonatação, como CaO e MgO, que possuem ampla disponibilidade. A carbonatação destes ocorre vide equações 7 e 8. Resíduos das indústrias de carvão, aço e cimento também vêm sendo empregados com sucesso no processo de CM, já que possuem óxidos de metais, como cálcio, magnésio e ferro em sua composição [23, 26-28].





Apesar de serem processos espontâneos, as reações de carbonatação possuem cinética extremamente lenta, por isso o principal desafio na aplicação da técnica está em tornar o processo mais rápido as reações, mantendo baixo custo energético [29].

A reação de carbonatação do óxido de cálcio é lenta em baixas temperaturas, por isso o emprego de catalisadores, diferentes tecnologias de reatores e formas de aumentar a área superficial de contato vêm sendo estudadas. Trabalhos utilizando reatores de reciclo [30, 31], leito fixo [32], leito fluidizado [33, 34] e leito catalítico [35, 36] apontam que a sinterização do óxido de cálcio, em conjunto com o número de ciclos ou tempo de residência no forno são os fatores chave para a eficiência do processo [37].

### 1.3 Cinética isoconversional

Os métodos isoconversionais se destacam, pois esses permitem que a energia de ativação aparente de um processo térmico seja calculada sem conhecimento prévio do modelo cinético [38, 39]. Além disso, esse método permite avaliar a dependência da energia de ativação sobre o grau de conversão.

A origem desse método consiste na análise da equação cinética (equação 9) para uma única etapa da reação:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

onde  $A$  e  $E_a$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente,  $f(\alpha)$  é o modelo da função conversão,  $R$  é a constante dos gases,  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T$  é a temperatura e  $\alpha$  é a extensão da conversão dos reagentes em produtos.

O método isoconversional estabelece que, a uma extensão de conversão constante, a velocidade da reação é função apenas da temperatura e, rearranjando a equação 9 chega-se à equação 10:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (10)$$

A equação 10 é a base do método diferencial de Friedman [38]. Esse método exige que a diferenciação das curvas  $\alpha$  vs  $T$  seja feita. Entretanto, esse procedimento normalmente produz muito ruído o que leva a uma dispersão nos valores de  $E_a$ . Isso pode ser evitado utilizando-se o método integral, representado pela equação 11, a qual é obtida através da integração da equação 9:

$$g(\alpha) \equiv \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (11)$$

A integral  $I(E,T)$  não possui solução analítica e normalmente é resolvida através da utilização de métodos numéricos. Duas expressões podem ser utilizadas como soluções aproximadas para a integral  $I(E,T)$ , a solução de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (equação 12) [40, 41], obtida através da aproximação de Doyle, e a solução de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (equação 13) [42], obtida através da aproximação de Senun-Yang:

$$-\ln\beta = 1.0516 \left( \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) - A' \quad (12)$$

$$-\ln \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) = \frac{E_{\alpha}}{RT_p} - \ln \left( \frac{A''R}{E_{\alpha}} \right) \quad (13)$$

Onde  $A'$  e  $A''$  são constantes. Essas equações mostram que um gráfico de  $-\ln\beta$  em função de  $1/T_{\alpha}$  ou  $-\ln(\beta/T^2)$  em função de  $1/T_p$  será uma reta de onde os valores da energia de ativação para o processo poderão ser calculados a partir do coeficiente angular das mesmas [43].

## Capítulo 2

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso do óxido de cálcio suportado em vermiculita como agente de captura de dióxido de carbono.

### 2.2 Objetivos específicos

- Impregnação do CaO em vermiculita.
- Caracterização do material gerado.
- Realização dos ensaios de captura de carbono.
- Avaliar a influência da razão mássica CaO/vermiculita nos experimentos.
- Avaliar a influência da granulometria da vermiculita nos experimentos.
- Aplicação dos modelos cinéticos de OFW e KAS e análise dos dados.

## 2.3 Metodologia

Os experimentos de carbonatação foram realizados utilizando CaO P.A. (Synth), que foi moído grau de ágata, calcinado a 950 °C e armazenado em dessecador. Como suporte foi utilizado vermiculita comercial (Dimy) e a impregnação foi feita pelo método barbotina, através da mistura com diferentes razões mássicas das duas substâncias em cadinho de porcelana.

Após homogeneização das misturas, água destilada foi adicionada à mistura e os materiais foram secos em estufa a 105 °C por 12 horas, para secagem. As amostras secas foram calcinadas a 950 °C por 30 minutos, em forno mufla. Esse procedimento visa remover toda a água presente na amostra, calcinar os óxidos que podem ter sido hidratados e, principalmente, expandir a vermiculita para aumentar sua área superficial.

### 2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os experimentos de análise térmica foram feitos em equipamento Mettler Toledo, modelo Star System. As curvas de carbonatação foram feitas usando CO<sub>2</sub> (98% - White Martins) com fluxo de 100ml/min. As taxas de aquecimento utilizadas foram: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min.

### 2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV-EDS foram geradas utilizando equipamento TESCAN, modelo VEGA 3 LMH acoplado com EDS INCA x-act modelo 51-ADD00007. Todas as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador da marca Quorum modelo Q150R ES.

### 2.3.3 Método de BET

As isotermas de dessorção e adsorção líquida de N<sub>2</sub> foram obtidas em equipamento Quantachrome Autosorb IQ2 após a degaseificação de aproximadamente 0,2 g de amostra em vácuo a 150 °C durante 12 horas. A área superficial específica foi obtida pelo método Brunauer-

Emmett-Teller (BET) e o tamanho e distribuição dos poros pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) seguindo a curva de dessorção da isoterma [44].

#### 2.3.4 Cinética de Absorção (Método Isoconversional)

Os métodos cinéticos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foram usados para determinar a energia de ativação aparente do processo de captura de CO<sub>2</sub>.

#### 2.3.5 Dados termodinâmicos

Todos os dados termodinâmicos foram obtidos através do banco de dados do software HSC Chemistry, versão 6.0.

## Capítulo 3

### Resultados e discussão

#### 3.1 Captura de CO<sub>2</sub>

Experimentos de análise térmica foram realizados apenas com vermiculita, utilizando vazão de dióxido de carbono igual a 100 ml/min. Essas curvas mostraram que o material isoladamente não tem capacidade de captura do gás.

A Figura 6 mostra o resultado dos experimentos de análise térmica realizados com CaO puro e uma mistura 1:1 mássica de CaO:vermiculita. Pôde-se observar que a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> aumenta consideravelmente quando a vermiculita é usada como suporte.

Considerando a reação de carbonatação (equação 1), para uma conversão de 100%, espera-se que uma amostra de CaO puro tenha sua massa aumentada em 78,6 %. Os resultados mostram que, para as amostras contendo apenas óxido de cálcio, o ganho de massa obtido foi igual a 23,2 %, isso significa que a conversão foi de aproximadamente 0,30, resultado equivalente a 13 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO. Para a mistura 1:1 de vermiculita e óxido de cálcio, os resultados mostram aproximadamente 15 % de ganho de massa, o equivalente a 0,38 de conversão ou 16,8 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO.

Vale mencionar que para as amostras de vermiculita impregnada com CaO 1:1, a massa de óxido de cálcio presente no sistema equivale à metade da massa utilizada no experimento contendo apenas CaO. Sendo assim, pode-se concluir que a utilização de vermiculita como suporte promove um aumento na capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do óxido de cálcio.

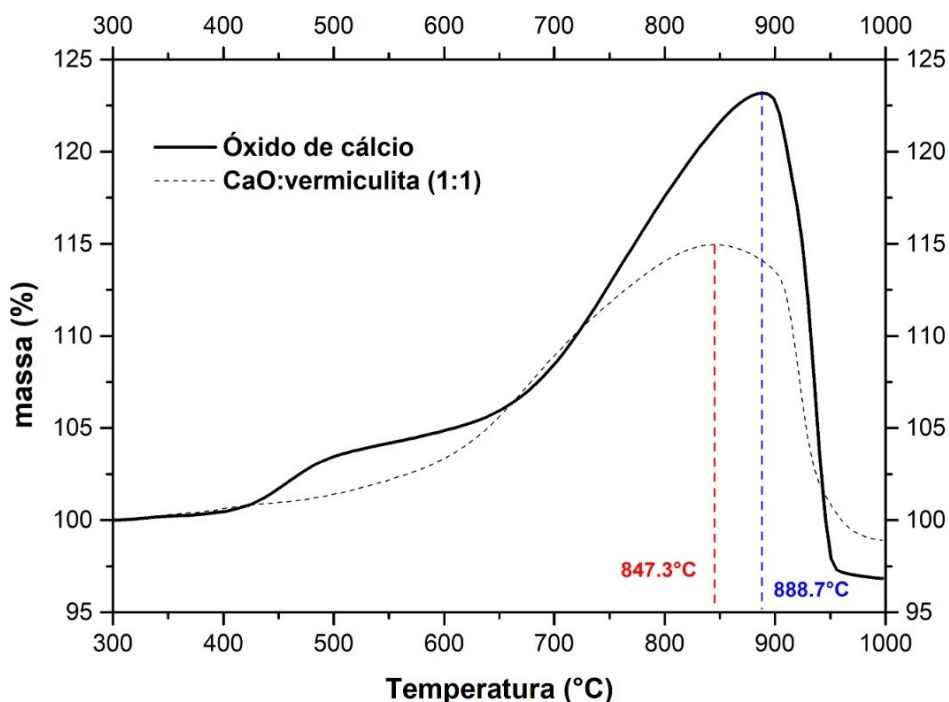
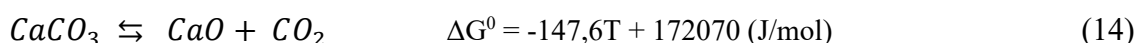


Figura 6: Curva termogravimétrica para a amostra de CaO e para a mistura 1:1 de vermiculita e CaO (100 ml/min de CO<sub>2</sub> e 10 °C/min).

A equação 1 mostra a reação de carbonatação, que é o inverso da reação de calcinação (equação 14):



Considerando os reagentes e os produtos no estado padrão e a atividade dos sólidos igual a 1, os valores de  $\Delta G^0$  (equação 14) mostram que a reação de calcinação é espontânea acima de 1165,8 K (892,6 °C). De acordo com os resultados termodinâmicos, a perda de massa observada após o máximo nas curvas térmicas foi atribuída à decomposição térmica (calcinação) do carbonato de cálcio formado durante a captura do CO<sub>2</sub> pelo óxido de cálcio. Os valores de temperaturas de calcinação obtidos experimentalmente estão bem próximos àqueles obtidos a partir dos dados termodinâmicos, isto é, 847,3 °C e 888,7 °C nas curvas de carbonatação para a mistura CaO/vermiculita e CaO puro, respectivamente. Ou seja, os resultados mostram que a reação de carbonatação é termodinamicamente favorável em baixas temperaturas e, por isso, a carbonatação do óxido de cálcio deve ser feita em baixas temperaturas para que altos valores de conversão possam ser obtidos.



Por outro lado, sabe-se que as reações químicas são mais lentas em baixas temperaturas do que em altas temperaturas, e, sendo assim, para que a reação de carbonatação ocorra a uma velocidade compatível com aquelas necessárias para a implementação de um processo industrial torna-se necessária a utilização de alguma alternativa que não seja o aumento da temperatura. Dessa forma, visando a aumentar a velocidade de uma reação química heterogênea duas medidas podem ser tomadas: i) utilização de um catalisador, para que a reação ocorra por um caminho de mais baixa energia, e/ou ii) aumento da superfície de contato entre as fases, aumentando o fator frequência para as colisões efetivas. Neste trabalho, a área superficial de contato entre o sólido (CaO) e o fluído (CO<sub>2</sub>) foi alterada utilizando a vermiculita como suporte inerte. Destaca-se aqui que, como será discutido mais adiante, dessa forma, foi possível aumentar a interface de contato CaO/CO<sub>2</sub>, para melhorar o rendimento da reação.

Finalmente, outro indício de que a utilização de vermiculita melhorou a interação gás sólido consiste na redução da temperatura de calcinação observada quando se compara a curva TG para o óxido de cálcio impregnado na superfície da vermiculita com a curva para o óxido de cálcio puro. É uma evidência do aumento na área superficial promovida pelo suporte, isto é, a equação 1 aponta que a reação de carbonatação é favorecida pelo aumento na pressão externa de CO<sub>2</sub>. Assim, para um material com menor área superficial, o tamanho médio das partículas será grande, e conseqüentemente, a camada de produto sólido (CaO) na superfície será mais espessa, dificultando o escape de CO<sub>2</sub>. Estudos mostram que a pressão de CO<sub>2</sub> na interface CaCO<sub>3</sub>/CaO pode atingir valores de até 6,3 atm [45, 46], e assim aumentar significativamente a temperatura necessária para a calcinação.

A Figura 7 apresenta as imagens de MEV-EDS da amostra de vermiculita impregnada com CaO. As imagens mostram que o óxido de cálcio está disperso sobre a superfície da vermiculita o que o torna mais exposto à carbonatação, como apontam os resultados de TG.

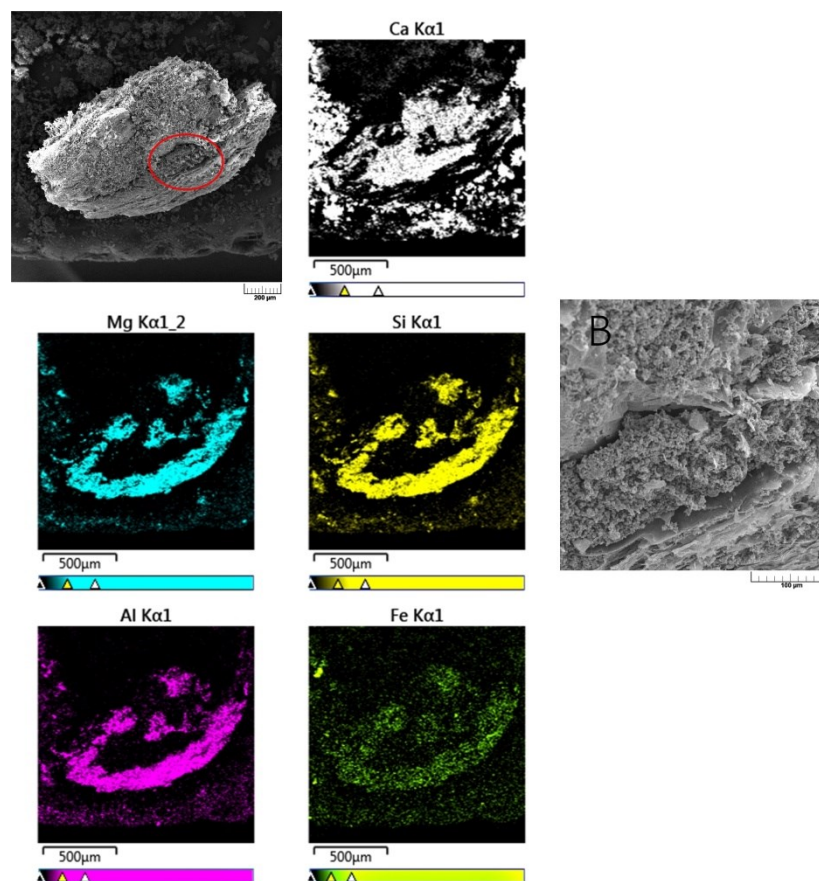


Figura 7: Imagens de MEV-EDS da vermiculita impregnada com CaO. Ampliação da área circulada em vermelho (imagem B).

Foram realizados experimentos utilizando amostras com diferentes concentrações de CaO impregnado à vermiculita. A Figura 8 mostra a taxa de carbonatação (conversão do óxido de cálcio em carbonato).

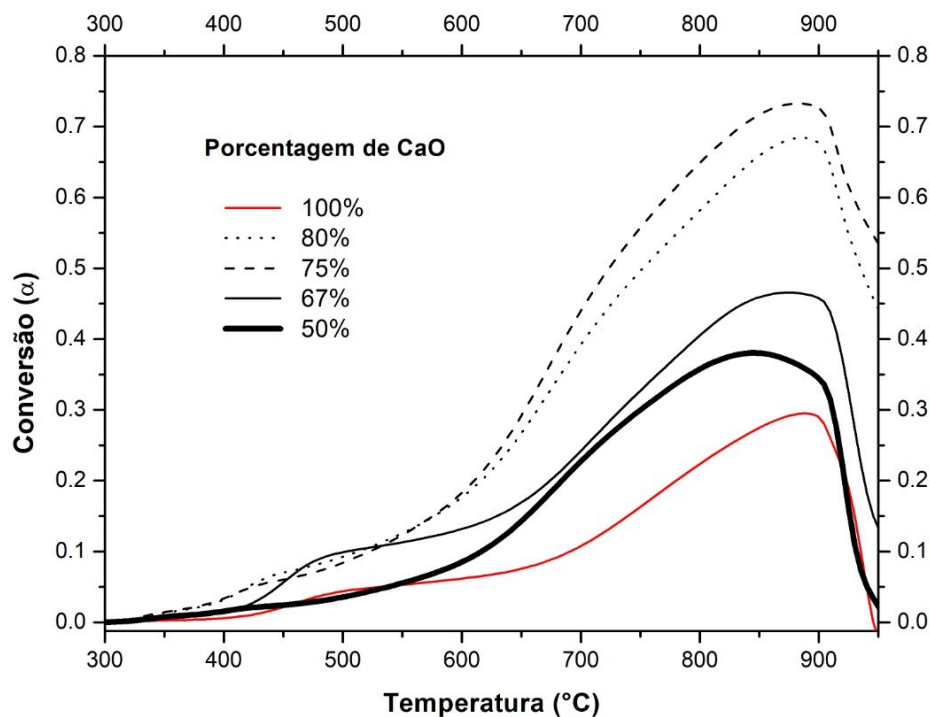


Figura 8: Conversão de CaO em CaCO<sub>3</sub> para diferentes misturas CaO:vermiculita (fluxo gasoso = 100 ml/min).

Os resultados mostram que é possível converter 73 % do óxido de cálcio em carbonato utilizando uma mistura 3:1 (CaO:vermiculita – 75 % em massa de CaO). Quando este valor é comparado com valores obtidos para óxido de cálcio puro, pode-se concluir que o óxido de cálcio tem sua capacidade de captura aumentada de 13 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO para 32,2 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO, ou seja, ocorre um aumento de aproximadamente 250 % na conversão.

Os valores de conversão têm magnitude similar aos apresentados por estudos utilizando reatores de reciclo, que requerem um maior tempo de residência e têm *desing* otimizado para melhor superfície de contato sólido-fluido em relação ao utilizado neste trabalho [29, 37].

Os resultados também mostram que a capacidade de captura diminuiu com o uso da vermiculita impregnada com 80 % de CaO, indicando que a mistura impregnada com 75 % possui concentração ótima. Ou seja, os resultados indicam que em concentrações acima de 75 % em CaO o efeito de otimização da área de contato proporcionado pelo uso da vermiculita como suporte passa a regredir.

De modo a melhorar a capacidade de captura do óxido de cálcio, experimentos foram realizados utilizando vermiculita com diferentes tamanhos de partícula (figura 9). Uma mistura 2:1 (CaO:vermiculita – 66 % em massa de CaO) foi utilizada nestes experimentos devido aos seus bons

resultados de captura mostrados e seu uso de quantidades mais baixas de CaO. A vermiculita foi moída em grau de ágata e suas faixas granulométricas foram separadas por peneiramento.

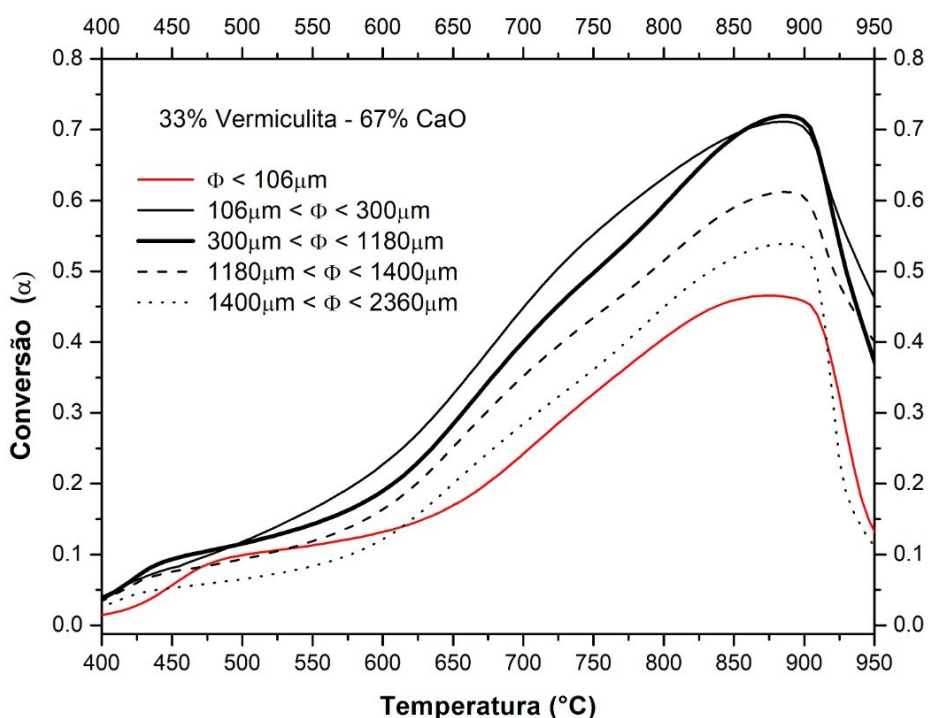


Figura 9: Captura de CO<sub>2</sub> para amostras CaO:vermiculita (2:1) com diferentes tamanhos de partícula (fluxo gasoso = 100 ml/min).

Os resultados mostram que a conversão aumenta com a diminuição da granulometria do material até a faixa  $300\mu\text{m} < \phi < 1180\mu\text{m}$ , mostrando estabilidade em  $106\mu\text{m} < \phi < 300\mu\text{m}$  e caindo drasticamente em  $\phi < 160\mu\text{m}$ . Tais resultados podem ser explicados avaliando a área superficial do material e sua variação com a granulometria.

A Figura 10 mostra a isoterma de adsorção-dessorção usando N<sub>2</sub> líquido como adsorvente molecular para todos os materiais. Os parâmetros texturais das amostras estão expostos na Tabela 1, onde os S entregam a área superficial pelos métodos BET e t-plot, V<sub>m</sub> representa o volume de mesoporos e V<sub>T</sub> o volume total (microporos e mesoporos).

O sólido com granulometria  $106\mu\text{m} < \phi < 300\mu\text{m}$  apresenta maior valor de área superficial específica ( $11\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Em menores granulometrias pode ocorrer a mudança no perfil de histerese pela destruição da estrutura lamelar e redução da disponibilidade de CaO nas estruturas porosas da vermiculita. Ou seja, acontece a ruptura da estrutura lamelar da

vermiculita para tamanhos de partícula  $\phi < 106 \mu\text{m}$ , resultando em redução da captura de  $\text{CO}_2$ . Portanto, existe uma relação restritiva entre área superficial de contato, tamanho de partícula, e eficiência de captura de carbono.

Os melhores valores de captura foram obtidos pela impregnação feita na vermiculita com de partículas  $106 \mu\text{m} < \phi < 300 \mu\text{m}$ , sendo possível capturar 31 g de  $\text{CO}_2$  por mol de CaO.

Os resultados sugerem que para tamanhos de partícula menores a área superficial do material tende a aumentar, o que explica o aumento nos valores de captura de  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, a estrutura lamelar da vermiculita está destruída quando a amostra com granulometria  $\phi < 160 \mu\text{m}$  é utilizada como suporte, tornando sua área superficial menor. Devido a essa destruição de sua estrutura lamelar, os menores valores de captura de  $\text{CO}_2$  foram obtidos usando a fração de menor granulometria da vermiculita como suporte.

Tabela 1: Parâmetros texturais para as amostras de vermiculita pura e impregnada.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2$ )	$S_{\text{t-plot}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\theta < 106 \mu\text{m}$	8	7.8	0.9992	0.0085	0.00307
$106 < \theta < 300 \mu\text{m}$	11	10.7	0.9991	0.01550	0.004234
$300 < \theta < 1180 \mu\text{m}$	7	6.9	0.9996	0.00865	0.00264
$1180 < \theta < 1400 \mu\text{m}$	5	5.2	0.9976	0.01256	0.00286
$1400 < \theta < 2360 \mu\text{m}$	4	3.8	0.9998	0.00926	0.00133

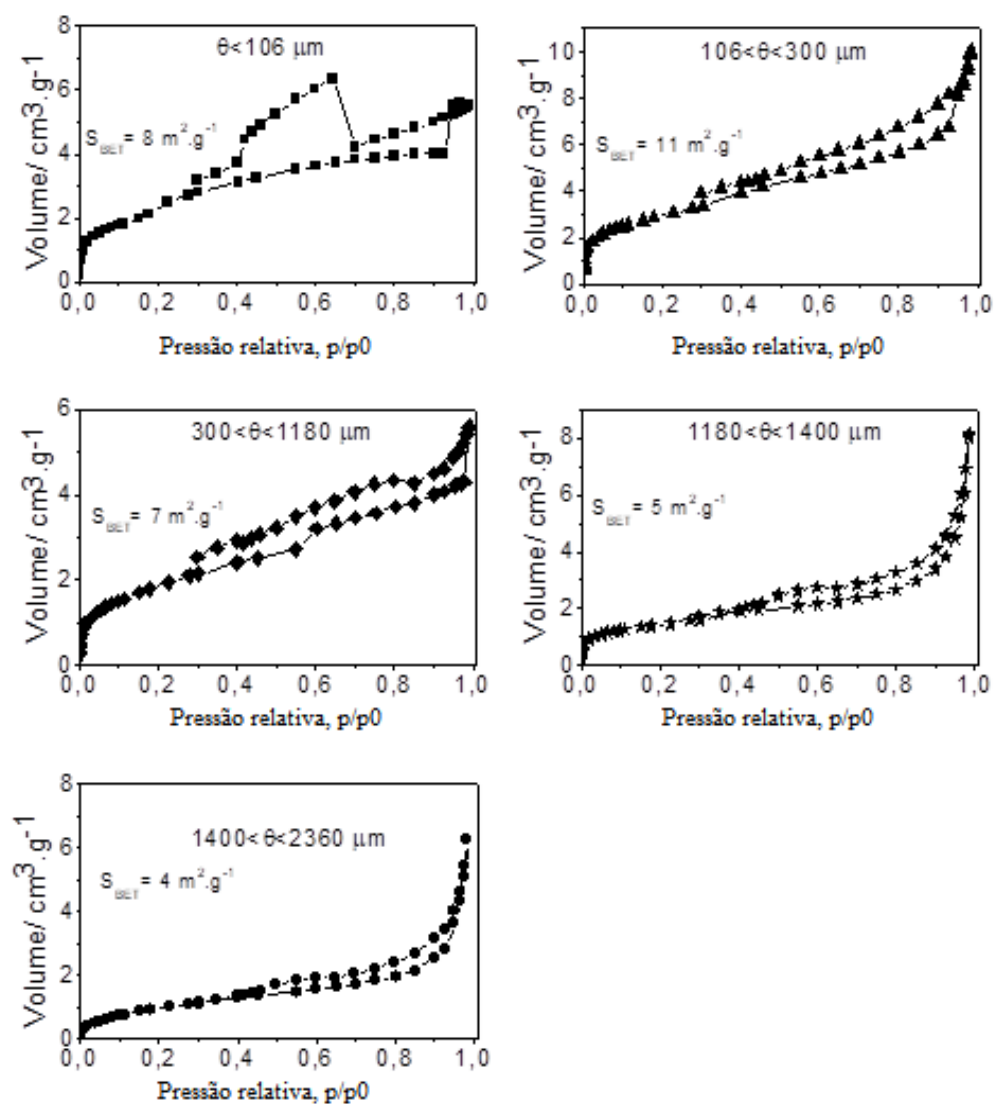


Figura 10: Perfis de isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as faixas granulométricas de vermiculita.

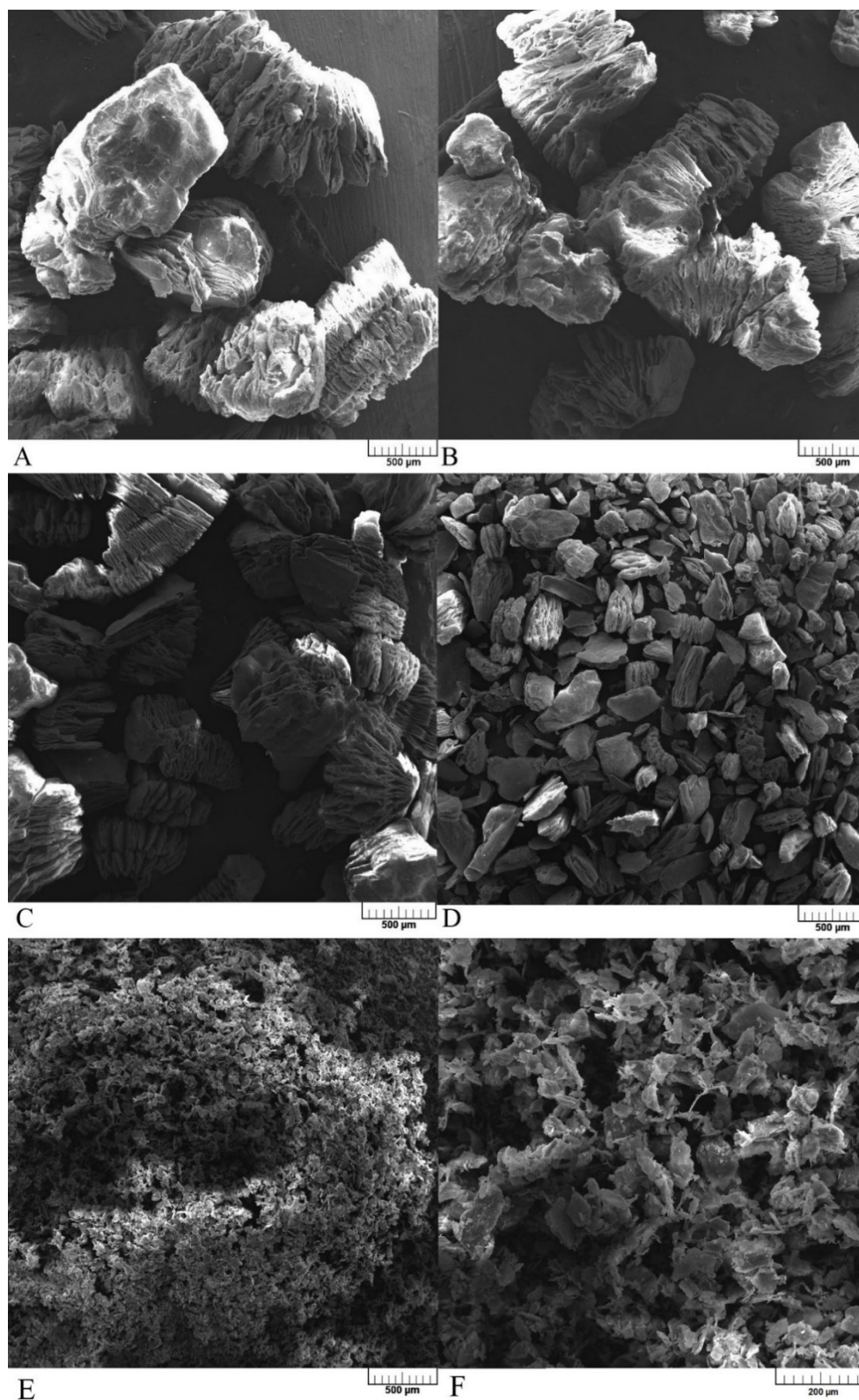


Figura 11: Imagens de MEV para as amostras de vermiculita com diferentes tamanhos de partícula. As imagens A, B, C, D e E foram ampliadas 50 vezes e a imagem F, 164 vezes. (A)  $1400 \mu\text{m} < \phi < 2360 \mu\text{m}$ , (B)  $1180 \mu\text{m} < \phi < 1400 \mu\text{m}$ , (C)  $300 \mu\text{m} < \phi < 1180 \mu\text{m}$  e (D)  $160 \mu\text{m} < \phi < 300 \mu\text{m}$ , (E)  $\phi < 160 \mu\text{m}$  e (F)  $\phi < 160 \mu\text{m}$  ampliada.

### 3.2 Cinética da captura de CO<sub>2</sub> (método integral isoconversional)

Para o estudo cinético da captura de CO<sub>2</sub> foi utilizado vermiculita, com granulometria  $300 \mu\text{m} < \phi < 1180 \mu\text{m}$ , impregnada com CaO (2:1). A Figura 12 mostra as curvas de conversão para os experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento.

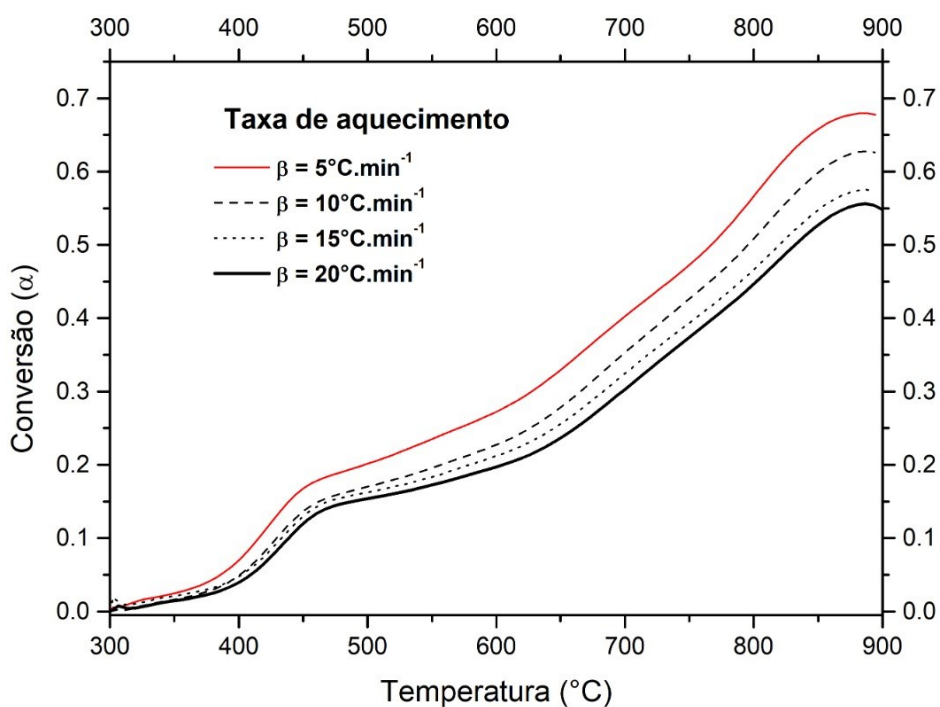


Figura 12: Conversão de CaO em CaCO<sub>3</sub> em diferentes taxas de aquecimento. CaO:vermiculita proporção 2:1; fluxo de CO<sub>2</sub> = 100 ml.min<sup>-1</sup>; granulometria da vermiculita ( $\phi$ ) =  $300 \mu\text{m} < \phi < 1180 \mu\text{m}$ .

Os métodos OFW e KAS foram usados para determinar a energia de ativação aparente do processo de captura de CO<sub>2</sub>. As Figuras 13 e 14 mostram os resultados obtidos usando as equações 12 e 13, respectivamente.



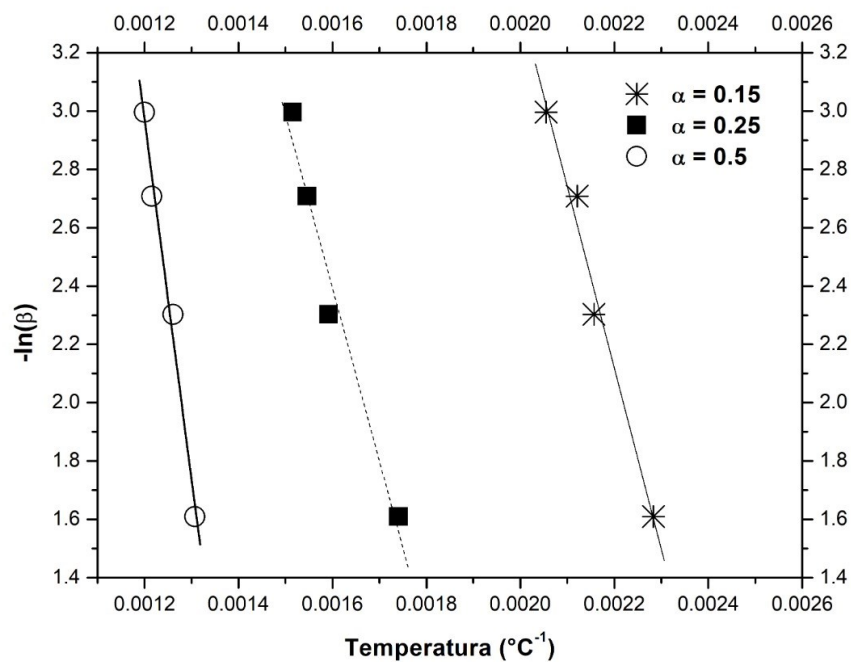


Figura 13: Gráfico isoconversional para o método OSW.

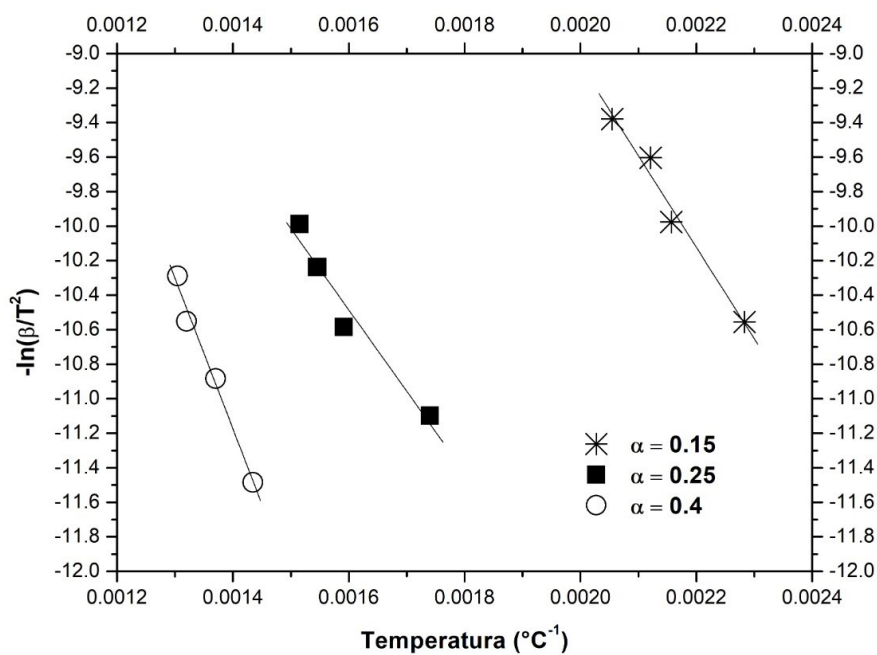


Figura 14: Gráfico isoconversional para o método KAS.

A Tabela 2 mostra os valores de coeficiente de correlação e energia de ativação aparente calculados utilizando ambos os métodos integrais, os resultados mostram bons coeficientes de correlação.

Tabela 2: Energia de ativação aparente e coeficiente de correlação para os métodos OSW e KAS.

Conversão	Método OFW		Método KAS	
	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$R^2$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$R^2$
0.15	67.72	0.9383	43.86	0.9266
0.20	49.54	0.9857	23.67	0.9786
0.25	28.72	0.9873	39.82	0.9461
0.30	48.33	0.9626	66.45	0.9943
0.35	69.03	0.9954	71.10	0.9999
0.40	79.43	0.9999	73.56	0.9908
0.45	82.63	0.9934	90.85	0.9969
0.50	100.17	0.9975	89.49	0.9932
0.55	98.84	0.9957	88.71	0.9932

A Figura 15 mostra a energia de ativação aparente quando calculada para o processo de captura de  $\text{CO}_2$  em função da conversão. Pode-se observar que para baixas conversões ( $\alpha < 0,3$ ), os valores de energia de ativação aparente diminuem, apontando que a etapa de controle é mista ( $20 \text{ kJ} < E_a < 40 \text{ kJ}$ ), ou seja, as etapas química e de difusão ocorrem em valores próximos, fazendo com que o processo seja dependente de ambos. Para valores de conversão maiores que 0,3, os valores de energia de ativação aumentam consideravelmente, sugerindo a etapa de controle química ( $E_a > 40 \text{ kJ}$ ). Em outras palavras, processo tem início com uma energia de ativação necessária entre 60 e 70 kJ/mol, ordem de grandeza de uma ligação química (adsorção química). Como o processo é termodinamicamente favorecido, podemos inferir que a conformação do material resultante após essa primeira camada de adsorção química, contribui para que o processo de adsorção, com mais facilidade que o composto de partida ( $E_a$  diminui), até a conversão de 30 %, em que deve começar a ficar significativo o impedimento estérico. Após essa conversão, a  $E_a$  aumenta, o que é um indício que a reação está sendo dificultada, provavelmente pela mudança do mecanismo de nucleação para difusão.

Acredita-se que em baixas temperaturas a vermiculita não está totalmente expandida e, por isso, a difusão da fase gasosa em sua estrutura lamelar é mais lenta. Assim que a temperatura aumenta, a vermiculita se expande e facilita a difusão de  $\text{CO}_2$  nos poros. Como consequência, a etapa lenta do processo se torna apenas a reação química entre o óxido de cálcio e o dióxido de carbono, o que levou aos maiores valores de energia de ativação.

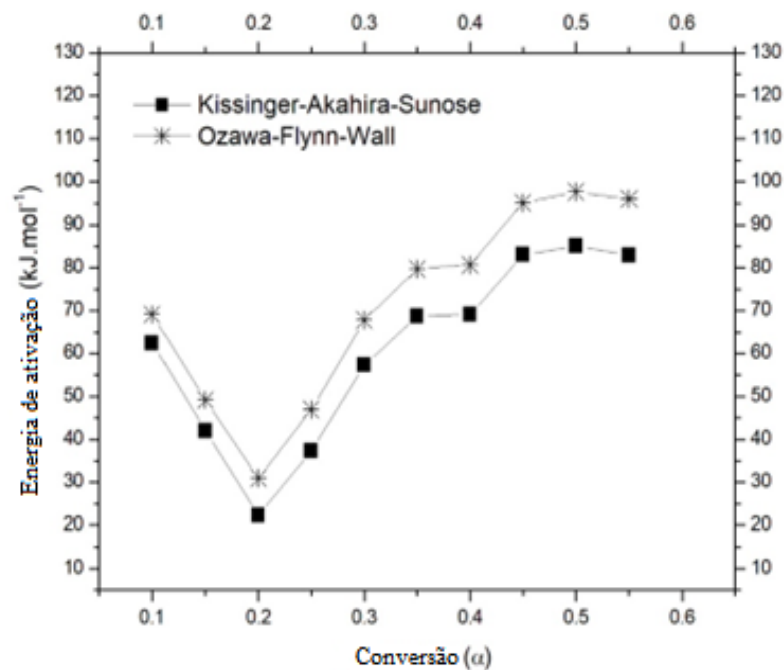


Figura 15: Curva da energia de ativação aparente em função da conversão para as amostras CaO:vermiculita 2:1.

## Conclusões

Pôde-se observar que empregando uma mistura de 75 % CaO e 25 % vermiculita, a capacidade de captura de carbono chegou a 32,2 g de CO<sub>2</sub> por mol de CaO, o que representa um aumento na conversão do óxido em carbonato de cálcio, aproximadamente, de 0,3 para 0,7, em relação ao CaO puro.

Adicionalmente, as maiores conversões acontecem para granulometria na faixa de  $106 \mu\text{m} < \phi < 300 \mu\text{m}$ . Os resultados das isotermas de dessorção e absorção líquida de N<sub>2</sub> pelo método BET apontam que a estrutura lamelar da vermiculita aparenta colapsar em granulometrias menores que 106  $\mu\text{m}$ , diminuindo sua área superficial e, portanto, minimizando sua capacidade de captura de carbono.

A aplicação dos métodos de KAS e OFW forneceram resultados confiáveis, de acordo com os coeficientes de correlação apresentados. Os valores de energia de ativação aparente mostram que para baixas conversões ( $\alpha < 0,3$ ) a etapa de controle do processo é mista, dependendo da reação química e da difusão dos reagentes na superfície da vermiculita, apresentado valores da mesma ordem de magnitude ( $20 \text{ kJ} < E_a < 40 \text{ kJ}$ ). Quando os valores de conversão são maiores que 0,3 ( $\alpha > 0,3$ ), os valores de energia de ativação aparente sugerem que a etapa de difusão passa a não ser relevante na etapa lenta, tornando a carbonatação um processo dependente da etapa química ( $E_a > 40 \text{ kJ}$ ).

## Referências

1. GIBBINS, Jon; CHALMERS, Hannah. Carbon capture and storage. *Energy policy*, v. 36, n. 12, p. 4317-4322, 2008.
2. TOLENTINO, Mario; ROCHA-FILHO, Romeu C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, v. 8, n. 2, p. 10-14, 1998.
3. FRIEDLINGSTEIN, Pierre et al. Global carbon budget 2021. **Earth System Science Data Discussions**, p. 1-191, 2021.
4. DA SILVA, Gelson TST et al. REDUÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM HIDROCARBONETOS E OXIGENADOS:FUNDAMENTOS, ESTRATÉGIAS E DESAFIOS. **Química Nova**, v. 44, p. 963-981, 2021.
5. PETERS, Glen P. et al. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. **Nature Climate Change**, v. 10, n. 1, p. 3-6, 2020.
6. BARRETT, Scott. Political economy of the Kyoto Protocol. **Oxford review of economic policy**, v. 14, n. 4, p. 20-39, 1998.
7. HOROWITZ, Cara A. Paris agreement. **International Legal Materials**, v. 55, n. 4, p. 740-755, 2016.
8. YADAV, Sujeet; MONDAL, S. S. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology. **Fuel**, v. 308, p. 122057, 2022.
9. WALL, Terry F. Combustion processes for carbon capture. **Proceedings of the combustion institute**, v. 31, n. 1, p. 31-47, 2007.
10. BARRETO, Luciano; FREITAS, Andréia Cristina; PAIVA, Lígia. Sequestro de carbono. **Enciclopédia Biosfera**, v. 5, n. 7, 2009.
11. ZHANG, Zhien; BORHANI, Tohid NG; EL-NAAS, Muftah H. Carbon capture. In: **Exergetic, energetic and environmental dimensions**. Academic Press, 2018. p. 997-1016.
12. WILCOX, Jennifer. **Carbon capture**. Springer Science & Business Media, 2012.
13. OSMAN, Ahmed I. et al. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 797-849, 2021.
14. SANCHEZ MOORE, Claudia Cristina. **Análise econômica, energética e ambiental da implementação de sistemas de captura e armazenamento de carbono em termelétricas no Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
15. PETROBRAS. **Programa de CCUS da Petrobrás no pré-sal é o maior do mundo em volume de CO<sub>2</sub> reinjetado**, 2021. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/programa-de-ccus-da-petrobras-no-pre-sal-e-o-maior-do-mundo-em-volume-de-gas-carbonico-co2-reinjetado.htm>. Acesso em dezembro de 2021.
16. PARDEMANN, Robert; MEYER, Bernd. Pre-Combustion Carbon Capture. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1-28, 2015.

17. YADAV, Sujeet; MONDAL, S. S. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology. **Fuel**, v. 308, p. 122057, 2022.
18. GOUGH, Clair; UPHAM, Paul. Biomass energy with carbon capture and storage (BECCS or Bio-CCS). **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 1, n. 4, p. 324-334, 2011.
19. CHAO, Cong et al. Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110490, 2021.
20. KÁRÁSZOVÁ, Magda et al. Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. **Separation and purification technology**, v. 238, p. 116448, 2020.
21. SREEDHAR, Inkollu et al. Carbon capture by absorption—Path covered and ahead. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 1080-1107, 2017.
22. SANNA, A. et al. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 23, p. 8049-8080, 2014.
23. OLAJIRE, Abass A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 364-392, 2013.
24. OELKERS, Eric H.; GISLASON, Sigurdur R.; MATTER, Juerg. Mineral carbonation of CO<sub>2</sub>. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 333-337, 2008.
25. ARCE, GLAF et al. Potencial químico dos diversos minerais brasileiros para captura de carbono por carbonatação mineral. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 6546-6556, 2015.
26. DE CARVALHO PINTO, P. C. et al. A cleaner production of sodium hydrogen carbonate: partial replacement of lime by steel slag milk in the ammonia recovery step of the Solvay process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 8, p. 2311-2321, 2015.
27. PACHECO, Flávia G. et al. Optimization of a lime-based sorbent for carbonation at low temperature enhanced by water vapor. **Fuel**, v. 106, p. 827-836, 2013.
28. DE CARVALHO PINTO, P. C. et al. A integrated route for CO<sub>2</sub> capture in the steel industry and its conversion into CaCO<sub>3</sub> using fundamentals of Solvay process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 4, p. 1123-1139, 2016.
29. ABANADES, Juan Carlos. The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 90, n. 3, p. 303-306, 2002.
30. LI, Panpan et al. High efficient nickel/vermiculite catalyst prepared via microwave irradiation-assisted synthesis for carbon monoxide methanation. **Fuel**, v. 171, p. 263-269, 2016.
31. BERSTAD, David; ANANTHARAMAN, Rahul; JORDAL, Kristin. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture from a natural gas combined cycle by CaO/CaCO<sub>3</sub> looping. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 11, p. 25-33, 2012.
32. DOU, Binlin et al. High temperature CO<sub>2</sub> capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 183, n. 1-3, p. 759-765, 2010.
33. ABANADES, J. Carlos et al. In-situ capture of CO<sub>2</sub> in a fluidized bed combustor. In: **International Conference on Fluidized Bed Combustion**. 2003. p. 133-140.

34. NIKULSHINA, V.; GEBALD, C.; STEINFELD, Aldo. CO<sub>2</sub> capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO<sub>3</sub>-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 2, p. 244-248, 2009.
35. ZHANG, Mengjuan et al. Ultralow-weight loading Ni catalyst supported on two-dimensional vermiculite for carbon monoxide methanation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 9, p. 1873-1878, 2018.
36. DA SILVA, Daniela CD et al. The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst and the methanation of CO and CO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11, p. 8923-8928, 2012.
37. BLAMEY, J. et al. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 2, p. 260-279, 2010.
38. VYAZOVKIN, S. In *The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol. 5: Recent Advances, Techniques and Applications*; Brown, ME; Gallagher, PK, Eds. 2008.
39. OLSZAK-HUMIENIK, M.; MOŻEJKO, J. Kinetics of thermal decomposition of dolomite. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 56, n. 2, p. 829-833, 1999.
40. OZAWA, Takeo. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
41. FLYNN, Joseph H.; WALL, Leo A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry**, v. 70, n. 6, p. 487, 1966.
42. COATS, A. W<sup>†</sup>; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68-69, 1964.
43. WANG, Xudong et al. Reactivity of a Chinese lean iron ore as oxygen carrier: Kinetics and characterization. **Thermochimica Acta**, v. 670, p. 114-122, 2018.
44. GREGG, Sidney John; SING, Kenneth Stafford William; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of The electrochemical society**, v. 114, n. 11, p. 279Ca, 1967.
45. BOYNTON, Robert S. *Chemistry and technology of lime and limestone*, John Wiley&Sons. **Inc., New York**, 1980.
46. OATES, Joseph AH. *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*. **John Wiley & Sons**, 2008.

## Apêndice I - Produção acadêmica

CARBON MANAGEMENT  
2022, VOL. 13, NO. 1, 117-126  
<https://doi.org/10.1080/17583004.2021.2023050>



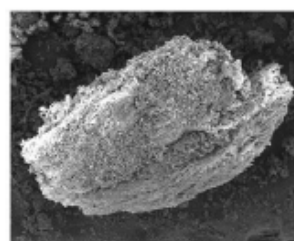
### Capture of CO<sub>2</sub> by vermiculite impregnated with CaO

Matheus Henrique Simplício Pereira<sup>a</sup>, Cláudio Gouvêa dos Santos<sup>b</sup>, Geraldo Magela de Lima<sup>c</sup>, Carlos Giovani Oliveira Bruziquesi<sup>d</sup>, and Victor de Alvarenga Oliveira<sup>a</sup>

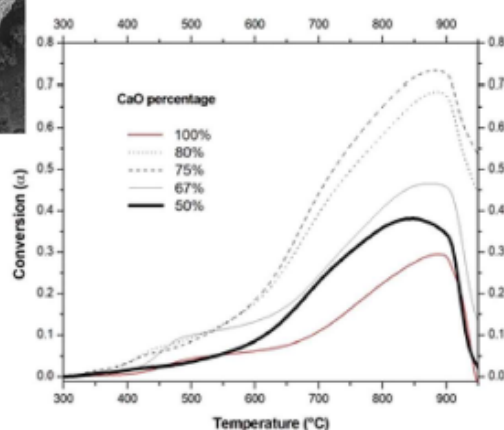
<sup>a</sup> Thermal Analysis and Non-Ferrous Extractive Metallurgy Laboratory, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brazil <sup>b</sup> Polymer Analyses Laboratory, Department of Chemistry, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brazil <sup>c</sup> Coordination Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil <sup>d</sup> Heterogeneous Catalysis Laboratory, Department of Chemistry, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

#### ABSTRACT

Vermiculite samples were impregnated with different amounts of calcium oxide by the conventional thermal heating technique and subject to CO<sub>2</sub> capture experiments in thermal analysis equipment. The amount of CO<sub>2</sub> captured by calcium oxide increased from 13 g of CO<sub>2</sub> per mol of CaO to 16,8 g of CO<sub>2</sub> per mol of CaO when the experiments were carried out with pure calcium oxide and vermiculite impregnated with CaO (1:1), respectively. Integral isoconversional methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Osawa-Flynn-Wall (OFW) were used for the kinetic study of the process and good correlation coefficients were achieved. The apparent activation energy values showed that for low conversions ( $\alpha < 0,3$ ) the controlling step of the process is a mixed step where the chemical reaction and the diffusion of the reagents into the vermiculite have rates of the same order of magnitude ( $20 \text{ kJ} < E_a < 40 \text{ kJ}$ ). For higher conversions values ( $\alpha > 0,3$ ) the apparent activation energy values suggest that the slow step is a chemical step ( $E_a > 40 \text{ kJ}$ ).



Vermiculite + CaO



#### KEYWORDS

CO<sub>2</sub> capture, vermiculite, calcium oxide, isoconversional method, kinetics



**Magnetic Separation Studies of a Lateritic Nickel Ore**

Rafael Leonardo Silva Araújo<sup>1</sup>, Cláudio Gouvêa dos Santos<sup>2</sup>, Geraldo Magela de Lima<sup>1</sup>, Mateus Henrique Simplicio Pereira<sup>1</sup>, Victor de Alvarenga Oliveira<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil – CEP 35400-000

<sup>2</sup>Polymer Analyses Laboratory, Department of Chemistry, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil - CEP 35400-000

<sup>3</sup>Coordination Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil – CEP 31270-901

**Abstract.** Hydrogen reduction and the mal treatment experiments were carried out in the laboratory using a transition zone lateritic nickel ore. The products of the pyrometallurgical operations were subjected to magnetic separation. The ore and samples produced after the thermal processing (reduction and thermal treatment) were characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG), scanning electronic microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS). The qualitative identification of the main mineral transformations was performed and the influence on these thermal transformations in the magnetic properties of the sample was studied. When the reduction experiments were performed at 800 °C, with a magnetic flux of  $97.5 \pm 10.6$  mT, the nickel content increased by up to 43 % (recovery of  $\approx 75$  %) in the magnetic fraction. During the formation of magnetite in the reduction experiments, carried out at 400°C, the sample became very magnetic and, consequently, the unit operation of magnetic separation was not selective. It was possible to remove magnesium from all samples, regardless of the thermal treatment or reduction temperature used. The contents of this element were adjusted to the characteristic values of a limonitic ore.

**Keywords:** Laterite Nickel Ore; Magnetic Separation; Reduction by Hydrogen; Thermal Treatment.

**Email:** [victor@ufop.edu.br](mailto:victor@ufop.edu.br)

**1. Introduction**

The most important primary sources of nickel-metal are sulfide (30 - 40%) and laterite ores (60 - 70 %). Despite the greater abundance of laterite ores, most nickel production (60%) comes from the processing of sulfide sources (Norgate and Jahanshahi, 2011). The largest production of nickel from sulfide sources can be attributed to the higher concentration of nickel in this mineral in comparison with the laterite ores and the technological challenges associated with the processing of the latter (Zevgolis et al., 2010; Kaya and Topkaya, 2011). However, as the world demands

increase with a parallel decrease of the sulfide deposits, the role of the laterite sources is expected to grow significantly in a near future. Some estimates indicate it as the main source of this element within a few years (Zhai et al., 2010). Laterite deposits are formed by severe tropical weathering of other minerals, forming in general different types of lateritic nickel sources. These ores show profiles with different compositions varying from the surface to the bottom, in such a way that normally, more weathered minerals are found closer to the surface, becoming less weathered as deeper layers are reached. As a result, layers situated at different