

UFMG / ICEx / DQ. 887^a

D.501^a

Flávia Gonçalves Pacheco

Estudo da Captura de Dióxido de Carbono por
Misturas de Hidróxido de Cálcio e Óxido de
Magnésio em Baixas Temperaturas

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 – Físico-Química.

Belo Horizonte
2012

Pacheco, Flavia Gonçalves
P116e Estudo da captura de dióxido de carbono por
2012 misturas de hidróxido de cálcio e óxido de magnésio em
D baixas temperaturas / Flavia Gonçalves Pacheco. 2012.
 103 f. : il.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior.

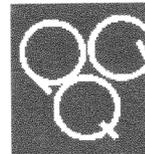
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Físico-química - Teses 2. Cal - Teses 3. Óxido
de magnésio - Teses 4. Modelagem de processos - Teses
5. Cinética química - Teses 6. Difusão - Teses I.
Belchior, Jadson Cláudio, Orientador II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

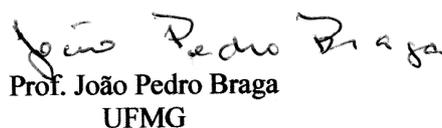


"Estudo da Captura de Dióxido de Carbono por Misturas de Hidróxido de Cálcio e Óxido de Magnésio em Baixas Temperaturas"

Flavia Gonçalves Pacheco

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Jadson Cláudio Belchior - Orientador
UFMG


Prof. João Pedro Braga
UFMG


Prof. Edward de Souza
UFMG


Prof. Flávia Cristina Camilo Moura
UFMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2012.

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Professor
Doutor Jadson Cláudio Belchior e co-orientação do
Professor Doutor Geraldo Magela de Lima.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela oportunidade da vida.

Aos meus pais, Fábio Alves Pacheco e Regina Célia de Oliveira Gonçalves, por todo o carinho, dedicação, exemplo, paciência, apoio e ensinamentos de vida. Amo vocês.

Aos meus irmãos Fábio e Rodrigo, e toda minha família, em especial minha madrinha Dilza, por todo o carinho, apoio e dedicação.

A Roney Aquino, pelo carinho especial, apoio, compreensão, inspiração e realização das análises por infravermelho.

Ao meu orientador, Jadson Cláudio Belchior, e meu co-orientador, Geraldo Magela de Lima, pela orientação e ensinamentos nesses dois anos de convivência.

A todos os amigos de laboratório, em especial Matheus Castro, Daniele Cavanellas, Geison Voga, Fabrício, Bárbara Braga e Wellerson, pela amizade, auxílio constante, boa vontade e momentos de descontração.

A todos os amigos de vida, em especial Michele Cristina, Juliana Midori, Ismael Carvalho, Leandro Dornellas, Fabiana Souza e Everton Luiz pela diferença que fizeram nesses dois anos de trabalho.

A Marcus Canuto e Júlio pela realização das análises no GCMS.

Às professoras doutora Flávia Cristina Camilo Moura e Maria Helena de Araújo por ceder a estrutura para a realização das análises BET e à aluna Paula Costa pela realização das análises BET de minhas amostras.

À professora doutora Maria Irene Yoshida, pela atenção, gentileza e esclarecimentos a respeito de análises térmicas.

Aos funcionários do Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao Breno, pela obtenção das imagens MEV e pela amizade.

Aos mestres, pelo ensinamento e inspiração.

A todos do departamento de química que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Dióxido de Carbono	4
2.2. Métodos de Captura e Separação de CO ₂	5
2.2.1. Absorção	5
2.2.2. Adsorção	7
2.2.3. Separação por Membranas	8
2.3. Permeação de Gases	10
2.3.1. Mecanismos de Permeação	11
2.3.1.1. Superfícies Densas	11
a) Mecanismo da Difusão-Solução	11
2.3.1.2. Superfícies Porosas	12
a) Modelo da Difusão de Knudsen e Fluxo de Poiseuille	16
b) Modelo de Difusão Superficial	17
c) Modelo da Difusão de Knudsen Ativada	17
d) Modelo da Difusão Configuracional	17
e) Modelo de Peneiras Moleculares	18
2.3.1.3. Superfícies Compostas	18
2.4. Retenção de CO ₂ em Substratos Sólidos	19
2.4.1. Compostos de Cálcio	20
2.4.2. Compostos de Magnésio	22
2.4.3. Compostos de Cálcio e Magnésio Mistos	23
2.5. Cinética de Reações Gás-Sólido	24
2.5.1. Modelos de Reações Gás-Sólido	25
2.5.1.1. Modelo do Núcleo em Diminuição	25
2.5.1.2. Modelo do Grão	27
2.5.1.3. Modelo do Poro	28
2.5.1.4. Outros Modelos	30
a) Modelo de Lee	30
2.5.2. Teoria do Complexo Ativado	31
2.6. Termodinâmica de Reações Gás-Sólido	34
2.6.1. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos por Análise Térmica	35

3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1.	Metodologia Experimental	38
3.1.1.	Preparação de Amostras	38
3.1.2.	Ensaio de Carbonatação	39
3.1.3.	Determinação da Conversão da Reação	40
3.1.4.	Caracterização das Amostras.....	43
3.1.4.1.	Análise Química.....	43
3.1.4.2.	Difração de Raios-X.....	43
3.1.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.1.4.4.	Adsorção de Nitrogênio	44
3.1.4.5.	Infravermelho	44
3.1.4.6.	Análise Térmica	44
3.1.5.	Determinação de Parâmetros Termodinâmicos.....	44
3.1.6.	Determinação dos Parâmetros Numéricos.....	46
3.2.	Modelamento Teórico e Metodologia Numérica.....	50
3.2.1.	Determinação dos Parâmetros Cinéticos	50
3.2.2.	Descrição do Sistema em Estudo	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Caracterizações e Ensaio de Carbonatação.....	64
4.2.	Análise Cinética.....	80
4.3.	Análise Termodinâmica.....	87
4.4.	Análise do Sistema em Estudo	90
5.	CONCLUSÕES	95
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
7.	ANEXOS	1
7.1.	ANEXO I – RESULTADOS DE ANÁLISES EXPERIMENTAIS	II
7.2.	ANEXO II – RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DE COMPOSTOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO COMERCIAIS.....	III
7.3.	ANEXO III – RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIAÇÃO DE ENTALPIA DAS DIFERENTES REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO.....	V

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural do dióxido de carbono (Fonte: WIKIPEDIA, 2011).	4
Figura 2. Principais reações características do dióxido de carbono (adaptado de ATKINS <i>et al.</i> , 2008). Reação em destaque corresponde à reação a ser estudada.	5
Figura 3. Mecanismo proposto para a reação entre CO ₂ e aminas. (adaptado de YANG <i>et al.</i> , 2008).	6
Figura 4. Modelo esquemático da permeação de gases em membranas porosas (adaptado de LANGE <i>et al.</i> , 1995).	13
Figura 5. Potencial relativo “U _{Z,A} ” de uma molécula A em função da distância “z” do centro do poro de diâmetro “d _p ” para diferentes valores de diâmetro adimensional (r/σ _A). (Fonte: BURGGRAAF, 1999).	14
Figura 6. Modelo esquemático de alguns dos mecanismos de permeação de gases através de superfícies porosas: a) Difusão de Knudsen, b) Difusão superficial e c) Peneira Molecular (adaptado de SHEKHAWAT <i>et al.</i> , 2003).	16
Figura 7. Representação esquemática da estrutura de uma membrana mista (adaptado de HE <i>et al.</i> , 1996).	19
Figura 8. Representação esquemática das possíveis configurações do CO ₂ sobre a superfície de um óxido metálico (adaptado de PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992).	19
Figura 9. Representação esquemática da composição da partícula do sorvente segundo o modelo do núcleo em diminuição (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).	26
Figura 10. Representação esquemática da sobreposição dos poros no interior da partícula do sorvente segundo o modelo do poro (adaptado de SUN <i>et al.</i> , 2008).	28

Figura 11. Determinação dos parâmetros termodinâmicos em uma curva DSC (Fonte: BRUYLANTS <i>et al.</i> , 2005).....	36
Figura 12. Amostras obtidas a partir dos procedimentos descritos.....	39
Figura 13. Montagem utilizada nos ensios de carbonatação das amostras: (a) motor, (b) cano de escape, (c) reator preenchido pelas amostras, (d) entrada do gás de exaustão e (e) ponto de retirada das amostras.	40
Figura 14. Montagem utilizada para a determinação da conversão das amostras: (a) solução de HCl, (b) recipiente com a amostra, (c) recipiente com água e (d) provetas para medição do volume de gás gerado.....	41
Figura 15. Diagrama para a determinação das entalpias das reações na temperatura do ensaio ($\Delta H_R^{T_e}$) de (a) desidroxilação dos hidróxidos metálicos e (b) descarbonatação do CaCO_3 . Os parâmetros “ T_d ”, “ T_e ”, “ $\Delta H_R^{T_d}$ ”, “ ΔH_a ” e “ ΔH_p ” correspondem à temperatura de decomposição, temperatura do ensaio variação de entalpia da reação na temperatura de decomposição, e variações de entalpia devido ao aquecimento dos reagentes e dos produtos da reação de “ T_e ” à “ T_d ”, respectivamente.	45
Figura 16. Representação esquemática do interior de uma esfera de amostra. Os parâmetros “ N ”, “ R ”, “ N_I ”, “ N_B ” e “ N_A ” representam o núcleo não reagido, a região reagida e os fluxos molares volumétricos dos gases inertes, H_2O e CO_2 , respectivamente.	54
Figura 17. Diagrama de blocos dos cálculos realizados para a resolução do modelo proposto.	63
Figura 18. Curvas obtidos a partir da análise TG para (a) cal hidratada e (b) MgO	65
Figura 19. Difratomogramas obtidos para (a) cal hidratada e (b) MgO	66
Figura 20. Espectros de infravermelho obtidos para (a) cal hidratada e (b) MgO	67

Figura 21. Distribuição de tamanho dos poros obtidas a partir da análise pelo método BET para as amostras com (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.	68
Figura 22. Imagens obtidas por uma análise MEV antes do ensaio de carbonatação para a superfície das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO..	69
Figura 23. Curvas obtidas a partir da análise TG/DTA antes do ensaio de carbonatação das amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.....	70
Figura 24. Espectro de massas obtido a partir da análise por GCMS do gás liberado pela reação das amostras com uma solução HCl 2M.	71
Figura 25. Difratomogramas de raios-X para as amostras antes do ensaio de carbonatação.	72
Figura 26. Espectros de infravermelho obtidos antes do ensaio de carbonatação para as amostras com (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.....	73
Figura 27. Dados de conversão temporal com suas correspondentes barras de erro obtidos para as amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.....	74
Figura 28. Dados de conversão temporal dos sítios ativos disponíveis com suas correspondentes barras de erro obtidos para as amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.....	74
Figura 29. Curvas obtidas a partir da análise TG/DTA após o ensaio de carbonatação das amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (e) 15% de MgO.....	76
Figura 30. Difratomogramas de raios-X para as amostras após os experimentos de carbonatação de CO ₂	77

Figura 31. Espectros de infravermelho obtidos a partir da análise após o ensaio de carbonatação para as amostras com 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.....	78
Figura 32. Imagens obtidas por uma análise MEV após ensaio de carbonatação para a superfície das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.....	79
Figura 33. Imagens obtidas por uma análise MEV após do ensaio de carbonatação para o interior das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.....	80
Figura 34. Dados de conversão temporal experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e ajuste segundo o modelo de Lee considerando as amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.	82
Figura 35. Dados de conversão temporal experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e ajuste segundo o modelo de Lee considerando apenas os sítios ativos disponíveis para a reação das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.	83
Figura 36. Diagramas de fase para as reações de (a) decomposição do Ca(OH)_2 , (b) decomposição do CaCO_3 e (c) carbonatação do Ca(OH)_2	88
Figura 37. Dados experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e previsão teórica da variação da conversão temporal das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.	90
Figura 38. Superfícies de concentração obtidas a partir da aplicação do modelo proposto para as amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.....	92
Figura 39. Concentração média de CO_2 no interior das esferas das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.	93
Figura 40. Dependência de alguns parâmetros médios com a composição das amostras: (a) porosidade inicial, coeficiente de difusão, concentração de sítios ativos disponíveis e	

diâmetro médio de poro, (b) conversões da amostra e (c) temperatura e constantes de reação..... 94

Figura A2.1. Curvas obtidas a partir da análise DTA para (a) Ca(OH)_2 , (b) Mg(OH)_2 , (c) CaCO_3 e (d) MgCO_3 comerciais. III

Figura A2.2. Espectros de infravermelho obtidos a partir da análise de (a) Ca(OH)_2 , (b) CaCO_3 , (c) Mg(OH)_2 e (d) MgCO_3 comerciais. IV

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do dióxido de carbono (Fontes: ATKINS <i>et al.</i> , 2008; LIDE, 2004).....	4
Tabela 2. Classificação do diâmetro de poro segundo a IUPAC (Fonte: FERREIRA, 2000).....	12
Tabela 3. Resumo dos coeficientes da equação (7) para os principais modelos de difusão (Fonte: XIAO e WEI, 1992)	16
Tabela 4. Propriedades de compostos de cálcio (Fontes: DONER e LYNN, 1989; LIDE, 2004; PERRY e GRENN, 1999)	20
Tabela 5. Propriedades de compostos de magnésio (Fontes: DONER e LYNN, 1989; LIDE, 2004; PERRY e GRENN, 1999)	22
Tabela 6. Propriedades estruturais de compostos de cálcio e magnésio mistos (Fonte: DONER e LYNN, 1989)	23
Tabela 7. Composição típica da gasolina comum (% em volume) desconsiderando-se o etanol (Fonte: PORTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2011).....	48
Tabela 8. Composição química (% em massa) dos reagentes cal hidratada e óxido de magnésio.....	64
Tabela 9. Números de onda característicos (cm^{-1}) para diferentes naturezas do CO_2 adsorvido na superfície de CaO, MgO e de misturas de ambos (ALLEN <i>et al.</i> , 2009; FUKUDA e TANABE, 1973; ITO <i>et al.</i> , 1998; JENSEN <i>et al.</i> , 2005; PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992)	67
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir das análises por BET das amostras.....	69
Tabela 11. Parâmetros otimizados para as amostras segundo o modelo de Lee	81

Tabela 12. Parâmetros otimizados para a análise considerando apenas os sítios ativos disponíveis para a reação das amostras segundo o modelo de Lee	82
Tabela 13. Parâmetros otimizados das diferentes amostras segundo o modelo de Lee	83
Tabela 14. Constantes reais das reações ($m^{3(n-1)}\text{mol}^{(1-n)}\text{s}^{-1}$) obtidas a partir da aplicação do modelo de Lee	84
Tabela 15. Energia de ativação da reação estimada para as diferentes amostras	87
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos estimados para a reação de carbonatação das diferentes amostras	88
Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir da aplicação do modelo desenvolvido	91
Tabela A1.1. Características gerais da corrente gasosa.....	II
Tabela A1.2. Características gerais das esferas das amostras e seu leito de partículas...II	
Tabela A3.1. Parâmetros termodinâmicos estimados a partir da análise DTA para as reações de decomposição das diferentes amostras (unidades em J/g).....	V

NOMENCLATURA E ABREVIATURA

A	Fator pré-exponencial ($\text{mol}^{(1-n)}\text{m}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$)
$c_{p,i}$	Calor específico do composto “i” ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
C_i	Concentração molar do composto “i” (mol m^{-3})
d_p	Diâmetro do poro do substrato (m)
d_s	Distância entre sítios adjacentes em um substrato poroso (m)
D	Coefficiente de difusão (m^2s^{-1})
D_e	Coefficiente efetivo de difusão (m^2s^{-1})
D_M	Coefficiente de difusão molecular (m^2s^{-1})
D_{kn}	Coefficiente de difusão de Knudsen (m^2s^{-1})
E	Energia de ativação (J mol^{-1})
E_d	Energia de ativação para difusão (J mol^{-1})
E_{sf}	Energia de ativação para difusão superficial (J mol^{-1})
f	Fator de atrito (---)
F	Fluxo gasoso ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
g	Constante de gravidade (m s^{-2})
g_f	Fator geométrico (---)
h	Coefficiente de convecção ($\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$)
k	Constante da reação ($\text{mol}^{(1-n)}\text{m}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$)
k_a	Constante aparente da reação ($\text{mol}^{(1-n)}\text{m}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$)
k_b	Constante de Boltzman (J K^{-1})
k_m	Coefficiente de transferência de massa (m s^{-1})
k_x	Constante de proporcionalidade entre a conversão da amostra e a conversão das espécies ativas disponíveis para a reação (---)
K	Constante de equilíbrio (---)
K_l	Perda de carga localizada (m)
l	Comprimento (m)
L_0	Comprimento inicial total dos poros não sobrepostos (m)
m_i	Massa do composto “i” (g)
MM_i	Massa molar do composto “i” (g mol^{-1})
n	Ordem da reação (---)
n_i	Número de mols do composto “i” (mol)
p	Pressão (atm)

Pr	Número de Prandtl (---)
q	Taxa de geração de energia por unidade de volume do meio ($W\ m^{-3}$)
Q	Vazão da corrente gasosa ($mol\ m^{-3}$)
Q_i	Fluxo molar do componente “i” ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)
r	Raio (m)
r_c	Raio do núcleo não reagido (m)
R	Constante universal dos gases ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
R_A	Taxa da reação por unidade de volume do meio ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
R_i	Taxa de formação/consumo do composto “i” ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
R_p	Raio da esfera de amostra (m)
Re	Número de Reynolds (---)
S_0	Área superficial específica inicial ($m^2\ m^{-3}$)
S	Área superficial específica ($m^2\ m^{-3}$)
Sc	Número de Schmidt (---)
Sh	Número de Sherwood (---)
St	Número de Stanton (---)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
T_{inf}	Temperatura da corrente gasosa (K)
T_p	Temperatura no interior das esferas das amostras (K)
u	Velocidade ($m\ s^{-1}$)
U	Velocidade da corrente gasosa no interior do leito de partículas ($m\ s^{-1}$)
U_t	Velocidade da corrente gasosa no leito de partículas vazio ($m\ s^{-1}$)
V	Volume da esfera de amostra (m^3)
V_{Mi}	Volume molar do composto “i” ($cm^3\ mol^{-1}$)
x_i	Fração mássica do componente “i” na amostra (---)
X	Conversão da amostra (---)
X_d	Conversão dos sítios ativos disponíveis para a reação (---)
X_u	Conversão final da amostra em um tempo infinito (---)
z	Número de coordenação (---)
Z	Razão estequiométrica do volume do produto sólido pelo do reagente sólido (---)
ΔA	Parâmetro das eqs. (33) e (35) (---)

ΔB	Parâmetro das eqs. (33) e (35) (K^{-1})
ΔC	Parâmetro das eqs. (33) e (35) (K^{-2})
ΔD	Parâmetro das eqs. (33) e (35) (K^2)
ΔH	Varição de entalpia ($J mol^{-1}$)
ΔS	Varição de entropia ($J K^{-1} mol^{-1}$)
ΔG	Varição da energia de Gibbs ($J mol^{-1}$)

Letras gregas

α	Difusividade térmica ($m^2 s^{-1}$)
δ	Razão entre o volume molar de $Ca(OH)_2$ e MgO inicialmente presente na amostra (---)
ϵ_0	Porosidade inicial (---)
ϵ	Porosidade (---)
ϵ_L	Porosidade do leito de partículas (---)
γ	Coefficiente de atividade (---)
η	Razão molar de Ca por Mg na amostra (---)
λ	Distância entre poros (m)
λ_l	Caminho livre (m)
μ	Viscosidade (Pa s)
ν	Viscosidade cinemática ($m^2 s^{-1}$)
ν_v	Frequência vibracional da rede cristalina (min^{-1})
ν_e	Frequência vibracional da molécula gasosa no interior do poro (min^{-1})
ΣV_A	Volume de difusão das moléculas do composto "A" (Å^3)
θ	Ocupância (---)
ρ_i	Densidade do composto "i" ($g cm^{-3}$)
σ	Comprimento característico de Lennard-Jones (m)
τ	Tortuosidade (---)

Abreviaturas

ATR	Attenuated Total Reflectance / Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer, Emmett, Teller
DEA	Dietanolamina

DGA	Diglicoamina
DIPA	Diisopropanolamina
DRX	Difração de raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry / Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Differential Thermal Analysis / Análise Térmica Diferencial
ESA	Electrical Swing Adsorption / Adsorção por Troca Elétrica
FT-IR	Fourier Transform-Infrared / Infravermelho Transformada de Fourier
GCMS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry / Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry / União Internacional da Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards / Comissão Conjunta sobre Normas de Difração de Pó
MDEA	Dimetil-dietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSA	Pressure Swing Adsorption / Adsorção por Troca de Pressão
TEA	Trietanolamina
TSA	Thermal Swing Adsorption / Adsorção por Troca Térmica

RESUMO

O presente trabalho consistiu em estudar a reação de carbonatação de cal hidratada modificada por pequenas percentagens de óxido de magnésio (MgO) a partir de dióxido de carbono (CO₂) proveniente do gás de exaustão de um motor a gasolina. Para tanto, inicialmente sintetizou-se esferas dos sólidos adsorventes e submeteu-as a ensaios de carbonatação em um reator de leito fixo em escala de laboratório. As conversões das amostras foram, então, avaliadas, sendo os dados obtidos analisados por modelos cinéticos e de difusão. Uma análise qualitativa da termodinâmica do processo foi também realizada com o intuito de se verificar a espontaneidade da reação. A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada a partir da aplicação do modelo de Lee (LEE, 2004), enquanto que os parâmetros termodinâmicos foram estimados por meio de uma análise DTA. Os coeficientes de difusão e demais parâmetros do sistema foram calculados a partir da aplicação de um modelo simplificado desenvolvido com base nas características gerais do sistema usando a segunda lei de Fick. Observou-se que a carbonatação realizada na presença de vapor d'água a temperatura de aproximadamente 100°C apresenta um comportamento cinético semelhante ao da reação com CaO em temperaturas superiores a 300°C. Verificou-se também que a reação é cinética e termodinamicamente favorecida para as condições estudadas. O comportamento cinético do sistema, entretanto, mostrou-se fortemente influenciado pelo tamanho dos poros das amostras, pela dispersão das espécies de cálcio ativas pela superfície do substrato e pela concentração do aditivo (a qual é capaz de gerar um aperfeiçoamento estrutural por meio da formação de uma estrutura microporosa que dispersa as espécies de cálcio ativas). Um balanço entre tais fatores indicaram a presença de uma concentração ótima de MgO entre 5% e 10% em volume para as condições estudadas. Tal atribuição foi realizada devido à maior capacidade total de captura de CO₂, maior permeação do gás dentro do substrato e alta reatividade sustentada por um período maior de tempo apresentada por essas amostras. O modelo desenvolvido se mostrou satisfatório na estimativa dos parâmetros do sistema, prevendo conversões que apresentaram coeficientes de correlação com os dados experimentais superiores a 0,95. Tal modelo apresenta a vantagem de poder prever parâmetros de reações gás-sólido com adsorventes porosos a baixa temperatura a partir de uma formulação mais simples com menor demanda computacional. Dessa forma, o presente trabalho representa uma metodologia simples, rápida e eficiente na avaliação de composições ótimas de misturas de materiais adsorventes para a captura de um determinado gás, em particular, com o foco no dióxido de carbono.

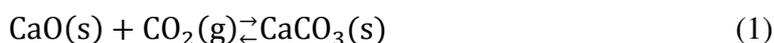
ABSTRACT

The present work has studied the carbonation reaction of hydrated lime modified by small percentages of magnesium dioxide (MgO) by the carbon dioxide (CO₂) from the exhaust gas of a petrol engine. For this purpose, spherical pellets of solid adsorbents were synthesized and submitted to carbonation essays in a lab-scale fixed bed reactor. The samples conversions were then evaluated and the obtained data were analyzed considering kinetic and diffusion models. A qualitative thermodynamic analysis of the process was also performed aiming to verify the spontaneity condition. The kinetic parameters were determined through the application of Lee's model (LEE, 2004), while the thermodynamic parameters were estimated by means of a DTA analysis. The diffusion coefficients and other system parameters were calculated through the application of a simplified model developed based on the general characteristics of the system and Fick's second law. The results showed that at low temperature carbonation of lime in the presence of steam presents a kinetic behavior similar to the reaction between CO₂ and CaO at temperatures above 300°C. It was also verified that the reaction is kinetic and thermodynamically favored for the conditions studied. The kinetic, however, is strongly influenced by the adsorbent pore size, the calcium active species dispersion on on on the substrate surface and by the additive concentration (which can lead to a structural improvement due to the formation of a microporous structure that disperses the calcium active species on the structure). A balance of these factors indicated the presence of an optimum MgO concentration between 5% and 10% by volume for the conditions studied. This result can be attributed to their higher total capacity of capture of CO₂, increased permeation of the gas inside the substrate and a high reactivity presented by these concentrations through a long period of time. The developed model has proved satisfactory in estimating the system parameters, showing correlation coefficients above 0.95 for the estimated conversions. The proposed model has the advantage of being able to predict parameters of any gas-solid reaction with porous adsorbents at low temperature from a simpler formulation that requires less computational cost. Thus, this work represents a simple, fast and efficient methodology to evaluate optimal compositions of mixtures of adsorbent compounds for the capture of any gas with particular attention to carbon dioxide.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Anualmente milhares de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) são emitidas para a atmosfera das quais cerca de 30% provém de usinas de combustíveis fósseis (AARON e TSOURIS, 2005). Dados recentes (HOFMANN *et al.*, 2009) mostram um aumento significativo de sua concentração (cerca de 2 ppm anuais), o que tem interferido no equilíbrio climático global devido ao aumento do efeito estufa. Estudos têm sido propostos com o intuito de se reduzir essa emissão de uma forma econômica por meio de processos tais como a reação do gás com sorventes sólidos ou líquidos, sua separação por membranas, o desenvolvimento de novas formas de disposição ou sua transformação catalítica em matérias-primas de interesse industrial, como, por exemplo, o metanol (AARON e TSOURIS, 2005; BUTT *et al.*, 1996; YANG *et al.*, 2008).

Adsorventes sólidos se encontram normalmente na forma de óxidos e hidróxidos metálicos dentre os quais se destacam o cálcio e o magnésio. O CO₂ interage com a superfície desses óxidos por meio de uma reação denominada carbonatação. Pesquisas com minerais compostos por óxidos, hidróxidos e carbonatos desses elementos mistos ou sozinhos têm sido desenvolvidas com o intuito de se aprimorar o conhecimento sobre o processo (BHATIA e PERLMUTTER, 1983; BUTT *et al.*, 1996; DOBNER *et al.*, 1977; GUPTA e FAN, 2002; LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009; SHIH *et al.*, 1999; SYMONDS *et al.*, 2009). A carbonatação do óxido de cálcio (CaO), por exemplo, tem sido amplamente estudada visando à separação do CO₂ de gases de combustão (GUPTA e FAN, 2002), gás de síntese (SYMONDS *et al.*, 2009) e até mesmo do ar (NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009). Tal reação pode ser representada por:



Essa reação é governada por duas cinéticas: (i) um rápido período inicial quimicamente controlado pela taxa de colisões das moléculas gasosas com a superfície sólida, e (ii) um regime mais lento, controlado por difusão, em que a camada compacta do produto sólido formado (CaCO₃) retarda o avanço da reação (BHATIA e PERLMUTTER, 1983; GUPTA e FAN, 2002; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009). Vapor de água atua como um iniciador, e é capaz de acelerar a cinética da reação

possivelmente devido a formação do intermediário Ca(OH)_2 e/ou a presença de grupos hidróxilas na superfície do material adsorvente; os quais interagem mais fortemente com o CO_2 (BHATIA e PERLMUTTER, 1983; LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007). A presença de umidade foi reportada também como capaz de aumentar a capacidade de captura de CO_2 pelos óxidos citados, o que tem sido atribuído e à possível formação de fissuras devido a uma constante decomposição/adsorção de água pelo hidróxido formado em ensaios a altas temperaturas (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010; LINDÉN *et al.*, 2011; MANOVIC e ANTHONY, 2010). A reação completa de carbonatação do CaO em presença de água pode ser representada por:



Diferentes modelos têm sido propostos com o intuito de se estudar a cinética das reações (1) e (2) a partir de experimentos normalmente realizados com amostras em pó a temperaturas na faixa de 300°C a 725°C (BHATIA e PERLMUTTER, 1983; LEE, 2004; SHIH *et al.*, 1999). Tais sistemas apresentam a característica de uma conversão incompleta devido ao fechamento dos poros pelo produto sólido formado. Conversões típicas se encontram normalmente na faixa de 70-90% (LEE, 2004). O material reagido pode ser recuperado por meio de sua calcinação e reutilizado em um processo cíclico de carbonatação-calcinação. O material adsorvente reutilizado, entretanto, apresenta menores conversões finais devido à sinterização das amostras durante sua calcinação, a qual reduz o tamanho dos poros, aumentando, assim, a resistência à difusão (ALBRECHT *et al.*, 2008; DOBNER *et al.*, 1977; GUPTA e FAN, 2002; SYMONDS *et al.*, 2009).

Estudos com materiais mistos de cálcio e magnésio têm sido descritos na literatura. Trabalhos recentes indicam que a adição de compostos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos é capaz de reduzir o processo de sinterização, aumentando, assim, a capacidade de captura de CO_2 nos diferentes ciclos (ALBRECHT *et al.*, 2008; DOBNER *et al.*, 1977; LIU *et al.*, 2010; REDDY e SMIRNIOTIS, 2004). Particularmente para os compostos de magnésio, DOBNER *et al.* (1977) verificou em um estudo com dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que as espécies de magnésio são inativas frente ao CO_2 em ensaios a altas temperaturas, mas fornecem maior resistência e reatividade por dispersar os cristais de cálcio ativos na microestrutura e melhorar o transporte dos

gases. No entanto, a menor concentração de cálcio superficial reduz a conversão final devido à baixa reatividade do aditivo. Em um estudo quântico da adsorção de CO₂ por clusteres de óxidos de cálcio e magnésio, JENSEN *et al.* (2005) demonstraram que compostos de cálcio apresentam uma interação mais forte com o gás, resultado esse concordante com os obtidos experimentalmente (ALBRECHT *et al.*, 2008; DOBNER *et al.*, 1977). Mais recentemente KADOSSOV & BURGHAUS (2008) estudaram a cinética de adsorção de CO, NO e CO₂ em CaO e alcançaram um resultado semelhante por meio da comparação da energia de ligação do CO₂ em ambos os adsorventes. ALLEN *et al.* (2009) verificaram adicionalmente que uma camada de carbonatos se forma rapidamente sobre a superfície dos adsorventes e que a carbonatação em presença de água só é favorecida frente a adsorção da água para os compostos de cálcio. De uma forma geral verifica-se uma diminuição contínua na capacidade de captura de CO₂ com o aumento da concentração de MgO (ALBRECHT *et al.*, 2008). Deve haver, entretanto, uma concentração desse aditivo capaz de melhorar a estrutura da amostra sem afetar substancialmente sua conversão final. Os efeitos da presença de baixas percentagens de MgO em reações de carbonatação em baixas temperaturas, entretanto, não estão bem caracterizados na literatura.

O presente trabalho teve como objetivo geral analisar cineticamente e difusionalmente a reação de carbonatação de esferas de cal hidratada modificada por MgO em pequenas percentagens em presença de água e a baixas temperaturas. Os objetivos específicos compreenderam a:

- Obter esferas de cal hidratada com diferentes percentagens de MgO e caracterizar os mesmos;
- Utilizar as esferas obtidas para adsorver CO₂ do gás de exaustão de um motor a gasolina e avaliar as diferenças na cinética e na extensão da reação nas diferentes amostras;
- Estimar parâmetros termodinâmicos para avaliar a espontaneidade da reação;
- Desenvolver um modelo teórico simplificado que descreva a variação temporal e espacial das principais variáveis de processo durante a ocorrência da reação;
- Analisar a variação temporal das principais propriedades do sistema nas diferentes amostras;
- Verificar a ocorrência da reação nas condições economicamente atrativas de baixa temperatura, pressão ambiente e amostras na forma de esferas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono (CO_2) corresponde a um ácido de Lewis relativamente fraco que se apresenta no estado gasoso nas condições normais ambientes de temperatura e pressão (25°C e 1 atm). Presente na atmosfera em uma percentagem próxima a 4%, esse gás poliatômico está envolvido no efeito estufa devido a suas absorções vibracionais na frequência do infravermelho que bloqueiam a radiação de calor da Terra (ATKINS *et al.*, 2008). Sua contribuição sobre os efeitos de aquecimento global é bastante significativa (cerca de 60%), o que pode ser atribuído à sua presença mais abundante na atmosfera frente aos outros gases do efeito estufa (YANG *et al.*, 2008). Composto por dois átomos de oxigênio e um de carbono, sua molécula apresenta uma geometria linear cuja representação estrutural pode ser modelada conforme a figura abaixo:

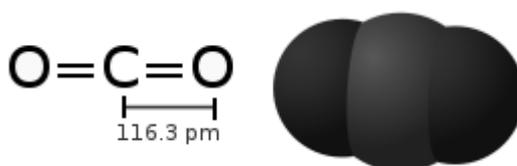


Figura 1. Representação estrutural do dióxido de carbono (Fonte: WIKIPEDIA, 2011).

Algumas das principais propriedades do CO_2 e de suas reações características são apresentadas na Tabela 1 e na Figura 2, respectivamente (ATKINS *et al.*, 2008; LIDE, 2004).

Tabela 1. Propriedades do dióxido de carbono (Fontes: ATKINS *et al.*, 2008; LIDE, 2004)

Massa molar / g mol^{-1}	Densidade / g dm^{-3}	Ponto de fusão / $^\circ\text{C}$	Ponto de ebulição / $^\circ\text{C}$	Número de Onda / cm^{-1}	Comprimento de ligação / pm
44,01	1,799	-56,56	-78,4	2449 / 1338	116

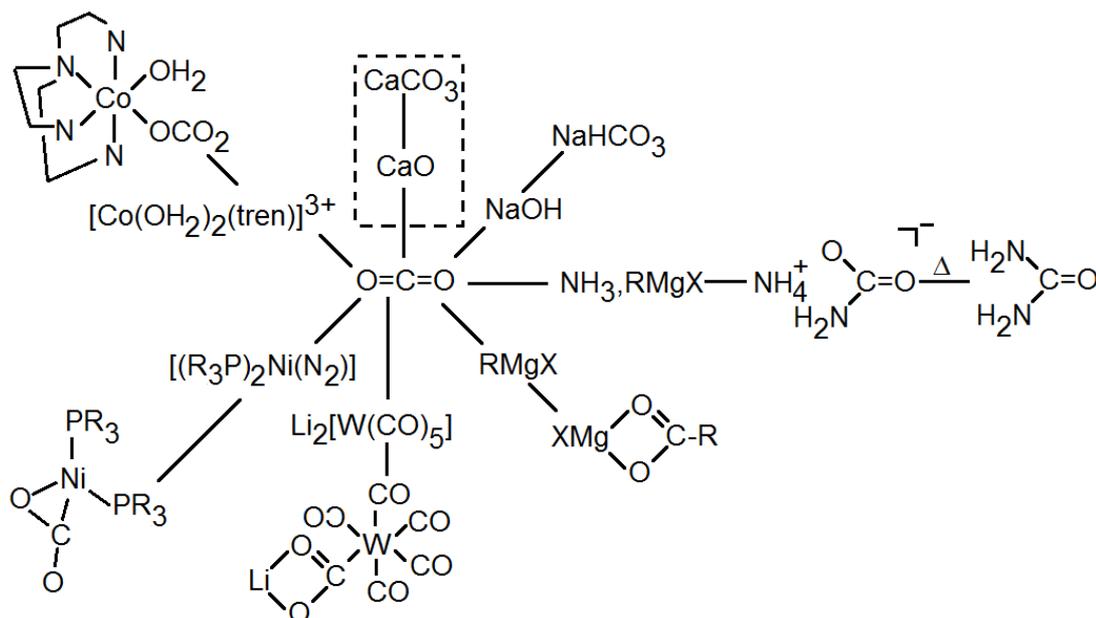


Figura 2. Principais reações características do dióxido de carbono (adaptado de ATKINS *et al.*, 2008). Reação em destaque corresponde à reação a ser estudada.

2.2. Métodos de Captura e Separação de CO_2

A concentração de CO_2 na atmosfera terrestre vem crescendo de forma significativa nos últimos anos, sendo sua taxa de aumento atual da ordem de 2 ppm por ano (até 1970 essa taxa era inferior a 1 ppm por ano) (HOFMANN *et al.*, 2009). Devido à sua participação na amplificação do efeito estufa, diferentes tecnologias vêm sendo empregadas com o intuito de se reduzir a emissão desse gás. Essa redução pode ser alcançada de duas formas distintas: por meio da diminuição de sua geração ou por meio do aperfeiçoamento de métodos para sua captura. A captura desse gás corresponde uma solução em médio prazo que permite que se continue a obter energia a partir de fontes fósseis até que se desenvolva o uso viável de fontes renováveis de energia. Esta seção irá discutir três dos principais métodos atualmente existentes para a captura do CO_2 : absorção, adsorção e separação por membranas. Outros métodos compreendem a separação criogênica e a formação de hidratos (AARON e TSOURIS, 2005).

2.2.1. Absorção

A separação de CO_2 de correntes gasosas por meio do processo de absorção é realizada a partir do uso de solventes líquidos ou matrizes sólidas. Este processo

corresponde ao método de captura de CO₂ mais desenvolvido atualmente, e ocorre através de interações físicas ou químicas entre o meio absorvente e o gás (YANG *et al.*, 2008). Na absorção física a interação entre o gás e o sorvente ocorre de forma relativamente fraca, por meio de interações de Van der Waals, o que leva a um baixo consumo de energia para a regeneração do mesmo (MORO, 2006). Esse processo é melhor aplicado em condições de altas pressões e baixas temperaturas (condições que favorecem uma maior solubilidade do gás nos solventes) (FIGUEROA *et al.*, 2008; OLAJIRE, 2010). Dentre os materiais absorventes mais aplicados na indústria destacam-se metanol frio (Rectisol), dimetiléter de polietileno glicol (Selexol), carbonato de propileno, sulfolano, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (FIGUEROA *et al.*, 2008; MCKEE, 2002).

A absorção química, por sua vez, envolve a ocorrência de reações químicas reversíveis com a consequente formação de ligações mais fortes. Esse processo apresenta uma maior capacidade de absorção do gás, mas demanda uma quantidade maior de energia para a regeneração do absorvente (OLAJIRE, 2010). Sua aplicação é preferida nas condições de pressões baixas a moderadas (OLAJIRE, 2010) e permite recuperar até 98% do dióxido de carbono da corrente gasosa produzindo CO₂ com uma pureza superior a 99,95% (VGB POWER TECH, 2004). Dentre os compostos mais estudados para tal fim se destacam as alcanolaminas: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), dimetil-dietanolamina (MDEA), diglicolamina (DGA), trietanolamina (TEA) e diisopropanolamina (DIPA) (MCKEE, 2002). A Figura 3 mostra o mecanismo proposto pela literatura para as reações entre CO₂ e aminas. Segundo esse mecanismo, são necessários de 2 moles da amina para cada mol de CO₂ reagido para a formação do bicarbonato estável.

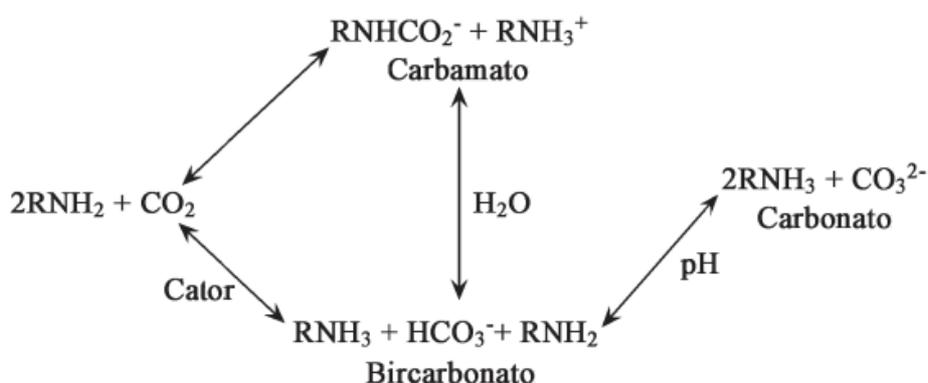


Figura 3. Mecanismo proposto para a reação entre CO₂ e aminas. (adaptado de YANG *et al.*, 2008).

A absorção em MEA corresponde ao sistema mais extensivamente estudado e utilizado para a remoção de CO₂ e de gases ácidos em geral (MORO, 2006). Isto pode ser atribuído ao fato deste ser o solvente de mais baixo custo dentre as alcanolaminas, por apresentar uma cinética de reação rápida e trabalhar bem a baixas pressões e baixas concentrações de CO₂ (MORO, 2006). No entanto, o uso da MEA apresenta as desvantagens de alta degradação na presença de gases ácidos (tais como SO_x e NO_x, os quais reagem com o solvente formando sais estáveis), alta corrosividade na presença de O₂ e alta demanda de energia para sua regeneração (AARON e TSOURIS, 2005; MCKEE, 2002; MORO, 2006; STEENEVELDT e BERGER, 2006). O uso de aminas secundárias e terciárias leva a menores taxas de degradação e gastos na regeneração. Sua absorção, porém, ocorre a taxas consideravelmente mais baixas (MORO, 2006). O uso de uma solução de aminas de diferentes tipos pode levar a uma redução substancial no gasto energético necessário pra a recuperação do solvente sem uma diminuição muito significativa na capacidade de absorção do mesmo (YANG *et al.*, 2008).

2.2.2. Adsorção

A adsorção corresponde a um processo de captura de CO₂ que se baseia nas forças intermoleculares entre esse gás e a superfície de um material sólido. Diferentemente da absorção, a qual envolve a permeação da substância a ser absorvida por todo o material absorvente e se apresenta, assim, como um processo generalizado; a adsorção ocorre apenas na superfície dos materiais e apresenta forte dependência de variáveis operacionais tais como temperatura, pressão parcial, forças superficiais e tamanho do poro do adsorvente (AARON e TSOURIS, 2005; MCKEE, 2002; MORO, 2006). Tal como no processo de absorção, pode-se estabelecer a relação de uma maior demanda energética para a recuperação do adsorvente quanto mais forte for a interação do mesmo com as moléculas de gás (ANDERSON e NEWELL, 2003).

Industrialmente o processo de captura de CO₂ por adsorção compreende duas etapas: inicialmente realiza-se a remoção seletiva do gás de uma corrente gasosa pelo material adsorvente e depois se regenera esse material por meio do processo de dessorção. A dessorção pode ser obtida através da redução da pressão (PSA - *Pressure Swing Adsorption*), do aumento da temperatura (TSA - *Temperatura Swing Adsorption*), da passagem de uma corrente elétrica de baixa voltagem através do adsorvente (ESA - *Electrical Swing Adsorption*), por processos híbridos (PTSA) ou por lavagem com outros

gases (AARON e TSOURIS, 2005; ANDERSON e NEWELL, 2003; MCKEE, 2002; MORO, 2006; OLAJIRE, 2010). As tecnologias PSA e TSA correspondem aos métodos mais desenvolvidos e aplicados atualmente. Dentre estes, o PSA apresenta menor demanda energética e maiores taxas de regeneração sendo, dessa forma, mais utilizado (AARON e TSOURIS, 2005).

Adsorventes sólidos são normalmente dispostos em leitos empacotados que operam em processos cíclicos de adsorção/regeneração (MCKEE, 2002; MORO, 2006). Exemplos de sólidos utilizados para o caso específico de separação do CO₂ são peneiras moleculares, carvão ativado e compostos de lítio (silicatos e zirconatos). Vantagens de sua utilização compreendem a simplicidade do processo e o custo relativamente baixo para concentrações molares de CO₂ na faixa de 28% a 34% (AARON e TSOURIS, 2005).

A adsorção ainda não é um processo considerado atrativo para separação de CO₂ em grande escala devido as suas características de operação a baixas temperaturas, baixa seletividade para o CO₂, baixa capacidade dos sólidos adsorventes, cinética lenta e alta demanda de energia para regeneração (MCKEE, 2002; MORO, 2006). Entretanto, a adsorção desempenha um papel satisfatório quando utilizada após outro processo de captação em um sistema híbrido (AARON e TSOURIS, 2005).

2.2.3. *Separação por Membranas*

A separação de gases por membranas corresponde atualmente ao método mais promissor de captura de CO₂ (AARON e TSOURIS, 2005). Investimentos nessa área se devem às vantagens apresentadas por esse processo frente aos processos tradicionais (absorção e adsorção, dentre outros), tais como simplicidade, facilidade de operação e equipamentos compactos (PANDEY e CHAUCHAN, 2001).

Estudos iniciais do transporte de gás através de membranas datam da metade do século dezenove com o trabalho de Thomas Graham (1805;1869), o qual realizou experimentos de transporte de gases com membranas poliméricas. O uso desse tipo de membrana em separações industriais se tornou economicamente competitivo no final da década de 70, em aplicações como a separação de hidrogênio de correntes de amônia. A aplicação das membranas poliméricas é, no entanto, limitada, devido a problemas como entupimento, compactação, degradação e instabilidade térmica. Essas limitações incentivaram o estudo de membranas inorgânicas, estudos esses que se iniciaram na

década de 40 com o desenvolvimento de membranas porosas de vidro e membranas para separação de isótopos de urânio (PANDEY e CHAUCHAN, 2001). Dentre os materiais constituintes das membranas inorgânicas mais comuns destacam-se a sílica, alumina, carbono e aluminossilicatos (SHEKHAWAT *et al.*, 2003).

De uma forma geral pode-se dividir as membranas em duas categorias: membranas densas e porosas. Nas primeiras, a separação se baseia nas diferentes interações físicas ou químicas entre a membrana e a mistura gasosa, as quais levam a diferentes velocidades de permeação dos componentes através do meio físico. Dessa forma a separação fica condicionada à seletividade e à permeabilidade da membrana, a qual é composta por materiais como metais, cerâmicos ou sólidos eletrolíticos (PANDEY e CHAUCHAN, 2001; SHEKHAWAT *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2008). Membranas porosas apresentam como mecanismos de transporte principais a diferença entre o peso molecular das espécies (difusão de Knudsen), interações superficiais (difusão superficial e condensação capilar) e diferença de tamanho das moléculas da mistura gasosa (peneiras moleculares) (PANDEY e CHAUCHAN, 2001; SHEKHAWAT *et al.*, 2003). As interações superficiais, quando presentes, podem impedir a passagem dos constituintes não adsorvidos nos poros, por reduzir drasticamente o tamanho dos mesmos (RAO e SIRCAR, 1996). Essas interações são introduzidas muitas vezes por meio de modificações superficiais na membrana.

As membranas porosas, quando comparadas às densas, apresentam menor resistência para a transferência de massa (maior permeabilidade), mas menor seletividade na separação. Dessa forma, tem-se buscado por novos materiais que combinem as características dessas duas membranas, se destacando nesse sentido a pesquisa por materiais híbridos. Materiais híbridos são materiais preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. Essa combinação resulta em um composto que combina as características de seus constituintes e apresenta, dessa forma, propriedades complementares, as quais não são encontradas em um único material (JOSÉ e PRADO, 2005).

O uso de membranas para a separação de gases tem sido muitas vezes associado ao uso de solventes para absorção em módulos que aumentam a área de contato entre os fluidos. Com isso reduz-se o efeito negativo de degradação do solvente e possibilita-se uma diminuição de até 65% no tamanho das unidades de absorção (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

2.3. Permeação de Gases

A difusão corresponde ao processo de transporte de matéria ao longo de um sistema devido ao movimento molecular aleatório de suas partículas (CRANK, 1975; CUSSLER, 1984). Moléculas individuais não submetidas à ação de um campo elétrico e/ou magnético se deslocam de forma aleatória no espaço. Entretanto, conjuntos de moléculas tendem a se deslocar de forma a se espalhar uniformemente sobre um determinado volume (tendo em vista a presença de moléculas se movimentando em todas as direções), sendo possível determinar matematicamente a taxa de transferência do mesmo entre duas regiões com diferentes concentrações (ou pressões) de um determinado componente. Essa determinação pode ser realizada por meio de dois modelos distintos: o modelo de transferência de massa e o modelo de Fick (CUSSLER, 1984).

O modelo de transferência de massa corresponde a uma formulação mais simples normalmente aplicada quando se trabalha com valores médios da força motriz. Seu desenvolvimento admite que o fluxo de uma determinada espécie seja diretamente proporcional ao gradiente da força motriz do movimento (potencial químico), sendo a constante de proporcionalidade denominada coeficiente de transferência de massa (CUSSLER, 1984).

O modelo de Fick foi desenvolvido em 1855 por analogia com o trabalho de Fourier para a condução de calor. Partindo de um formalismo mais rigoroso, os resultados de sua aplicação permitem a determinação das propriedades (concentração/pressão) em cada coordenada espacial do sistema ao longo do tempo. Nesse modelo o fluxo é admitido como sendo proporcional ao quociente da força motriz pela distância a ser percorrida, sendo a constante de proporcionalidade equivalente ao coeficiente de difusão, uma grandeza dependente da natureza das substâncias (CUSSLER, 1984).

A difusão através de superfícies sólidas pode muitas vezes governar a velocidade de ocorrência de reações químicas e de outros processos de interesse industrial, tal como a separação de gases. Diferentes mecanismos de permeação estão descritos na literatura (BURGGRAAF, 1999; LANGE *et al.*, 1995; PANDEY e CHAUCHAN, 2001; WIJMANS e BAKER, 1995; XIAO e WEI, 1992) para substratos densos e porosos. Os principais modelos aceitos atualmente serão descritos a seguir.

2.3.1. Mecanismos de Permeação

2.3.1.1. Superfícies Densas

A difusão de gases através de superfícies densas é atualmente descrita por modelos tais como o da difusão-solução, o do fluxo poroso e o termodinâmico irreversível (PANDEY e CHAUCHAN, 2001). Nesse trabalho considerar-se-á apenas o modelo da difusão-solução por sua ampla aplicação em trabalhos presentes na literatura. Uma descrição do mesmo é apresentada a seguir:

a) Mecanismo da Difusão-Solução

Consiste de três passos (PANDEY e CHAUCHAN, 2001; WIJMANS e BAKER, 1995):

1. Absorção ou adsorção da(s) espécie(s) na superfície do substrato;
2. Transporte da espécie (difusão ativada) através do substrato;
3. Dessorção da(s) espécie(s) na superfície oposta do substrato (quando não ocorre seu consumo por uma reação química).

A difusão através da estrutura de sólidos não porosos corresponde a um processo normalmente moroso devido à alta energia de ativação do mesmo. Desta forma sua ocorrência encontra-se normalmente limitada a presença de temperaturas elevadas. Este mecanismo ocorre na presença de membranas densas e sua força motriz corresponde ao gradiente de potencial químico entre suas superfícies (WIJMANS e BAKER, 1995).

O fluxo (Q) através de uma membrana densa pode ser determinado a partir da seguinte expressão matemática (WIJMANS e BAKER, 1995):

$$Q_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dz} \quad (3)$$

na qual “L_i” é um coeficiente de proporcionalidade que liga a força motriz (gradiente de potencial químico) ao fluxo e “dμ_i/dz” é o gradiente de potencial químico da espécie em difusão (“i”) ao longo da membrana. Considerando-se que a força motora da difusão

seja gerada apenas por um gradiente de pressão e/ou de concentração, pode-se definir o potencial químico (μ_i) como (WIJMANS e BAKER, 1995):

$$d\mu_i = RT d\ln(\gamma_i C_i) + V_{M,i} dp \quad (4)$$

em que “R” é a constante universal dos gases, “T” é a temperatura, “p” é a pressão e “C_i”, “ γ_i ” e “V_{M,i}” são a concentração molar, o coeficiente de atividade e o volume molar do componente “i”, respectivamente. Para o caso da presença de apenas um gradiente de concentração através da membrana, pode-se escrever, a partir das equações (3) e (4):

$$Q_i = - \frac{RTL_i}{c_i} \frac{dc}{dz} \quad (5)$$

na qual o termo “RTL_i/C_i” pode ser identificado como o coeficiente de difusão (D_i) por comparação com a primeira lei de Fick.

2.3.1.2. Superfícies Porosas

O mecanismo de difusão em meios porosos depende das características dos poros presentes no substrato sólido. A Tabela 2 (FERREIRA, 2000) apresenta uma classificação dos substratos porosos adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) com base no tamanho dos poros:

Tabela 2. Classificação do diâmetro de poro segundo a IUPAC (Fonte: FERREIRA, 2000)

Classificação	Diâmetro do poro / nm
Microporo	< 2
Mesoporo	2 – 50
Macroporo	> 50

O transporte em substratos mesoporosos e microporosos é complexo e não apresenta propriedades únicas, sendo possível observar uma variação crescente ou decrescente do fluxo com a temperatura em diferentes materiais (BURGGRAAF, 1999). Os dados de permeação dependem fortemente dos métodos de obtenção dos mesmos,

das condições de fluxo e dos detalhes de síntese dos materiais porosos; podendo haver discordâncias entre os dados para um mesmo material.

A permeação de gases pode ocorrer não apenas por difusão, mas também por adsorção das espécies gasosas pelas superfícies dos poros (processo ativado). De uma forma geral pode-se citar as seguintes etapas presentes no processo:

1. Transferência de massa da fase gasosa para uma camada de filme gasoso adjacente à superfície do substrato;
2. Transferência de massa da fase gasosa para o poro, a qual pode ocorrer por dois fluxos paralelos: (i) por meio de um processo superficial (a partir da fisissorção ou da quimissorção) composta pelos fluxos $f_{1,J}$ e $f_{2,J}$ na Figura 4 ou (ii) por meio de um fluxo direto da fase gasosa para a entrada do poro (fluxo $f_{1,J}$);
3. Entrada das moléculas adsorvidas no sítio θ_0 para o sítio θ_1 , sendo θ_1 é o primeiro sítio dentro do poro;
4. Difusão nos poros;
5. Dessorção do poro para a superfície externa do mesmo ou diretamente para a fase gasosa;
6. Dessorção da superfície externa para a fase gasosa.

Um esquema representativo dessas etapas pode ser visto na Figura 4 (LANGE *et al.*, 1995):

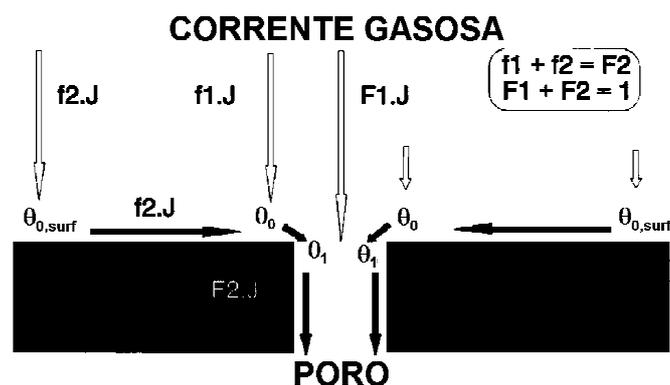


Figura 4. Modelo esquemático da permeação de gases em membranas porosas (adaptado de LANGE *et al.*, 1995).

O fluxo F1 entra no poro por colisões diretas das moléculas gasosas com a área do poro e é dominante para moléculas relativamente pequenas e para baixas energias de sorção. O fluxo total que atravessa o poro é equivalente à soma dos fluxos F1 e F2.

A energia isostérica de sorção pode ser avaliada a partir do mínimo de uma curva de potencial de uma espécie gasosa em um poro, tal como ilustrado na Figura 5, onde “UZ” e “UA*” correspondem ao valor absoluto do potencial de Lennard-Jones no poro e na superfície livre, respectivamente. As curvas de potencial presentes nessa figura são provenientes da superposição das curvas de potencial das paredes dos poros. A energia de ativação para a difusão corresponde à diferença entre os potenciais máximos e mínimos no interior do poro ($E_d = U_{\max} - U_{\min}$).

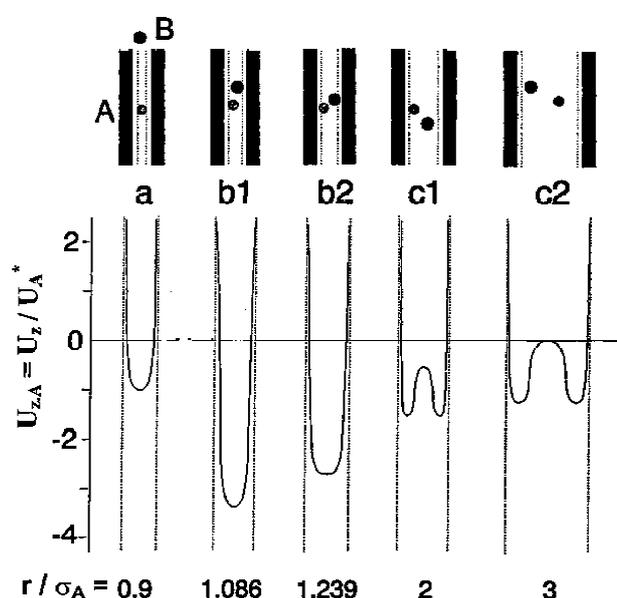


Figura 5. Potencial relativo “ U_{zA} ” de uma molécula A em função da distância “z” do centro do poro de diâmetro “ d_p ” para diferentes valores de diâmetro adimensional (r/σ_A). (Fonte: BURGGRAAF, 1999).

A partícula difundente pode ser considerada como estando livre em poros com diâmetros elevados (situação “c2” da Figura 5). Ao se diminuir o tamanho do poro, as moléculas inicialmente começam a sentir o potencial da superfície oposta do poro, sendo atraída pela mesma e tendo o seu potencial diminuído. Com isso ocorre um aumento no valor da energia de sorção simultâneo a uma diminuição na energia de desorção. Na situação “c1”, por exemplo, tem-se que parte das moléculas gasosas se move livremente em um caminho livre da ordem do diâmetro do poro, tal como ocorre na difusão de Knudsen. O fluxo total de gás, nesse caso, corresponde à soma do fluxo

ativado (moléculas adsorvidas) com o fluxo de Knudsen, sendo esse regime denominado difusão de Knudsen ativada. Uma diminuição adicional do tamanho do poro leva a uma curva de potencial sem um máximo (situação “b2”, na qual a razão entre o diâmetro do poro e o diâmetro molecular efetivo corresponde a 1,24), situação na qual já não há mais a presença do “estado gasoso” dentro do poro (não há difusão de Knudsen). Uma diminuição posterior implica em um aumento considerável da energia de sorção e a permeação começa a se assemelhar à permeação no estado sólido (membranas densas), sendo esse regime denominado difusão configuracional. Quando o diâmetro adimensional se torna menor do que a unidade, as forças repulsivas se tornam predominantes (situação “a”) e a molécula é excluída do sistema microporoso.

O fluxo molar em um meio poroso homogêneo pode ser aproximado pela 1ª lei de Fick como ilustrado na equação (6):

$$Q_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (6)$$

O coeficiente de difusão (D_i) corresponde a um parâmetro extensivamente estudado na literatura. Diversas formulações foram desenvolvidas com o intuito de estimar seu valor (CUSSLER, 1984). Formulações mais rigorosas propõem que o mesmo pode ser determinado como dependente de quatro parâmetros tal como ilustrado na expressão (7) (XIAO e WEI, 1992):

$$D = g_f \lambda u e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}} \quad (7)$$

em que o termo exponencial expressa a probabilidade de uma molécula possuir energia suficiente para vencer a barreira de energia “ ΔE_d ” e realizar um salto de comprimento “ λ ” com a velocidade “ u ” em uma direção fornecida pela probabilidade “ g_f ”. Essa expressão se aplica a todos os tipos de difusão e pode ser derivada a partir das formulações dos diferentes mecanismos (XIAO e WEI, 1992). A Tabela 3 (XIAO e WEI, 1992) fornece expressões para o cálculo desses fatores para os principais modelos difusionais presentes em substratos porosos. Nessa tabela os parâmetros “MM”, “z”, “ v_v ”, “ v_e ” e “ d_s ” correspondem à massa molar, número de coordenação, frequência vibracional da rede cristalina, frequência vibracional da molécula gasosa no interior do poro e distância entre os poros adjacentes, respectivamente.

Tabela 3. Resumo dos coeficientes da equação (7) para os principais modelos de difusão (Fonte: XIAO e WEI, 1992)

Modelo	g_i	u	λ	E_d
Knudsen	1/3	$(8RT/\pi MM)^{1/2}$	d_p	0
Configuracional – Translação gasosa	1/z	$(8RT/\pi MM)^{1/2}$	d_s	10-60
Configuracional – Vibração do sólido	1/z	$v_e d_s$	d_s	
Sólida	1/z	$v_v d_s$	d_s	40-400

Uma descrição dos principais modelos que descrevem o transporte de massa através de substratos porosos será apresentada a seguir. A Figura 6 apresenta um esquema de alguns desses mecanismos. O mecanismo predominante irá depender substancialmente do diâmetro adimensional, o qual corresponde ao quociente do diâmetro do poro pelo diâmetro médio da espécie difundida.

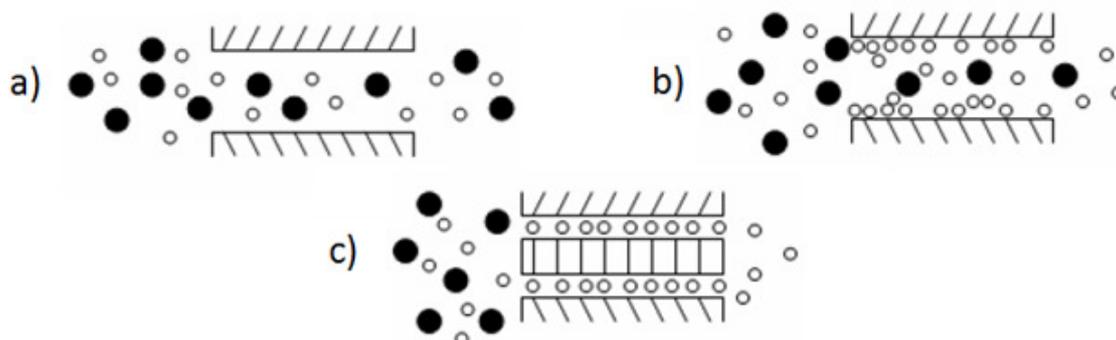


Figura 6. Modelo esquemático de alguns dos mecanismos de permeação de gases através de superfícies porosas: a) Difusão de Knudsen, b) Difusão superficial e c) Peneira Molecular (adaptado de SHEKHAWAT *et al.*, 2003).

a) Modelo da Difusão de Knudsen e Fluxo de Poiseuille

Esse modelo é aplicável em substratos que apresentam poros maiores do que os diâmetros das moléculas de todos os gases constituintes da mistura gasosa. A proporção entre os dois tipos de fluxo é governada pela razão entre o raio do poro (r_p) e o caminho livre das moléculas gasosas (λ_l). Se $\lambda_l/r_p \ll 1$, então há a predominância do fluxo de Poiseuille (fluxo viscoso). Caso contrário, a difusão de Knudsen é preponderante. Nesse caso ocorrem mais colisões entre as moléculas do gás e as paredes dos poros do que

entre as moléculas gasosas. Ao colidir com a parede do poro as moléculas são momentaneamente absorvidas e depois refletidas em direções aleatórias (PANDEY e CHAUCHAN, 2001). Dessa forma, o movimento de uma molécula independe do movimento das demais e a separação da mistura gasosa ocorre pela diferença entre a velocidade das diferentes espécies gasosas. A difusão de Knudsen ocorre normalmente em substratos com poros menores do que 50 nm (PANDEY e CHAUCHAN, 2001).

b) Modelo de Difusão Superficial

A difusão superficial ocorre quando há a adsorção preferencial de uma espécie gasosa frente às outras da mistura. A espécie adsorvida se difunde mais rapidamente através da superfície dos poros, levando à separação dos componentes gasosos. Nesse modelo a energia de ativação para a difusão (ΔE_{sf}) corresponde à energia necessária para vencer as barreiras das superfícies internas dos poros a qual deve ser menor do que " ΔE_d ". Seu coeficiente de difusão pode ser obtido a partir de uma expressão análoga à da difusão configuracional para a vibração do sólido (BURGGRAAF, 1999). Normalmente admite-se que $\Delta E_{sf} \sim 0,5-0,7\Delta E_a$ (BURGGRAAF, 1999).

c) Modelo da Difusão de Knudsen Ativada

A difusão de Knudsen ativada, também denominada difusão translacional gasosa, ocorre quando se considera em conjunto a difusão de Knudsen associada à difusão superficial, tal como foi comentado anteriormente. Dessa forma tem-se que parte das moléculas encontra-se adsorvidas nas paredes dos poros. A concentração global do gás no interior do poro corresponde à soma da concentração das moléculas adsorvidas com a das moléculas na fase gasosa.

d) Modelo da Difusão Configuracional

Tal como explicado anteriormente, a difusão configuracional ocorre em substratos microporosos em que o diâmetro dos poros é apenas ligeiramente maior do que o diâmetro das moléculas permeadas. Sua ocorrência encontra-se limitada por dois casos extremos: as moléculas gasosas podem manter suas características dentro dos

poros (modelo da vibração gasosa) ou modificar sua natureza devido à forte interação com o substrato (modelo da vibração do sólido). Para esse tipo de regime o coeficiente de difusão (D) é constante para uma ocupância de aproximadamente 0,6 (BURGGRAAF, 1999).

e) Modelo de Peneiras Moleculares

As peneiras moleculares ocorrem em substratos que apresentam poros com um tamanho intermediário entre os diâmetros das espécies gasosas a serem separadas. A permeação ocorre da mesma forma que no modelo de difusão configuracional, sendo a diferença entre os mesmos o fato de que apenas uma espécie gasosa se difunde através da membrana. Sua ocorrência é maior em substratos com diâmetro de poro menor do que 0,5 nm (GILRON e SOFFER, 2002).

2.3.1.3. Superfícies Compostas

O mecanismo mais utilizado para descrever a permeação de gases através de superfícies compostas corresponde ao modelo de resistências, o qual leva em consideração a contribuição de todos os mecanismos de transporte envolvidos. Esse mecanismo se subdivide em várias categorias, sendo mais comuns os modelos de resistências em série, resistências em paralelo e modelo misto. A resistência pode ser entendida como a razão entre a força motriz e a taxa de transferência das moléculas gasosas. A equação para as resistências pode ser determinada a partir da resolução da primeira lei de Fick para cada modelo.

O modelo de resistências em paralelo considera a presença de poros com diâmetros variados, mas com uma seção transversal uniforme ao longo do substrato. O modelo de resistências em série, por sua vez, considera que o substrato é composto por um conjunto de poros idênticos cujos diâmetros variam em algum ponto ao longo de seu comprimento (alargando ou contraindo). O modelo misto considera a presença de regiões em que se aplica o modelo de resistências em série acoplada a regiões em que se aplica o modelo de resistências em paralelo, se assemelhando mais à situação real. A Figura 7 (HE *et al.*, 1996) apresenta uma representação esquemática da estrutura de uma membrana mista.

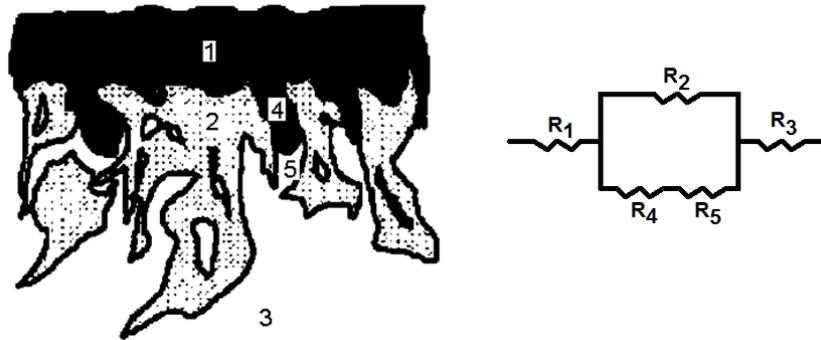


Figura 7. Representação esquemática da estrutura de uma membrana mista (adaptado de HE *et al.*, 1996).

2.4. Retenção de CO₂ em Substratos Sólidos

A retenção do CO₂ em um substrato sólido envolve a ocorrência dos processos de absorção, adsorção ou exclusão, como comentado anteriormente. Os dois primeiros envolvem a interação entre os diferentes compostos com a consequente formação de novas ligações químicas. No processo de exclusão a separação é devida ao diferente tamanho das moléculas a serem separadas, sendo que apenas aquelas menores do que os poros de um determinado substrato são capazes de difundir pelo mesmo e se separar das demais.

De uma forma geral o dióxido de carbono se liga a sítios básicos por meio de seu átomo de carbono. Essa ligação pode ser reforçada por meio da ligação de um dos átomos de oxigênio com um sítio ácido (tal como um metal). Se este sítio ácido estiver também ligado ao sítio básico inicial, o carbonato formado apresentará uma estrutura bidentada (ALLEN *et al.*, 2009; JENSEN *et al.*, 2005; PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992). Caso contrário o carbonato apresentará uma estrutura em ponte (PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992). A Figura 8 apresenta uma representação das possíveis configurações resultantes da interação do CO₂ com a superfície de um óxido metálico.

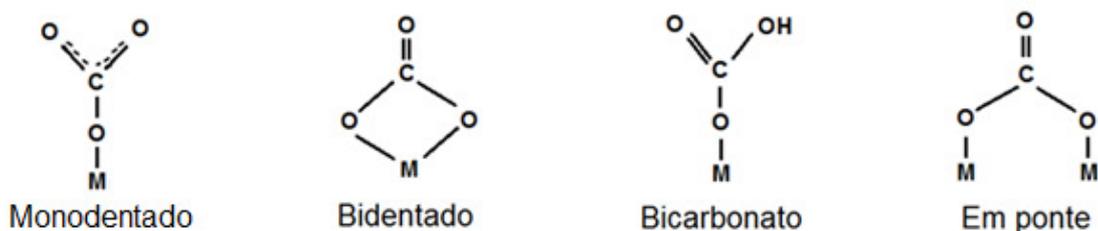


Figura 8. Representação esquemática das possíveis configurações do CO₂ sobre a superfície de um óxido metálico (adaptado de PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992).

Dois dos óxidos metálicos mais estudados para a captura de CO₂ correspondem aos óxidos de cálcio e magnésio. Uma revisão dos resultados da utilização desses compostos misturados ou isoladamente para esse fim será apresentada a seguir.

2.4.1. Compostos de Cálcio

Muitos estudos apontam o óxido e o hidróxido de cálcio como materiais adequados a serem utilizados para a captura de CO₂. Tal atribuição se deve não apenas a presença de fortes sítios básicos nas suas superfícies, mas também pela abundância de seu composto precursor na natureza, isto é, do calcário. Uma vantagem do uso destes compostos é sua capacidade de regeneração por meio da decomposição dos carbonatos gerados por aquecimento. Entretanto, tal aquecimento leva também ao processo indesejado de sinterização, o qual reduz a capacidade de captura do gás pelo adsorvente por diminuir sua área superficial e, dessa forma, aumentar a resistência ao processo difusivo (ALBRECHT *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2010; STANMORE e GILOT, 2005). A Tabela 4 apresenta algumas das propriedades destes compostos e do produto sólido formado pela carbonatação dos mesmos.

Tabela 4. Propriedades de compostos de cálcio (Fontes: DONER e LYNN, 1989; LIDE, 2004; PERRY e GRENN, 1999)

Composto	Massa Molar / g mol ⁻¹	Densidade / g cm ⁻³	Ponto de fusão / °C	Estrutura cristalina	Dimensões da célula / nm
CaO	56,077	3,34	2898	Cúbica	a=0,481
Ca(OH) ₂	74,093	2,2	580 (dec)	Hexagonal	a=0,359 c=0,491
CaCO ₃	100,087	2,83	825 (dec)	Hexagonal/ romboédrica	a=0,499 c=1,706

A reação de carbonatação do óxido de cálcio é extensivamente estudada na literatura. Tal reação apresenta duas cinéticas distintas: uma rápida cinética inicial quimicamente controlada seguida por um período mais lento controlado pela difusão através do produto sólido formado (BHATIA E PERLMUTTER, 1983; LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009). Um pequeno

período inicial de nucleação foi também verificado por BHATIA E PERLMUTTER (1983), o qual conferiu um comportamento sigmoideal à curva de variação temporal da conversão. Trabalhos anteriores relatam que a reação não ocorre até sua conversão completa, sendo verificadas conversões finais de até 90% para amostras em pó a altas temperaturas (BHATIA E PERLMUTTER 1983; LEE, 2004). A reação parece ser de primeira ordem em relação ao dióxido de carbono no primeiro período cinético para pressões parciais deste gás superiores a 0,5 atm e de ordem nula para o mesmo no segundo período cinético (DOBNER et al., 1977; BHATIA E PERLMUTTER, 1983). A taxa da reação no segundo período cinético é significativamente afetada pela morfologia dos grãos e estrutura dos poros das amostras (LEE, 2004). Nesse sentido verificou-se, por exemplo, que maiores reatividades são apresentadas por sorventes mesoporosos de CaO sintetizados por precipitação (NIKULSHINA *et al.*, 2007).

A carbonatação do hidróxido de cálcio, por sua vez, parece apresentar uma cinética mais rápida e ser controlada apenas pela reação superficial (SHIH *et al.*, 1999). SHIH *et al.* (1999), em seu estudo cinético da reação deste composto com CO₂ a baixa temperatura, verificou que a taxa da reação é proporcional a área superficial do sólido e apresenta uma ordem zero em relação ao CO₂. Foi verificado adicionalmente que a reação é pouco afetada pela temperatura, bastante afetada pela umidade relativa da corrente gasosa e que a quantidade de água adsorvida pelo sólido não varia após a reação.

A água atua como um iniciador e sua presença leva um aumento na velocidade de reação até 22 vezes e 9 vezes superior a da reação com uma corrente gasosa seca quando se considera o CaO e o Ca(OH)₂, respectivamente (NIKULSHINA *et al.*, 2007). Em presença de vapor de água tal reação pode levar a formação do intermediário Ca(OH)₂ (NIKULSHINA e STEINFELD, 2009). NIKULSHINA *et al.* (2007), em seu trabalho de análise cinética da reação de carbonatação de compostos de cálcio por meio de um ciclo termoquímico solar, verificou que na ausência de vapor de água a reação não ocorre em uma extensão significativa, apresentando em uma conversão de 2% do reagente sólido em temperaturas inferiores a 325°C. Adicionalmente, o mesmo estudo mostrou que a reação de decomposição do produto sólido se torna termodinamicamente favorável em temperaturas superiores a 450°C, o que reduz a velocidade da reação de interesse. O efeito cinético da água, entretanto, não parece estar relacionado à formação do intermediário citado, tendo-se em vista sua presença mesmo em condições em que tal formação é termodinamicamente desfavorável (NIKULSHINA e STEINFELD, 2009).

Tal efeito tem sido atribuído à adsorção do CO₂ por ânions OH⁻ presentes no filme de água adsorvido sobre superfície do substrato (NIKULSHINA *et al.*, 2007; SHIH *et al.*, 1999).

2.4.2. Compostos de Magnésio

Óxido e hidróxido de magnésio também têm sido apontados como compostos promissores para a captura de CO₂. Isto se deve especialmente à abundância do metal, sua possibilidade de obtenção a partir da precipitação da água do mar e sua ocorrência natural na forma de brucita. No entanto, estes compostos apresentam sítios de menor basicidade sobre sua superfície devido à interação mais efetiva entre os átomos de sua molécula (o magnésio é mais eletropositivo do que o cálcio e apresenta orbitais com uma geometria mais próxima a do oxigênio). Dessa forma, observa-se uma cinética mais lenta em sua reação com o CO₂ frente a dos compostos de cálcio, conforme verificado por estudos teóricos e dados experimentais (ALBRECHT *et al.*, 2008; ALLEN *et al.*, 2009; DOBNER *et al.*, 1977; JENSEN *et al.*, 2005; KADOSSOV e BURGHAUS, 2008). A Tabela 5 apresenta algumas das propriedades destes compostos e do produto sólido formado pela carbonatação dos mesmos.

Tabela 5. Propriedades de compostos de magnésio (Fontes: DONER e LYNN, 1989; LIDE, 2004; PERRY e GRENN, 1999)

Composto	Massa Molar / g mol ⁻¹	Densidade / g cm ⁻³	Ponto de fusão / °C	Estrutura cristalina	Dimensões da célula / nm
MgO	40,304	3,60	2825	Cúbica	a=0,421
Mg(OH) ₂	58,320	2,37	350 (dec)	Hexagonal	a=0,315 c=0,477
MgCO ₃	84,314	3,05	990 (dec)	Hexagonal/ romboédrica	a=0,463 c=1,501

A reação de carbonatação do óxido de magnésio parece ser de primeira ordem em relação ao CO₂ em excesso (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010). Tal como descrito para os compostos de cálcio, o produto sólido formado também reduz a taxa da reação com o tempo (por aumentar a resistência ao processo difusivo) e a presença de

vapor de água leva a uma maior reatividade destes compostos. No entanto, para os compostos de magnésio essa última propriedade parece estar relacionada a um aumento na área superficial e na porosidade do adsorvente causada pelo surgimento de trincas e fissuras provenientes da repetida formação com consequente decomposição do intermediário altamente transiente $Mg(OH)_2$ (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010). ALLEN *et al.* (2009) mostrou em seu trabalho de simulação atômica da carbonatação superficial dos óxidos de cálcio e magnésio que a adsorção de água é favorecida frente a de CO_2 no MgO . A maior reatividade do hidróxido em presença de água também foi determinado experimentalmente por BUTT *et al.* (1996). Desta forma, a contínua decomposição do hidróxido formado devida a alta temperatura do ensaio adotada por HASSANZADEH e ABBASIAN (2010) levou a maiores reatividade e extensão da reação. A decomposição do hidróxido de magnésio formada pode ser inibida com um aumento da concentração do dióxido de carbono no gás, o qual aumenta a resistência à difusão da molécula de H_2O liberada (BÉARAT *et al.*, 2002). Tal procedimento leva a uma menor conversão final do adsorvente.

2.4.3. Compostos de Cálcio e Magnésio Mistos

Compostos mistos de cálcio e magnésio podem ser encontrados na natureza na forma dos minerais dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e Mg-calcita ($Ca_xMg_{1-x}(CO_3)$) (DONER e LYNN, 1989). Algumas das características estruturais destes compostos são apresentadas pela Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades estruturais de compostos de cálcio e magnésio mistos (Fonte: DONER e LYNN, 1989)

Composto	Estrutura cristalina	Dimensões da célula / nm
$CaMg(CO_3)_2$	Hexagonal/ romboédrica	$a=0,481, c=1,600$
$Ca_xMg_{1-x}(CO_3)$	Hexagonal/ romboédrica	$a=0,498-0,490,$ $c=1,703-1,665$

Adsorventes compostos por óxidos mistos de magnésio e cálcio mostram uma maior resistência mecânica e reatividade frente ao CO_2 quando comparados aos compostos por apenas óxido de cálcio. Isto se deve à formação de uma estrutura

microporosa pelo MgO que dispersa as espécies ativas de cálcio e aumenta o transporte de gases pela estrutura (DOBNER *et al.*, 1977). A segregação dos íons de cálcio leva a um afastamento dos íons de oxigênio devido ao maior raio de Ca^{2+} frente ao Mg^{2+} , conferindo maior basicidade e, por conseguinte, maior reatividade aos ânions (PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992). O maior transporte de gases pode ser atribuído a menor reatividade do MgO frente ao gás em estudo, especialmente a altas temperaturas (condição em que a decomposição do produto é termodinamicamente favorecida) (ALLEN *et al.*, 2009; DOBNER *et al.*, 1977; HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010; JENSEN *et al.*, 2005; KADOSSOV e BURGHAUS, 2008). Adicionalmente, o uso de tais adsorventes têm se mostrado mais vantajoso em processos cíclicos de carbonatação/calцинаção, tendo-se em vista que a presença do magnésio na estrutura é capaz de reduzir a ocorrência do processo de sinterização (ALBRECHT *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2010). No entanto, os adsorventes costumam apresentar uma menor conversão devido à menor reatividade do MgO com o CO_2 citada. Menores áreas superficiais e porosidade também são normalmente resultantes do aumento da concentração de MgO (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010).

2.5. Cinética de Reações Gás-Sólido

Reações gás-sólido representam uma importante classe de reações bastante numerosa na indústria. Exemplos constituem a oxidação de minérios, produção de ferro e produção de cianamida a partir da nitroгенаção de carvão de cálcio (FROMENT e BISCHOFF, 1979; LEVENSPIEL, 1999). O estudo da cinética dessas reações deve levar em consideração não apenas a reação química em si, mas também as propriedades de transporte de calor e das espécies gasosas pelo interior das partículas sólidas. Como o sólido participa da reação, as condições no interior das partículas variam com o tempo, conferindo uma natureza não estacionária para a mesma (FROMENT e BISCHOFF, 1979). Particularmente para as reações com a geração de um produto sólido, um aumento do tamanho dos poros ou o bloqueio dos mesmos pode ser observado para os casos de um produto com menor e maior volume molar frente ao reagente, respectivamente.

As reações gás-sólidos não catalisadas por sólidos ocorrem por meio de algumas ou todas as etapas descritas para a permeação de gases em meios porosos (FROMENT e

BISCHOFF, 1979; LEVENSPIEL, 1999; SMITH, 1981; STENDARDO e FOSCOLO, 2009). Tais etapas podem ocorrer de forma simultânea ou sucessiva. Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos com o intuito de descrever as reações gás-sólido. Na presença de substratos não porosos, modelos de reações heterogêneas são normalmente aplicados dentre os quais se destaca o modelo do núcleo em diminuição. Para sólidos essencialmente porosos, no entanto, a literatura apresenta vários modelos para reações homogêneas dentre os quais se destacam o modelo do grão e o modelo do poro. Esses modelos normalmente apresentam as considerações de estado pseudo-estacionário, condição isotérmica, reação equimolar e partículas esféricas que não mudam de diâmetro (PATISSON *et al.*, 1998). A seguir serão apresentados os principais modelos presentes na literatura para descrever a reação em análise (segunda etapa da equação (2)).

2.5.1. Modelos de Reações Gás-Sólido

2.5.1.1. Modelo do Núcleo em Diminuição

O modelo do núcleo em diminuição foi desenvolvido em 1955 por Yagi e Kunii (LEVENSPIEL, 1999) e considera que as reações ocorrem em uma fina camada que se move do exterior para o interior de uma partícula sólida de forma a se ter um núcleo não reagido cujo volume diminui com o tempo. Dessa forma, tal modelo é aplicável apenas para reações em substratos com pouca ou nenhuma porosidade. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo da concentração do reagente gasoso e do produto sólido dentro da partícula em um determinado instante de tempo (LEVENSPIEL, 1999).

As relações matemáticas deste modelo foram construídas considerando-se as resistências à reação e à transferência de massa no sólido e no filme gasoso que envolve a partícula, como apresentado pelas equações (8) e (9) abaixo:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_a/\rho_B}{\frac{r_c^2}{R^2 k_m} + \frac{(R-r_c)r_c}{R D_e} + \frac{1}{k}} \rightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{P_1(1-X)^{2/3}}{(1-X)^{2/3} + P_2(1-X)^{1/3}(1-(1-X)^{1/3}) + P_3} \quad (8)$$

em que

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3; P_1 = \frac{3k_m b C_a}{R\rho}; P_2 = \frac{Rk_m}{D}; P_3 = \frac{k_m}{k} \quad (9)$$

e “X”, “t”, “ r_c ”, “ R_p ”, “ k_m ”, “b”, “ C_a ”, “ ρ ” e “k” correspondem à conversão do sólido, tempo, raio do núcleo não reagido, raio da partícula sólida, coeficiente de transferência de massa, coeficiente estequiométrico do sólido reagente, concentração do reagente gasoso na corrente gasosa, densidade do sólido e constante da reação, respectivamente.

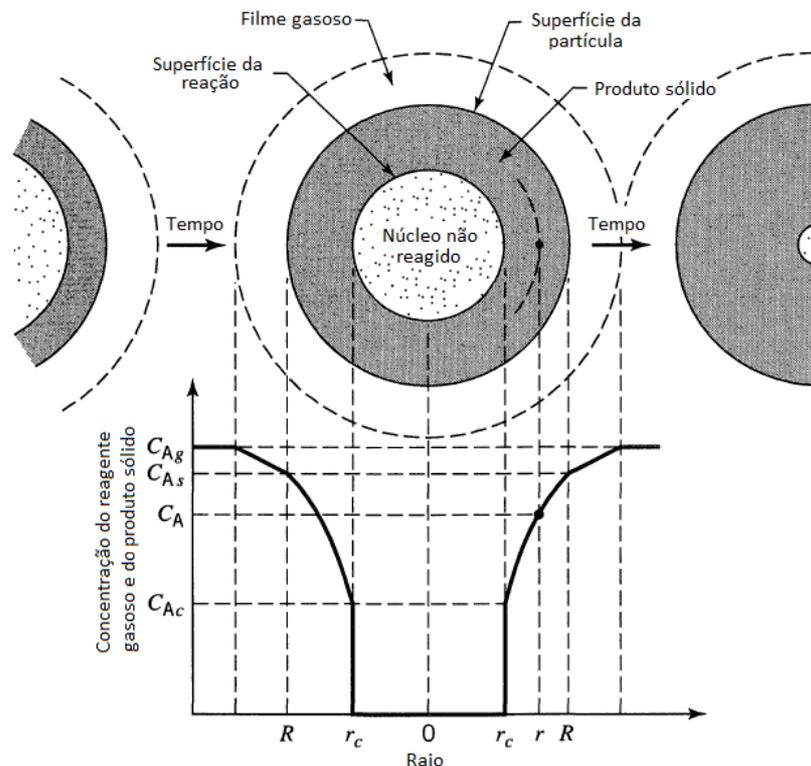


Figura 9. Representação esquemática da composição da partícula do sorvente segundo o modelo do núcleo em diminuição (adaptado de LEVENSPIEL, 1999).

Modificações nas equações citadas foram realizadas no sentido de se obter uma análise mais detalhada de variações espaciais (SILCOX *et al.*, 1989) e de se considerar uma difusividade efetiva variante com o tempo e o espaço (KRISHNAN E SOTIRCHOS, 1993). As principais considerações realizadas na formulação desse modelo compreendem partículas esféricas, isotérmicas e de tamanho fixo; aproximação do estado pseudo-estacionário é válida, e uma reação de primeira ordem em relação ao reagente gasoso que forma produtos com propriedades físicas constantes (KRISHNAN E SOTIRCHOS, 1993; LEE, 2004; LEVENSPIEL, 1999; NIKULSHINA *et al.*, 2007; SILCOX *et al.*, 1989).

Dentre as principais vantagens do modelo descrito pela equação (8) encontram-se sua simplicidade, facilidade de emprego e a possibilidade de se analisar o processo de carbonatação a partir de diferenças físicas entre os reagentes (diâmetro, temperatura, etc). Adicionalmente esse modelo estabelece uma relação entre a conversão e o raio do núcleo não reagido. Suas desvantagens, no entanto, compreendem a consideração de que a reação ocorra até sua conversão completa e a não consideração da estrutura interna da partícula (KRISHNAN E SOTIRCHOS, 1993; LEE, 2004; LEVENSPIEL, 1999; NIKULSHINA *et al.*, 2007; SILCOX *et al.*, 1989).

2.5.1.2. Modelo do Grão

O modelo do grão foi desenvolvido em 1970 por Szekely (ADÁNEZ *et al.*, 1996) e considera que as partículas do adsorvente são compostas por um conjunto de pequenos grãos esféricos com um raio uniforme nos quais é válido o modelo do núcleo em diminuição. Esse modelo foi aperfeiçoado no sentido de considerar grãos com diferentes tamanhos (SZEKELY E PROPOSTER, 1975), grãos que mudam de tamanho (GEORGAKIS *et al.*, 1979) e grãos com diferentes porosidades por meio da classificação de subgrãos (DAM-JOHANSEN *et al.*, 1991). Suas principais considerações compreendem o fato do grão ser composto por partículas esféricas densas de raio inicial uniforme, a validade da aproximação do estado pseudo-estacionário e a presença de partículas isotérmicas de tamanho constante e de uma concentração uniforme do gás no interior do grão (ADÁNEZ *et al.*, 1996; GEORGAKIS *et al.*, 1979; LEE, 2004; STANMORE e GILOT, 2005). A taxa da reação nesse modelo pode ser descrita pela expressão:

$$\frac{dX}{dt} = S_0 k (1 - X)^{\frac{2}{3}} (C - C_e) \quad (10)$$

em que “k” é a constante cinética, “S₀” é a área superficial específica inicial e “C” e “C_e” são as concentrações do gás no interior da partícula e no equilíbrio, respectivamente.

As principais vantagens deste modelo correspondem às considerações de estrutura interna da partícula (o que o torna aplicável para adsorventes porosos), da formação de produtos porosos e da existência de mecanismos não elementares. Suas

desvantagens, entretanto, compreendem a consideração de aumento monotônico da área superficial total interna mesmo quando a partícula se torna praticamente livre de poros (modelo do grão que muda de tamanho) e a não consideração da sobreposição dos grãos.

2.5.1.3. Modelo do Poro

O modelo do poro foi desenvolvido por PETERSEN (1957) e analisa a estrutura do substrato por meio do desenvolvimento de formulações que consideram as características dos poros. Seu desenvolvimento considerou que os poros apresentavam o mesmo tamanho e se sobrepunham bidimensionalmente com o avançar da reação. BHATIA E PERLMUTTER (1980,1981,1983) posteriormente o aprimorou no sentido de se considerar poros cilíndricos aleatórios com sobreposições tridimensionais (Modelo do Poro Aleatório). Modificações posteriores ocorreram no sentido de se considerar poros de tamanhos variados (SUN *et al.*, 2008). A Figura 10 apresenta uma representação da estrutura interna da partícula sob a ótica desse modelo (SUN *et al.*, 2008).

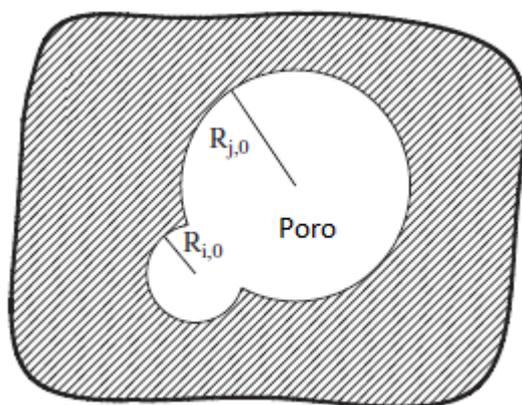


Figura 10. Representação esquemática da sobreposição dos poros no interior da partícula do sorvente segundo o modelo do poro (adaptado de SUN *et al.*, 2008).

Os dois períodos cinéticos são reconhecidos e tratados por esse modelo de forma distinta, sendo desenvolvidas expressões específicas para cada período. Suas principais considerações compreendem a presença de poros cilíndricos, partículas esféricas, a não criação ou destruição de poros, uma reação de primeira ordem em relação ao reagente gasoso no segundo período cinético, um crescimento superficial proporcional à

superfície da reação e a validação da relação de Avrami para um sistema com sobreposição de poros (ADÁNEZ *et al.*, 1996; BHATIA E PERLMUTTER, 1983; LEE, 2004; STANMORE e GILOT, 2005). As taxas das reações para os dois períodos cinéticos podem ser descritas matematicamente por:

Controle cinético:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{kCS_0(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}}{1-\varepsilon_0} \rightarrow \frac{1}{\psi} [\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} - 1] = \frac{kS_0(C-C_e)t}{2(1-\varepsilon_0)} \quad (11)$$

Controle por difusão:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{kS_0C_S(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}}{(1-\varepsilon_0)\left[1+\frac{\beta Z}{\psi}(\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}-1)\right]} \rightarrow \frac{1}{\psi} [\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} - 1] = \sqrt{\frac{bMMS_0^2C_S t}{2a\rho Z(1-\varepsilon_0)^2}} = \frac{S_0}{1-\varepsilon_0} \sqrt{\frac{D_p t}{2Z}} \quad (12)$$

em que

$$\beta = \frac{2ka\rho(1-\varepsilon_0)}{bDMM S_0} \quad (13)$$

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2} \quad (14)$$

$$S_0 = 2\pi \int_0^\infty r f(r) dr \quad (15)$$

$$L_0 = \int_0^\infty f(r) dr \quad (16)$$

e “a”, “b”, “MM”, “r”, “L₀”, “ε₀”, “S₀” e “Z” correspondem ao coeficiente estequiométrico do gás, coeficiente estequiométrico do sólido, massa molar do sólido, raio, comprimento inicial total dos poros não sobrepostos, porosidade inicial, área superficial específica inicial e razão entre o volume da fase sólida após a reação pelo mesmo volume antes da reação.

As principais vantagens desse modelo compreendem o fato dele ter sido baseado em derivações rigorosas, ser aplicável a uma distribuição de tamanho de poros arbitrária no interior do sólido reagente, ser aplicável a sistemas que apresentem ou não um máximo na taxa de reação, não ignorar a intersecção das superfícies de reação com seu

crescimento, ser capaz de prever a área da superfície da reação em qualquer conversão como uma função da estrutura inicial do poro e permitir calcular a espessura da camada de difusão como uma função da conversão (ADÁNEZ *et al.*, 1996; BHATIA E PERLMUTTER, 1983; LEE, 2004; STANMORE e GILOT, 2005). Suas desvantagens, no entanto, incluem sua maior complexidade numérica frente aos outros modelos e a ampla quantidade de informações estruturais necessárias para sua aplicação.

2.5.1.4. Outros Modelos

Outros modelos foram desenvolvidos com o intuito de se descrever as reações gás-sólido. Parte dos mesmos se dedicou à sobreposição de algumas considerações no sentido de se ter uma descrição mais realista do sistema. Assim a literatura descreve alguns modelos considerando condições não isotérmicas, não equimolar e regime transiente (HINDMARSH e JOHNSON, 1988,1991; NIKSIAR e RAHIMI, 2009; PATISSON *et al.*, 1998). Tais modelos, no entanto, apresentam alta complexidade numérica e, conseqüentemente, alta demanda computacional para serem aplicados. Dessa forma outros modelos têm sido desenvolvidos com o intuito de simplificar o tratamento matemático e ainda assim apresentar uma boa descrição do sistema em estudo. Dentre estes últimos destaca-se o modelo de Lee (LEE, 2004) a ser descrito a seguir.

a) Modelo de Lee

O modelo de Lee foi desenvolvido em 2004 com o intuito de se determinar a cinética aparente da reação de carbonatação do CaO. Tal modelo empírico teve como princípio o desenvolvimento de uma expressão que descrevesse o comportamento apresentado pela curva de variação temporal da conversão. Essa expressão encontra-se descrita a seguir (LEE, 2004):

$$\frac{dx}{dt} = k \left(1 - \frac{x}{x_u}\right)^n \quad (17)$$

na qual “n” é um parâmetro da equação, “k” é a constante aparente da reação química e “ x_u ” é a conversão final do reagente. A partir da integração equação (16) para “n” igual (eq. 17) e diferente (eq. 18) de 1 obtêm-se:

$$X = X_u \left[1 - \exp\left(-\frac{k}{X_u} t\right) \right] \quad (18)$$

e

$$X = X_u \left[1 - \left(1 - \frac{(1-n)kt}{X_u} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right] \quad (19)$$

A equação (17), apesar de ter sido desenvolvida com uma base empírica, pode ser derivada a partir das equações apresentadas anteriormente de uma forma semelhante à mostrada pelos trabalhos de BHATIA e PERLMUTTER (1980;1981;1983); os quais comparam as equações do modelo do poro e do grão. Seu formato simplificado se mostra bastante semelhante ao presente em outros modelos na literatura, tal como os modelos de decomposição térmica. Dessa forma, sua expressão pode ser visualizada como decorrente do produto entre um fator probabilístico (k) relacionado à frequência das colisões moleculares, energia e orientação das moléculas; e uma função da fração residual do reagente limitante.

Embora o modelo de Lee tenha sido originalmente desenvolvido para descrever a carbonatação de amostras de CaO em pó, o mesmo pode ser aplicado a qualquer sistema que apresente um comportamento cinético semelhante tendo-se em vista seu desenvolvimento baseado apenas no comportamento da curva de variação temporal da conversão.

2.5.2. Teoria do Complexo Ativado

Os modelos apresentados na seção anterior foram desenvolvidos com o intuito de se determinar uma lei de velocidade para as reações gás-sólido. A relação entre a velocidade da reação e a temperatura, entretanto, não foi explicitada. Uma relação empírica foi estabelecida em 1889 pelo químico sueco Svante Arrhenius. Sua expressão matemática pode ser vista na equação (20).

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (20)$$

na qual “A”, “E”, “R” e “T” correspondem ao fator pré-exponencial (fator de frequência), energia de ativação da reação, constante universal dos gases e temperatura, respectivamente. Essa equação é válida em uma ampla faixa de temperatura para reações em fase gasosa, líquida e reações heterogêneas (caso em estudo).

Algumas teorias foram desenvolvidas com o intuito de se estudar a ocorrência das reações, se destacando a teoria das colisões e a teoria do complexo ativado. Tais teorias apresentam uma forma de se determinar a constante de velocidade, e, por conseguinte, os parâmetros de Arrhenius (“A” e “E”), a partir de propriedades das moléculas reacionais (VOET e VOET, 2006). A primeira teoria (teoria das colisões) apresenta um formalismo desenvolvido para o estudo de reações simples entre moléculas na fase gasosa (MCQUARRIE e SIMON, 1997). A outra teoria foi elaborada para reações entre moléculas tanto em fase gasosa como em solução e será descrita a seguir.

A teoria do complexo ativado, também conhecida como teoria do estado de transição, foi desenvolvida na década de 1930, sendo seu principal contribuidor Henry Eyring (FORMOSINHO, 1983; MCQUARRIE e SIMON, 1997). Sua formulação se baseia na existência de espécies transientes de alta energia potencial (denominadas complexos ativados) com uma estrutura intermediária formada a partir da aproximação das moléculas dos reagentes. Tais espécies podem tanto levar a formação do produto quanto voltar a sua condição inicial se afastando. Desta forma, uma reação entre dois reagentes “A” e “B” para a formação de um produto “P” pode ser escrita da seguinte forma:



em que “AB[‡]” corresponde ao complexo ativado. A taxa de formação do produto pode, assim, ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = k'[AB^\ddagger] \quad (22)$$

na qual os termos entre colchetes representam concentrações, “k” é a constante de velocidade da reação e “k'” corresponde a frequência em que os complexos ativados atravessam a barreira de energia no sentido de formação do produto (FORMOSINHO,

1983; MCQUARRIE e SIMON, 1997). Por estar em equilíbrio, a formação do complexo ativado pode ser descrita pela seguinte equação:

$$K^\# = \frac{[AB^\#]c_0}{[A][B]} \quad (23)$$

em que “ $K^\#$ ” e “ c_0 ” correspondem à constante de equilíbrio e concentração do estado padrão (1 mol L⁻¹). A constante de equilíbrio pode ser relacionada à energia livre de Gibbs de ativação (correspondente à variação na energia de Gibbs entre os reagentes e o estado de transição, “ $\Delta^\#G$ ”) por meio da equação:

$$\Delta G^\# = -RT \ln K^\# \quad (24)$$

A energia de Gibbs de ativação, por sua vez, correlaciona-se com a entalpia e a entropia de ativação por meio da expressão:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (25)$$

em que “ $\Delta H^\#$ ” e “ $\Delta S^\#$ ” correspondem à variação de entalpia e de entropia do complexo ativado, respectivamente.

A frequência de transformação dos produtos (k') pode ser obtida a partir da equação de Planck e da mecânica estatística conforme mostrado a seguir:

$$k' = \kappa \nu = \frac{\kappa E}{h_p} = \frac{\kappa k_B T}{h_p} \quad (26)$$

em que “ κ ”, “ ν ”, “ E ”, “ k_B ” e “ h_p ” correspondem ao coeficiente de transmissão (normalmente admitido como sendo unitário), frequência de transformação, energia para a decomposição do complexo ativado e às constantes de Boltzman e de Planck, respectivamente. Das equações (22) a (26) pode-se obter:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k'}{c_0} e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} [A][B] = \frac{k_B T}{h_p c_0} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}} [A][B] \Rightarrow k = \frac{k_B T}{h_p c_0} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}} \quad (27)$$

A entalpia do complexo ativado pode ser estimada como equivalente à variação de entalpia do complexo ativado em reações com uma alta variação de entalpia (FORMOSINHO, 1983). Dessa forma, por comparação entre as equações (20) e (27), pode-se escrever:

$$A = \frac{k_B T}{h_p c_0} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (28)$$

2.6. Termodinâmica de Reações Gás-Sólido

As relações de equilíbrio termodinâmico de reações gás-sólido podem ser obtidas a partir da relação entre a energia de Gibbs (G) e a entalpia (H) e entropia (S) de reação conforme mostrado abaixo (BERMAN, 1988):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H^0 + \int_{T_0}^T c_p dT + \int_{P_0}^P \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} dP = \\ &= \Delta H' + \int_{P_0}^P \left\{ V^0 - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} dP \end{aligned} \quad (30)$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \Delta S' - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (31)$$

em que “V” corresponde ao volume, “c_p” ao calor específico e o sub-índice “0” se refere às respectivas propriedades nas condições de temperatura “T₀” e pressão “P₀”.

Em reações gás-sólido a variação do volume do gás é, em geral, muito maior do que a do sólido. Dessa forma, a variação do volume total da reação pode ser aproximada pela variação do volume da fase gasosa. Assim, no equilíbrio, presumindo-se como válida a lei dos gases ideais, pode-se obter das equações (29) a (31):

$$\Delta G = \Delta H' - T\Delta S' + \int \Delta V dP \approx \Delta H' - T\Delta S' + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = 0 \quad (32)$$

Logo:

$$P = P_0 e^{\frac{T\Delta S' - \Delta H'}{RT}} \quad (33)$$

A partir da equação (33), das relações de calor específico e dos valores de entalpia e entropia tabelados pode-se construir diagramas de fases para a reação e verificar sua espontaneidade em qualquer condição operacional.

As propriedades termodinâmicas para um determinado sistema com muitas impurezas e/ou com conversão incompleta devem ser determinadas experimentalmente. Formas convencionais de sua obtenção correspondem ao uso de calorímetros para a medição da energia liberada pela reação. Outros métodos incluem análises termodiferenciais e análises térmicas. A determinação a partir de análises térmicas será discutida a seguir.

2.6.1. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos por Análise Térmica

A análise térmica pode ser definida como “*um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada*” (CANEVAROLO JR., 2004). A obtenção de parâmetros termodinâmicos por análise térmica ocorre normalmente por análise térmica diferencial (DTA) ou calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na primeira técnica, a propriedade medida corresponde à diferença de temperatura entre a amostra analisada e uma amostra de referência. A segunda, entretanto, analisa o fluxo de calor fornecido à amostra de referência para mantê-la constantemente na mesma temperatura em que a amostra analisada.

A análise DSC é mais precisa na determinação da entalpia da reação devido a minimização de algumas das limitações da análise DTA, as quais se relacionam à transferência de energia entre a fonte de calor e o bloco calorimétrico, condução de calor entre o bloco calorimétrico e qualquer meio em contato com o mesmo e ocorrência diferenciada do processo exo/endotérmico ao longo da amostra que interfere na resposta do pico (WENDHAUSEN *et al.*, 2011; WENDLANDT, 1986). No entanto, equipamentos DSC apresentam limitações na temperatura máxima de aquecimento (WENDHAUSEN *et al.*, 2011), sendo necessário utilizar a análise DTA para estimar as energias envolvidas nas reações que ocorrem a temperatura mais elevadas.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos a partir das curvas obtidas é realizada por meio da determinação da temperatura do pico (T_m) e de sua

correspondente variação de entalpia (ΔH_m) conforme mostrado na Figura 11 (BRUYLANTS *et al.*, 2005).

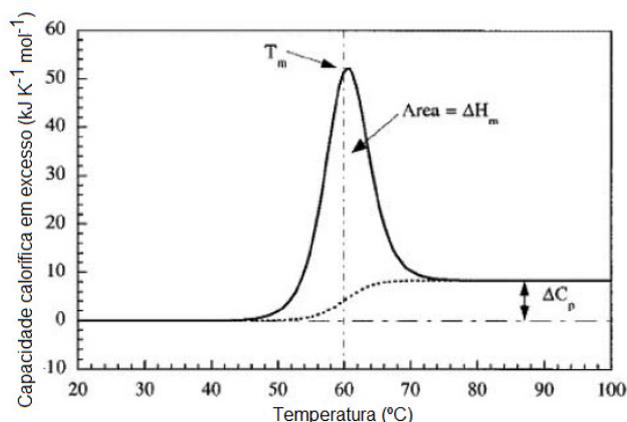


Figura 11. Determinação dos parâmetros termodinâmicos em uma curva DSC (Fonte: BRUYLANTS *et al.*, 2005).

As variações de entalpias da reação observadas devem ser corrigidas de forma a se aplicar à temperatura em que a reação é estudada. Tal correção pode ser realizada a partir da expressão (SMITH *et al.*, 2000):

$$\Delta H_r = \Delta H_m + R \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT = \Delta H_m + R(T - T_m) \left[\Delta A + \frac{\Delta B}{2}(T + T_m) + \frac{\Delta C}{3}(T^2 + T \cdot T_m + T_m^2) + \frac{\Delta D}{T \cdot T_m} \right] \quad (34)$$

em que “A_i”, “B_i”, “C_i” e “D_i” correspondem a parâmetros específicos das espécies sólidas ou gasosas. Em reações com mudança de fase, deve-se somar à equação (33) o calor latente da mudança de fase.

A variação da entropia (ΔS_m) na temperatura “ T_m ” de uma transformação no estado de equilíbrio pode ser determinada a partir da expressão (BRUYLANTS *et al.*, 2005):

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (35)$$

A variação da entropia na temperatura média do ensaio, por sua vez, considerando-se a pressão no interior do reator como constante e a ausência de uma transição de fase, pode ser determinada a partir da expressão (SMITH *et al.*, 2000):

$$\Delta S_r = \Delta S_m + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT = \Delta S_m + R \left\{ \Delta A + \left[\Delta B \cdot T_m + \left(\Delta C T_m^2 + \frac{\Delta D}{T^2} \right) \left(\frac{T+T_m}{2T_m} \right) \right] \left(\frac{T-T_m}{T_m \ln \left(\frac{T}{T_m} \right)} \right) \right\} \ln \left(\frac{T}{T_m} \right) \quad (36)$$

Conhecendo-se os valores de variação de entalpia e de entropia da reação na temperatura do ensaio pode-se determinar a variação da energia de Gibbs da reação (ΔG_r) a partir da equação:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad (37)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve toda a metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho e apresenta-se subdividida em dois tópicos principais: metodologia experimental (a qual se concentrou na obtenção dos dados para posterior análise) e modelamento teórico e metodologia numérica. Este último tópico se destina a apresentar uma forma numérica de obtenção de dados cinéticos a partir da aplicação do modelo de Lee e o desenvolvimento e aplicação numérica de um modelo simplificado utilizado para o cálculo das variações temporais e espaciais dos principais parâmetros do sistema em estudo.

3.1. Metodologia Experimental

Esta seção relata os procedimentos adotados experimentalmente para a obtenção de dados do sistema, os quais compreendem a preparação das amostras, a realização de ensaios de carbonatação das mesmas, a construção da curva da variação da conversão com o tempo, a determinação de parâmetros termodinâmicos do sistema em estudo e a determinação de parâmetros experimentais para a aplicação dos modelos numéricos.

3.1.1. Preparação de Amostras

Usou-se como reagente cal hidratada comercial denominada *Massical CHI*. Para a preparação das amostras adicionou-se à cal óxido de magnésio (Synth, USP) nas percentagens de 0%, 5%, 10% e 15% em volume. Cada amostra foi pelotizada em condições ambientes com água por meio do uso de um pelotizador, que produziu sólidos com um formato aproximado de esferas com aproximadamente 3 mm, 5 mm, 5 mm e 2 mm de diâmetro médio para as amostras com 0%, 5%, 10% e 15% de MgO, respectivamente. As amostras foram secas durante uma noite a 80°C em estufa, purgadas com nitrogênio e armazenadas em um recipiente fechado a 80°C. A Figura 12 mostra uma foto das amostras obtidas a partir desse procedimento.



Figura 12. Amostras obtidas a partir dos procedimentos descritos.

3.1.2. *Ensaio de Carbonatação*

Os ensaios de carbonatação das amostras foram realizados em um reator metálico de leito fixo em escala de laboratório com 70 cm de comprimento e 11 cm de diâmetro. Para tanto, inicialmente foi realizado um pré-aquecimento do reator e das amostras a 80°C durante uma noite a fim de se minimizar os efeitos da brusca variação inicial da temperatura sobre a cinética de carbonatação das esferas. Posteriormente, preencheu-se parcialmente o reator pelas esferas de uma das amostras e conectou-se sua base ao cano de escape de um motor a gasolina conforme mostrado na Figura 13. Na conexão entre a mangueira gás de exaustão e o reator foi alocado um material poroso com o intuito de se impedir que as amostras penetrem na mangueira e minimizar o arraste de fuligem através do reator de forma a evitar sua interferência na reação por meio da obstrução dos poros das amostras. As amostras foram então expostas ao gás de exaustão em sua temperatura de exaustão (aproximadamente 110°C) por um período de 5 h, sendo parte das mesmas coletada em um orifício a uma altura de 6 cm da base do reator (orifício com o termômetro na Figura 13) em períodos de 30 minutos para a determinação da extensão da reação.



Figura 13. Montagem utilizada nos ensaios de carbonatação das amostras: (a) motor, (b) cano de escape, (c) reator preenchido pelas amostras, (d) entrada do gás de exaustão e (e) ponto de retirada das amostras.

3.1.3. Determinação da Conversão da Reação

A conversão de um determinado reagente corresponde à fração do mesmo que reagiu frente à quantidade total de reagente inicialmente disponível. Seu cálculo pode ser realizado a partir da expressão (38):

$$X = 1 - \frac{n(t)}{n_0} \quad (38)$$

em que “ n_0 ” e “ $n(t)$ ” correspondem às quantidades molares inicial e no tempo “ t ” da espécie analisada na amostra. Em se tratando da amostra como um todo, a conversão pode ser determinada a partir do quociente da quantidade molar de produto formado pela quantidade molar total inicialmente presente na amostra.

A conversão da reação foi determinada experimentalmente em um procedimento análogo ao adotado por BUTT *et al.* (1996). Esse procedimento se baseia na reação das esferas das amostras com uma solução em excesso de HCl 2M. Para tanto, adicionou-se a solução ácida a um frasco vedado contendo a amostra e conectado a um recipiente com água, conforme mostrado na Figura 14.

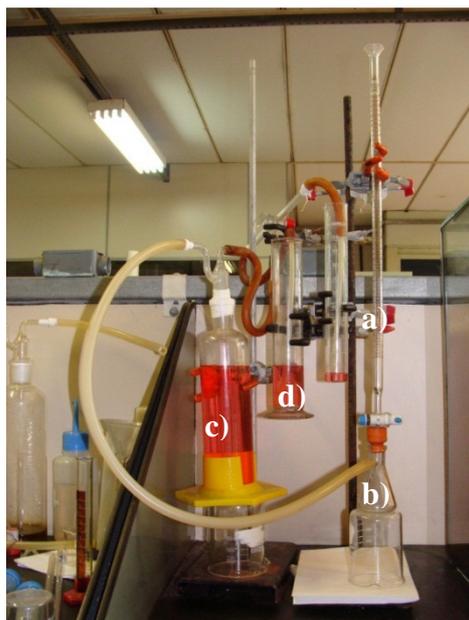
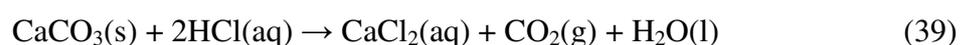


Figura 14. Montagem utilizada para a determinação da conversão das amostras: (a) solução de HCl, (b) recipiente com a amostra, (c) recipiente com água e (d) provetas para medição do volume de gás gerado.

O volume de água deslocado após a adição da solução equivale ao volume de gás liberado pela reação. Para a realização dos cálculos desprezou-se a fração de água em equilíbrio com a solução presente nesse gás tendo-se em vista a realização da reação à temperatura ambiente. Dessa forma, o gás liberado deve corresponder ao CO_2 capturado conforme a equação abaixo:



O número de moles de CO_2 adsorvidos pela esfera pode ser estimado a partir do volume de gás liberado pela reação usando-se como primeira aproximação o gás ideal e, portanto, a equação de estado dos gases ideais. A conversão mássica da amostra, por sua vez, pode ser determinada a partir do quociente da massa de gás adsorvido pela massa da esfera após o ensaio. Por fim, para a determinação da conversão molar considerou-se que as amostras são constituídas apenas por óxido de magnésio, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. Essa aproximação foi realizada devido à baixa percentagem dos outros metais na amostra, ao uso de água na preparação das amostras (a qual é capaz de hidratar as possíveis moléculas de óxidos de cálcio presentes na cal hidratada) e à cinética extremamente lenta de carbonatação do óxido de magnésio frente a do

hidróxido de cálcio. O cálculo da conversão molar da amostra (X) foi realizado a partir do valor de sua conversão mássica, a qual foi considerada como sendo equivalente no pó precursor das amostras e nas esferas das amostras devido à massa do gás aprisionado pelos poros ser desprezível frente à massa do sólido. A sequência de equações utilizadas para o cálculo encontra-se representada pelas equações abaixo:

$$X(t) = \frac{n_{CaCO_3}(t) - n_{CaCO_3,0}}{n_{pellet,0}} = \frac{n_{CaCO_3}(t) - n_{CaCO_3,0}}{n_{CaCO_3,0} + n_{outros,0}} = \frac{n_{CaCO_3}(t) - n_{CaCO_3,0}}{n_{CaCO_3,0} + \frac{m_{pellet,0} - m_{CaCO_3,0}}{MM_{outros,0}}} \quad (40)$$

$$MM_{outros}(t) = (1 - \varepsilon) \left[\frac{x_{MgO}(t)}{MM_{MgO}} + \frac{1 - x_{MgO}(t) - x_{CaCO_3}(t)}{MM_{Ca(OH)_2}} \right] + \varepsilon MM_{gas} \quad (41)$$

$$x_{CaCO_3}(t) = \frac{n_{CO_2,0} MM_{CaCO_3}}{m_{pellet}(t)} \quad (42)$$

$$x_{CaO}(t) = \frac{(n_{CO_2}(t) - n_{CO_2,0}) MM_{CaO}}{m_{pellet}(t)} \quad (43)$$

$$x_{MgO,pó} = x_{MgO,vol,pó} \frac{\rho_{MgO}}{\rho_{pó,0}} = \frac{x_{MgO,vol,pó} \cdot \rho_{MgO}}{\rho_{Ca(OH)_2} \left(\frac{x_{MgO,vol,pó} \cdot \rho_{MgO}}{\rho_{Ca(OH)_2}} - x_{MgO,vol,pó} + 1 \right)} \quad (44)$$

$$x_{MgO}(t) = \frac{x_{MgO,pó} \cdot m_{pellet,0}}{m_{pellet,0} + n_{CO_2}(t) \cdot (MM_{CO_2} - MM_{H_2O})} \quad (45)$$

em que “ n_i ”, “ m_i ”, “ x_{MgO} ”, “ $x_{MgO,vol}$ ”, “ x_{CaO} ”, “ x_{CaCO_3} ”, “ MM_i ” e “ ε ” correspondem ao número de moles do composto “ i ”, massa do composto “ i ”, fração mássica de MgO, fração volumétrica de MgO, fração mássica de CaO (que resulta da liberação do CO₂ das amostras), fração mássica de CaCO₃ inicialmente presente nas amostras (antes do ensaio de absorção), massa molar do composto “ i ” e porosidade da amostra, respectivamente. A determinação da massa molar da corrente gasosa e da porosidade da amostra será descrita mais adiante.

A conversão da reação foi calculada também com relação à concentração de sítios ativos disponíveis para a reação. Para tanto, considerou-se que todos os sítios ativos disponíveis reagiram durante os ensaios. Desta forma, determinou-se a quantidade molar total de sítios ativos disponíveis para a reação por relações estequiométricas e calculou-se a conversão por meio da equação (38).

Esse procedimento foi individualmente realizado com diferentes quantidades de esferas coletadas em cada intervalo de tempo. Um tratamento estatístico dos dados foi realizado e curvas temporais de conversão foram construídas para a avaliação da influência da adição de baixas percentagens do aditivo (MgO) e a aplicação de modelos numéricos.

3.1.4. Caracterização das Amostras

As amostras obtidas foram caracterizadas antes e após os ensaios de carbonatação a fim de se verificar a variação de sua composição e de suas propriedades. Para tanto foram realizados os ensaios de análise química, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET), infravermelho e análises térmicas.

3.1.4.1. Análise Química

Para a determinação dos principais íons metálicos presentes nas amostras realizou-se a análise química de seus precursores (cal hidratada e óxido de magnésio) por meio do método de espectrofotometria de absorção atômica. Para tanto, utilizou-se um instrumento Varian modelo 240S/S. A análise foi realizada para os seguintes elementos: Al, Ba Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn. A seleção desses metais foi realizada a partir da verificação na literatura dos metais normalmente presentes em análises de cal (BHATIA E PERLMUTTER, 1983; DOBNER *et al.*, 1977). As análises foram realizadas a partir de soluções de 0,2 g das amostras em HCl 2 M.

3.1.4.2. Difração de Raios-X

A composição de amostras pulverizadas das esferas e de seus precursores foi caracterizada antes e após os ensaios de carbonatação por difração de raios-X em um difratômetro Rigaku modelo Geigerflex, trabalhando nas condições de uma diferença de potencial no tubo de 37,5 kV e uma corrente elétrica de 25 mA. A radiação utilizada foi a de $K\alpha$ Cu. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 1,5 - 70^\circ$ a uma velocidade de 0,5°/s.

3.1.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Esferas das amostras antes e após o contato com o gás de exaustão foram visualmente analisadas por meio de imagens obtidas de suas superfícies externas e internas em um microscópio eletrônico de varredura a baixo vácuo com canhão de emissão por efeito de campo modelo Quanta 200 –FEG –FEI – 2006.

3.1.4.4. Adsorção de Nitrogênio

As amostras tiveram sua área superficial e distribuição do tamanho dos poros caracterizadas por meio do modelo BET (Brunauer, Emmett, Teller) a partir da adsorção de nitrogênio realizada em um equipamento Quantachrome Autosorb 1. Foram realizados 22 ciclos de adsorção/dessorção.

3.1.4.5. Infravermelho

Espectros de absorção das amostras na região do infravermelho foram obtidos para a cal hidratada, MgO, Ca(OH)₂, CaCO₃, Mg(OH)₂, MgCO₃, e amostras pulverizadas antes e após os ensaios de carbonatação por meio de um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum One equipado com um acessório horizontal ATR-FTIR com um elemento cristalino de diamante. Os espectros foram obtidos na região de 4000-400 cm⁻¹ a uma pressão de 40N. Realizou-se a análise dos compostos comerciais acima citados a fim de se ter um padrão para comparação dos espectros obtidos para as amostras.

3.1.4.6. Análise Térmica

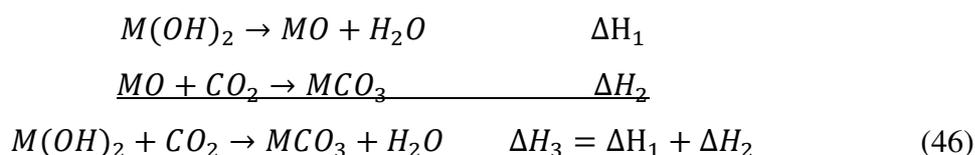
Cal hidratada, MgO, Ca(OH)₂, CaCO₃, Mg(OH)₂, MgCO₃, e amostras pulverizadas foram submetidos à análise térmica diferencial (DTA) antes e após os ensaios com o intuito de se verificar o teor de umidade, teor de hidróxidos, teor de carbonatos e a variação de entalpia da reação de carbonatação das diferentes amostras. As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo DTG-60H, utilizando cadinhos de platina sob uma atmosfera de argônio a uma vazão de 40ml/min e a uma taxa de aquecimento de 10K/min até 800°C.

3.1.5. *Determinação de Parâmetros Termodinâmicos*

A estabilidade termodinâmica das espécies envolvidas na reação foi verificada por meio da construção de diagramas de fase para a reação de carbonatação do Ca(OH)₂ em presença de vapor d'água e para a reação de decomposição dos compostos sólidos

envolvidos na reação. A construção dos mesmos foi realizada a partir da aplicação das equações (29) a (33).

A determinação da variação de entalpia sofrida pelas amostras devido à reação de carbonatação foi realizada por meio de uma análise DTA das mesmas antes e após sua exposição ao gás de exaustão conforme mencionado no item anterior. Para seu cálculo considerou-se as energias liberadas pelas reações de decomposição dos hidróxidos e carbonatos metálicos conforme mostrado a seguir:



em que “M” corresponde às espécies metálicas reativas presentes e “ ΔH_3 ” corresponde ao valor desejado. As entalpias de reação “ ΔH_1 ” e “ ΔH_2 ” foram estimadas a partir da diferença entre os valores obtidos para as amostras antes e após o ensaio de carbonatação. Tais valores foram corrigidos para a temperatura média dos ensaios a partir da aplicação da Lei de Hess segundo os diagramas apresentados pelas Figuras 15. Aplicou-se o mesmo raciocínio para a estimativa da variação da entropia. Para esses cálculos utilizou-se das equações (34) a (36).

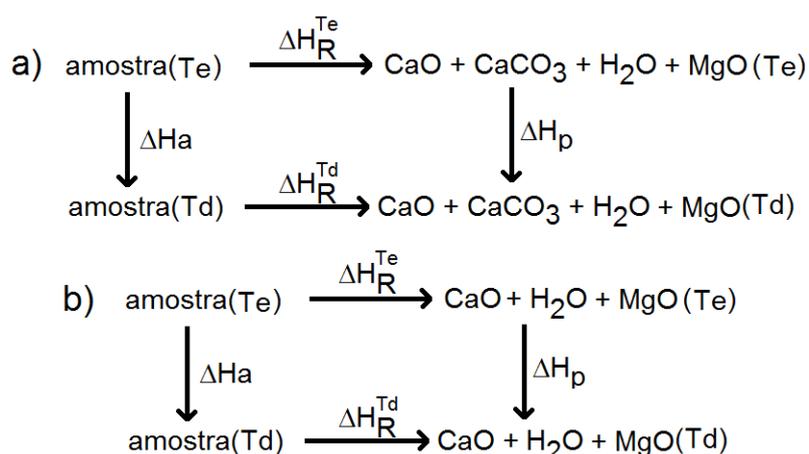


Figura 15. Diagrama para a determinação das entalpias das reações na temperatura do ensaio (ΔH_R^{Te}) de (a) desidroxilação dos hidróxidos metálicos e (b) descarbonatação do CaCO_3 . Os parâmetros “Td”, “Te”, “ ΔH_R^{Td} ”, “ ΔH_a ” e “ ΔH_p ” correspondem à temperatura de decomposição, temperatura do ensaio variação de entalpia da reação na temperatura de decomposição, e variações de entalpia devido ao aquecimento dos reagentes e dos produtos da reação de “Te” à “Td”, respectivamente.

A variação na energia livre de Gibbs foi estimada a partir da aplicação da equação (37). Para tanto considerou-se que apenas o Ca(OH)_2 reage com o CO_2 devido a pequena percentagem de MgO e a lenta cinética da carbonatação deste último frente a reação com o Ca(OH)_2 . Entretanto, a presença do MgO leva à formação de carbonatos mistos de cálcio e magnésio e, além disso, o MgO interage preferencialmente com a água. Tais reações são mais exotérmicas do que a carbonatação do Ca(OH)_2 . Dessa forma as entalpias calculadas para a temperatura de reação correspondem a meras estimativas cujo resultado deve ser inferior à energia total liberada, sendo o desvio maior para as amostras com maiores concentração do aditivo. Como se deseja apenas determinar a espontaneidade da reação, optou-se calcular os parâmetros termodinâmicos apenas para as amostras com 0%, 5% e 10% do aditivo.

3.1.6. Determinação dos Parâmetros Numéricos

Para a aplicação dos modelos numéricos a serem descritos na próxima seção fez-se necessário determinar experimentalmente alguns parâmetros do sistema, a saber:

- Quantidade de água presente no gás de exaustão, determinada a partir da passagem do gás de exaustão do motor por um cano metálico espiralado imerso em um banho de gelo e conectado a um recipiente para a deposição da água liquefeita. Permitiu-se a passagem do gás pelo tempo de 20 min. Esse procedimento foi realizado em triplicata. A emulsão obtida foi centrifugada para separação das cinzas e o volume de líquido resultante foi considerado como sendo composto apenas por água devido ao fato de se ter utilizado um motor de mistura pobre em combustível nos ensaios;
- Vazão do gás, estimada a partir da medição do tempo necessário para que o gás do motor desloque um volume de 200 ml de água. Para tanto, utilizou-se uma montagem semelhante à utilizada para a determinação da conversão da reação. O volume total de gás foi considerado como equivalente ao volume de água deslocado somado ao volume de vapor de água presente no gás devido à provável condensação deste ao entrar em contato com a água fria. Desprezou-se a condensação de qualquer outro elemento da corrente gasosa nesse cálculo. Este procedimento foi realizado em triplicata;

- Pressão (P) no interior do cilindro na posição de coleta das amostras: determinado a partir da medição da pressão no cano de escape do motor (por meio de um manômetro). Conhecendo-se a pressão no cano de escape pode-se determinar a pressão em qualquer ponto do sistema a partir de um balanço de energia, o qual fornece a seguinte expressão para as considerações de um escoamento incompressível na ausência de trabalho externo (FOX *et al.*, 2006):

$$\frac{\Delta P}{\rho g} + \frac{\Delta u^2}{2g} + \Delta z = \left(f \frac{l}{D} + \sum K_l \right) \frac{u^2}{2g} \quad (47)$$

em que “g”, “u”, “z”, “f”, “l”, “D” e “K_l” correspondem a aceleração da gravidade, velocidade média do gás (obtida a partir da vazão medida do mesmo), diferença na altura entre o cano de escape e o ponto de retirada da amostra, fator de atrito (considerou-se que o cano do motor é de ferro fundido), posição no cilindro, diâmetro do cilindro e perdas de carga localizadas, respectivamente;

- Viscosidade do gás (μ), determinada a partir do uso da lei de Poiseuille para os gases, a qual estabelece a seguinte relação para um fluido viscoso incompressível (PERRY e GREEN, 1999):

$$Q = \frac{\pi r_c^4 \Delta P_c}{8\mu l_c} \quad (48)$$

em que “Q”, “r_c”, “ΔP_c”, e “l_c” correspondem a vazão do gás e ao raio, queda de pressão e comprimento em um tubo capilar, respectivamente. Para a determinação da queda de pressão no capilar acoplou-se uma mangueira ao cano de escape do motor conectada a um tubo capilar com 3 mm de diâmetro e mediu-se a pressão no cano de escape do motor. A pressão no capilar foi então calculada pela equação (47);

- Quantidade de CO₂ presente no gás de exaustão, determinada por espectrometria de massas em um aparelho Shimadzu modelo GCMS-QP2010Plus. Os padrões para a análise foram contruídos a partir da injeção de argônio puríssimo (grau 5) e CO₂ em bexigas vedadas com septo nas percentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 25% de CO₂;

➤ Densidade (ρ_g), calor específico (c_p) e difusividade térmica do gás (α), estimados a partir dos valores tabelados desses parâmetros para os componentes da corrente gasosa na temperatura de 100°C e da fração (y) dos mesmos nessa corrente. A fração de SO_x (considerado como SO_2), NO_x (considerado como NO_2) e CO foram consideradas como equivalentes aos valores típicos dos mesmos para um motor de mistura pobre, isto é, 0,1%, 0,1% e 0,5%, respectivamente (MANAVELLA, 2005). Considerou-se o motor como sendo de mistura pobre devido ao baixo consumo de combustível frente ao consumo médio especificado pelo fabricante (BRANCO PRODUTOS DE FORÇA E ENERGIA, 2010) (cerca de 20% do consumo previsto). Para o cálculo dos demais componentes considerou-se que a gasolina comum apresenta em sua composição 20% de álcool etílico, percentual obrigatório segundo a legislação (CIMA, 2011). A fração de hidrocarbonetos na corrente gasosa foi estimada a partir da diferença entre a quantidade de combustível consumida e a quantidade de combustível necessária para a formação da quantidade de água determinada. Como hidrocarboneto considerou-se um composto de formulação C_7H_{12} , determinado a partir da média ponderada dos constituintes da gasolina conforme descrito na Tabela a seguir (PORTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2011):

Tabela 7. Composição típica da gasolina comum (% em volume) desconsiderando-se o etanol (Fonte: PORTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2011)

n-hexano a n-nonano	12
isômeros de alcanos e n-butano	11
Ciclohexano e derivados	5
buteno a hexeno	25
1-noneno	12
tolueno	1
xileno(s)	22
aromáticos de peso molecular mais alto	11

As frações de oxigênio e nitrogênio foram calculadas segundo a relação estequiométrica dos mesmos no ar (que possui aproximadamente 71% de nitrogênio e 16% de oxigênio). Para tanto se utilizou as seguintes expressões:

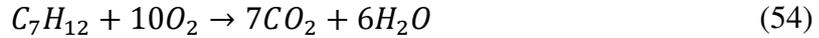
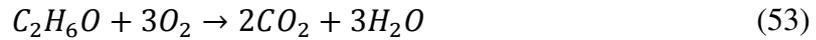
$$y_{O_2} = y_{O_2,T} - y_{O_2,L} \quad (49)$$

$$y_{O_2,L} = y_{NO_2} + y_{SO_2} + 0,5y_{CO} + y_{CO_2} + 0,5y_{H_2O} \quad (50)$$

$$y_{O_2,T} = \frac{21}{78}y_{N_2} + y_{O_2,et} \quad (51)$$

$$y_{N_2} = 1 - y_{NO_2} - y_{O_2} - y_{SO_2} - y_{CO} - y_{CO_2} - y_{H_2O} \quad (52)$$

em que os sub-índices “T”, “L” e “et” presentes nas frações de oxigênio se referem à fração total de oxigênio, a fração de oxigênio ligada (isto é, o oxigênio presente em moléculas compostas por átomos mistos, tal como o CO₂) e a fração de oxigênio proveniente das moléculas de etanol, respectivamente. Esta última foi determinada a partir da relação estequiométrica entre a quantidade de combustível queimado e a quantidade de água formada, a qual pode ser estimada a partir das equações de combustão completa do combustível (levando-se em conta a percentagem de etanol e considerando-se que os átomos de hidrogênio que formam o vapor de água são provenientes apenas do combustível) representadas a seguir:



- Densidade inicial das esferas ($\rho_{p,0}$), equivalente ao quociente da massa pelo volume (obtido a partir do diâmetro) das esferas;
- Porosidade inicial das esferas (ε_0), determinada a partir da equação de Willye (BRITO, 2008) descrita a seguir:

$$\rho_{p,0} = (1 - \varepsilon_0)\rho_{pó} + \varepsilon_0\rho_g \quad (55)$$

em que

$$\rho_{pó} = \left[\frac{x_{MgO,0}}{\rho_{MgO}} + \frac{x_0}{\rho_{CaCO_3}} + \frac{1-x_{MgO,0}-x_0}{\rho_{Ca(OH)_2}} \right]^{-1} \quad (56)$$

$$x_0 = \frac{n_{CO_2,0}MM_{CaCO_3}}{m_{pellet,0}} \quad (57)$$

e “ $x_{MgO,0}$ ”, “ x_0 ” e “ ρ_i ” correspondem à fração mássica inicial do MgO, fração mássica inicial do CaCO₃ e a densidade do composto “i”, respectivamente. A massa molar inicial das esferas pode ser determinada a partir da equação (55) substituindo-se, entretanto, a porosidade pela fração molar de gás;

- Porosidade do leito de partículas, determinada a partir da densidade inicial das esferas ($\rho_{p,0}$), da massa do conjunto de esferas utilizadas (m_c) e do volume ocupado pelo leito de esferas (V_l). A porosidade do leito (ε_l) pode assim ser determinada a partir da expressão:

$$\varepsilon_l = 1 - \frac{m_c}{\rho_p V_l} \quad (58)$$

Os dados obtidos a partir dessas determinações são apresentados nas tabelas do Anexo I.

3.2. Modelamento Teórico e Metodologia Numérica

Esta seção irá descrever o modelamento teórico desenvolvido para a determinação dos parâmetros do sistema em estudo bem como os procedimentos numéricos adotados para a obtenção de parâmetros cinéticos e aplicação do modelo.

3.2.1. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação em estudo aplicou-se o modelo de Lee aos dados de conversão da amostra e dos sítios ativos disponíveis em função do tempo (LEE, 2004). Para tanto, os dados experimentais foram divididos em dois períodos (devido às duas cinéticas distintas), divisão essa realizada de forma a otimizar o ajuste do modelo sobre os mesmos. Aplicou-se, então, a equação (19) para a determinação da conversão final da amostra, da constante aparente de velocidade e do parâmetro “n” nos dois períodos separadamente. Ajustes foram realizados por meio do método não linear dos mínimos quadrados.

Para a determinação da ordem da reação foi considerado que a taxa da reação depende da concentração dos sítios ativos disponíveis para a reação no substrato sólido

e da concentração do reagente gasoso e do vapor d'água (tendo-se em vista sua ação catalítica) na corrente gasosa. Considerou-se adicionalmente que essa taxa pode ser representada a partir da seguinte expressão matemática (LEVENSPIEL, 1999):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n C_B^\beta C_C^\gamma = k' C_A^n \quad (59)$$

em que as variáveis “k”, “k'”, “C_A”, “C_B”, “C_C”, “n”, “β” e “γ”, definem a constante da reação, a constante aparente da reação, concentração dos sítios ativos disponíveis para reagir, concentração de CO₂ na corrente de exaustão, concentração de H₂O na corrente de exaustão, ordem da reação relativa aos sítios ativos disponíveis para reagir, ordem da reação relativa ao CO₂ e ordem da reação relativa à H₂O, respectivamente. As concentrações de CO₂ e H₂O são praticamente invariantes na corrente gasosa devido à alta vazão da mesma. Dessa forma verifica-se que a constante aparente da reação (k') apresentada na equação (59) se diferencia da constante da reação (k) por um valor invariável dentro de cada período cinético. O parâmetro “k'” será tratado apenas como constante da reação nas discussões a serem realizadas a seguir. O parâmetro “n”, por sua vez, será tratado como a ordem da reação. A concentração dos sítios ativos disponíveis para a reação (C_A) varia com a conversão dos sítios ativos (X_d) conforme a equação:

$$C_A = C_{A,0}(1 - X_d) \quad (60)$$

Logo a equação (59) pode ser reescrita como:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A,0} \frac{dX_d}{dt} \Rightarrow \frac{dX_d}{dt} = kC_{A,0}^{n-1}(1 - X_d)^n = k''(1 - X_d)^n \quad (61)$$

Por comparação com a equação (17) observa-se que a equação proposta por Lee equivale à equação (61) para o caso específico de “X_u=1”. Este caso se aplica à análise dos sítios ativos disponíveis (tendo-se em vista que se considerou que todos os sítios ativos disponíveis reagem), sendo os parâmetros cinéticos da reação, assim, calculados a partir do ajuste da equação (19) aos dados experimentais obtidos para os mesmos.

A energia de ativação da reação foi determinada a partir da equação de Arrhenius (equação (20)) e da constante de velocidade da reação obtida para cada período cinético. Para tanto, estimou-se o valor do fator pré-exponencial a partir da

equação (28), na qual se considerou que a variação de entropia do complexo ativado se equivale à variação de entropia da reação de carbonatação do CaO a 100°C.

3.2.2. *Descrição do Sistema em Estudo*

Para a determinação teórica da variação temporal e espacial das variáveis do sistema em estudo (dentre elas a difusividade do CO₂) foi desenvolvido um modelo simplificado a partir dos balanços mássico e energético e de equações de modelos presentes na literatura. Optou-se por não se utilizar um modelo da literatura visando o desenvolvimento de um modelo mais simples com menor demanda computacional, tendo-se em vista que as condições de baixa temperatura dos ensaios, amostras compostas por aglomerados de grãos e reação não isotérmica inviabilizam o uso de grande parte dos modelos atualmente existentes. O fato de a reação ser exotérmica dificulta o tratamento numérico devido à liberação de calor acelerar a taxa da reação. O modelo proposto para o sistema em estudo será descrito a seguir. Apesar de ter sido desenvolvido especificamente para o sistema em estudo, esse modelo pode ser aplicado para outros sistemas a baixa temperatura que apresentam um comportamento cinético similar ao estudado.

Algumas das considerações e observações realizadas para o desenvolvimento do modelo são descritas abaixo:

- _ A corrente gasosa apresenta uma vazão alta o suficiente para manter a concentração de CO₂ constante ao redor das esferas;
- _ Ensaios foram realizados em baixas temperaturas, o que implica em ausência de difusão no estado sólido, ausência de sinterização, reação irreversível e presença de núcleos não reagidos no interior dos grãos;
- _ Poros reduzem de tamanho e modificam sua natureza de forma a aumentar a resistência à difusão e impedir uma conversão completa;
- _ Reação exotérmica (temperatura não é constante);
- _ Distribuição aleatória e homogênea dos poros e dos grãos;
- _ Esferas não mudam de tamanho, mas seus poros são reduzidos com o avanço da reação (consideração essa feita devido à variação no tamanho devido ao maior volume molar do produto sólido ser desprezível frente ao tamanho da esfera);

- _ Não há variação no formato dos grãos e, conseqüentemente, dos poros (ou seja, considera-se que as superfícies da reação crescem no sentido normal a si mesmas);
- _ Não há criação ou destruição dos poros (eles apenas reduzem de tamanho);
- _ Apenas as espécies de cálcio reagem com o CO₂;
- _ As amostras apresentam apenas espécies de cálcio na forma de hidróxidos em sua superfície;
- _ Todas as espécies superficiais estão na forma de hidróxidos, isto é, não ocorre adsorção química da água formada pela superfície do adsorvente;
- _ Serão desconsideradas reações paralelas.

Os ensaios foram realizados com uma temperatura média da corrente gasosa de cerca de 100°C. Nesta temperatura o gás não é capaz de se difundir através da camada de produto sólido formado de forma que a reação ocorre apenas na superfície dos poros. Como comentado anteriormente, a reação se processa rapidamente na presença de vapor d'água. Desta forma, considerou-se que a reação ocorra de forma significativamente mais rápida que a difusão; isto é, todo CO₂ que ultrapassa a camada de produto formado reage mais rapidamente do que sua difusão para o interior da esfera. Assim, o centro das amostras deve apresentar uma conversão muito baixa e pode ser visualizado como um núcleo praticamente não reagido. No presente trabalho será considerada a presença de um núcleo poroso não reagido de porosidade constante equivalente à porosidade inicial circundado por uma camada porosa reagida. Não se verificou uma aproximação análoga em outros trabalhos publicados na literatura.

O balanço de massa para uma espécie gasosa “A” que reage irreversivelmente em um substrato com porosidade “ε” e obedece à segunda lei da difusão de Fick corresponde a (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial(\varepsilon C_A)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_e \vec{\nabla} C_A) + R_A \quad (62)$$

em que “C_A”, “t”, “D_e” e “R_A” correspondem à concentração da espécie “A” na corrente gasosa (mol m⁻³), tempo (s), coeficiente efetivo de difusão (m²s⁻¹) e taxa da reação com a superfície do meio por unidade de volume da esfera (mol/m³s), respectivamente. A reação em estudo compreende oito gases: CO₂, H₂O, N₂, O₂, CO, SO_x, NO_x e

hidrocarbonetos. Esses quatro últimos, entretanto, apresentam-se em percentagens extremamente pequenas e serão desconsiderados nos cálculos a seguir. O CO_2 é consumido pela reação apresentando uma concentração maior na superfície exterior das esferas. Sua concentração inicial no interior da esfera será desprezada devido à baixa percentagem do mesmo no ar. O vapor de água, por sua vez, corresponde a um produto da reação formado na superfície do núcleo não reagido e apresenta um fluxo difusivo para dentro e para fora do núcleo, com um fluxo líquido voltado inicialmente para o interior e posteriormente para o exterior da esfera. O O_2 e o N_2 correspondem às fases majoritárias no interior das esferas das amostras e apresentam um fluxo difusivo líquido no sentido oposto ao do CO_2 . Por simplificação será considerado que a corrente gasosa seja composta por CO_2 e um único gás com características intermediárias entre o O_2 , N_2 e H_2O . A Figura 16 apresenta uma representação esquemática dos fluxos presentes no interior de uma esfera da amostra em um determinado instante de tempo.

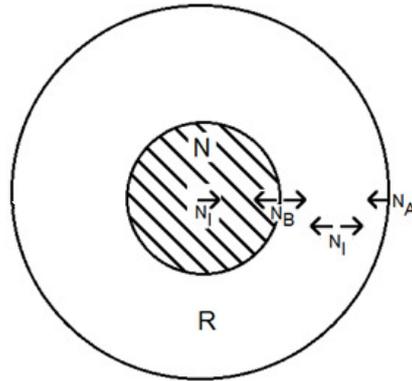


Figura 16. Representação esquemática do interior de uma esfera de amostra. Os parâmetros “N”, “R”, “ N_I ”, “ N_B ” e “ N_A ” representam o núcleo não reagido, a região reagida e os fluxos molares volumétricos dos gases inertes, H_2O e CO_2 , respectivamente.

As equações apresentadas a seguir foram desenvolvidas apenas para o CO_2 . Determinações adicionais se fazem necessárias para uma caracterização de todos os componentes ao longo do sistema. Por simplicidade, o CO_2 será tratado pelo sub-índice “A” nas equações que seguem.

Em coordenadas esféricas, a equação (62) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial(\varepsilon C_A)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_e \sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{D_e}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right\} + R_A \quad (63)$$

Devido à geometria esférica das partículas, será considerado que “ D_e ” e “ C_A ” sejam dependentes apenas da coordenada radial (r). Dessa forma, a equação (63) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial(\varepsilon C_A)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] + R_A \quad (64)$$

No presente trabalho, será considerado que a transferência de massa dentro do poro é governada por dois mecanismos distintos:

- (a) Difusão molecular nos macroporos, a qual é uma função da temperatura e da pressão. O coeficiente deste tipo de difusão (D_M) será estimado a partir dos coeficientes de difusão binária dos gases em estudo segundo a relação de Fuller (FULLER *et al.*, 1966). Tal equação foi selecionada por apresentar boa correspondência com a literatura (CUSSLER, 1984), e pode ser escrita como:

$$D_{M,A} = 10^{-7} \frac{T^{1,75} (1/MM_A + 1/MM_{outros})^{0,5}}{p[(\sum_i V_A)^{1/3} + (\sum_i V_{outros})^{1/3}]^2} \quad (65)$$

em que “ p ”, “ MM_A ” e “ $\sum_i V_A$ ” representam a pressão total (atm), massa molar (g mol^{-1}) e o volume de difusão das moléculas “ A ” (\AA^3), respectivamente. O subscrito “outros” se refere ao valor médio da propriedade para os demais elementos da corrente gasosa.

- (b) Difusão nos mesoporos e microporos, a qual se torna progressivamente mais significativa tendo-se em vista que o produto sólido formado apresenta maior volume molar do que o reagente sólido. Por simplificação, neste trabalho será considerado que a difusão nos microporos corresponde à difusão de Knudsen, consideração essa normalmente realizada em modelamentos do processo de carbonatação presentes na literatura (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002; STENDARDO e FOSCOLO, 2009; SUN *et al.*, 2008). O coeficiente de difusão (D_{Kn}) pode ser estimado por meio da expressão (GILRON e SOFFER, 2002):

$$D_{Kn,A} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT_p}{10^{-3}\pi MM_A}} \quad (66)$$

em que “ d_p ”, “ R ” e “ T_p ” correspondem ao diâmetro do poro (m), constante universal dos gases e temperatura no interior da esfera (K), respectivamente. O diâmetro do poro pode ser relacionado à porosidade (ϵ) por meio da expressão (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002):

$$d_p = \frac{4\epsilon}{S} \quad (67)$$

em que “ S ” representa a área superficial específica da esfera (m^2m^{-3}), a qual, segundo o modelo do grão, se relaciona à conversão da esfera (X) a partir da expressão (PATISSON *et al.*, 1998; STENDARDO e FOSCOLO, 2009):

$$S = S_0(1 - X)^{2/3} \quad (68)$$

em que “ S_0 ” corresponde à área superficial específica inicial da esfera.

Os coeficientes de difusão (D , m^2s^{-1}) dos componentes gasosos em análise através dos poros do substrato podem ser estimados a partir da seguinte correlação entre os dois tipos de coeficientes de difusão citados (BHATIA e PERLMUTTER, 1981a; GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002; SOLSVIK e JACOBSEN, 2011):

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{M,A}} + \frac{1}{D_{Kn,A}}} \quad (69)$$

A difusividade efetiva depende da estrutura interna da esfera, sendo, dessa forma, uma função da porosidade da mesma. Seu cálculo pode ser realizado a partir da expressão (BHATIA e PERLMUTTER, 1981a; GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002; PATISSON *et al.*, 1998; STENDARDO e FOSCOLO, 2009):

$$D_e = \frac{D\epsilon}{\tau} \quad (70)$$

em que “ ϵ ” e “ τ ” representam a porosidade e a tortuosidade da esfera. A tortuosidade é uma função da porosidade, e sua estimativa é normalmente realizada por meio da

expressão (BHATIA e PERLMUTTER, 1981a; GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002; PATISSON *et al.*, 1998; STENDARDO e FOSCOLO, 2009):

$$\tau = 1/\varepsilon \quad (71)$$

A porosidade da esfera varia com o tempo devido à formação do produto sólido de maior volume molar, como comentado anteriormente. A relação entre a porosidade e a conversão foi estabelecida por BHATIA E PERMUTER (1981a,b) e pode ser representada pela equação abaixo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - (Z - 1)(1 - \varepsilon_0)X \quad (72)$$

em que “ ε_0 ” e “ Z ” correspondem a porosidade inicial da esfera e a razão estequiométrica dos volumes do produto sólido pelo do reagente sólido, respectivamente. Para as amostras não modificadas “ Z ” pode ser determinado a partir da expressão (BHATIA e PERLMUTTER, 1981a):

$$Z = 1 + \frac{\rho_{real,Ca(OH)_2}(V_{M,CaCO_3} - V_{M,Ca(OH)_2})}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (73)$$

em que

$$\rho_{real,Ca(OH)_2} = \frac{\rho_s x_{Ca(OH)_2}}{1 - \varepsilon_0} \quad (74)$$

e “ V_M ”, “ $x_{Ca(OH)_2}$ ” e “ ρ_s ” correspondem ao volume molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), fração mássica inicial de Ca(OH)_2 na esfera e densidade inicial da esfera (g cm^{-3}), respectivamente.

Para as amostras modificadas, a fração do aditivo deve ser considerada no cálculo do parâmetro “ Z ”. Nestas amostras, a equação (72) pode ser aplicada a partir da substituição de “ Z ” por “ Z' ”, o qual pode ser determinado segundo a expressão (SUN *et al.*, 2008):

$$Z' = \frac{\delta}{1+\delta}Z + \frac{1}{1+\delta} \quad (75)$$

em que “ δ ” corresponde à razão entre os volumes molares do reagente pelo do aditivo inicialmente presentes na esfera. Sabendo-se que o Ca(OH)_2 apresenta uma estrutura cristalina hexagonal de arestas $a=b=3,147\text{\AA}$ e $c=4,769\text{\AA}$ e que o MgO apresenta uma estrutura cristalina cúbica de aresta $4,2117\text{\AA}$, tem-se:

$$\delta = \frac{V_{\text{Ca(OH)}_2}}{V_{\text{MgO}}} = \frac{6 \cdot 4,769 \cdot 3,147^2 \cdot \sqrt{3}/4}{4,2117^3} \cdot \eta \quad (76)$$

em que “ η ” corresponde à razão molar de Ca por Mg na amostra.

A conversão da amostra pode ser relacionada ao raio do núcleo poroso não reagido conforme a expressão (LEVENSPIEL, 1999; NIKULSHINA *et al.*, 2007):

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{R_p} \right)^3 \quad (77)$$

Logo:

$$r_c = R_p(1 - X)^{1/3} \Rightarrow dr_c = \frac{R_p}{3(1-X)^{2/3}} dX \quad (78)$$

em que “ r_c ” e “ R_p ” correspondem ao raio no núcleo não reagido e ao raio da esfera, respectivamente.

A conversão no interior do núcleo não reagido (X_0) é constante e equivalente à conversão inicial da esfera, sendo sua variação nessa região nula. A conversão na região fora do núcleo não reagido (X_1) também será considerada como constante. Essa consideração foi realizada devido ao tamanho relativamente pequeno dos poros, a consideração de distribuição homogênea dos mesmos, a rápida reação na presença de água e ao fato de apenas a superfície das amostras reagir na temperatura do ensaio. Assim, pode-se estabelecer a seguinte condição inicial e de contorno:

$$X(r, T, t) = \begin{cases} X_0, & t = 0 \\ X_0, & t > 0, r < r_c \\ X_1, & t > 0, r_c < r < R_p \end{cases} \quad (79)$$

A conversão da região reagida da esfera pode ser obtida a partir da conversão das amostras (X) por meio da seguinte relação entre a concentração do sólido disponível para a reação e os volumes da esfera (V) e da região reagida (V_A):

$$X_1 = \frac{XV^2}{V_A} \quad (80)$$

A conversão das espécies ativas disponíveis para a reação é diretamente proporcional à conversão da amostra (X), sendo o fator de proporcionalidade (k_x) equivalente ao quociente do número de moles iniciais totais da amostra pelo número de moles das espécies ativas disponíveis para a reação inicialmente presentes.

Como comentado anteriormente, a taxa da reação será considerada como dependente das concentrações dos reagentes e do vapor d'água. Sua determinação pode ser realizada a partir da aplicação da equação (61) considerando-se apenas a concentração do sólido disponível para a reação ($C_{Ca(OH)_2,d}$), isto é:

$$-R_{Ca(OH)_2} = -R_{CO_2} = kC_{Ca(OH)_2,d}^n = kC_{Ca(OH)_2,d,0}^n(1 - k_x X)^n \quad (81)$$

em que “k” e “n” correspondem a constante da reação ($\text{mol}^{(1-n)}\text{m}^{3(n-1)}\text{s}^{-1}$) e a ordem da reação, respectivamente. A constante da reação será calculada a partir da reação de Arrhenius (equação 20). Para tanto será utilizada a ordem da reação estimada a partir do modelo de Lee para os dois períodos cinéticos e o fator pré-exponencial será determinado a partir da aplicação da equação (28), conforme descrito anteriormente.

O fluxo gasoso na região reagida pode ser determinado a partir dos modelos de transferência de massa ou do modelo de difusão (primeira lei de Fick), os quais podem ser representados pelas seguintes expressões (CUSSLER, 1984):

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (\text{modelo da difusão}) \quad (82)$$

$$Q_A = k_{mA}(C_{A,b} - C_A) \quad (\text{modelo da transferência de massa}) \quad (83)$$

em que “ Q_A ”, “ k_{mA} ” e “ $C_{A,b}$ ” correspondem ao fluxo ($\text{mol m}^2\text{s}^{-1}$), coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}) e concentração da espécie “A” na corrente gasosa (m^3s^{-1}), respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa para a situação de convecção forçada de um gás ao redor de uma esfera pode ser estimado a partir da expressão (CUSSLER, 1984; PATISSON *et al.*, 1998):

$$Sh_A = \frac{2R_p k_{mA}}{D_e} = 2 + 0,6 Re_{p,A}^{1/2} Sc_A^{1/3} \quad (84)$$

na qual

$$Re_{p,A} = \frac{2R_p \rho_g U}{\mu} \quad (85)$$

$$Sc_A = \frac{\mu}{\rho_g D_e} \quad (86)$$

e “ ρ_g ”, “ U ”, “ μ ”, “ $Re_{p,A}$ ” e “ Sc_A ” correspondem à densidade da corrente gasosa (kg m^{-3}), velocidade do gás (m s^{-1}), viscosidade do gás ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$), número de Reynolds da partícula e número de Schmidt, respectivamente. Logo, das equações (84) a (86) têm-se:

$$k_{mA} = \frac{D_e}{R_p} + 0,3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} \frac{D_e^{\frac{2}{3}} \rho_g^{\frac{1}{6}} U^{\frac{1}{2}}}{R_p^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{6}}} = k_a D_e + k_b D_e^{\frac{2}{3}} = D_e (k_a + k_b D_e^{-\frac{1}{3}}) \quad (87)$$

em que

$$k_a = R_p^{-1} \quad (88)$$

$$k_b = 0,3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} \frac{\rho_g^{\frac{1}{6}} U^{\frac{1}{2}}}{R_p^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{6}}} \quad (89)$$

Por simplificação, o coeficiente de difusão e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa serão considerados como independentes do raio, sendo constantes na região reagida (raio maior do que o do núcleo) e nulos para o núcleo não reagido. Na superfície externa da esfera pode-se aplicar a seguinte equação (NIKSAR e RAHIMI, 2009; PATISSON *et al.*, 1998; STENDARDO e FOSCOLO, 2009):

$$D_e \frac{dC_A}{dr} = k_{mA} (C_{A,b} - C_A) \quad (90)$$

A concentração do gás na superfície da esfera pode então ser determinada a partir da integração da equação (90) sujeita à condição inicial de concentração nula de CO₂ no núcleo não reagido ($r = r_c$). Conhecendo-se a concentração na superfície da esfera pode-se determinar a concentração do gás em qualquer ponto no interior da esfera a partir da expressão do balanço de massa (equação 64).

O calor gerado pela reação exotérmica na superfície do núcleo não reagido é transferido para o interior do núcleo e para a superfície reagida por condução, e transferido para o gás por convecção na superfície da esfera. Por simplificação será considerada uma temperatura constante no interior da esfera em um determinado instante de tempo, isto é, será considerado que todo o sólido e o gás no interior da esfera se encontram na mesma temperatura. Tal consideração implica em uma resistência à condução no interior do sólido inferior à da sua vizinhança (INCROPERA e DEWITT, 2002). Dessa forma, um balanço de energia para a esfera diferenciando as propriedades do gás e do sólido em seu interior fornece (INCROPERA e DEWITT, 2002):

$$10^6 V \frac{\partial}{\partial t} [(\rho_s C_{ps}(1 - \varepsilon) + \rho_g C_{pg}\varepsilon)T_p] = qV - hA_s(T_p - T_\infty) \quad (91)$$

em que “V”, “T_p”, “ρ_s”, “C_{ps}”, “C_{pg}”, “q”, “h” e “A_s” correspondem ao volume da esfera (m³), temperatura na esfera (K), densidade do sólido (g cm⁻³), calor específico do sólido (J g⁻¹K⁻¹), calor específico do gás (J kg⁻¹K⁻¹), taxa de geração de energia por unidade de volume do meio (W m⁻³), coeficiente de convecção da corrente gasosa (W m⁻²K⁻¹) e área superficial da esfera (m²), respectivamente. No caso do sólido, pode-se também estabelecer as seguintes relações (FELDER e ROUSSEAU, 2000):

$$C_{ps} = x_{CaCO_3} C_{p,CaCO_3} + x_{MgO} C_{p,MgO} + (1 - x_{CaCO_3} - x_{MgO}) C_{p,Ca(OH)_2} \quad (92)$$

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{x_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3}} + \frac{x_{MgO}}{\rho_{MgO}} + \frac{(1-x_{CaCO_3}-x_{MgO})}{\rho_{Ca(OH)_2}}} = \frac{r_1}{r_2 x_{CaCO_3} + r_3 x_{MgO} + r_4 (1-x_{CaCO_3}-x_{MgO})} \quad (93)$$

em que “x_{CaCO₃}”, “x_{MgO}”, “ρ_i”, “r₁”, “r₂”, “r₃” e “r₄” correspondem a fração mássica de CaCO₃ e MgO no sólido, respectivamente, densidade do componente “i” (g cm⁻³) e os produtos “ρ_{CaCO₃}ρ_{MgO} ρ_{Ca(OH)₂}”, “ρ_{MgO} ρ_{Ca(OH)₂}”, “ρ_{CaCO₃} ρ_{Ca(OH)₂}” e “ρ_{CaCO₃}ρ_{MgO}”, respectivamente. Devido ao valor desprezível da densidade do gás frente a do sólido, o segundo termo da derivada temporal foi desprezado nos cálculos.

A taxa de geração de energia se refere à energia liberada pela reação e pode ser determinada a partir da expressão:

$$q = kC_{Ca(OH)_2,a}^n(-\Delta H_r) \quad (94)$$

na qual ΔH_r ($J mol^{-1}$) corresponde à entalpia da reação e pode ser calculada a partir da expressão (34).

O coeficiente de convecção (h) de um gás em um leito de partículas pode ser obtido a partir das expressões (INCROPERA e DEWITT, 2002):

$$\varepsilon_L \cdot St \cdot Pr^{2/3} = 2,06Re^{-0,575} \quad (95)$$

$$St = \frac{h}{\rho_g U_t c_{pg}} \quad (96)$$

$$Re = \frac{2\rho_g U_t R_p}{\mu} \quad (97)$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (98)$$

em que “ ε_L ”, “ U_t ”, “ ν ” e “ α ” correspondem à porosidade do leito, velocidade que a corrente gasosa teria no cilindro se este estivesse vazio ($m s^{-1}$), viscosidade cinemática da corrente gasosa ($m^2 s^{-1}$) e difusividade térmica ($m^2 s^{-1}$), respectivamente. “ St ”, “ Re ” e “ Pr ” são números adimensionais conhecidos como número de Stanton, número de Reynolds e número de Prandtl, respectivamente.

A resolução desse modelo foi realizada por meio do método das diferenças finitas. Para tanto, aplicaram-se as condições de contorno das equações (79) e (90) acrescida da condição de concentração nula de CO_2 para os raios inferiores ou iguais ao raio do núcleo não reagido. Como condições iniciais considerou-se que as esferas se encontravam na temperatura de $85^\circ C$ e com uma conversão e concentração inicial de CO_2 nulas. A estimativa inicial das conversões e temperaturas foram realizadas considerando-se que a temperatura seria equivalente à temperatura inicial das amostras enquanto que as conversões teriam uma variação de 2% em seu valor dentro de cada intervalo de tempo. As variáveis do sistema foram calculadas a partir das equações (64)-(76), (78), (80), (81), (87)-(89), (91)-(98). A temperatura e a conversão foram, então, recalculadas a partir da equação do balanço de energia (equação 91) e da equação de taxa de reação (equação 61), respectivamente. Caso o erro fosse inferior a um valor pré-

definido (10^{-7}) tem-se a finalização dos cálculos para um determinado raio e instante de tempo; caso contrário procede-se a uma reestimativa da conversão e da temperatura (equivalentes à média aritmética entre o valor estimado – E_{est} - e o valor calculado - E_{calc}) com o conseqüente recálculo de todos os demais parâmetros. Esse processo iterativo foi realizado até que a diferença entre os valores calculados e estimados fosse inferior a 10^{-7} . A Figura 17 apresenta um diagrama de blocos com um resumo do algoritmo utilizado para a resolução do modelo proposto:

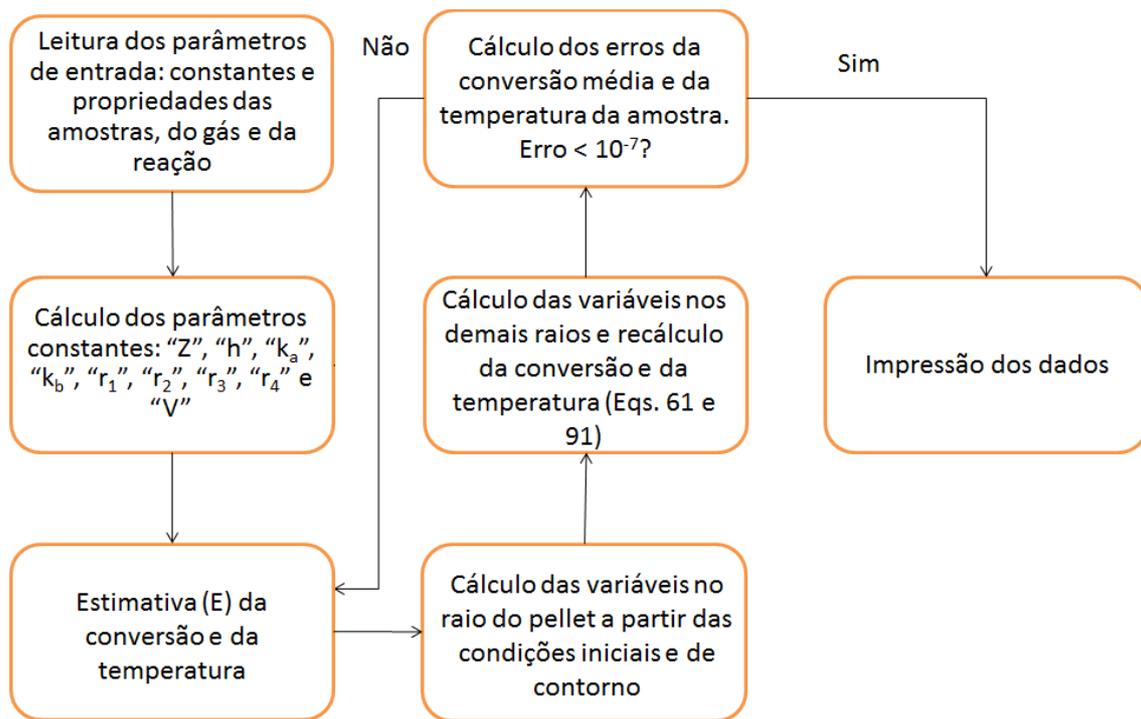


Figura 17. Diagrama de blocos dos cálculos realizados para a resolução do modelo proposto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção compreende a apresentação e discussão dos resultados obtidos, a qual será realizada em quatro tópicos: (1) um tópico inicial que apresentará os resultados dos ensaios de carbonatação e das caracterizações das amostras antes e após os mesmos; (2) um tópico que irá discutir os resultados cinéticos obtidos a partir da aplicação do modelo de Lee e da teoria do complexo ativado; (3) um tópico que tratará da análise dos resultados termodinâmicos e (4) um tópico que mostrará os resultados da aplicação do modelo desenvolvido para a descrição do sistema em estudo e os correlacionará com todos os resultados apresentados nas demais seções.

4.1. Caracterizações e Ensaios de Carbonatação

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise química dos reagentes precursores das amostras (cal hidratada e óxido de magnésio). A partir da análise da mesma observa-se que os reagentes são compostos em sua grande maioria por compostos de cálcio e magnésio, seguidos por alumínio e ferro. Estes últimos, no entanto, apresentam-se em uma percentagem muito pequena de forma que sua presença bem como a dos demais metais foi desprezada na realização dos cálculos descritos.

Tabela 8. Composição química (% em massa) dos reagentes cal hidratada e óxido de magnésio.

Elemento	Cal	MgO
Al	0,119	0,037
Ba	<0,003	0,024
Ca	28,8	1,265
Co	0,002	<0,001
Cr	<0,001	<0,001
Cu	0,002	0,002
Fe	0,082	0,035
Mg	0,415	46,68
Mn	0,007	0,007
Ni	<0,001	<0,001
Pb	0,012	<0,002
Ti	<0,025	<0,022
Zn	0,001	0,001

A Figura 18 apresenta as curvas obtidas a partir de uma análise termogravimétrica (TG) para a cal hidratada e o óxido de magnésio. Por comparação

com os termogramas obtidos para os hidróxidos e carbonatos de cálcio e magnésio comerciais (apresentados na Figura A2.1 do Anexo II), pode-se observar que a curva TG da cal hidratada apresenta duas perdas mássicas nas temperaturas de aproximadamente 427°C e 707°C correspondentes à desidratação do hidróxido de cálcio e à descarbonatação do carbonato de cálcio. Esse carbonato inicialmente presente se deve à alta reatividade da cal com o CO₂, a qual é capaz de adsorver esse gás do ar mesmo à temperatura ambiente. Dessa forma observa-se que esse reagente apresenta-se parcialmente carbonatado, sendo verificada uma perda de 5% em massa pela decomposição do mesmo com conseqüente liberação de CO₂. O óxido de magnésio, por sua vez, apresenta uma pequena perda mássica na temperatura de 364°C, e, dessa forma, pode-se concluir que o mesmo apresenta-se parcialmente convertido a Mg(OH)₂, sendo verificada uma perda de 8% em massa equivalente à liberação de H₂O devido à sua decomposição. A curva TG obtida a partir da análise de MgO não indica a presença do carbonato de magnésio. O valor deslocado da temperatura de decomposição neste termograma frente ao do Mg(OH)₂ e o alargamento do mesmo deve-se provavelmente à presença de hidróxidos das impurezas (ferro e alumínio), os quais se decompõem a temperaturas mais baixas.

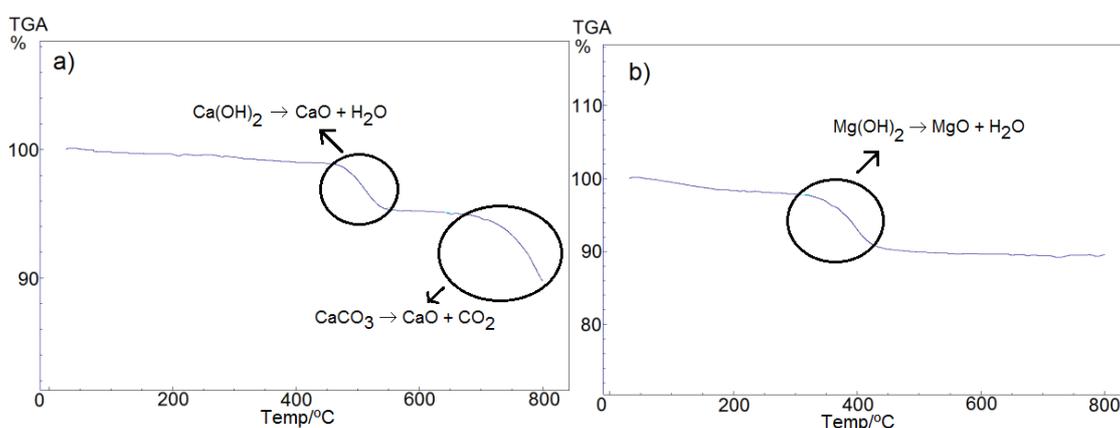


Figura 18. Curvas obtidos a partir da análise TG para (a) cal hidratada e (b) MgO.

Os difratogramas obtidos a partir da análise DRX dos reagentes precursores das amostras são apresentados na Figura 19. A identificação de todos os picos foi realizada por comparação com os arquivos do JCPDS (1997). A análise das curvas indica a presença de picos significativos correspondentes ao hidróxido e carbonato de cálcio na cal, indicando mais uma vez a existência de uma fração carbonatada da mesma. A análise do MgO, entretanto, indica apenas a presença dos picos característicos deste

composto, não sendo detectáveis os picos de seu hidróxido e carbonato. Isto se deve a baixa percentagem inicial de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente no mesmo.

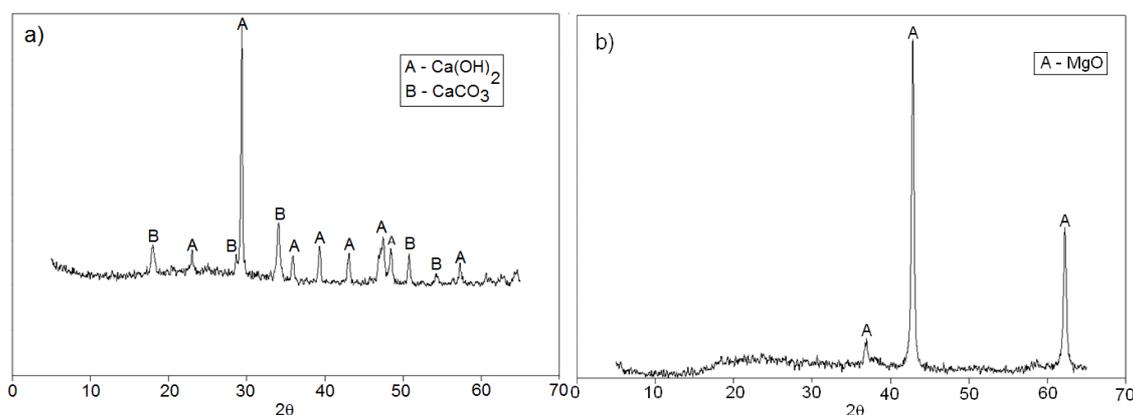


Figura 19. Difratomogramas obtidos para (a) cal hidratada e (b) MgO.

A análise por infravermelho também indica a presença de picos característicos de hidróxido e carbonato de cálcio para a cal hidratada. Por comparação com dados presentes na literatura observa-se que o dióxido de carbono se encontra ligado à superfície dos óxidos/hidróxidos de cálcio de forma predominantemente monodentada, tendo-se em vista a presença de bandas significativas para os números de onda na faixa de 712 a 1481 cm^{-1} . As bandas presentes em números de onda superiores a 3200 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de grupos hidroxilas. O espectro obtido para a cal hidratada apresenta adicionalmente uma pequena banda em 1793 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a uma ligação do CO_2 em ponte. A Tabela 9 apresenta os comprimentos de onda característicos e a respectiva natureza do CO_2 adsorvido obtidos experimentalmente e por simulações para o CaO e o MgO em trabalhos anteriores (ALLEN *et al.*, 2009; FUKUDA e TANABE, 1973; ITO *et al.*, 1998; JENSEN *et al.*, 2005; PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992). Os espectros de infravermelho obtidos para aos reagentes comerciais deste trabalho podem ser vistos na Figura 20. No espectro obtido para o óxido de magnésio comercial observa-se também que esse reagente se encontrava parcialmente convertido nas formas de hidróxido e carbonato. Suas bandas, entretanto, apresentam pequena intensidade, indicando a baixa presença dos mesmos. O CO_2 também se mostrou ligado na forma predominantemente monodentada nesse reagente. Uma pequena banda em 1640 cm^{-1} , no entanto, indica a presença adicional do bicarbonato de magnésio. Os resultados obtidos para os hidróxidos e carbonatos de cálcio e magnésio comerciais são apresentados na Figura A2.2 do Anexo II.

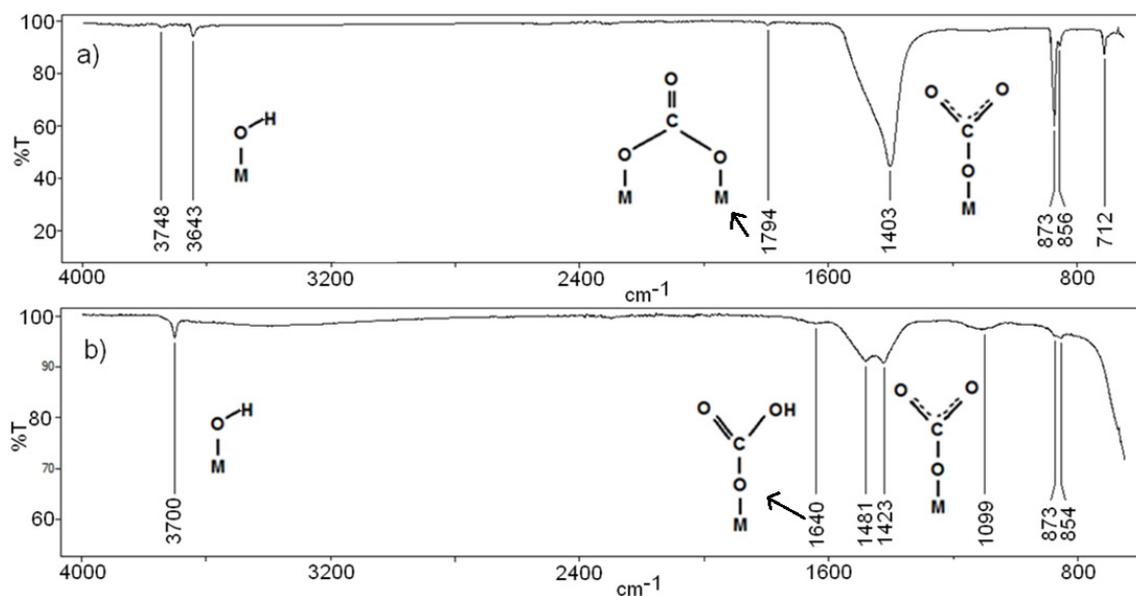


Figura 20. Espectros de infravermelho obtidos para (a) cal hidratada e (b) MgO.

Tabela 9. Números de onda característicos (cm^{-1}) para diferentes naturezas do CO_2 adsorvido na superfície de CaO, MgO e de misturas de ambos (ALLEN *et al.*, 2009; FUKUDA e TANABE, 1973; ITO *et al.*, 1998; JENSEN *et al.*, 2005; PHILLIPP e FUJIMOTO, 1992)

Natureza	MgO	Rico em MgO	CaO	Rico em CaO
Monodentado				
(deformação fora do plano)	760-865	---	760-860	---
Monodentado (alongamento $\text{O}_{\text{II}}\text{-C}$)	1035-1080	1067-1072	1035-1080	1071
Monodentado (alongamento simétrico $\text{O}_{\text{I}}\text{-C-O}_{\text{I}}$)	1390-1419	1415-1418	1360-1560	1360-1550
Monodentado (alongamento assimétrico $\text{O}_{\text{I}}\text{-C-O}_{\text{I}}$)	1506-1550	1506	1560	1550
Bicarbonato (alongamento assimétrico $\text{O}_{\text{I}}\text{-C-O}_{\text{II}}$)	1639	1639	1630	1630
Carbonato “em ponte”	---	---	1776	1781
Adsorção linear	2355	---	2554, 2900	2500

A análise por BET das amostras sintetizadas mostrou a presença de diferentes tamanhos de poros entre as mesmas, sendo que a amostra não modificada apresenta uma distribuição de tamanho de poros mais homogênea, um diâmetro médio de poro maior e uma área superficial menor. Tal condição se deve provavelmente à formação de uma estrutura microporosa pelo MgO que segrega as espécies de cálcio, como também observado por DOBNER *et al.*, (1977). As distribuições de tamanho de poros, os diâmetros médios de poro e as áreas superficiais obtidas a partir da análise BET para as amostras antes dos ensaios de carbonatação são apresentadas na Figura 21 e na Tabela 10. Tendo-se em vista os valores médios de diâmetro de poros obtidos, as amostras podem ser caracterizadas como materiais mesoporosos. A análise MEV de esferas das amostras mostrou que esses poros se distribuem de uma forma aparentemente homogênea e que o substrato sólido apresenta-se composto por aglomerados de grãos. A Figura 22 mostra imagens MEV da superfície das esferas obtidas a partir de um aumento de 1000 vezes.

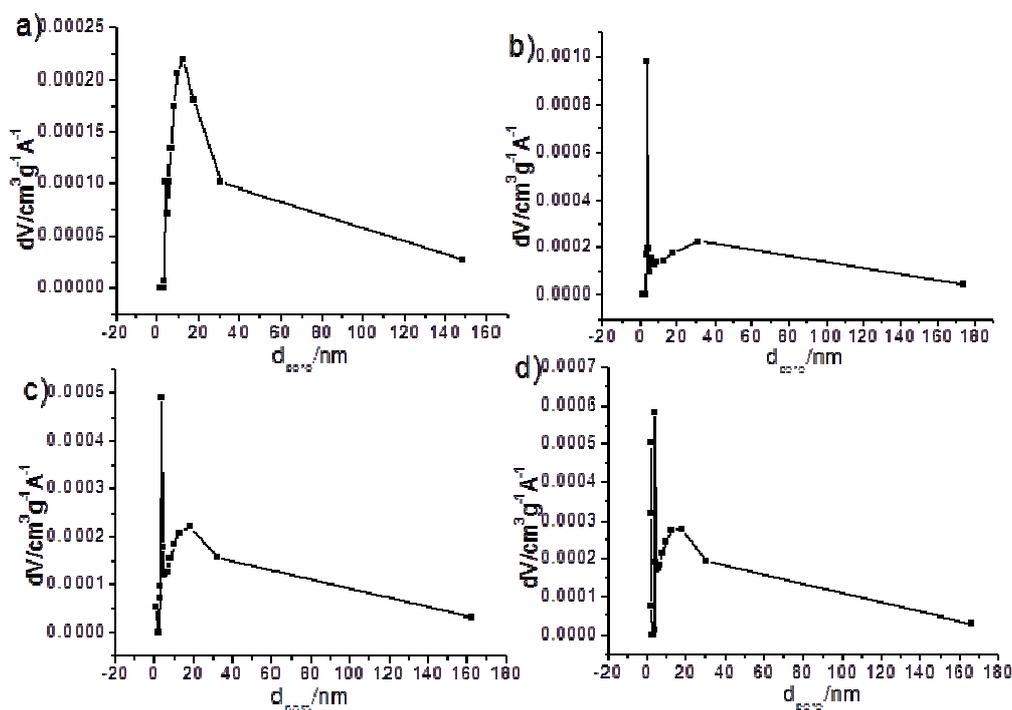


Figura 21. Distribuição de tamanho dos poros obtidas a partir da análise pelo método BET para as amostras com (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir das análises por BET das amostras

Amostra	Diâmetro médio do poro / nm	Área Superficial / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
0% MgO	14,0	10,9
5% MgO	11,2	17,1
10% MgO	11,1	21,8
15% MgO	8,88	29,6

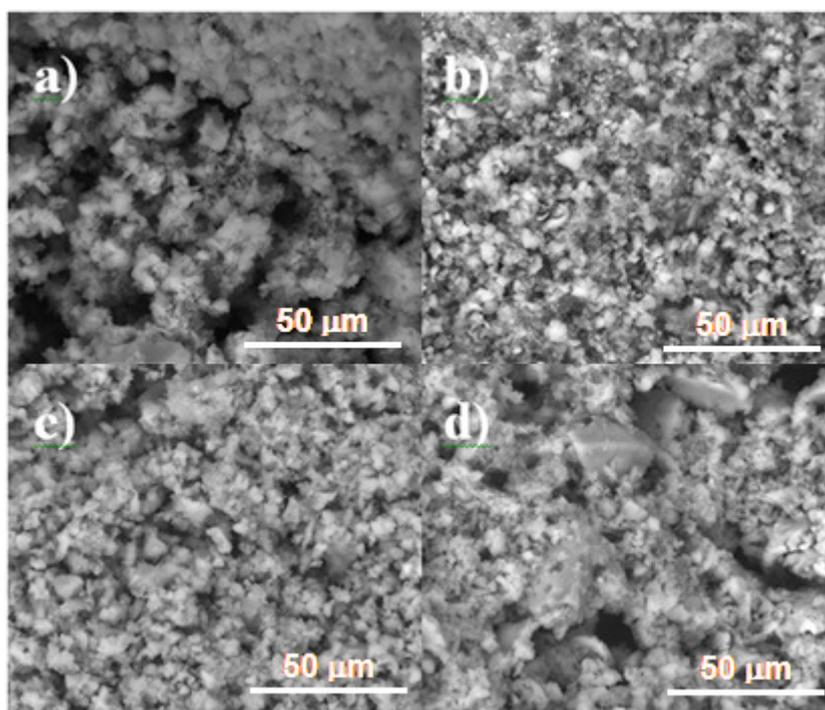


Figura 22. Imagens obtidas por uma análise MEV antes do ensaio de carbonatação para a superfície das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.

As curvas TG/DTA obtidas a partir da análise das amostras antes do ensaio de carbonatação são apresentadas na Figura 23. Tal figura apresenta dois picos para a cal hidratada nas temperaturas de 436°C e 682°C e 3 picos para as amostras modificadas nas temperaturas de aproximadamente 345°C, 430°C e 690°C. Por comparação com a Figura A2.1 do Anexo II, pode-se verificar que os picos obtidos nas temperaturas mais baixas (340-450°C) provavelmente correspondem à desidratação dos compostos metálicos enquanto que os picos obtidos na temperatura mais alta (680-702°C) correspondem à descarbonatação dos carbonatos presentes. Dessa forma, a partir da análise das curvas pode-se concluir que as amostras encontravam-se parcialmente carbonatadas antes dos ensaios, apresentando um teor mássico de CO_2 na forma de

carbonato correspondente a 8%, 8%, 10% e 13% para as amostras com 0%, 5%, 10% e 15 MgO%, respectivamente. Tal condição era esperada devido ao fato das amostras terem sido preparadas na presença de água em atmosfera ambiente, a qual é capaz de acelerar a taxa da reação mesmo em baixas temperaturas (SHIH *et al.*, 1999). O deslocamento inicial da linha correspondente à massa da amostra mostra a presença de um pequeno teor de umidade da mesma. No entanto, esse teor é muito baixo e será desconsiderado nas análises subsequentes.

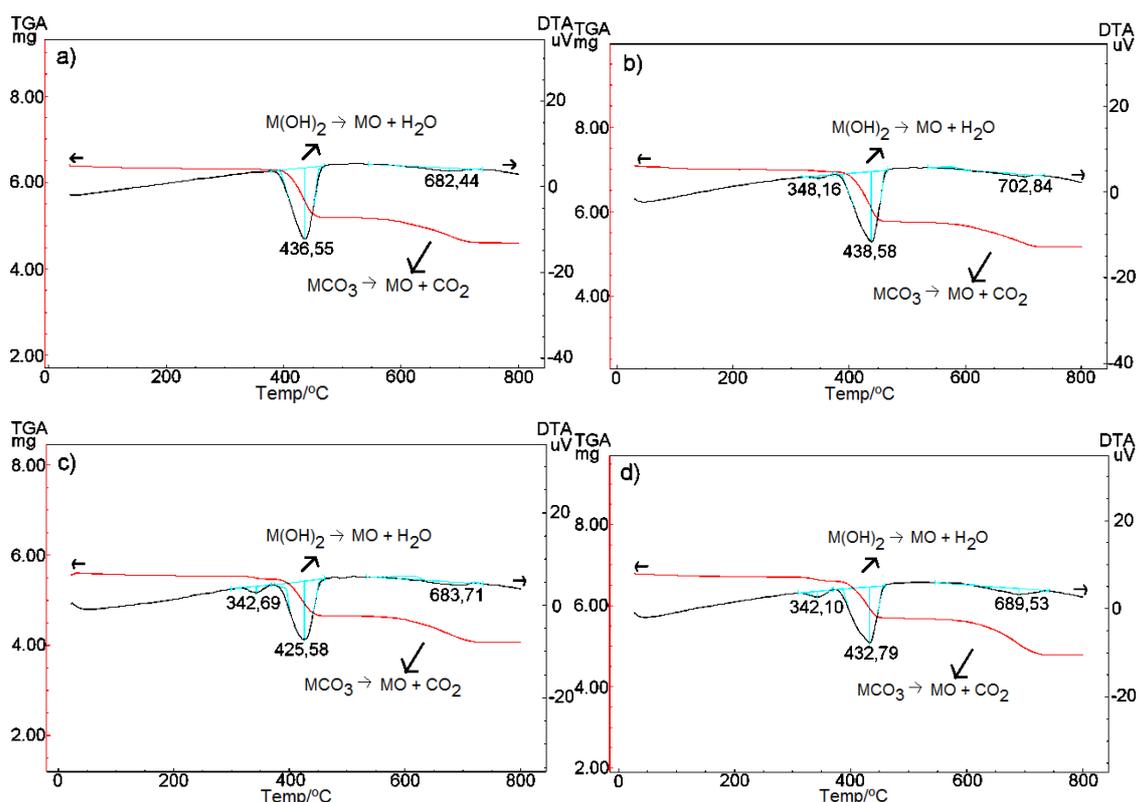


Figura 23. Curvas obtidas a partir da análise TG/DTA antes do ensaio de carbonatação das amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.

A análise por via úmida (destruição da amostra em uma solução HCl 2M) mostrou a presença de uma percentagem mássica inicial de carbonatos nas amostras correspondente a 4%, 8%, 11% e 8% para as amostras com 0%, 5%, 10% e 15% de MgO, respectivamente. Tais valores se diferem dos obtidos por meio da análise térmica por representarem uma média de pelo menos 3 amostras, enquanto que a análise térmica foi realizada a partir de uma fração do pó de uma única esfera. Como a mistura dos reagentes foi realizada de forma mecânica, é possível a presença de esferas com composições um pouco diferenciadas capazes de gerar desvios na análise.

Adicionalmente, os dois ensaios foram realizados em momentos distintos, o que pode ter possibilitado a captura extra de uma quantidade maior de CO_2 antes da análise térmica. Dessa forma apenas os resultados provenientes da análise por via úmida serão considerados. Uma análise do gás liberado a partir da reação com o ácido foi realizada por um aparelho de cromatografia gasosa com uma unidade de massas acoplada. O espectro de massa obtido pode ser visto na Figura 24. Seus picos foram comparados com o da biblioteca de dados NIST (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGIES, 2005) e o composto foi identificado como CO_2 . Nesse espectro observa-se a presença de picos mais intensos para os fragmentos com uma razão massa/carga de 44 e 28, os quais correspondem a íons de CO_2 e CO , respectivamente. Os outros picos detectados provavelmente se devem a impurezas presentes na coluna do equipamento ou no gás de arraste.

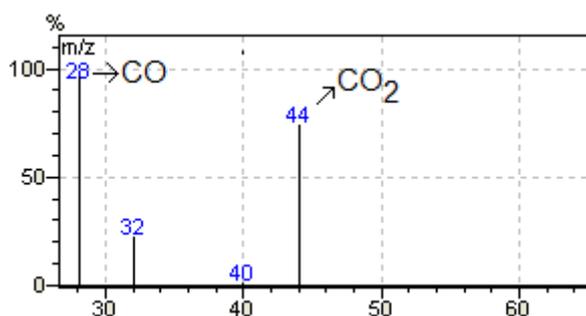


Figura 24. Espectro de massas obtido a partir da análise por GCMS do gás liberado pela reação das amostras com uma solução HCl 2M.

Os difratogramas obtidos a partir da análise por DRX das amostras antes do ensaio de carbonatação são apresentados na Figura 25. As curvas obtidas apresentam picos significativos correspondentes ao hidróxido de cálcio em todas as amostras e picos menos significativos do carbonato de cálcio para as amostras com 0% e 15% de MgO , resultado esse coerente com os obtidos anteriormente. Os difratogramas não apresentam os picos característicos de hidróxido e carbonato de magnésio, o que indica uma existência não significativa dos mesmos nas amostras.

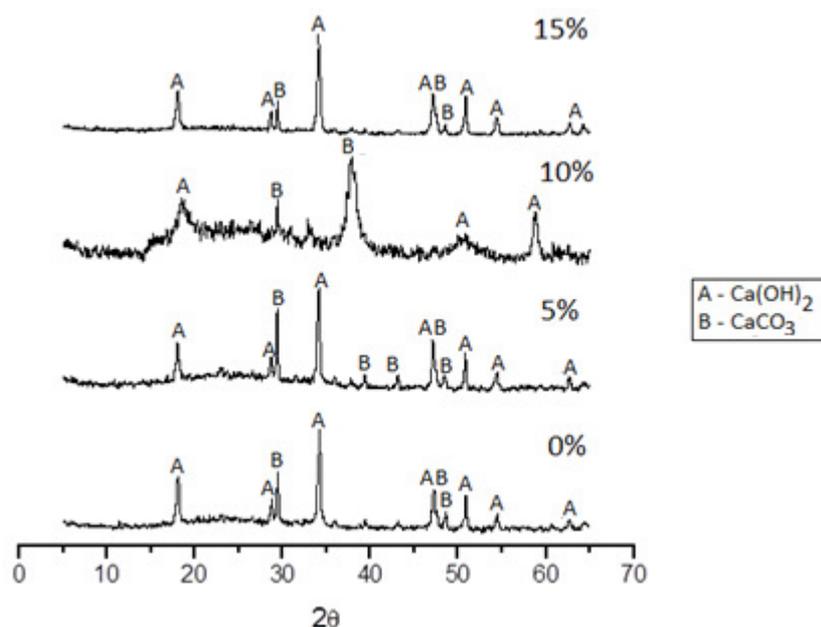


Figura 25. Difrátogramas de raios-X para as amostras antes do ensaio de carbonatação.

A análise por infravermelho para as amostras antes da submissão ao gás de exaustão indica mais uma vez que o dióxido de carbono se encontra ligado à superfície dos óxidos/hidróxidos na forma monodentada (bandas na região de 712 a 1425 cm^{-1}). Por comparação com os espectros da Figura A2.2 do Anexo II, observa-se que as bandas dos espectros apresentam forte semelhança com os do hidróxido e carbonato de cálcio, o que indica uma presença não significativa de hidróxidos e carbonatos de magnésio nas amostras. Os espectros de infravermelho obtidos são apresentados na Figura 26.

As curvas temporais de conversão relacionadas às amostras como um todo e aos sítios ativos disponíveis para a reação são mostradas nas Figuras 27 e 28. A partir das curvas de conversão observa-se que ocorre uma saturação do adsorvente dentro das 3 primeiras horas de ensaio. Desta forma apenas os dados referentes às 3 primeiras horas serão considerados a seguir. A partir da conversão de saturação calculou-se a concentração superficial de sítios ativos disponíveis para a reação e a respectiva conversão dos mesmos conforme descrito na metodologia experimental. Das Figuras 27 e 28 verifica-se também que a taxa de carbonatação varia mais rapidamente no início dos ensaios, quando a reação na superfície é predominante, e diminui com a extensão de reação devido à formação do produto sólido (CaCO_3) que recobre a superfície dos poros. Este sólido apresenta um volume molar maior do que o reagente, o que reduz o tamanho dos poros e aumenta a resistência ao processo de difusão do reagente gasoso

para o interior da matriz sólida, reduzindo a taxa de ocorrência da reação. As oscilações presentes nas curvas das Figuras 27 e 28 podem ser atribuídas à condição de ausência de homogeneidade na composição das amostras (como comentado anteriormente) e na distribuição do gás no interior do reator utilizado (FROMENT e BISCHOFF, 1979).

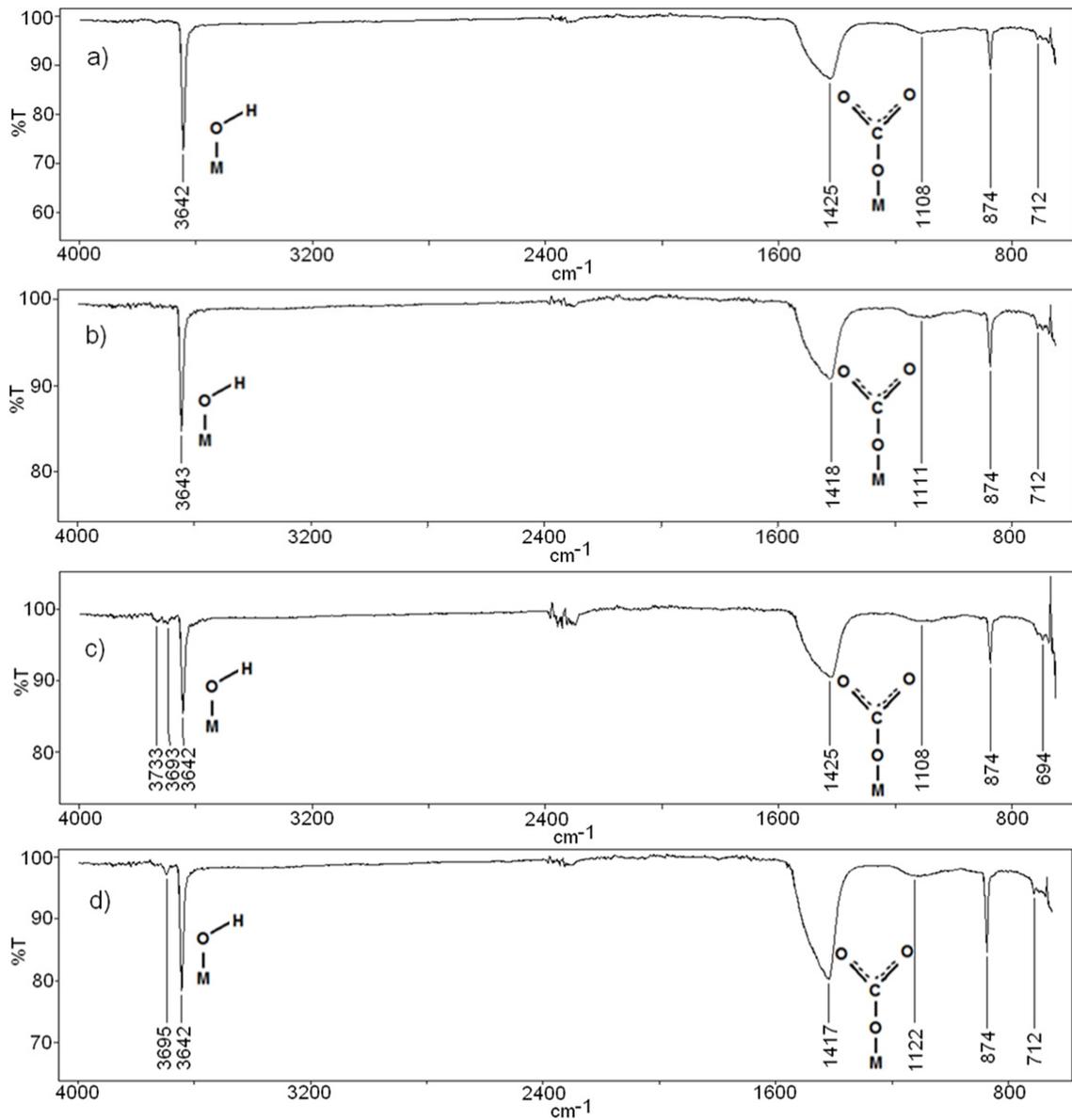


Figura 26. Espectros de infravermelho obtidos antes do ensaio de carbonatação para as amostras com (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.

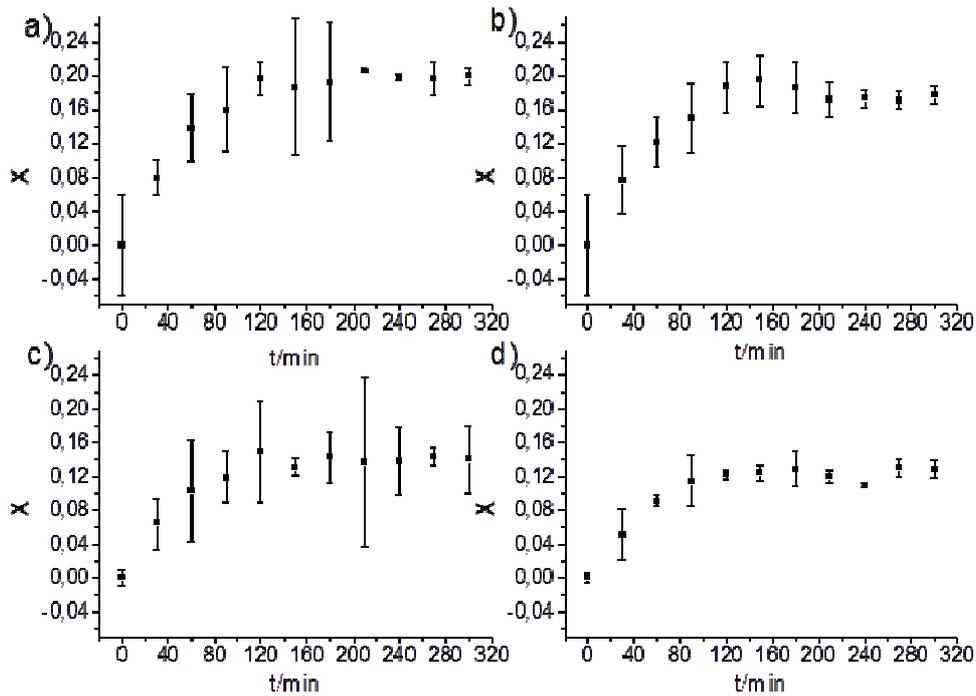


Figura 27. Dados de conversão temporal com suas correspondentes barras de erro obtidos para as amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.

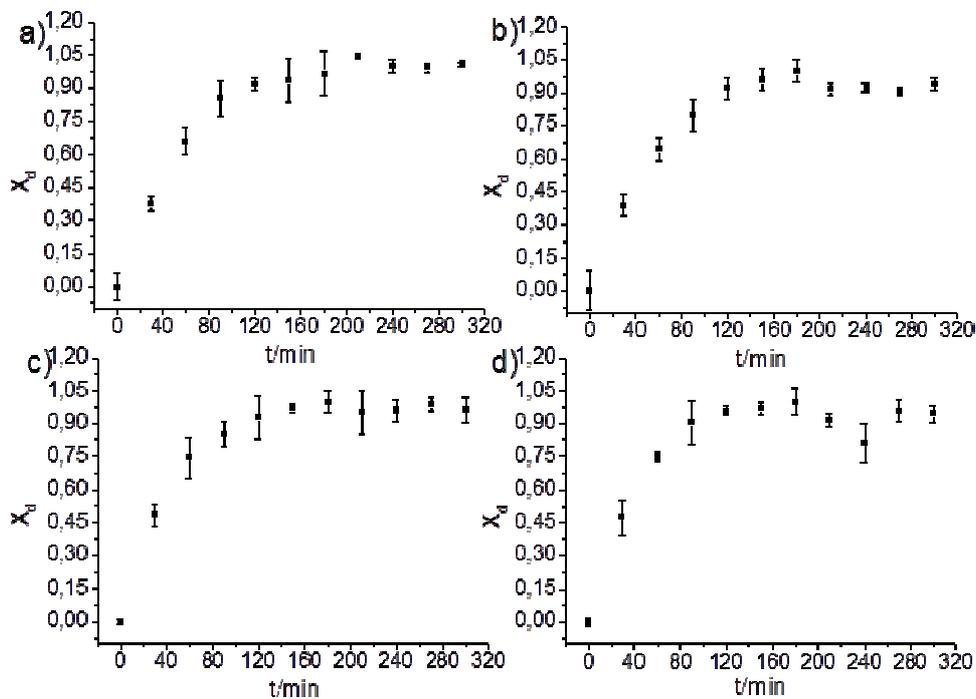


Figura 28. Dados de conversão temporal dos sítios ativos disponíveis com suas correspondentes barras de erro obtidos para as amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.

Os ensaios de carbonatação apresentaram uma variação de temperatura de cerca de 40°C nas 5 horas de ensaio para todas as amostras. Isto se deve ao fato da reação em estudo ser exotérmica ($\Delta H^\circ = -74,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PERRY e GREEN, 1999)). Como resultados foram observadas as temperaturas médias de 100°C, 105°C, 103°C e 87°C para os ensaios com as amostras com 0%, 5%, 10% e 15% de MgO, respectivamente. As conversões finais molares das amostras corresponderam a 19,2%, 18,8%, 15,3% e 13,4% para as amostras com 0%, 5%, 10% e 15% e MgO, respectivamente. O resultado de altas temperaturas médias de ensaio (um indicativo de elevada liberação de calor) associado a menores conversões de saturação das amostras modificadas era esperado. Isto se deve a um balanço entre a modificação estrutural causada pela presença do MgO (a qual permite um maior transporte de gases para o interior das esferas e a menor concentração de sítios ativos disponíveis para a reação (DOBNER *et al.*, 1977)), a maior dispersão dos sítios de cálcio ativos na superfícies das esferas modificadas (com conseqüente menor exposição imediata dos mesmos à corrente gasosa) e ao fato de na temperatura do ensaio as espécies gasosas não são capazes de se difundir através dos sólido, apenas pelo contorno dos grãos (DEDMAN e OWEN, 1962). O maior transporte dos gases se deve a baixa reatividade do MgO na temperatura do ensaio, o que resulta em uma redução mais lenta do tamanho dos poros (por causa da presença de sítios de MgO praticamente inertes em sua superfície), e, conseqüentemente, em uma menor resistência à difusão das espécies gasosas. Dessa forma o gás é capaz de permear pela estrutura das amostras modificadas em uma concentração maior por um período maior de tempo e, conseqüentemente, a reação deve ocorrer de forma mais significativa por um período maior de tempo. Assim, era esperado que a reação com a amostra não modificada apresentasse um aumento mais significativo na temperatura no início do ensaio (devido à maior quantidade de sítios ativos presentes na superfície) e que a liberação de calor caísse mais abruptamente com o tempo devido ao rápido fechamento dos poros com o conseqüente menor transporte de gases para o interior da estrutura (onde ainda há sítios disponíveis para a reação). Tal propriedade é contrabalanceada pelo menor tamanho dos poros presente nas amostras modificadas inicialmente, não sendo dessa forma facilmente visível nas curvas de conversão obtidas. Porém, as temperaturas médias apresentam forte indício de sua ocorrência. A menor temperatura média de ensaio para a amostra com 15% de MgO provavelmente se deve aos menores tamanho de poro (característica essa capaz de anular o efeito de redução mais lenta do tamanho dos poros) e concentração superficial de sítios de cálcio ativos dessa amostra.

As curvas obtidas a partir da análise TG/DTA das amostras após a submissão ao gás de exaustão são apresentadas na Figura 29. Tal figura apresenta dois picos para a cal hidratada nas temperaturas de 429°C e 724°C e 3 picos para as amostras modificadas nas temperaturas de aproximadamente 355°C, 425°C e 735°C. Mais uma vez por comparação com a Figura A2.1 do Anexo II, pode-se verificar que os picos obtidos nas temperaturas mais baixas (347-429°C) provavelmente correspondem à desidratação dos compostos metálicos enquanto que os picos obtidos na temperatura mais alta (724-756°C) correspondem à descarbonatação dos carbonatos presentes. Por comparação com a Figura 23, observa-se um aumento significativo na quantidade de CO₂ e uma menor quantidade de H₂O liberados pela decomposição dos hidróxidos e carbonatos correspondentes, evidenciando a ocorrência da carbonatação das amostras. Adicionalmente, a elevação da temperatura de decomposição do carbonato bem como a presença de picos mais bem definidos indica uma menor interferência das amostras compostas por metais diferentes de cálcio e, desta forma, uma carbonatação preferencial das espécies de cálcio é esperada.

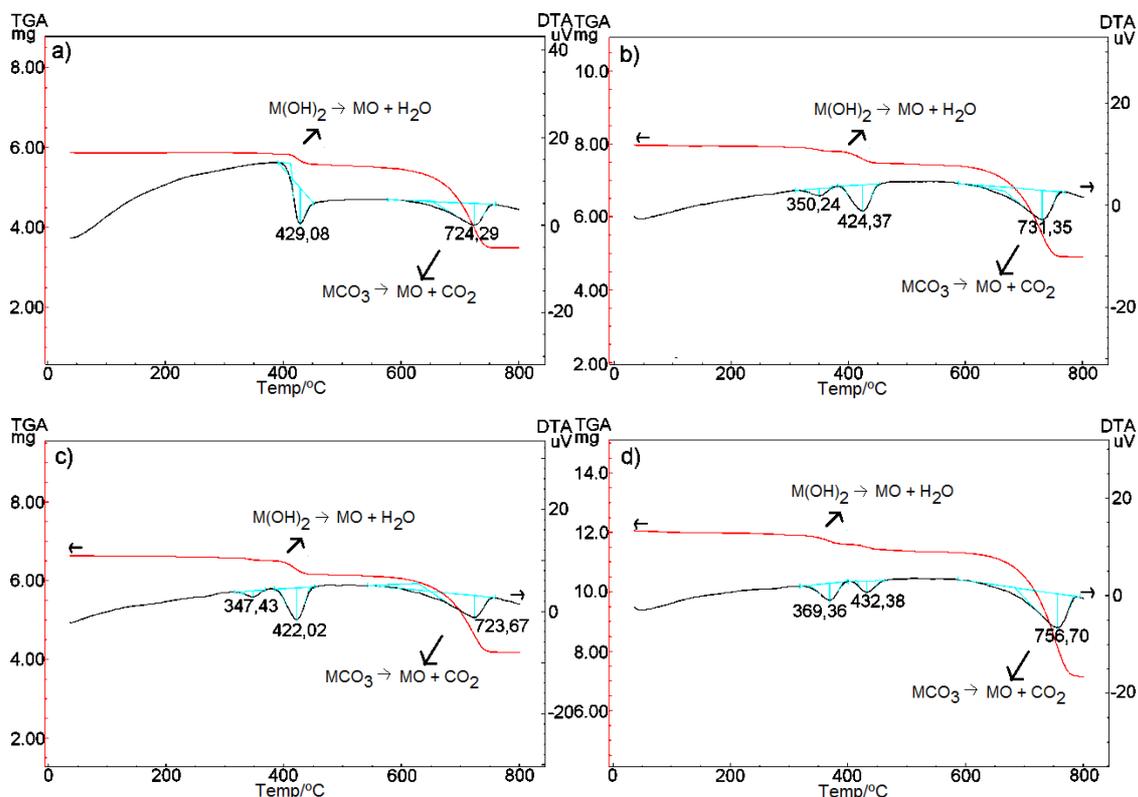


Figura 29. Curvas obtidas a partir da análise TG/DTA após o ensaio de carbonatação das amostras com (a) 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (e) 15% de MgO.

A Figura 30 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise de DRX para as amostras após os processos de carbonatação. A identificação de todos os picos foi realizada por uma comparação com os arquivos do JCPDS (1997), como comentado anteriormente. A partir desses difratogramas pode-se observar que os picos atribuídos ao carbonato de cálcio e ao hidróxido de cálcio apresentaram diferentes tamanhos relativos, sendo a diferença na intensidade dos mesmos maior para as amostras com menor volume de aditivo. Assim é esperado que as amostras com menor quantidade de MgO apresentem uma maior conversão, resultado esse coerente com os apresentados anteriormente. Em particular, para a amostra com 10% de aditivo, a análise dos picos obtidos indica a presença em sua estrutura de uma combinação das espécies de cálcio e magnésio segundo a formulação $(Mg_{0,064}Ca_{0,936})CO_3$.

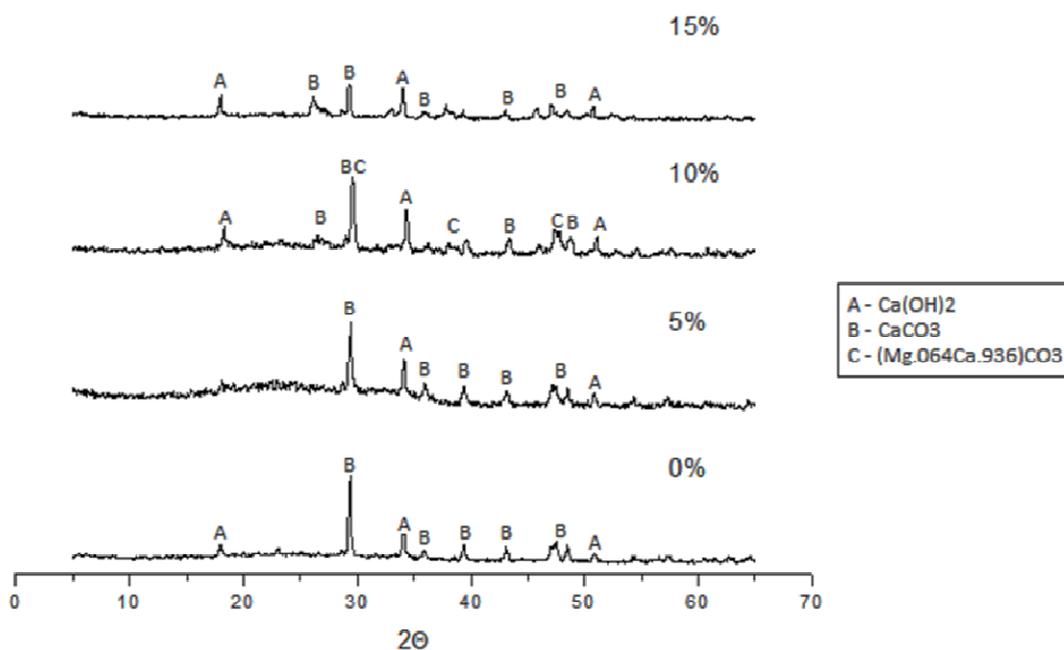


Figura 30. Difratogramas de raios-X para as amostras após os experimentos de carbonatação de CO_2 .

A análise por infravermelho para as amostras após o ensaio de carbonatação também indica uma ligação do dióxido de carbono na superfície dos óxidos/hidróxidos na forma monodentada. Foi observada também a presença de bandas pouco significativas referentes às ligações do CO_2 em ponte (1795 cm^{-1}). Por comparação com os espectros da Figura A2.2 do Anexo II, observa-se que as bandas dos espectros se assemelham cada vez mais aos do carbonato de cálcio, havendo uma perda significativa na intensidade das bandas referentes ao hidróxido de cálcio (em torno de 3641 cm^{-1})

devido à ocorrência da reação. Particularmente para a amostra com 10% de MgO observa-se uma divisão da banda na região de 1416 cm^{-1} em três, sendo essa divisão característica das espécies de magnésio. Tal divisão pode ser vista, assim, como um indicativo da interação do óxido de magnésio com o dióxido de carbono, apesar de sua cinética mais lenta. Essa interação também foi apontada no resultado da análise por difração de raios-X em que se verificou a presença de carbonatos mistos de cálcio e magnésio na amostra. Os espectros de infravermelho obtidos podem ser vistos na Figura 31.

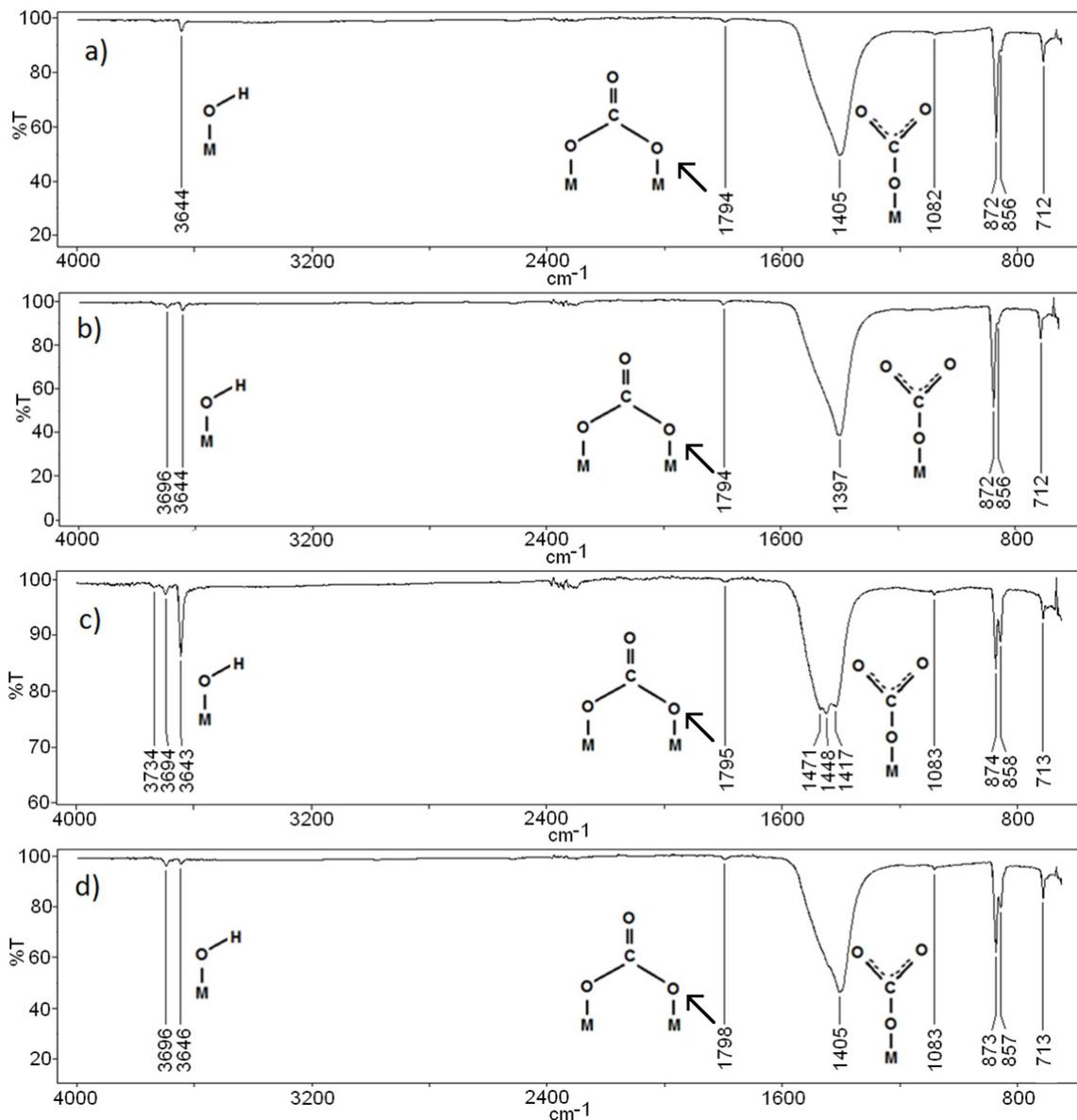


Figura 31. Espectros de infravermelho obtidos a partir da análise após o ensaio de carbonatação para as amostras com 0% de MgO, (b) 5% de MgO, (c) 10% de MgO e (d) 15% de MgO.

As Figuras 32 e 33 apresentam as imagens obtidas da superfície e do interior das esferas das amostras após a submissão ao gás de exaustão a partir de uma análise MEV. Uma comparação entre as mesmas mostra a presença de poros menores na superfície das esferas, o que indica uma maior ocorrência da reação de carbonatação nessa região. Uma comparação entre as Figuras 22, 32 e 33 evidencia adicionalmente a ocorrência dessa reação com a consequente diminuição do tamanho dos poros das amostras devido a formação do produto sólido de maior volume molar. A presença de poros no interior da amostra após a reação visualmente semelhante aos poros presentes na superfície da mesma antes dos ensaios valida a consideração da existência de um núcleo poroso não reagido circundado por uma camada porosa reagida realizada durante a formulação do modelo teórico desenvolvido.

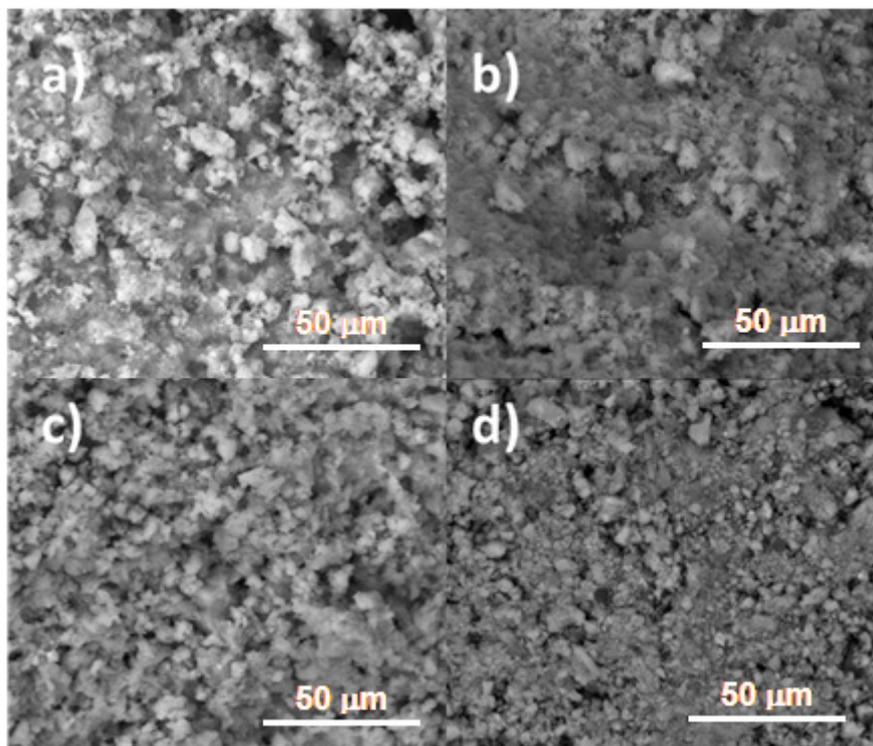


Figura 32. Imagens obtidas por uma análise MEV após ensaio de carbonatação para a superfície das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.

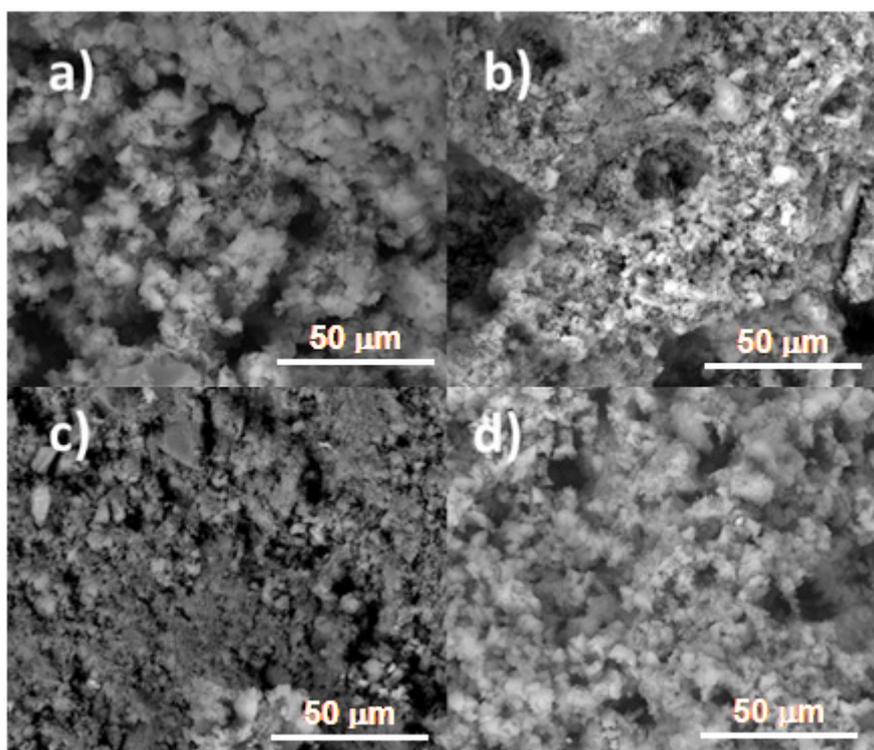


Figura 33. Imagens obtidas por uma análise MEV após do ensaio de carbonatação para o interior das amostras (a) 0% MgO, (b) 5% MgO, (c) 10% MgO e (d) 15% MgO.

4.2. Análise Cinética

Estudos mostram que a presença de vapor d'água atribui uma cinética quimicamente controlada para a carbonatação do CaO e Ca(OH)₂ (NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009; SHIH *et al.*, 1999). No entanto, a partir da análise das curvas de conversão obtidas para os dados experimentais (Figuras 27 e 28), observa-se que a taxa de carbonatação da amostra não é constante, sendo possível distinguir dois regimes cinéticos distintos: um inicial controlado pela reação química, seguido por um período controlado pela difusão da corrente gasosa no interior dos poros do adsorvente, como comentado anteriormente. Essa variação na cinética era esperada devido às condições de uso de esferas (trabalhos anteriores utilizaram amostras em pó (BHATIA e PERLMUTTER, 1980, 1981, 1983; BUTT *et al.*, 1996; DOBNER *et al.*, 1977; GUPTA e FAN, 2002; LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009; SHIH *et al.*, 1999; SYMONDS *et al.*, 2009)) a uma temperatura relativamente baixa, as quais levam a uma redução significativa da taxa de reação que se torna, assim, mais dependente das limitações impostas pela difusão.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Lee aos dados experimentais são apresentados nas Tabelas 11 e 12, em que “ X_u ” corresponde à conversão final a ser obtida pela amostra em um tempo infinito, “ k_a ” corresponde à constante aparente da reação ($m^{3(n-1)}mol^{(1-n)}min^{-1}$), “ k ” corresponde à constante da reação ($m^{3(n-1)}mol^{(1-n)}min^{-1}$), “ n ” é um parâmetro relacionado à ordem da reação e “ R^2 ” é o coeficiente de correlação dos ajustes das equações. O momento de transição adotado nas simulações correspondeu a 60 minutos para as amostras modificadas e a 90 minutos para a cal hidratada. As curvas obtidas a partir dos ajustes são apresentadas nas Figuras 34 e 35. A Tabela 13 apresenta um resumo com os principais valores dos parâmetros a serem discutidos, isto é, o valor da constante aparente da reação (k_a) para o primeiro período cinético (período em que a reação química é predominante) e os valores das ordens da reação de ambos os períodos cinéticos da análise que considera os sítios ativos disponíveis para a reação. Essa tabela mostra também os valores das conversões finais a serem atingidas pelas amostras como um todo. Os índices “1” e “2” serão utilizados juntamente com os símbolos dos parâmetros a seguir para diferir os parâmetros obtidos para o primeiro período cinético dos obtidos para o segundo período cinético, respectivamente.

Tabela 11. Parâmetros otimizados para as amostras segundo o modelo de Lee

		0%	5%	10%	15%
1° PERÍODO	n	3,41	3,43	4,11	5,10
	k	0,0033	0,0036	0,0043	0,0035
	X_u	0,69	0,51	0,41	0,50
	R^2	1	1	1	1
2° PERÍODO	n	7,02	4,58	4,91	8,27
	k	0,44	0,017	0,017	0,25
	X_u	0,28	0,32	0,26	0,23
	R^2	0,981	0,976	0,991	0,979

Tabela 12. Parâmetros otimizados para a análise considerando apenas os sítios ativos disponíveis para a reação das amostras segundo o modelo de Lee

		0%	5%	10%	15%
1º PERÍODO	n	0,52	0,79	0,93	0,80
	k	0,014	0,015	0,022	0,020
	Xu	1	0,99	1	1
	R ²	1	1	1	1
2º PERÍODO	n	1,41	0,62	0,55	1,13
	k	0,044	0,012	0,0087	0,040
	Xu	1	1	1	1
	R ²	0,979	0,988	0,998	0,963

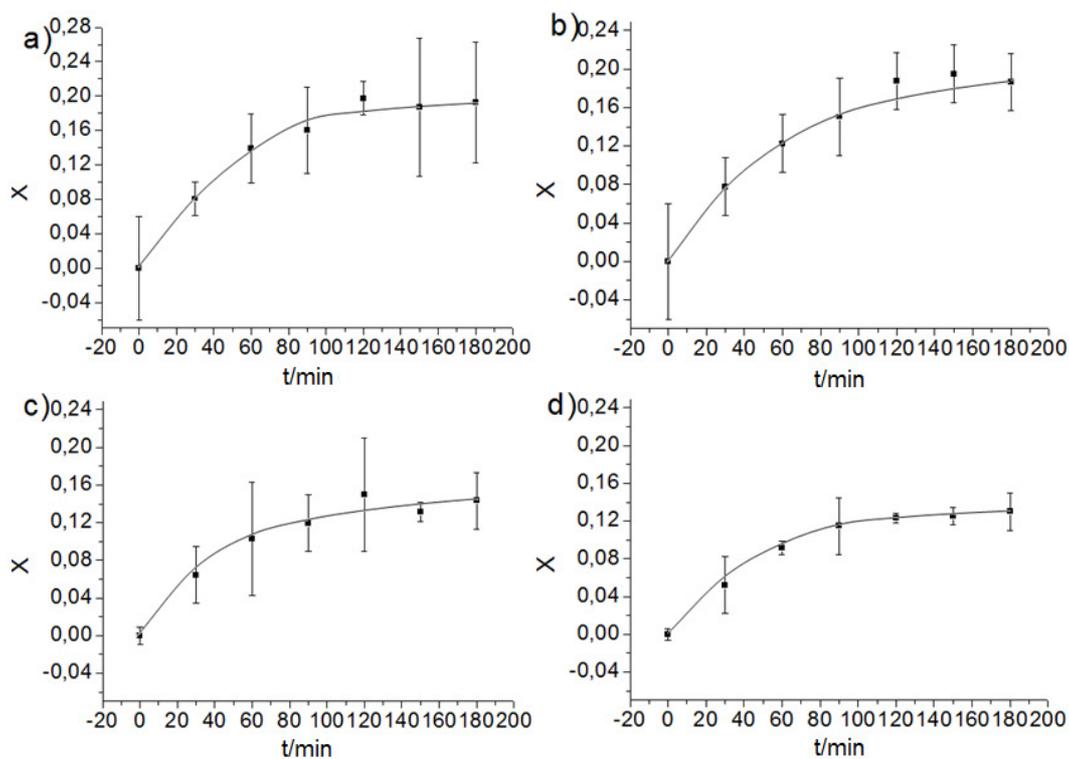


Figura 34. Dados de conversão temporal experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e ajuste segundo o modelo de Lee considerando as amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.

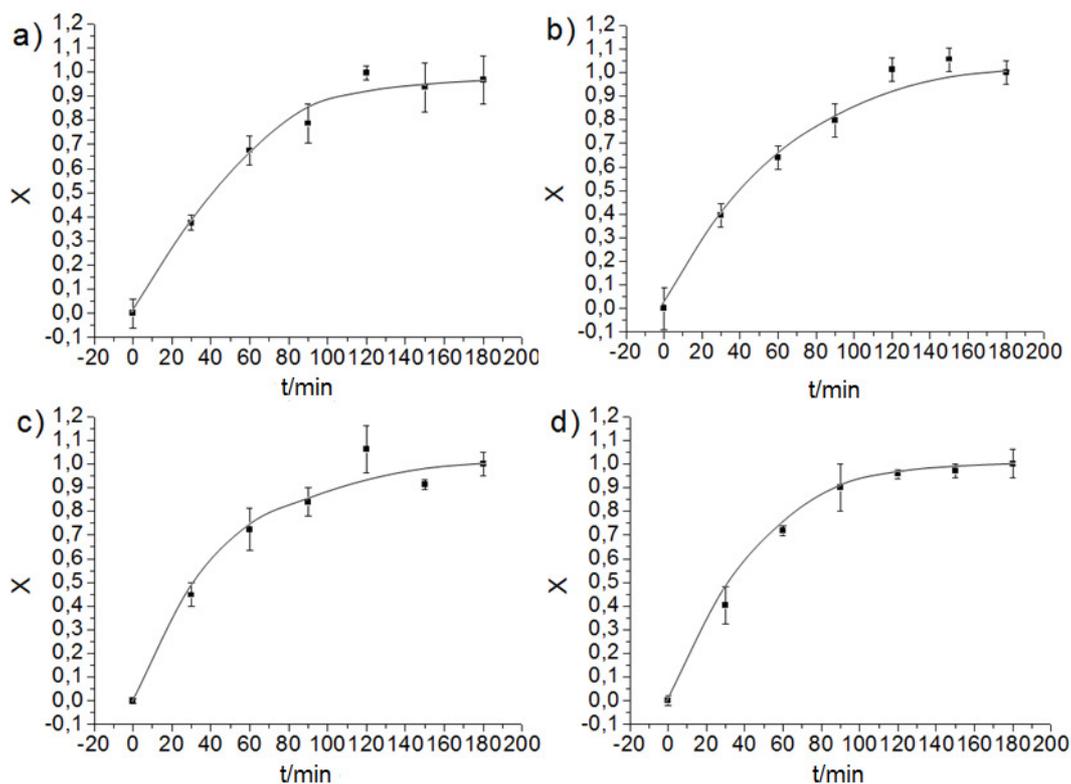


Figura 35. Dados de conversão temporal experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e ajuste segundo o modelo de Lee considerando apenas os sítios ativos disponíveis para a reação das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.

Tabela 13. Parâmetros otimizados das diferentes amostras segundo o modelo de Lee

Amostra / % MgO	$X_u / 10^{-1}$	$k_a / 10^{-2}$	n_1	n_2
0%	2,78	1,40	0,52	1,41
5%	3,15	1,55	0,79	0,62
10%	2,59	2,18	0,93	0,55
15%	2,34	2,02	0,80	1,13

A partir da análise dos dados da Tabela 13, pode-se observar uma tendência de diminuição no valor da conversão final com o aumento da percentagem de MgO, exceto para a amostra com 5% de aditivo. As constantes aparentes da reação, por sua vez, apresentam um valor máximo para a amostra com 10% de MgO. Adicionalmente, a análise experimental mostrou maiores temperaturas média de ensaio para as amostras com 5% e 10% do aditivo. Esses resultados caracterizam uma mudança contínua das constantes da reação com o avançar da reação. No início dos experimentos espera-se que a amostra sem o aditivo apresente maiores taxas de reação (e, conseqüentemente, maior liberação de calor) devido a uma menor dispersão das espécies ativas sobre sua

superfície. Porém, com o avançar da reação, a variação desse parâmetro deve ser menor nas amostras modificadas devido à menor resistência à difusão esperada pela presença das espécies de MgO na superfície das mesmas, como discutido anteriormente. Assim as amostras modificadas são capazes de apresentar uma constante de reação relativamente alta por um período maior de tempo, o que implicou em uma temperatura média de ensaio maior para as amostras citadas. Esse resultado pode ser confirmado a partir da análise das constantes reais da reação apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Constantes reais das reações ($m^{3(n-1)} \text{mol}^{(1-n)} \text{s}^{-1}$) obtidas a partir da aplicação do modelo de Lee

Amostra / %MgO	$k_1 / 10^{-2}$	$k_2 / 10^{-4}$
0%	1,050	0,276
5%	0,146	42,02
10%	0,061	48,43
15%	0,153	2,454

Os dados da Tabela 14 mostram um valor de constante de reação para a amostra com 10% de aditivo no primeiro período cinético bastante inferior ao das demais amostras. Tal resultado indica uma possível distribuição não homogênea dos sítios ativos sobre sua estrutura; havendo uma maior concentração dos carbonatos inicialmente presentes sobre a superfície externa da esfera. Essa diferença indica uma maior reatividade dessa amostra que adsorveu uma maior quantidade de CO₂ antes do início dos ensaios.

A elevada discrepância entre os valores obtidos para as constantes aparentes de reação e constantes reais podem ser atribuídas às diferenças nas concentrações iniciais superficiais dos sítios ativos disponíveis para a reação e nas ordens globais de reação entre as diferentes amostras. Conforme mostrado pela equação (61), a constante aparente de reação somente poderá ser utilizada como um parâmetro de comparação entre diferentes cinéticas de amostras diversas quando a ordem da reação for a mesma para todas as amostras; o que, como pode ser visto na Tabela 13, não é o caso da reação em estudo. O maior valor desse parâmetro para a amostra com 10% de aditivo parece estar relacionado à maior ordem global de reação apresentada pela mesma.

A previsão de uma conversão final máxima para uma amostra modificada pode ser atribuída a um balanço entre a maior dispersão superficial das espécies ativas com o

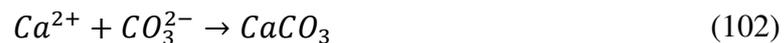
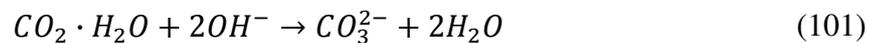
aumento da quantidade de aditivo, os diferentes tamanhos de poros e a melhor estrutura fornecida pelo MgO comentado anteriormente. Devido à rápida diminuição dos poros para a cal hidratada, os poros menores acabam por bloquear o acesso do gás ao interior da estrutura da amostra não modificada após determinado tempo, limitando, assim, a extensão da reação. A amostra com 5% parece ter mostrado a melhor combinação de distribuição dos poros e reatividade de forma a levar a uma previsão de uma conversão final maior. Os resultados experimentais, entretanto, apresentaram uma menor conversão de saturação para a amostra com 5% de aditivo frente a cal hidratada, resultado esse provavelmente proveniente de uma distribuição não homogênea dos poros na amostra modificada. No entanto, quando se considera a percentagem inicial de carbonatos presente na amostra (antes do ensaio de carbonatação) observa-se uma conversão final maior da amostra com 5% de MgO frente a amostra não modificada. Estes resultados indicam a existência de uma concentração ótima de MgO que apresenta uma maior reatividade e conversão final frente a amostra não modificada. Segundo os dados apresentados, esta concentração parece estar entre a 5% e 10% (concentração com maior constante real de reação no segundo período cinético) para as condições estudadas.

As ordens das reações obtidas mostram uma variação com o período cinético e a composição da amostra. A variação com o período cinético era esperada devido à presença de um período controlado por difusão, o qual deve tornar a reação mais dependente da concentração do gás reagente no 2º período cinético tendo-se em vista a abundância do mesmo no início da reação. A variação da ordem com a composição indica a presença de uma interação diferenciada entre o gás reagente e os dois compostos sólidos (Ca(OH)_2 e MgO) nas diferentes amostras. Tal diferença pode ser atribuída à menor reatividade do MgO e à interação preferencial deste último com o vapor d'água, como verificado por ALLEN *et al.* (2009). O valor fracionário da ordem da reação indica que a reação em estudo pode não corresponder a uma reação elementar, sendo, assim, composta por várias etapas. Este resultado era esperado devido à presença de água no meio reacional. Um mecanismo para a reação de carbonatação do hidróxido de cálcio em presença de vapor d'água foi proposto por SHIH *et al.* (1999) como composto por 4 etapas:

- (i) Dissolução do hidróxido de cálcio superficial no filme de água adsorvida;

- (ii) Adsorção seguida por hidratação do CO₂, a qual pode ocorrer tanto na superfície do Ca(OH)₂ como na superfície do CaCO₃;
- (iii) Formação do íon carbonato a partir do CO₂ hidratado;
- (iv) Formação com conseqüente precipitação do CaCO₃ na superfície dos poros.

A 1ª etapa citada acima foi apontada como a etapa mais lenta, tendo-se em vista que a 2ª e a 3ª etapa poderiam ocorrer também na superfície do CaCO₃ e não seriam, assim, afetadas pela extensão da reação. As reações que governam o mecanismo proposto encontram-se representadas abaixo:



Estudos cinéticos adicionais se fazem necessários para a comprovação ou rejeição do mecanismo proposto por Shih. Devido à complexa composição do gás de exaustão utilizado nos ensaios e a limitações estruturais, este trabalho se limitou a determinar a ordem da reação em relação ao sólido reagente, não avaliando a influência individual dos demais componentes sobre a taxa da reação.

Trabalhos anteriores (BHATIA e PERLMUTTER, 1983; DOBNER *et al.*, 1977; MESS *et al.*, 1999) mostraram que, para pressões parciais de CO₂ acima de 0,5 atm a ordem da reação de carbonatação CaO varia de acordo com a modificação do regime cinético. Para esse composto normalmente é observado uma mudança de primeira ordem para o regime cinético quimicamente controlado para uma ordem nula no período controlado por difusão. A carbonatação do Ca(OH)₂, no entanto, parece obedecer um comportamento diferente. SHIH *et al.* (1999), em seu trabalho de avaliação cinética da reação de carbonatação do Ca(OH)₂ a baixa temperatura, mostrou que para concentrações desse gás na faixa de 3% a 13% a reação é de ordem zero em relação a esse gás, variando apenas com a concentração superficial das espécies sólidas ativas e com o teor de umidade do gás. Entretanto a ordem da reação global não foi determinada no trabalho de SHIH *et al.* (1999).

A energia de ativação média aparente da reação foi estimada a partir dos valores da constante de reação obtidos para o primeiro período cinético e da teoria do complexo

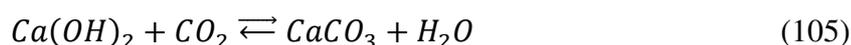
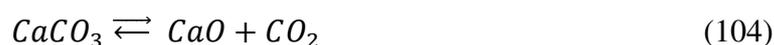
ativado, conforme comentado anteriormente. Para a aplicação dessa teoria considerou-se que a reação ocorra sobre um filme de água adsorvido na superfície dos poros conforme proposto por SHIH *et al.* (1999). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15. Tais resultados mostram que valores de energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) apresentam a mesma ordem de grandeza para todas as concentrações consideradas. As maiores energias de ativação para as amostras com 5% e 10% de aditivo provavelmente se devem à maior percentagem inicial de carbonatos nas mesmas. Como comentado anteriormente, esse composto (CaCO₃) parece estar mais concentrado sobre a superfície externa das esferas das amostras, o que aumenta a resistência inicial à difusão da espécie gasosa para o interior dos poros do substrato e, por conseguinte, a energia de ativação.

Tabela 15. Energia de ativação da reação estimada para as diferentes amostras

Amostra / %MgO	E/ kJ mol ⁻¹	A / 10 ³ m ³⁽ⁿ⁻¹⁾ mol ⁽¹⁻ⁿ⁾ s ⁻¹
0%	47,4	30,8
5%	53,8	31,2
10%	55,4	30,5
15%	50,2	28,3

4.3. Análise Termodinâmica

Para a realização de uma análise termodinâmica do sistema em estudo inicialmente procedeu-se à construção do diagrama de fases para a faixa de temperatura de 60°C a 120°C das seguintes reações:



Os diagramas de fase obtidos para a faixa de temperatura dos ensaios realizados são apresentados na Figura 36. A partir da análise das curvas pode-se observar que as possíveis reações paralelas de decomposição do hidróxido de cálcio (reagente) e do carbonato de cálcio formado na temperatura média dos ensaios não são

termodinamicamente favoráveis nas condições dos ensaios (temperatura de aproximadamente 100°C e pressão ambiente). Observa-se também que a reação de carbonatação do hidróxido de cálcio é termodinamicamente favorecida nas condições dos ensaios.

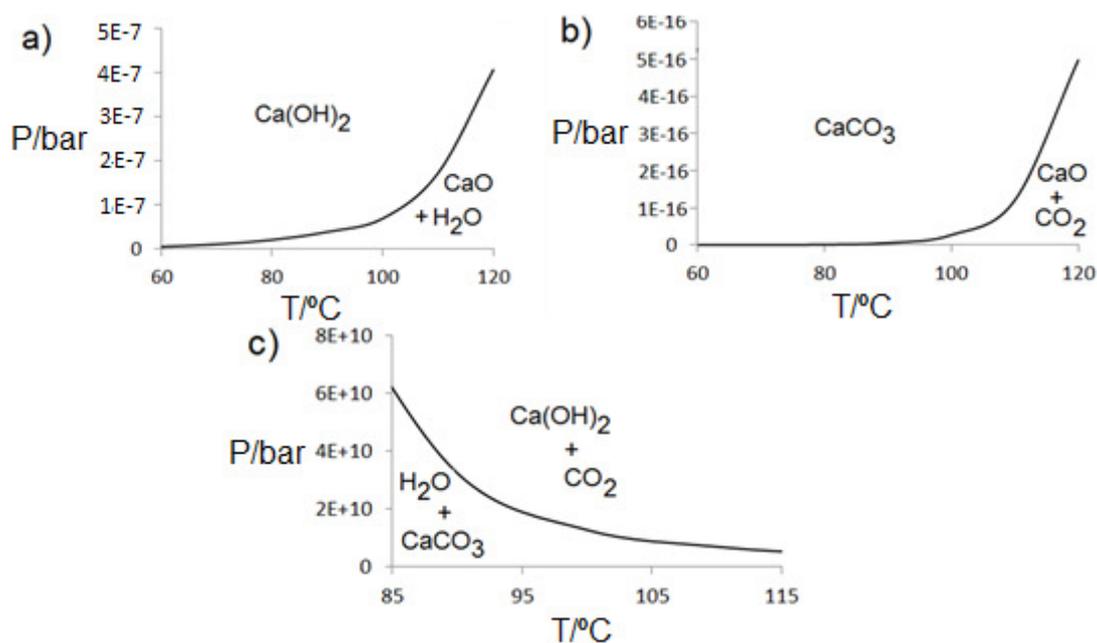


Figura 36. Diagramas de fase para as reações de (a) decomposição do Ca(OH)_2 , (b) decomposição do CaCO_3 e (c) carbonatação do Ca(OH)_2 .

A energia liberada pela reação em estudo foi estimada a partir de uma análise DTA da decomposição das amostras antes e após os ensaios, conforme descrito na metodologia numérica. Tal procedimento foi realizado apenas com o intuito de se verificar a espontaneidade das reações. Os resultados obtidos para cada reação individual (desidroxilação e descarbonatação) de cada amostra são apresentados na Tabela A3.1 do Anexo III. A Tabela 16 apresenta um resumo dos parâmetros da reação em estudo para cada amostra.

Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos estimados para a reação de carbonatação das diferentes amostras

Amostra / % MgO	$\Delta H / \text{Jmol}^{-1}$	$\Delta S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{Jmol}^{-1}$
0%	-1653,10	6,62	-4124,41
5%	-1059,52	9,58	-4683,13
10%	-1030,96	9,68	-4676,14

Os resultados obtidos mostram uma liberação de energia não coerente com as temperaturas médias de ensaio obtidas experimentalmente, indicando uma maior liberação de energia para a amostra sem aditivos. Tal resultado provavelmente se deve às considerações de que apenas as espécies de cálcio reagem durante os ensaios e de que não ocorre adsorção química do vapor d'água pelas esferas. As espécies modificadas, no entanto, reagem formando não apenas carbonato de cálcio, mas também carbonatos mistos de cálcio e magnésio, reação esta mais exotérmica do que a da cal hidratada. Por exemplo, para a formação de dolomita tem-se uma liberação de energia cerca de 283 kJ/mol superior à da carbonatação de Ca(OH)_2 (PERRY e GREEN, 1999). Tal efeito se torna cada vez mais pronunciado com o aumento da concentração de MgO, quando se obtém uma quantidade maior de carbonatos mistos e possivelmente uma maior hidratação da amostra devido a reação preferencial do MgO com a H_2O frente o CO_2 . Dessa forma as entalpias estimadas devem ser bastante inferiores a energia liberada nos ensaios com as amostras modificadas, resultado esse coerente com a maior temperatura dos ensaios para as amostras com 5% e 10% de MgO frente a cal hidratada.

A entropia do sistema parece apresentar um pequeno aumento devido à ocorrência da reação. Isto provavelmente se deve ao fato da reação ser exotérmica e gerar um produto gasoso com uma maior liberdade vibracional (e, conseqüentemente, maior entropia) frente à do reagente gasoso. Verifica-se também uma aparente tendência de maiores variações de entropia da reação com o aumento da percentagem de aditivo. Tal resultado poderia ser atribuído à microestrutura formada pelo MgO que segrega as espécies de cálcio ativas reduzindo a repulsão de seus átomos de oxigênio e, possivelmente, a entropia inicial do sistema. Como os produtos da reação considerada são os mesmos, a variação da entropia deveria assim ser maior para as espécies modificadas, o que está em concordância com os dados obtidos.

As variações da energia de Gibbs obtidas mostram que a reação é espontânea nas condições do ensaio, parecendo haver uma maior espontaneidade para as amostras com 5% e 10% de aditivo. No entanto, estudos adicionais se fazem necessários para a determinação das propriedades termodinâmicas de cada amostra e verificação da variação das mesmas com a variação da quantidade de aditivo na amostra.

4.4. Análise do Sistema em Estudo

As curvas teóricas de variação temporal da conversão das amostras obtidas a partir da aplicação do modelo desenvolvido na seção de metodologia numérica encontram-se apresentadas na Figura 37. Tais curvas apresentaram um coeficiente de correlação (R^2) com os dados experimentais correspondentes a 0,98, 0,99, 0,96 e 0,99 para as amostras com 0%, 5%, 10% e 15% de MgO, respectivamente.

A partir da análise das curvas da Figura 37 observa-se que o modelo se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, apresentando conversões teóricas coerentes com as obtidas experimentalmente. Os parâmetros coeficiente efetivo de difusão do CO_2 (D), constantes da reação (k , $\text{m}^{3(n-1)}\text{mol}^{(1-n)}\text{s}^{-1}$) e temperatura da esfera (T) estimados a partir da aplicação do modelo proposto apresentaram valores praticamente invariantes com o tempo para os diferentes períodos cinéticos. Esses valores bem como a espessura (L) da camada reagida das diferentes amostras podem ser vistos na Tabela 17. Os índices “1” e “2” presentes nesta tabela se referem aos resultados obtidos para o primeiro e o segundo período cinético, respectivamente.

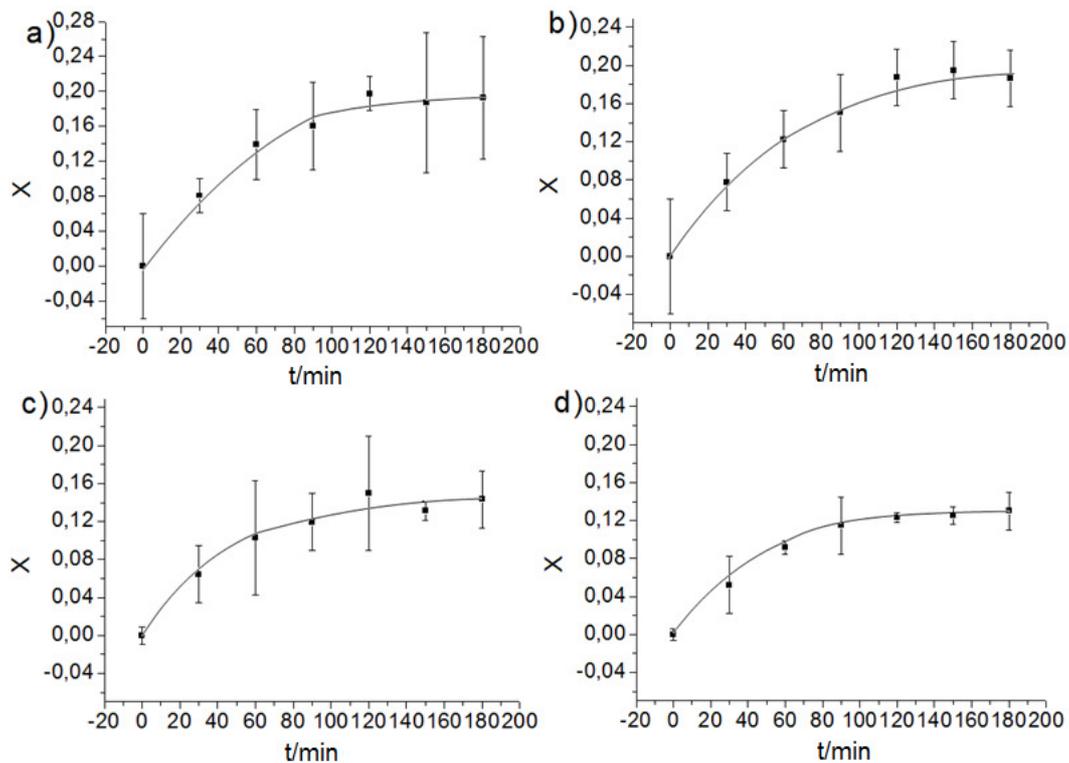


Figura 37. Dados experimentais (pontos) com as correspondentes barras de erro e previsão teórica da variação da conversão temporal das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.

Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir da aplicação do modelo desenvolvido

Amostra / %MgO	L / 10 ⁻⁴ m	T1 / K	T2 / K	k1 / 10 ⁻²	k2 / 10 ⁻⁴	D / 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹
0%	0,998	382,6	373,1	1,051	0,097	4,27
5%	1,695	383,5	382,7	0,146	42,02	3,66
10%	1,335	376,0	379,2	0,061	48,43	3,02
15%	0,458	360,5	358,2	0,153	0,276	1,90

A partir dos dados da Tabela 17 observa-se que as amostras com maior constante de reação no segundo período cinético (amostras com 5% e 10% de MgO) apresentaram maior penetração do gás no interior da estrutura, resultado esse coerente com suas maiores temperaturas de ensaio. A amostra com 5% de MgO, apesar de não ter apresentado a maior constante cinética no segundo período, apresentou a maior penetração do gás. Esse resultado está em concordância com a maior conversão final apresentada por esta amostra.

Os coeficientes de difusão médios calculados apresentaram valores coerentes com o tamanho médio dos poros das amostras, sendo maior para a amostra com maior tamanho de poro (amostra com 0% de MgO) conforme os resultados mostrados na Tabela 10. O menor coeficiente efetivo de difusão da amostra com 10% de MgO frente à amostra com 5% de MgO contribui para sua menor penetração do gás apesar de sua maior constante real de velocidade no segundo período cinético.

As temperaturas no interior das esferas apresentaram valores muito próximos ao da temperatura da corrente gasosa e variações pouco significativas para cada período. A corrente gasosa, por sua vez, teve sua temperatura fortemente modificada pela ocorrência da reação em todos os ensaios exceto o das amostras com 15% de MgO, apresentando variações de até 30% de seu valor inicial. Temperaturas maiores foram observadas para amostras com maiores constantes de reação no segundo período cinético. A maior temperatura para o ensaio com a amostra com 0% frente a de 15% de MgO e para a amostra com 5% frente a de 10% de MgO provavelmente se deve a maior constante média global da reação nas amostras com 5% e 0% de MgO.

A Figura 38 apresenta as superfícies teóricas de variação da concentração de CO₂ ao longo do tempo e do raio das diferentes amostras para os raios com concentração não nula. Nessas superfícies observa-se a presença de um degrau proveniente das considerações da existência de um núcleo poroso não reagido e de uma reação consideravelmente mais rápida que a difusão. Observa-se também que a camada

reagida correspondeu a uma fração muito pequena da amostra, o que se deve possivelmente ao pequeno tamanho dos poros presentes nas mesmas. A variação da concentração média do dióxido de carbono no interior das esferas das amostras ao longo do tempo pode ser vista na Figura 39. A concentração foi maior para as amostras com maior diâmetro médio de poros, o que pode ser atribuído ao maior coeficiente de difusão das mesmas. A concentração desse gás praticamente não variou com o raio da amostra dentro da camada reagida. Isto se deve provavelmente a espessura extremamente delgada desta camada frente ao raio das esferas das amostras.

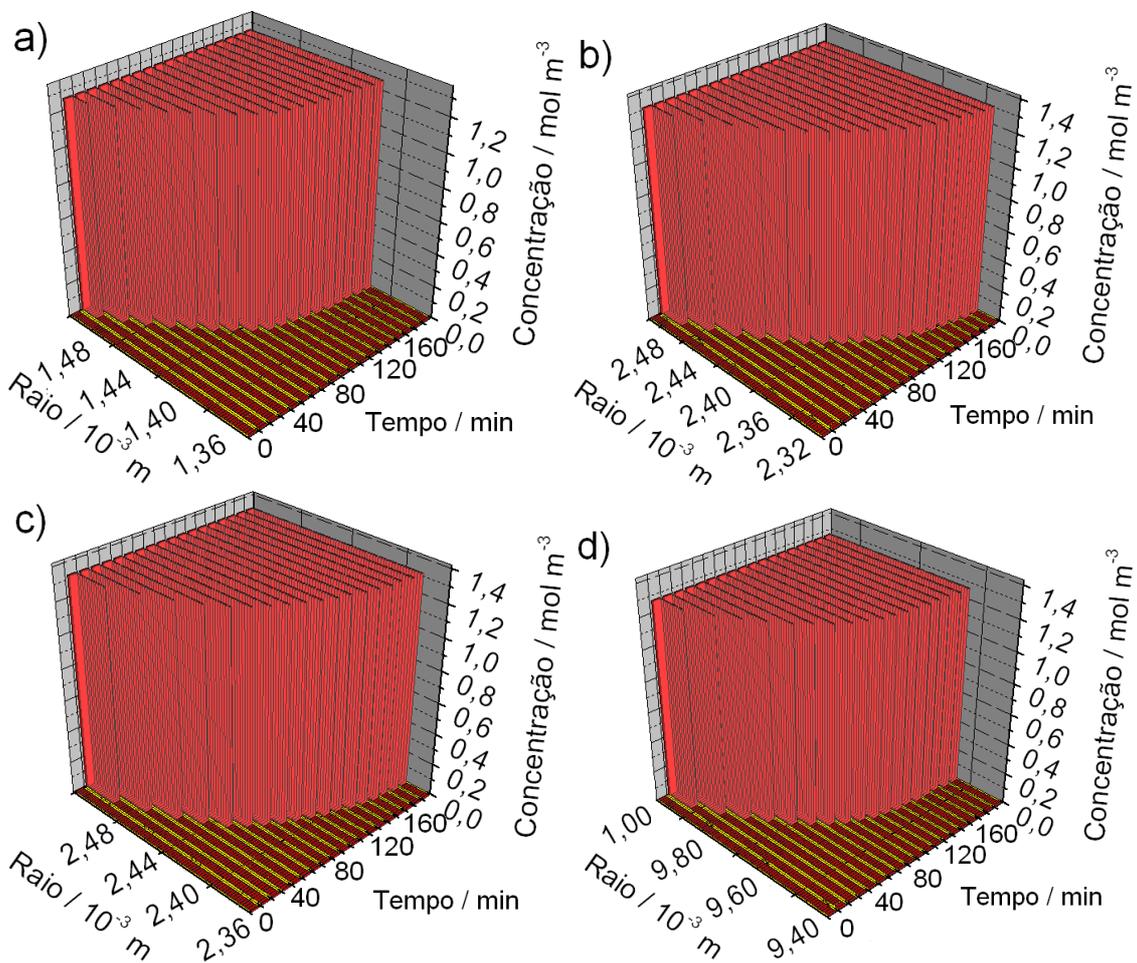


Figura 38. Superfícies de concentração obtidas a partir da aplicação do modelo proposto para as amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.

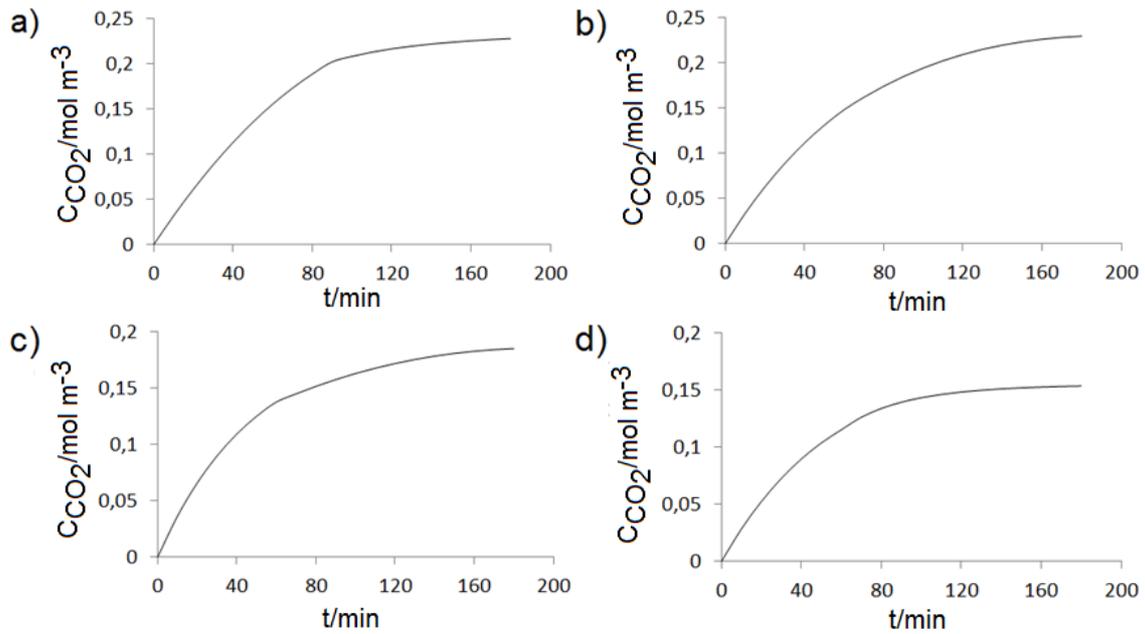


Figura 39. Concentração média de CO₂ no interior das esferas das amostras com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de MgO.

A Figura 40 apresenta a variação dos principais parâmetros médios das amostras com a composição. Nessa figura “dp”, “ε”, “Cd”, “D”, “Xu0”, “Xu”, “Xut”, “k1”, “k2” e “T” correspondem ao diâmetro do poro (10⁷nm), porosidade, concentração de sítios ativos disponíveis para a reação (10⁻⁴ mol m⁻³), coeficiente de difusão (10⁵ m²s⁻¹), conversão inicial da amostra (antes dos ensaios), conversão da amostra devido aos ensaios, conversão total das amostras, constante real da reação no primeiro período cinético (10² m³⁽ⁿ⁻¹⁾mol⁽¹⁻ⁿ⁾s⁻¹), constante real da reação no segundo período cinético (10⁵ m³⁽ⁿ⁻¹⁾mol⁽¹⁻ⁿ⁾s⁻¹) e temperatura média do ensaio (10⁻³ K), respectivamente. Uniu-se os pontos relativos aos parâmetros de cada composição com o intuito de facilitar a análise de sua variação e posterior discussão; sendo possível a presença de alterações do comportamento apresentado para as composições diferentes de 0%, 5%, 10% e 15% de MgO.

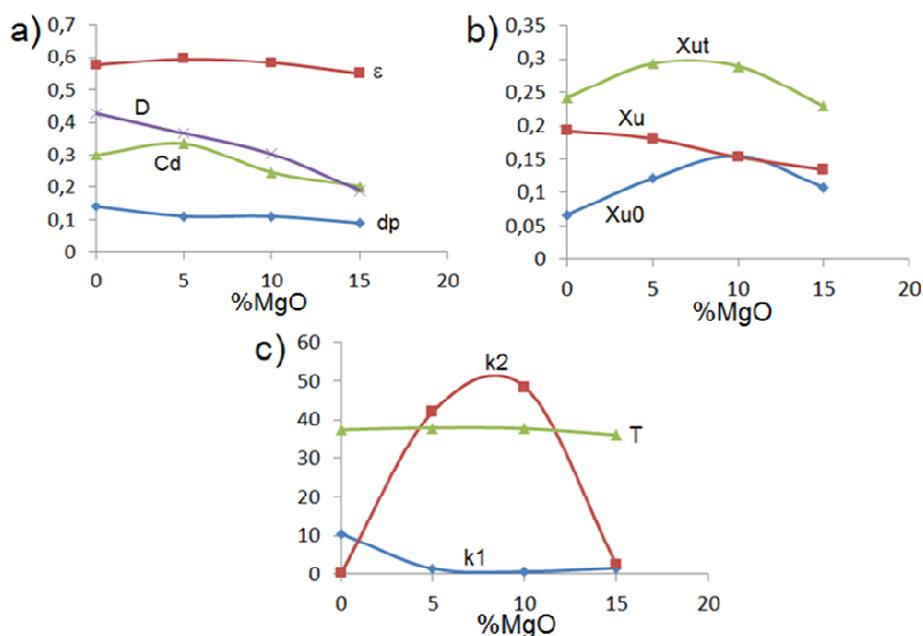


Figura 40. Dependência de alguns parâmetros médios com a composição das amostras: (a) porosidade inicial, coeficiente de difusão, concentração de sítios ativos disponíveis e diâmetro médio de poro, (b) conversões da amostra e (c) temperatura e constantes de reação.

A partir da análise das curvas da Figura 40 observa-se que a porosidade inicial e a concentração superficial de sítios ativos disponíveis para a reação das amostras não se encontram relacionadas nem ao diâmetro inicial dos poros, nem à conversão inicial das mesmas e apresenta um máximo para a amostra com 5% de aditivo. O diâmetro do poro, por sua vez, diminui com o aumento da percentagem do aditivo o que leva a um aumento da área superficial conforme mostrado na Tabela 10. A conversão inicial das amostras foi maior para a amostra com 10% de aditivo, um indicativo de alta reatividade desta amostra a baixas temperaturas. Durante o ensaio de carbonatação, entretanto, a amostra não modificada foi a que apresentou a maior conversão possivelmente devido ao seu maior diâmetro de poro e maior concentração superficial das espécies de cálcio ativas. Ao se analisar a conversão global das amostras (equivalente à soma da conversão inicial com a conversão do ensaio), observa-se maiores conversões para as amostras com 5% e 10% de MgO, composições que apresentaram também as maiores temperaturas de ensaio e constante de reação no segundo período cinético. Tendo-se em vista o acima exposto, pode-se concluir que uma percentagem entre 5% e 10% parece ser ótima para a carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas condições em estudo.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou a reação de carbonatação de cal hidratada modificada por pequenas quantidades de MgO a partir do gás de exaustão de um motor a gasolina. Entre outros resultados foi mostrado que a carbonatação das esferas a baixas temperaturas (cerca de 100°C) apresenta um comportamento cinético semelhante ao de amostras em pó de CaO em ensaios a altas temperaturas. Adicionalmente, verificou-se que tal reação é cinética e termodinamicamente favorecida para uma temperatura e pressão da ordem de 100°C e 1 atm, respectivamente. Tal resultado mostra uma considerável capacidade de redução no custo de energia do processo quando comparado ao processo tradicional que envolve o uso de CaO a altas temperaturas. Essa característica, entretanto, é contrabalanceada pela menor capacidade de captura do gás (devido à ausência de difusão das espécies gasosas através do produto sólido formado) e por uma cinética mais lenta devido a baixa temperatura do ensaio.

Os resultados experimentais mostraram um desenvolvimento diferenciado da reação com a variação da percentagem do aditivo, desenvolvimento esse bastante influenciado pelo tamanho dos poros das esferas, dispersão das espécies de cálcio ativas pela superfície do substrato e pelo aperfeiçoamento estrutural causado pela presença do MgO que permite que a reação ocorra de forma mais significativa por um período maior de tempo. A partir da análise das constantes das reações nos dois períodos cinéticos e das conversões finais atingidas pelas amostras (obtidos a partir da análise cinética), foi observada a presença de uma composição ótima do aditivo capaz de aumentar a extensão da reação, a permeação do gás dentro do substrato e manter a reatividade relativamente elevada por um período maior de tempo sem levar a uma redução significativa no tamanho de poros das amostras. Tal composição parece se encontrar entre 5% e 10% de MgO para as condições estudadas.

O modelo desenvolvido para a descrição do sistema mostrou-se satisfatório na estimativa da variação dos parâmetros ao longo do tempo e do raio das amostras, apresentando coeficientes de correlação com os dados experimentais superiores a 0,9. Tal resultado aliado à simplicidade do mesmo o torna bastante útil para a previsão de modificações cinéticas introduzidas a partir da mistura de compostos para reações a baixas temperaturas. Os resultados obtidos a partir de sua aplicação confirmaram a existência de uma percentagem ótima próxima a 5% do aditivo, a qual foi capaz de levar a melhorias cinéticas sem reduzir de forma significativa a difusão do gás no sólido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARON, D.; TSOURIS, C., *Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review*, Separation Science and Technology, 40, 321-348, 2005.

ADÁNEZ, J.; GAYÁN, P.; GARCÍA-LABIANO, F., *Comparison of Mechanistic Models for the Sulfation Reaction in a Broad Range of Particle Sizes Sorbents*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2190-2197, 1996.

ALBRECHT, K. O.; WAGENBACH, K. S.; SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELOCK, T. D., *Development of a CaO-Based CO₂ Sorbent with Improved Cyclic Stability*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 7841-7848, 2008.

ALLEN, J. P.; PARKER, S. C.; PRICE, D. W., *Atomistic Simulation of the Surface Carbonation of Calcium and Magnesium Oxide Surfaces*, J. Phys. Chem. C, 113, 8320-8328, 2009.

ANDERSON, S.; NEWELL, R., *Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies*, 2003.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A., *Química Inorgânica*, Bookman, 2008.

BÉARAT, H.; MCKELVY, M. J.; CHIZMESHYA, A. V. G.; SHARMA, R.; CARPENTER, R. W., *Magnesium Hydroxide Dehydroxilation/Carbonation Reaction Processes: Implications for Carbon Dioxide Mineral Sequestration*, J. Am. Ceram. Soc., 85, 742-748, 2002.

BERMAN, R. G., *Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂*, Journal of Petrology, 29, 445-522, 1988.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D., *A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control*, AIChE J., 27, 247-254, 379-386, 1980.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D., *The Effect of pore Structure on Fluid-Solid Reactions: Application to the SO₂-Lime Reaction*, AIChE J., 27, 226-234, 1981a.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D., *A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects*, AIChE J., 27, 247-386, 1981b.

- BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D., *Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO₂-Lime Reaction*, AIChE J., 29, 79, 1983.
- BRANCO PRODUTOS DE FORÇA E ENERGIA, *Manual de Instruções*, 2010, disponível no site: <http://www.branco.com.br/> (acessado em dezembro/2011).
- BRITO, D. N. C., *Determinação da Porosidade – Integração do Testemunho e do Perfil de Densidade Através da Rede Neural Backpropagation*, Trabalho de Conclusão de Curso, Belém, 2008.
- BRUYLANTS G.; WOUTERS, J.; MICHAUX, C., *Differential Scanning Calorimetry in Life Science: Thermodynamics, Stability, Molecular Recognition and Application in Drug Design*, Curr. Med. Chem., 12, 2011-2020, 2005.
- BURGGRAAF, A. J., *Single Gas Permeation of Thin Zeolite (MFI) Membranes: Theory and Analysis of Experimental Observations*, Journal of Membrane Science, 155, 45-65, 1999.
- BUTT, D. P.; LACKNER, K. S.; WENDT, C. H.; CONZONE, S. D.; KUNG, H.; LU, Y-C.; BREMSER, J. K., *Kinetics of Thermal Dehydroxylation and Carbonation of Magnesium Hydroxide*, J. Am. Ceram. Soc, 79, 1892-1898, 1996.
- CANEVAROLO JR., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, 2004.
- CIMA - CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL, Resolução nº1, agosto/2011.
- CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York, 3ª Ed., 1975.
- CUSSLER, E. L., *Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, 1984.
- DAM-JOHANSEN, K.; HANSEN, P. F. B.; OSTERGAARD, K., *High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone – III. A Grain-Micrograin Model and its Verification*, Chem. Eng. Sci., 46, 847-853, 1991.
- DEDMAN, A. J.; OWEN, A. J., *Calcium Cyanamide Synthesis. Part 4. – The Reaction CaO + CO₂ = CaCO₃*, Trans. Faraday Soc., 58, 2027-2035, 1962.

- DOBNER, S.; STERNS, L.; GRAFF, R. A.; SQUIRES, A. M., *Cyclic Calcination and Recarbonation of Calcined Dolomite*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 16, 479-486, 1977.
- DONER, H. E.; LYNN, W. C., *Chapter 6. Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals, Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, 2nd ed., 1989.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W., *Princípios Elementares dos Processos Químicos*, John Wiley & Sons, 2000.
- FERREIRA, S. B., *Estudos Laboratoriais para a Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada*, dissertação de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D., *Advances in CO₂ Capture Technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 9-20, 2008.
- FORMOSINHO, S. J., *Fundamentos de Cinética Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.
- FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J., *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, 1979.
- FUKUDA, Y.; TANABE, K., *Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorbed on Magnesium and Calcium Oxides*, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 1616-1619, 1973.
- FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C., *A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients*, Ind. Eng. Chem., 58, 19-27, 1966.
- GARCÍA-LABIANO, A.; ABAD, A.; DE DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J., *Calcination of Calcium-Based Sorbents at Pressure in a Broad Range of CO₂ Concentrations*, Chem. Eng. Sci., 57, 2381-2393, 2002.
- GEORGAKIS, C.; CHANG, C. W.; SZEKELY, J., *A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions*, Chem. Eng. Sci., 34, 1072-1075, 1979.

- GILRON, J., SOFFER, A., *Knudsen Diffusion in Microporous Carbon Membranes with Molecular Sieving Character*, Journal of Membrane Science, 209, 339-352, 2002.
- GUPTA, H.; FAN, L. S., *Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4035-4042, 2002.
- HASSANZADEH, A.; ABASSIAN, J., *Regenerable MgO-Based Sorbents for High Temperature CO₂ Removal from Syngas: 1. Sorbent Development, Evaluation, and Reaction Modeling*, Fuel, 89, 1287-1297, 2010.
- HE, G.; HUANG, X.; XU, R.; ZHU, B., *An Improved Resistance Model for Gas Permeation in Composite Membranes*, Journal of Membrane Science, 118, 1-7, 1996.
- HINDMARSH, A. C.; JOHNSON, S. H., *Dynamic Simulation of Reversible Solid-Fluid Reactions in Nonisothermal Porous Spheres with Stefan-Maxwell Diffusion*, Chem. Eng. Sci., 43, 3235-3258, 1988.
- HINDMARSH, A. C.; JOHNSON, S. H., *Dynamic Simulation of Multispecies Reaction/Diffusion in Nonisothermal Porous Spheres*, Chem. Eng. Sci., 46, 1445-1463, 1991.
- HOFMANN, D. J.; BUTLER, J. H.; TANS, P. P., *A New Look in Atmosphere Carbon Dioxide*, Atmospheric Environment, 43, 2084-2086, 2009.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P., *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, John Wiley & Sons, 5^a Ed., 2002.
- ITO, T.; ISAWA, J.; KISHIMOTO, H.; KOBAYASHI, H.; TOI, K., *Nature of CO₂ Adsorbed on MgO Surface at Low Temperature*, Stud. Surf. Sci. Catal., 114, 391-394, 1998.
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Mineral Powder Diffraction files Data Book*, Swarthmore International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, 1997.
- JENSEN, M. B.; PETTERSSON, L. G. M.; SWANG, O.; OLSBYE, U., *CO₂ Sorption on MgO and CaO Surfaces: A Comparative Quantum Chemical Cluster Study*, J. Phys. Chem. B, 109, 16774-16781, 2005.

- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. DE A., *Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações*, Quim. Nova, 28:281, 2005.
- KADOSSOV, E.; BURGHAUS, U., *Adsorption Kinetics and Dynamics of CO, NO, and CO₂ on Reduced CaO (100)*, J. Phys. Chem. C, 112, 7390-7400, 2008.
- KRISHNAN, S. V.; SOTIRCHOS, S. V., *A Variable Shrinking-Core Model and its Application to the Direct Sulfation of Limestone*, Can. J. Chem. Eng., 71, 1993.
- LANGE, R. S. A.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J., *Analysis and Theory of Gas Transport in Microporous Sol-Gel Derived Ceramic Membranes*, Journal of Membrane Science, 104, 81-100, 1995.
- LEE, D. K., *An Apparent Knetic Model for the Carbonation of Calcium Oxide by Carbon Dioxide*, Chem. Eng. J., 100, 71-77, 2004.
- LEVENSPIEL O, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- LIDE, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2004.
- LINDÉN, I.; BACKMAN, P.; BRINK, A.; HUPA M., *Influence of Water Vapor on Carbonation of CaO in the Temperature Range 400-550°C*, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 14115-14120, 2011.
- LIU, W.; FENG, B.; WU, Y.; WANG, G.; BARRY, J.; COSTA, J. C. D., *Synthesis of Sintering-Resistant Sorbents for CO₂ Capture*, Environ. Sci. Technol., 44, 3093-3097, 2010.
- MANAVELLA, H. M., *Análise de Emissões no Escape*, 2005, disponível no site <http://www.hmautotron.eng.br/php/artigos.php?vLingua=port>, (acessado em dezembro/2011).
- MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J., *Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition*, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 9105-9110, 2010.
- MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F., *Hollow Fiber Gas-Liquid Membrane Contactors for Acid Gas Capture: A Review*, Journal of Hazardous Materials, 171, 38-53, 2009.
- MESS, D.; SAROFIM, A.; LONGWELL, J. P., *Product Layer Diffusion During the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide*, Energy & Fuels, 13, 999-1005, 1999.

- MCKEE, B., *Solutions for the 21st Century – Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels*, OECD/IEA, 2002.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D., *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997.
- MORO, D. B., *Captura e Armazenamento de CO₂*, trabalho de conclusão em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGIES, *The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library*, version 2,0, 2005.
- NIKSIAR, A.; RAHIMI, A., *A Study on Deviation of Noncatalytic Gas-Solid Reaction Models Due to Heat Effects and Changing of Solid Structure*, Powder Technology, 193, 2009.
- NIKULSHINA, V.; GÁLVEZ, M. E.; STEINFELD, A., *Kinetic Analysis of the Carbonation Reactions for the Capture of CO₂ from Air Via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO Solar Thermochemical Cycle*, Chem. Eng. J., 129, 75-83, 2007.
- NIKULSHINA, V.; STEINFELD, A., *CO₂ Capture from Air Via CaO-Carbonation Using a Solar-Driven Fluidized Bed Reactor – Effect of Temperature and Water Vapor Concentration*, Chem. Eng. J., 155, 867-873, 2009.
- OLAJIRE, A. A., *CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications – A Review*, Energy, 35, 2610-2628, 2010.
- PANDEY, P.; CHAUCHAN, R. S., *Membranes for Gas Separation*, Progress in Polymer Science, 26, 853-893, 2001.
- PATISSON, F.; FRANÇOIS, M. G.; ABLITZER, D., *A Non-Isothermal, Non-Equimolar Transient Kinetic Model for Gas-Solid Reactions*, Chem. Eng. Sci., 53, 697-708, 1998.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, 1999.
- PETERSEN, E. E., *Reaction of Porous Solids*, AIChE J., 3, 443-448, 1957.
- PHILLIPP, R.; FUJIMOTO, K., *FTIR Spectroscopic Study of CO₂ Adsorption/Desorption on MgO/CaO Catalysts*, J. Phys. Chem., 96, 9035-9038, 1992.

PORTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, *Destilação – Caso de Estudo*, disponível no site: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415#5> (acessado em dezembro/2011).

RAO, M. B.; SIRCAR, S., *Performance and Pore Characterization of Nanoporous Carbon Membranes for Gas Separations*, Journal of membrane Science, 110, 109-118, 1996.

REDDY, E. P.; SMIRNIOTIS, P. G., *High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports*, J. Phys. Chem. B, 108, 7794-7890, 2004.

SHEKHAWAT, D.; LUEKBE, D. R.; PENNLIN, H. W., *A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes – A Topical Report*, National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 2003.

SHIH, S. M.; HO, C. S.; SONG, Y. S.; LIN, J. P., *Kinetics of the Reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at Low Temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1316-1322, 1999.

SILCOX, G. D.; KRAMLICH, J. C.; PERSHING, D. W., *A Mathematical Model for the Flash Calcination of Dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ Particles*, Ind. Eng. Chem. Res, 28, 155-160, 1989.

SMITH, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, 3^aEd., 1981.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, LTC, 5^aEd., 2000.

SOLSVIK, J.; JACOBSEN, H. A., *Modeling of Multicomponent Mass Diffusion in Porous Spherical Pellets: Application to Steam Methane Reforming and Methanol Synthesis*, Chem. Eng. Sci., 66, 1986-2000, 2011.

STANMORE, B. R.; GILOT, P., *Review – Calcination and Carbonation of Limestone During Thermal Cycling for CO₂ Sequestration*, Fuel Proc. Tech., 86, 1707-1743, 2005.

STEENEVELDT, R.; BERGER, B.; TORP, T. A., *CO₂ Capture and Storage, Closing the Knowing – Doing Gap*, Chemical Engineering Research and Design, 84(A9), 739-763, 2006.

STENDARDO, S.; FOSCOLO, P. U., *Carbon Dioxide Capture with Dolomite: A Model for Gas-Solid Reaction Within the Grains of a Particulate Sorbent*, Chem. Eng. Sci., 64, 2343-2352, 2009.

- SUN, P.; GRACE, J. R.; JIM LIM, C.; ANTHONY, E. A., *A Discrete-Pore-Size-Distribution-Based Gas-Solid Model and its Application to the CaO + CO₂ Reaction*, Chem. Eng. Sci., 63, 57-70, 2008.
- SYMONDS, R. T.; LU, D. Y.; MACCHI, A.; HUGHES, R. W.; ANTHONY, E. J., *CO₂ Capture from Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Modeling and Bench-scale Testing*, Chem. Eng. Sci., 64, 3536-3543, 2009.
- SZEKELY, J.; PROPOSTER, M., *A Structural Model for Gas-Solid Reactions with Moving Boundary – VI The Effect of Grain Size Distribution on the Conversion of Porous Solids*, Chem. Eng. Sci., 26, 1901-1913, 1975.
- VGB POWER TECH e.V., *CO₂ Capture and Storage – A VGB Report on the State of the Art*, 2004.
- VOET, D.; VOET, J. G., *Bioquímica*, Artmed, 2006.
- WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O., *Análises Térmicas*, Apostila Técnica, Universidade Federal de Santa Catarina, disponível no site: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/> (acessado em novembro/2011).
- WENDLANDT, W. W., *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, 1986.
- WIKIPEDIA, *Dióxido de Carbono*, disponível no site http://pt.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_carbono (acessado em dezembro, 2011).
- WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W., *The Solution-Diffusion Model: A Review*, Journal of Membrane Science, 107, 1-21, 1995.
- XIAO, J.; WEI, J., *Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites – I. Theory*, Chemical Engineering Science, 47, 1123-1141, 1992.
- YANG, H., XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I., *Progress in Carbon Dioxide Separation, A Review*, Journal of Environmental Sciences, 20, 14-27, 2008.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO I – RESULTADOS DE ANÁLISES EXPERIMENTAIS

Esta seção irá apresentar os resultados obtidos para a obtenção dos dados necessários para a realização dos procedimentos numéricos. Tais resultados encontram-se apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela A1.1. Características gerais da corrente gasosa

Propriedade	Valor
Fração de H ₂ O	6,36%
Fração de CO ₂	10,1%
Vazão (L min ⁻¹)	1,81
Pressão (kPa) – 0% MgO	124
Pressão (kPa) – 5% MgO	133
Pressão (kPa) – 10% MgO	133
Pressão (kPa) – 15% MgO	167
Viscosidade (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	2,25E-05
Calor Específico (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	1,12
Difusividade Térmica (m ² s ⁻¹)	3,44E-05

Tabela A1.2. Características gerais das esferas das amostras e seu leito de partículas

	0% (MgO)	5% (MgO)	10% (MgO)	15% (MgO)
Porosidade inicial da esfera	57,6%	59,5%	58,3%	54,9
Densidade inicial da esfera (g cm ⁻³)	0,961	0,980	1,04	1,13
Porosidade do leito	37,0%	40,7%	40,7%	38,1%

7.2. ANEXO II – RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DE COMPOSTOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO COMERCIAIS

Esta seção irá apresentar os resultados obtidos a partir da caracterização de substâncias que serão utilizadas como padrão para comparação e identificação de fases nas análises dos compostos utilizados no trabalho. Tais resultados encontram-se apresentados nas figuras a seguir.

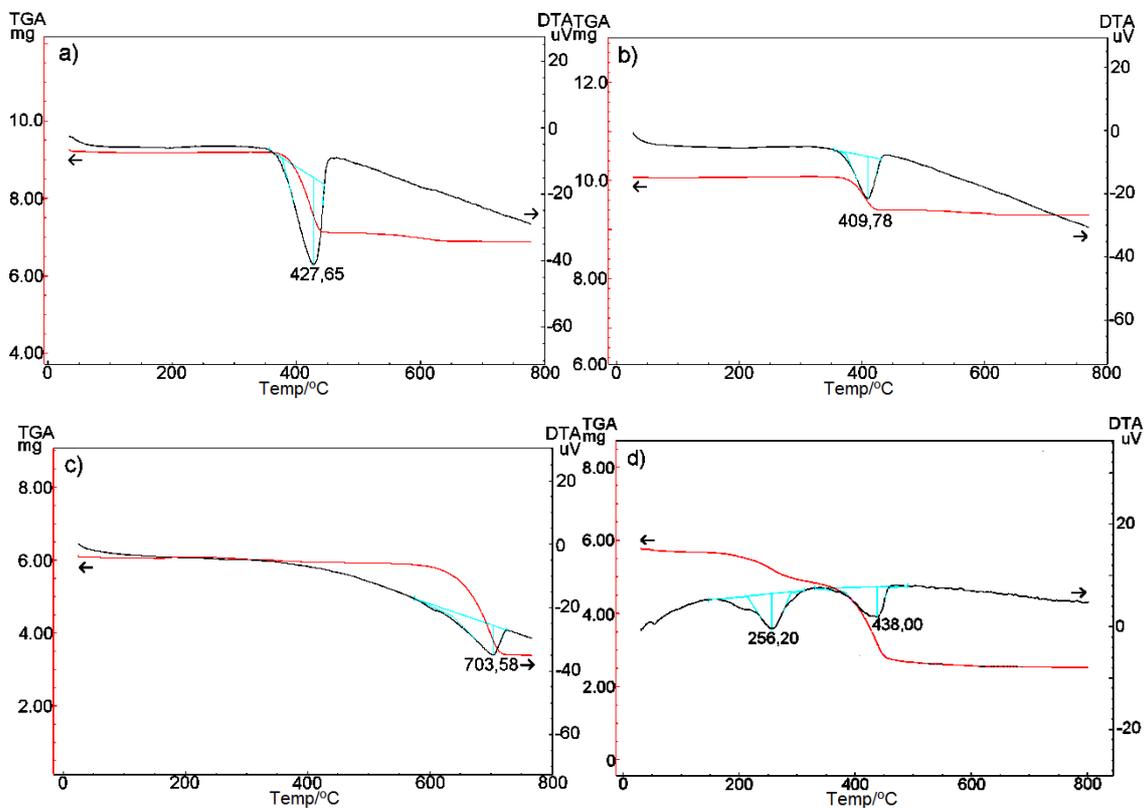


Figura A2.1. Curvas obtidas a partir da análise DTA para (a) Ca(OH)_2 , (b) Mg(OH)_2 , (c) CaCO_3 e (d) MgCO_3 comerciais.

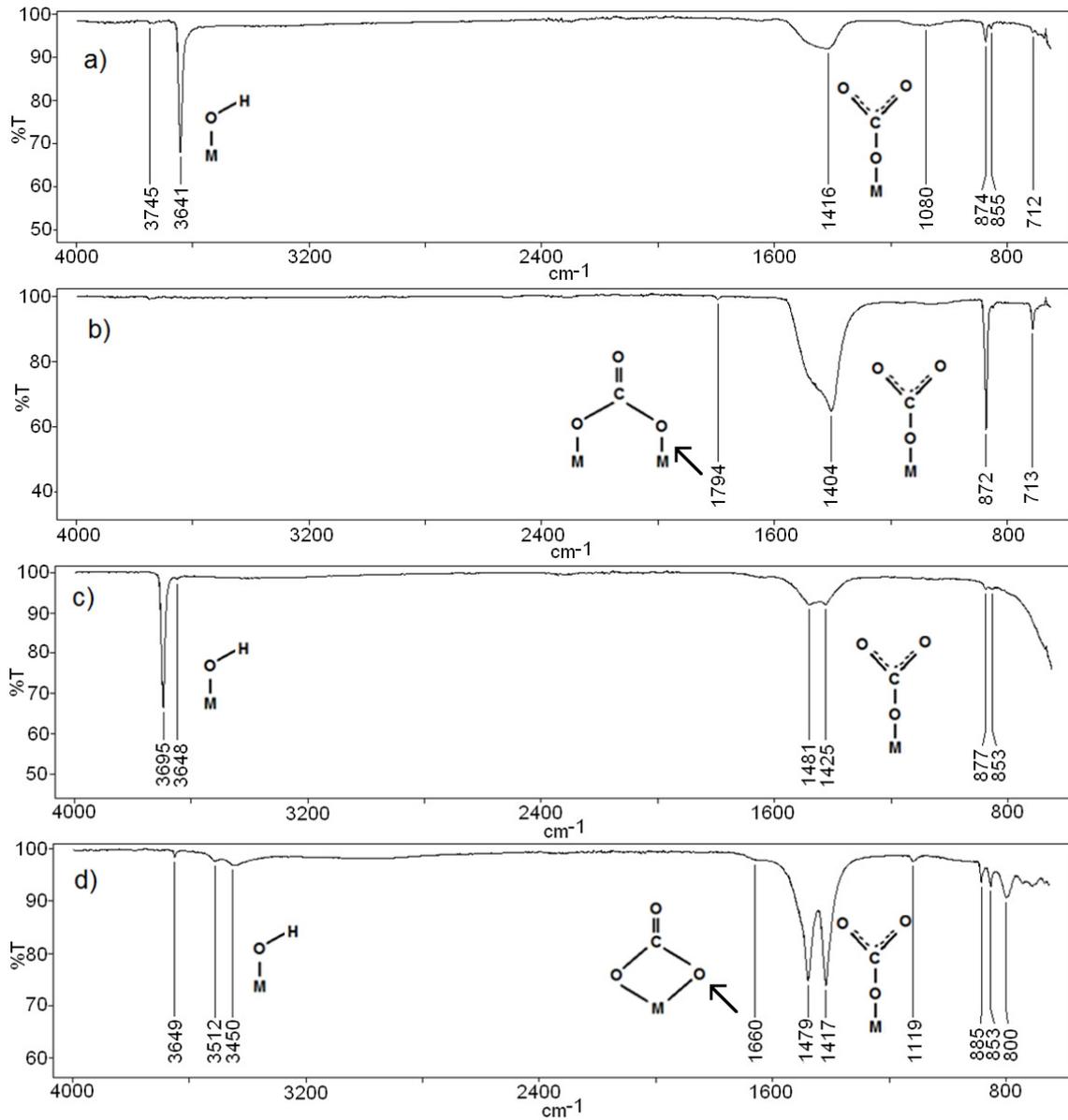


Figura A2.2. Espectros de infravermelho obtidos a partir da análise de (a) Ca(OH)₂, (b) CaCO₃, (c) Mg(OH)₂ e (d) MgCO₃ comerciais.

7.3. ANEXO III – RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIAÇÃO DE ENTALPIA DAS DIFERENTES REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO

Esta seção apresenta os resultados dos parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da análise DTA. Na tabela abaixo “TE” se refere aos resultados referentes a temperatura do ensaio, “TD” se refere aos resultados referentes a temperatura de decomposição apresentada nas Figuras 22 e 28 e “K” é a constante de equilíbrio da reação. Os índices “CO₂”, “H₂O” e “antes” e “após” se referem aos resultados da reação de desidratação, da descarbonatação e das amostras antes e após o ensaio de carbonatação, respectivamente.

Tabela A3.1. Parâmetros termodinâmicos estimados a partir da análise DTA para as reações de decomposição das diferentes amostras (unidades em J/g)

		ΔH	ΔH	ΔS	ΔH	ΔH	ΔS
		(H ₂ O - TD)	(H ₂ O - TE)	(H ₂ O - TE)	(CO ₂ - TD)	(CO ₂ - TE)	(CO ₂ - TE)
0% (MgO)	antes	47971,98	67986,73	105,47	3932,24	6373,43	7,97
	após	21088,54	39610,33	65,20	26838,52	36402,94	41,62
	Diferença	26883,44	28376,4	40,27	22906,28	30029,51	33,65
5% (MgO)	antes	44988,17	62604,4	96,30	1080,443	5636,35	8,18
	após	15507,38	30117,57	49,99	28025,53	39182,81	44,90
	Diferença	29480,79	32486,83	46,31	26945,09	33546,45	36,72
10% (MgO)	antes	42224,79	57259,16	89,04	2180,22	6211,15	10,73
	após	18124,98	30936,67	50,52	22530,65	33564,61	39,56
	Diferença	24099,81	26322,49	38,52	20350,43	27353,46	28,84