



Alexandre Gomes da Cruz

Síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rogério Navarro C. de Siqueira

Coorientadora: Dr^a Clarissa Perdomo Rodrigues

Rio de Janeiro
Maio de 2018



Alexandre Gomes da Cruz

Síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr^a Clarissa Perdomo Rodrigues

Coorientadora

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de maio de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alexandre Gomes da Cruz

Graduou-se em Engenharia Química (2001) pela Universidade Federal Fluminense. Atuando principalmente como engenheiro de processamento químico no campo do óleo e gás, em projetos de engenharia, e em projetos de tratamento de efluentes industriais e esgoto sanitário.

Ficha Catalográfica

Cruz, Alexandre Gomes da

Síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono / Alexandre Gomes da Cruz; orientador: Rogério Navarro C. de Siqueira; coorientadora: Clarissa Perdomo Rodrigues. – 2018.

146 f.: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Dióxido de carbono. 4. Adsorção. 5. Captura de CO₂. 6. Óxido de magnésio. 7. Óxido de cálcio. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II. Rodrigues, Clarissa Perdomo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

A Renata, pelo incentivo e apoio incondicionais.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Rogério Navarro, por ter aceitado essa empreitada com empolgação e ótimas ideias;

À minha Coorientadora, Dr^a Clarissa Rodrigues, pelo apoio durante o desenvolvimento experimental e por mobilizar os recursos do INT, sem os quais esse trabalho não seria possível. E à Isadora Silva e Sidnei Brum pelo apoio nas análises de laboratório;

Aos componentes da banca, Professor Rodrigo Souza e Professor Francisco Moura. Um agradecimento especial ao Chico, pela amizade e orientação durante todo o curso e na hora de definir os rumos dessa pesquisa;

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial ao Professor Roberto Carvalho, pelas conversas inspiradoras;

A todos os amigos da PUC-Rio, em especial Thiago Correia e Arthur Serpa, pelo convívio inspirador e pela ajuda sempre presente. E ao Henrique Meira do laboratório da Casa XXI, sempre pronto e disposto a ajudar;

À PUC-Rio e à CAPES pelos imprescindíveis auxílios financeiros concedidos;

A todos os amigos e familiares que me incentivaram nessa empreitada e se empolgaram como eu com os resultados.

Resumo

Cruz, Alexandre Gomes da; Siqueira, Rogério Navarro Correia de (Orientador); Rodrigues, Clarissa Perdomo (Coorientadora). **Síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono.** Rio de Janeiro, 2018. 146p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera vem sendo apontado como um possível causador das mudanças climáticas, o que tem incentivado o crescimento do número de estudos sobre formas de redução dos níveis deste gás na atmosfera. O objetivo deste trabalho é desenvolver materiais nanoestruturados que possam ser utilizados como adsorventes de CO₂ em condições brandas de operação. A partir da avaliação de alguns processos pré-selecionados, foram sintetizados e caracterizados materiais que têm afinidade com este gás, apresentando alta área superficial e sítios básicos. Assim, foram produzidos óxidos de cálcio e magnésio, utilizando nitratos como precursores em uma técnica de precipitação em solução aquosa e calcinação. Estes óxidos foram analisados com o auxílio das técnicas de DRX e MEV/EDS, definindo a composição química elementar e a morfologia das superfícies. As áreas superficiais foram definidas por meio do método de BET, sendo 34 m²/g para o MgO, 19 m²/g para o CaO e 26 m²/g para a mistura MgO/CaO, e estimados os diâmetros de partícula, caracterizando-se os materiais como nanométricos. Os valores foram 49 nm para o MgO, 94 nm para o CaO e 67 nm para a mistura MgO/CaO. Finalmente, foram feitos testes de TPD, avaliando-se a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados em condições pré-determinadas e a viabilidade de uso na adsorção do dióxido de carbono. Os resultados obtidos foram 103 µmol/g para o MgO, 126 µmol/g para o CaO e 319 µmol/g para a mistura MgO/CaO, sendo possível concluir que o processo proposto é viável tecnicamente, comparando-se esses resultados obtidos com os encontrados nos trabalhos previamente analisados.

Palavras-chave

Dióxido de carbono; adsorção; captura de CO₂; óxido de magnésio; óxido de cálcio.

Abstract

Cruz, Alexandre Gomes da; Siqueira, Rogério Navarro Correia de (Advisor); Rodrigues, Clarissa Perdomo (Co-advisor). **Synthesis, characterization and application of calcium and magnesium oxides of nanostructured nature for carbon dioxide adsorption.** Rio de Janeiro, 2018. 146p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere has been pointed out as one possible causer of climate changes, what has been encouraging the rising number of studies about means to reduce the level of this gas in the atmosphere. The purpose of this work is to develop nanosized materials that can be used as CO₂ sorbents in mild operational conditions. Starting with the assessment of some preselected capture processes, materials that have affinity with this gas were synthesized and characterized, presenting high surface area and basic sites. Thus, calcium and magnesium oxides were produced using nitrates as precursors in a technique of precipitation in aqueous solution and calcination. These oxides were analyzed using DRX and MEV/EDS techniques, defining the elementary chemical composition and the morphology of their surfaces. Surface areas were defined by BET method, as 34 m²/g for MgO, 19 m²/g for CaO and 26 m²/g for the mixed oxides MgO/CaO, and the particle diameters were estimated, characterizing them as nanosized materials. Finally, TPD tests were made, evaluating the sorption capacity of the synthesized materials in preselected conditions and their viability in the adsorption of carbon dioxide. The results obtained were 103 μmol/g for MgO, 126 μmol/g for CaO and 319 μmol/g for the mixed oxides MgO/CaO, being possible to conclude that the proposed process is technically viable, comparing these results with the ones found in the previously analyzed works.

Keywords

Carbon dioxide; adsorption; capture of CO₂; magnesium oxide; calcium oxide.

Sumário

1	Introdução	20
2	Revisão bibliográfica	25
2.1.	O problema do excesso de dióxido de carbono na atmosfera	25
2.2.	Processos de captura de dióxido de carbono	30
2.2.1.	Absorção Química	33
2.2.2.	Adsorção em materiais porosos	36
2.2.3.	Adsorção em óxidos	47
2.3.	Estudo das propriedades superficiais dos materiais	56
2.4.	Conclusões preliminares	59
3	Desenvolvimento Experimental	61
3.1.	Materiais – Especificação dos reagentes utilizados	62
3.2.	Avaliação termodinâmica das reações	62
3.2.1.	Análise de estabilidade dos óxidos	62
3.2.2.	Formação de carbonatos	63
3.2.3.	Decomposição térmica	63
3.3.	Metodologia Experimental	64
3.3.1.	Etapa 1 – Investigação de propriedades e definição de procedimentos	64
3.3.2.	Etapa 2 – Síntese e caracterização dos materiais adsorventes	69
3.3.3.	Etapa 3 – Testes de Adsorção de dióxido de carbono	82
4	Resultados e discussão	86
4.1.	Avaliação termodinâmica das reações	86
4.1.1.	Análise de estabilidade dos óxidos	86
4.1.2.	Formação de carbonatos	88

4.1.3. Decomposição térmica	91
4.2. Etapa 1 – Investigação de propriedades e definição de procedimentos	95
4.2.1. Análise termogravimétrica dos hidróxidos	95
4.2.2. Resultados da síntese preliminar dos óxidos	101
4.3. Etapa 2 – Síntese e caracterização dos materiais adsorventes	103
4.3.1. Áreas superficiais e diâmetros de partículas	103
4.3.2. Isotermas de adsorção	106
4.3.3. Distribuição de poros	108
4.3.4. Difração de raios X	110
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	116
4.3.6. Análise Termogravimétrica dos óxidos	132
4.4. Etapa 3 – Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono	134
5 Conclusões	140
6 Sugestões para trabalhos futuros	143
7 Referências bibliográficas	144

Lista de Figuras

Figura 1: Resultado de pesquisa em bases de dados, apresentando o número de trabalhos publicados relacionados ao tema captura de dióxido de carbono (SANTOS & RONCONI, 2014, p. 114).....	21
Figura 2: Representação das tecnologias utilizadas na captura de CO ₂ (SANTOS & RONCONI, 2014, p. 118).	22
Figura 3: Anomalia de temperatura média combinada da superfície terrestre e do oceano (IPCC, 2014, p. 3).	26
Figura 4: Mudança média global do nível do mar (IPCC, 2014, p. 3).....	27
Figura 5: Concentrações médias globais de gases que provocam o efeito estufa (IPCC, 2014, p. 3).....	28
Figura 6: Emissões antropogênicas de CO ₂ globais (IPCC, 2014, p. 3). .	29
Figura 7: Módulo de filtração de ar construído pela empresa <i>Climeworks</i> (CLIMEWORKS, 2017).	31
Figura 8: Esquema de um protótipo de captura de CO ₂ por absorção química em NaOH (STOLAROFF <i>et al.</i> , 2008, p. 2731).....	32
Figura 9: Mecanismo proposto para reação entre MEA e CO ₂ em solução aquosa (PARK <i>et al.</i> , 2013, p. 738).....	35
Figura 10: Mecanismo completo do processo de absorção química proposto (PARK <i>et al.</i> , 2013, p. 738).....	35
Figura 11: Esquema do procedimento experimental (PARK <i>et al.</i> , 2013, p. 740).	36
Figura 12: Quantidade de CO ₂ adsorvido nos materiais microporosos, em miligrama de CO ₂ por grama de adsorvente (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014, p. 615).	41

Figura 13: Quantidade de CO ₂ adsorvido nos materiais mesoporosos, em miligrama de CO ₂ por grama de adsorvente. Materiais puros M41 e M48 e os restantes modificados com aminas (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014, p. 616).	42
Figura 14: Representação dos diferentes silanóis presentes na superfície da sílica mesoporosa sintetizada (SANTOS & RONCONI, 2014, p.121).	43
Figura 15: Perfil de dessorção do CO ₂ nas zeólitas NaX e NaY (KLEPEL & HUNGER, 2005, p. 202).	46
Figura 16: Perfil de dessorção do CO ₂ nas zeólitas Li-LSX, KNaX e RbNaX (KLEPEL & HUNGER, 2005, p. 202).	46
Figura 17: Resultados de XPS (espectroscopia fotoeletrônica) após saturação de CO ₂ na superfície de MgO (CHAKRADHAR & BURGHAUS, 2013, p. 175).	50
Figura 18: Perfis de dessorção do CO ₂ em ensaios de TPD em óxidos de magnésio produzidos por diversos processos de síntese, considerando temperatura de dessorção versus absorvância do material (ZHAO <i>et al.</i> , 2011, p. 355).	55
Figura 19: Classificação das isotermas de adsorção de gás conforme IUPAC (ROUQUEROL <i>et al.</i> , 2004, p. 12).	57
Figura 20: Quimissorção de álcoois orgânicos em placa de alumínio (ROUQUEROL <i>et al.</i> , 2014, p. 165).	58
Figura 21: Fluxograma de atividades experimentais da Etapa 1.....	65
Figura 22: Aparato experimental para precipitação dos hidróxidos de magnésio e cálcio (fotografia, acervo pessoal, 26/09/2017).	66
Figura 23: Ensaio termogravimétrico de calcinação de Mg(OH) ₂ em fluxo de N ₂ (DING <i>et al.</i> , 2000, p. 439).	67

Figura 24: Equipamento utilizado nos ensaios termogravimétricos (fotografia, acervo pessoal, 26/09/2017).....	68
Figura 25: Fluxograma de atividades experimentais da Etapa 2.....	70
Figura 26: Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros para $Mg(OH)_2$ (YU <i>et al.</i> , 2003, p. 68).	73
Figura 27: Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros para MgO (YU <i>et al.</i> , 2003, p. 68).	74
Figura 28: Padrões de DRX do hidróxido de magnésio (a) e do óxido de magnésio (b) produzidos via método hidrotérmico (DING <i>et al.</i> , 2000, p. 436).	77
Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $Mg(OH)_2$ (YU <i>et al.</i> , 2003, p. 66).	80
Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do MgO obtido após calcinação do $Mg(OH)_2$ (YU <i>et al.</i> , 2003, p. 67).	81
Figura 31: Equipamento utilizado nos ensaios de Dessorção à Temperatura Programada (fotografia, acervo pessoal, 30/01/2018).	83
Figura 32: Equipamento utilizado nos ensaios de Dessorção à Temperatura Programada (fotografia, acervo pessoal, 30/01/2018).	84
Figura 33: Diagramas de especiação do MgO e $Mg(OH)_2$ em presença de umidade, a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.	86
Figura 34: Diagramas de especiação do CaO e $Ca(OH)_2$ em presença de umidade, a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.	87
Figura 35: Diagramas de especiação do MgO e $MgCO_3$ em presença de CO_2 , a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.....	88
Figura 36: Diagramas de especiação do CaO e $CaCO_3$ em presença de CO_2 , a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.....	89

Figura 37: Diagramas de especiação do $Mg(OH)_2$ e $MgCO_3$ em presença de CO_2 , a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.....	90
Figura 38: Diagramas de especiação do $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ em presença de CO_2 , a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.....	90
Figura 39: Diagrama de decomposição do hidróxido de magnésio.....	91
Figura 40: Diagrama de decomposição do hidróxido de magnésio.....	92
Figura 41: Diagrama de decomposição do carbonato de magnésio.	93
Figura 42: Diagrama de decomposição do carbonato de cálcio.....	93
Figura 43: Diagrama de decomposição do nitrato de sódio.	94
Figura 44: Decomposição térmica do $Mg(OH)_2$ em termobalança.	95
Figura 45: Difrátograma da amostra TG1 - MgO	96
Figura 46: Difrátograma da amostra TG3 - MgO	97
Figura 47: Decomposição térmica do $Ca(OH)_2$ em termobalança.....	98
Figura 48: Difrátograma da amostra TG2 - CaO	99
Figura 49: Difrátograma da amostra TG4 - CaO	99
Figura 50: Difrátograma da amostra A8 – MgO	101
Figura 51: Difrátograma da amostra A9 – CaO	102
Figura 52: Representação gráfica do método de BET para a amostra A15 – CaO	105
Figura 53: Representação gráfica do método de BET para a amostra A16 – MgO	105
Figura 54: Representação gráfica do método de BET para a amostra A17 – MgO/CaO	105

Figura 55: Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra 15 – CaO, Método de BET.....	106
Figura 56: Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra 16 – MgO, Método de BET.....	106
Figura 57: Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra 17 – MgO/CaO, Método de BET.	107
Figura 58: Distribuição de volume de poros da amostra 15 – CaO, Método de BJH.....	108
Figura 59: Distribuição de volume de poros da amostra 16 – MgO, Método de BJH.....	109
Figura 60: Distribuição de volume de poros da amostra 17 – MgO-CaO, Método de BJH.	109
Figura 61: Difratoograma da amostra A12 – Mg(OH) ₂	110
Figura 62: Difratoograma da amostra A13 – Ca(OH) ₂	111
Figura 63: Difratoograma da amostra A15 – CaO.....	112
Figura 64: Difratoograma da amostra A16 – MgO.....	113
Figura 65: Difratoograma da amostra A17 – MgO/CaO 50 %.	113
Figura 66: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 µm.....	116
Figura 67: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS03.	117
Figura 68: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS02.	118
Figura 69: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS04.	118

Figura 70: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS03.....	119
Figura 71: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS02.....	119
Figura 72: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS04.....	120
Figura 73: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área total.	120
Figura 74: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm	121
Figura 75: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 μm	122
Figura 76: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS04.	122
Figura 77: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS03.	123
Figura 78: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área EDS04.....	124
Figura 79: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área EDS03.....	124
Figura 80: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área total.	125
Figura 81: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm	126
Figura 82: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 μm	127

Figura 83: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS03.....	127
Figura 84: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS01.....	128
Figura 85: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação das áreas EDS05 e 06.	129
Figura 86: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS03.....	129
Figura 87: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS01.....	130
Figura 88: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS05.....	130
Figura 89: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS06.....	131
Figura 90: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área total.	131
Figura 91: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm	132
Figura 92: Análise termogravimétrica dos óxidos.....	133
Figura 93: TPD de CO ₂ em CaO.....	134
Figura 94: TPD de CO ₂ em MgO.....	136
Figura 95: TPD de CO ₂ em MgO/CaO (amostra A17).....	137
Figura 96: Curva do modelo de Lorentz. Fonte: <i>Origin User Guide</i> (ORIGINLAB, 2017).....	138

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação dos materiais adsorventes porosos conforme IUPAC. Fonte – adaptado de GREEN & PERRY, (2008).....	37
Tabela 2: Capacidades de adsorção de CO ₂ em alguns materiais. Fonte – adaptado de YU <i>et al.</i> (2012).	38
Tabela 3: Zeólitas comerciais estudadas em ensaio TPD com CO ₂ puro. Fonte – adaptado de KLEPEL & HUNGER, (2005).	45
Tabela 4: Quantidades de CO ₂ desorvidas em diferentes faixas de temperatura. Fonte – adaptado de KLEPEL & HUNGER, (2005).	47
Tabela 5: Etapas de calcinação do óxido de magnésio. Fonte – adaptado de DING <i>et al.</i> (2000).	51
Tabela 6: Resultados de área superficial em óxidos sintetizados por coprecipitação. Fonte – adaptado de PHILIPP & FUJIMOTO, (1991).....	52
Tabela 7: Quantidades de CO ₂ adsorvidas em diferentes testes, a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Fonte – indicada na tabela.	60
Tabela 8: Lista de reagentes químicos.....	62
Tabela 9: Parâmetros da análise termogravimétrica dos hidróxidos	68
Tabela 10: Parâmetros de calcinação das amostras produzidas	69
Tabela 11: Parâmetros de calcinação das amostras produzidas	71
Tabela 12: Área superficial específica calculada pelo método de BET e estimativa do diâmetro de partícula. Fonte – adaptado de DING <i>et al.</i> , 2000.....	75

Tabela 13: Amostras analisadas no ASAP 2420.....	76
Tabela 14: Características dos equipamentos de DRX utilizados.....	78
Tabela 15: Resumo das amostras analisadas no DRX.....	79
Tabela 16: Amostras analisadas no procedimento de Dessorção à Temperatura Programada	84
Tabela 17: Resultados dos balanços de massa das amostras analisadas no ensaio termogravimétrico.	97
Tabela 18: Resultados dos balanços de massa das amostras analisadas no ensaio termogravimétrico.	100
Tabela 19: Amostras preliminares de óxido	101
Tabela 20: Caracterização das amostras pelo método de BET.	103
Tabela 21: Tamanho médio do cristalito das amostras de óxido sintetizadas calculado pelo método de Rietveld.....	115
Tabela 22: Quantidades totais de dióxido de carbono adsorvido nas amostras submetidas ao ensaio de TPD.....	138
Tabela 23: Comparação entre capacidades de adsorção de materiais..	139

For millions of years, mankind lived just like the animals. Then something happened which unleashed the power of our imagination. We learned to talk and we learned to listen. Speech has allowed the communication of ideas, enabling human beings to work together to build the impossible. Mankind's greatest achievements have come about by talking, and its greatest failures by not talking. It doesn't have to be like this. Our greatest hopes could become reality in the future. With the technology at our disposal, the possibilities are unbounded. All we need to do is make sure we keep talking.

Stephen Hawking

1 Introdução

A poluição atmosférica é um dos problemas mais importantes que a população mundial enfrenta nos dias atuais, pois afeta de forma significativa a vida das pessoas, de diversas formas, mesmo que de maneira imperceptível a princípio. O impacto na saúde costuma ser o mais evidente, principalmente em cidades densamente povoadas e zonas industriais, sendo muito frequente nestas áreas a observação de problemas respiratórios relacionados à poluição atmosférica.

A maior parte dos poluentes atmosféricos é produzida pela queima de combustíveis fósseis, principal fonte de energia utilizada no mundo, sendo os mais importantes o monóxido de carbono, dióxido de enxofre e os materiais particulados, que são partículas muito finas de líquidos ou sólidos suspensos no ar. Estes resíduos comprovadamente afetam a saúde das pessoas. Durante muitos anos foi dada atenção especial aos efeitos dessas substâncias, desenvolvendo-se assim uma larga experiência dentro de diversos campos da ciência e diversas salvaguardas que podem ser aplicadas para prevenção e mitigação de problemas de saúde relacionados a esses compostos específicos, como alguns tipos de filtros, catalisadores de automóveis, entre outros.

No entanto, durante muitos anos o potencial poluidor das emissões de dióxido de carbono foi negligenciado, principalmente porque seus efeitos não eram claramente percebidos. Com o advento das pesquisas a respeito das mudanças climáticas que vêm ocorrendo no planeta e sua relação com o aquecimento global, começou a surgir nos meios científicos a proposição de que existe uma relação entre o aquecimento global e o aumento, decorrente de ações antrópicas, da concentração de dióxido de carbono na atmosfera. Considerando-se que este gás é reconhecido há muito tempo como o principal responsável pelo efeito estufa, um fenômeno natural, é possível imaginar que o aumento excessivo da sua concentração tem efeito direto no aquecimento do planeta. Nesse momento é necessário fazer uma diferenciação entre os termos 'aquecimento global' e 'mudanças climáticas'. O aquecimento global é o aumento da

temperatura média do planeta, tanto na atmosfera quanto na superfície e nos oceanos. Este fenômeno é natural e ocorre de forma cíclica no planeta, de acordo com estudos de climatologia. Mudanças climáticas afetam regiões inteiras e normalmente são provocadas por fenômenos naturais, como alterações na radiação solar e dos movimentos orbitais do planeta. Entretanto, admite-se atualmente que as mudanças climáticas também podem ser consequências do aquecimento global provocado pelos altos níveis de CO₂ na atmosfera (IPCC, 2014).

Nesse sentido, o número de estudos científicos relacionados às possibilidades de captura de dióxido de carbono aumentou significativamente após a assinatura do protocolo de Kyoto, em 1997, no Japão, o que pode ser evidenciado na Figura 1. O compromisso dos países participantes deste acordo serviu como um enorme incentivo para a pesquisa científica a respeito de processos de captura e armazenamento do dióxido de carbono.

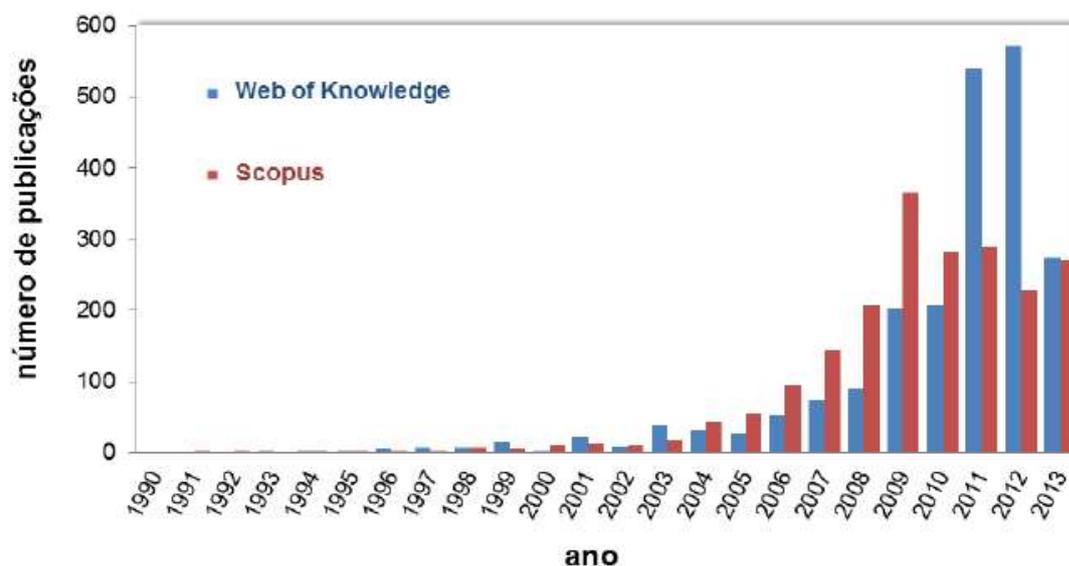


Figura 1: Resultado de pesquisa em bases de dados, apresentando o número de trabalhos publicados relacionados ao tema captura de dióxido de carbono (SANTOS & RONCONI, 2014, p. 114).

O levantamento apresentado neste gráfico considerou informações de bases de dados de divulgação científica, a respeito de trabalhos publicados sobre o tema entre 1990 e 2013. Pode-se perceber claramente o aumento dessas pesquisas nos anos 2000, o que evidencia a importância desse tema no meio acadêmico, nas últimas décadas. O conjunto de tecnologias utilizadas nos processos que estão por trás do comportamento evidenciado neste gráfico é conhecido pela sigla CCS, que vem do termo na língua inglesa *Carbon Capture*

and Storage, cujo significado literal é captura e armazenamento de carbono. Além disso, vários pesquisadores de diversas áreas relacionadas ao meio ambiente defendem que a simples redução do lançamento de dióxido de carbono na atmosfera não será suficiente para desacelerar o aquecimento global, sendo necessário buscar soluções ainda mais inovadoras. Esse entendimento é corroborado pela ONU (IPCC, 2014), e algumas evidências serão apresentadas mais adiante de forma a ilustrar a relevância das pesquisas que vêm sendo feitas dentro deste tema.

Considerando essa breve apresentação, pode-se afirmar que as informações apresentadas até esse ponto motivaram o trabalho, no sentido de revisar estudos científicos a respeito da captura de CO₂ e propor um processo, dentro do contexto de remoção desse gás poluente nas fontes geradoras ou diretamente na atmosfera. Nesse sentido, SANTOS & RONCONI (2014) apresentam uma síntese relevante das principais tecnologias normalmente utilizadas, com situações reais, conforme esquema apresentado na Figura 2. De forma geral, a separação do dióxido de carbono pode ser feita através de quatro processos:

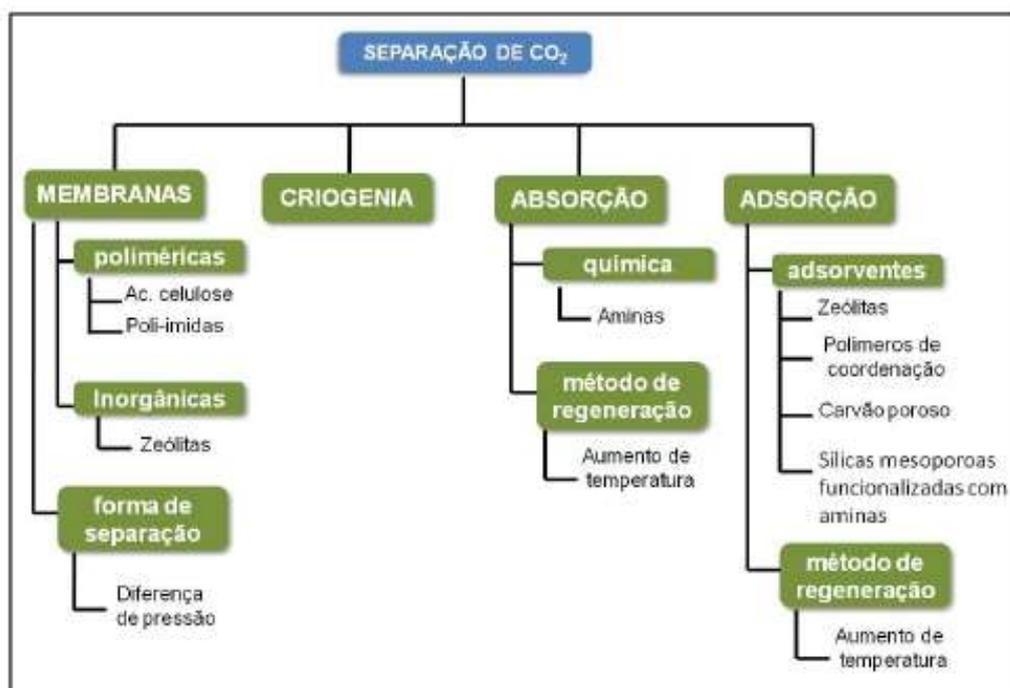


Figura 2: Representação das tecnologias utilizadas na captura de CO₂ (SANTOS & RONCONI, 2014, p. 118).

Os processos de Membranas e Criogenia serão, desde já, colocados à parte neste trabalho por não apresentarem alguns pré-requisitos que foram colocados. Por exemplo, no primeiro processo o princípio básico de separação é a diferença de pressão, sendo que a membrana funciona como uma barreira física que permite a passagem do CO₂ e dificulta a passagem de outros gases. Já nos processos de criogenia a temperatura do sistema é reduzida para valores abaixo de 0 °C, para que apenas o gás de interesse seja condensado (SANTOS & RONCONI, 2014). Em ambos os casos, as condições de processo são diferentes das que foram privilegiadas neste trabalho, que são temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Assim, serão brevemente apresentados e discutidos alguns processos que se baseiam nas operações de absorção e adsorção, para efeito de contextualização, dando ênfase às possibilidades de adaptar esses processos a condições brandas de operação e regeneração total dos produtos utilizados, no âmbito da captura do CO₂. Dentro destes foram enfatizados os processos de adsorção, pois já vêm sendo apresentados e utilizados nas condições propostas em diversos artigos científicos, como opções válidas e promissoras para a resolução deste problema. Além disso, o caminho selecionado para o trabalho é o uso de nanomateriais como adsorventes, uma vez que estes possuem uma área superficial maior do que seus correspondentes convencionais e, teoricamente, poderiam ser mais eficientes na captura do dióxido de carbono por processos de adsorção. Uma das definições válidas de nanomateriais é da Agência Europeia de Químicos, que afirma que nanomateriais são materiais cujas partículas têm um tamanho entre 1 e 100 nanômetros em pelo menos uma de suas dimensões (ECHA, 2011), o que acarreta um aumento significativo da área superficial por unidade de volume. A Agência justifica a necessidade de padronizar uma definição de nanomateriais em virtude de questões de mercado, principalmente, normalizando o entendimento sobre o que são esses materiais dentro do continente europeu.

Dessa maneira, os objetivos gerais deste trabalho são selecionar alguns materiais que tenham afinidade com o dióxido de carbono e avaliar o comportamento destes na adsorção deste gás. Os objetivos gerais são detalhados conforme segue abaixo:

- i. Sintetizar e caracterizar alguns nanomateriais que tenham afinidade com o dióxido de carbono, utilizando para isso técnicas conhecidas e

experiências prévias observadas em diversos trabalhos de pesquisa, inclusive do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio.

ii. Realizar procedimentos experimentais com o objetivo de determinar o comportamento dos materiais selecionados para adsorção do dióxido de carbono.

iii. A partir dos resultados obtidos, avaliar o comportamento dos materiais selecionados e sua capacidade de adsorção, discutindo-se a sua aplicabilidade na captura e possível reutilização de dióxido de carbono.

Esse trabalho foi dividido em 3 capítulos, começando por uma breve contextualização da situação atual do dióxido de carbono como poluente atmosférico em escala mundial, discutindo seus efeitos no processo de aquecimento global e as consequências nas mudanças climáticas que o planeta vem sofrendo, com o objetivo de apresentar evidências científicas de que essa relação existe e de que os resultados destes trabalhos são importantes para enfrentar os efeitos das mudanças climáticas no nosso planeta. Esta contextualização é importante como forma de demonstrar a importância do tema estudado e sua relevância no momento que a humanidade vive. Em seguida, é realizada uma revisão sobre os materiais mais utilizados para absorção e adsorção de CO₂, descrevendo os métodos de preparação destes materiais, bem como estudos relacionados às análises de caracterização e eficiência de remoção deste gás.

Enfim, o objetivo específico desse trabalho é provar que a aplicação dos materiais selecionados para de captura de dióxido de carbono, em condições de processo brandas, como temperatura ambiente e pressão atmosférica, pode ser viável para a remoção deste gás poluente e aplicável de forma direta na mitigação dos efeitos nocivos que este provoca no meio ambiente.

2 Revisão bibliográfica

2.1. O problema do excesso de dióxido de carbono na atmosfera

O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera terrestre e seus efeitos no clima do planeta não são ainda um consenso dentro do meio acadêmico-científico, mas apesar disso existem muitos trabalhos que tentam esclarecer essa relação. O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*) tem grande destaque na divulgação desses trabalhos sobre os efeitos evidentes dessas mudanças de grande escala no planeta. O Painel é um órgão internacional de avaliação da ciência relacionada à mudança climática, vinculado diretamente à ONU, fundado em 1988 pela Organização Meteorológica Mundial (WMO) e pelo Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (UNEP). Seu objetivo é fornecer informações científicas, verificadas de forma rigorosa, a respeito das mudanças climáticas no planeta, seus impactos, os riscos futuros e, por fim, opções para adaptação e mitigação.

Os cientistas associados ao IPCC não conduzem pesquisas científicas por meio do órgão, mas acumulam informações divulgadas, analisam e condensam seus resultados em relatórios formais publicados periodicamente. Estes relatórios têm como função mais importante fornecer informações objetivas, de forma clara e de fácil entendimento para pessoas de fora da área acadêmica. Essas informações são direcionadas principalmente aos responsáveis pela execução de políticas públicas na área de meio ambiente, como governantes, por exemplo, além de executivos e outros possíveis interessados, como pesquisadores em busca de referências e informações complementares. Além disso, também serve para subsidiar as negociações entre países participantes da Conferência em Mudança Climática da ONU (UNFCCC).

Não há dúvida que os seres humanos sempre influenciaram o meio ambiente, mas nunca em escala global como desde o início do século XX até os dias atuais. O último Relatório sobre Impactos, Adaptação e Vulnerabilidades às

Mudanças Climáticas, formulado pelo IPCC, confirma que ações antrópicas estão claramente influenciando o sistema climático do planeta. O Sumário para Formuladores de Políticas (SPM – *Summary for Policymakers*) é um documento gerado a partir do relatório principal, que apresenta as informações mais importantes e que são normalmente utilizadas nas decisões tomadas nesta área (IPCC, 2014). Alguns pontos de destaque do SPM e conclusões a respeito da influência do CO₂ no clima serão apresentados a seguir.

O SPM reporta resultados de medição de fatores ambientais que podem ser caracterizados como indicativos de mudanças observáveis no clima do planeta. O primeiro deles diz respeito às evidências de que o aquecimento global é uma realidade com comprovação científica.

i. O aquecimento do sistema climático é inequívoco, e desde os anos 1950 muitas das mudanças observadas não têm precedentes de décadas a milênios. A atmosfera e oceanos estão mais quentes, as quantidades de neve e gelo diminuíram e o nível do mar aumentou (IPCC, 2014).

Os dados que confirmam essas observações são apresentados nas Figuras 3 e 4, onde se registra um aumento sem precedentes nas temperaturas observadas, principalmente nas últimas três décadas. Importante destacar que as cores utilizadas nos gráficos são resultado de diferentes metodologias de análise, que são detalhadas na fonte destes dados.

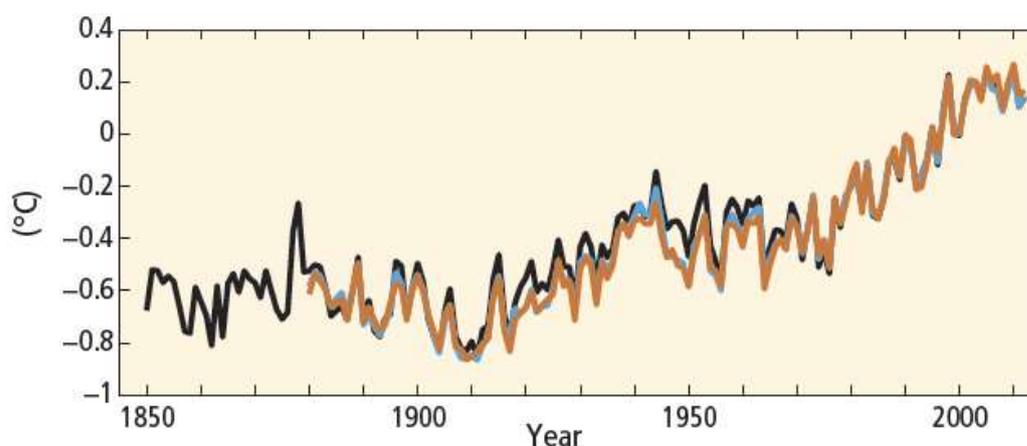


Figura 3: Anomalia de temperatura média combinada da superfície terrestre e do oceano (IPCC, 2014, p. 3).

Apesar da sazonalidade natural das mudanças observadas, que provoca grandes variações em pequenos períodos (principalmente nas temperaturas médias), é inequívoco afirmar a tendência de elevação desses fatores ambientais.

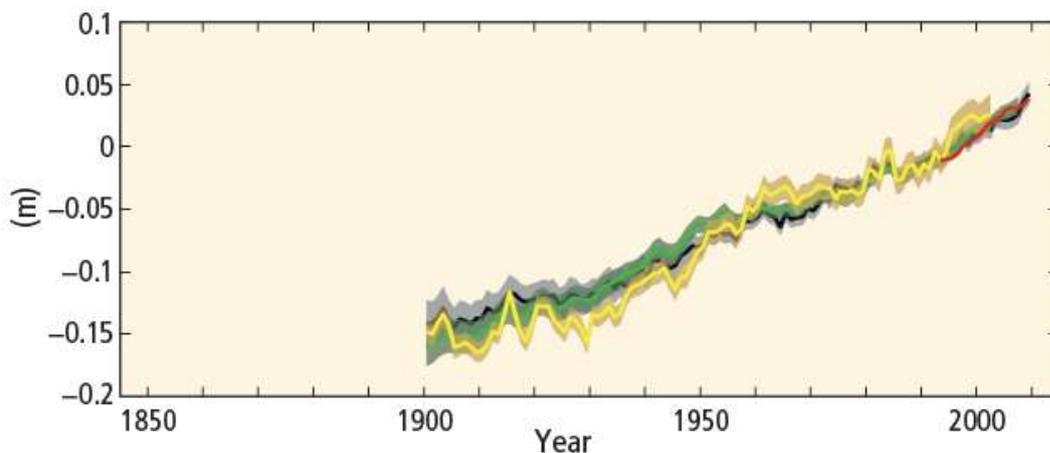


Figura 4: Mudança média global do nível do mar (IPCC, 2014, p. 3).

O segundo ponto destacado no SPM diz respeito às evidências de que a interferência das atividades humanas é importante e deve ser considerada.

ii. Emissões antropogênicas de gases que provocam o efeito estufa aumentaram significativamente desde a era pré-industrial, movidas fortemente por crescimento econômico e populacional, e agora são maiores do que nunca antes observado. Isso levou a concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, óxido nitroso e metano sem precedentes, no mínimo, nos últimos 800.000 anos (IPCC, 2014).

Da mesma forma, os dados que confirmam essa assertiva são apresentados nas Figuras 5 e 6, que são importantes no contexto deste trabalho e merecem uma análise um pouco mais detalhada.

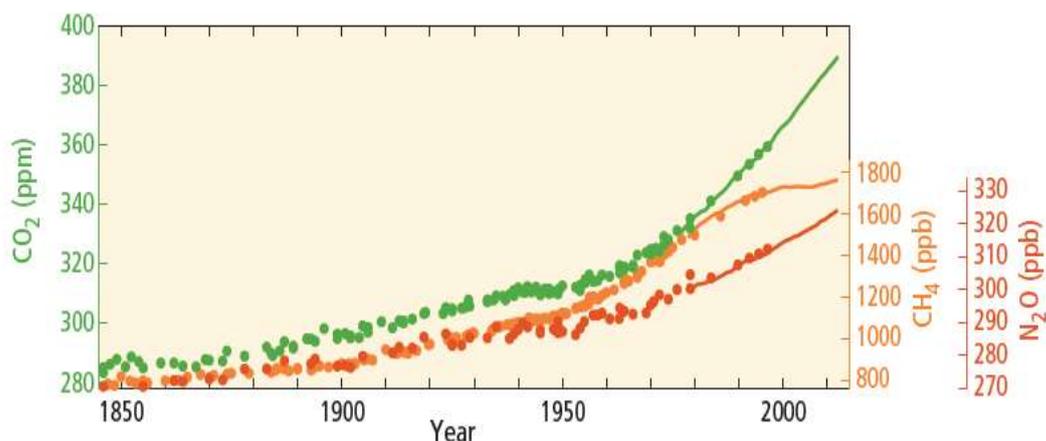


Figura 5: Concentrações médias globais de gases que provocam o efeito estufa (IPCC, 2014, p. 3).

A Figura 5 apresenta concentrações médias globais de gases que provocam o efeito estufa. Os dados marcados com pontos foram obtidos através de medição indireta, e a partir do início dos anos 1980 os dados passam a ser obtidos por medição direta de concentração na atmosfera, sendo assim marcados com linhas contínuas (IPCC, 2014).

Nota-se também na Figura 5 o crescimento abrupto das concentrações desses gases, a partir do desenvolvimento industrial cada vez maior, bem como do crescimento populacional e vários outros fatores ligados aos seres humanos como, por exemplo, as queimadas em áreas agrícolas, criação extensiva de gado, entre outros. Focando nos dados da Figura 5 referentes ao dióxido de carbono, é possível ver que a concentração média global já chegava a valores próximos de 400 ppm_v no fim do ano de 2014, que é o limite dos dados observados relatados neste gráfico. Adicionalmente, pode-se dizer que o limite de 400 ppm_v foi ultrapassado no ano de 2017, conforme informação veiculada abertamente na imprensa nacional e internacional, indicando que o aumento continua.

A Figura 6 apresenta o somatório das emissões antropogênicas de CO₂ no planeta, separados inclusive por tipo de fonte geradora (combustíveis fósseis, queimadas, entre outras).

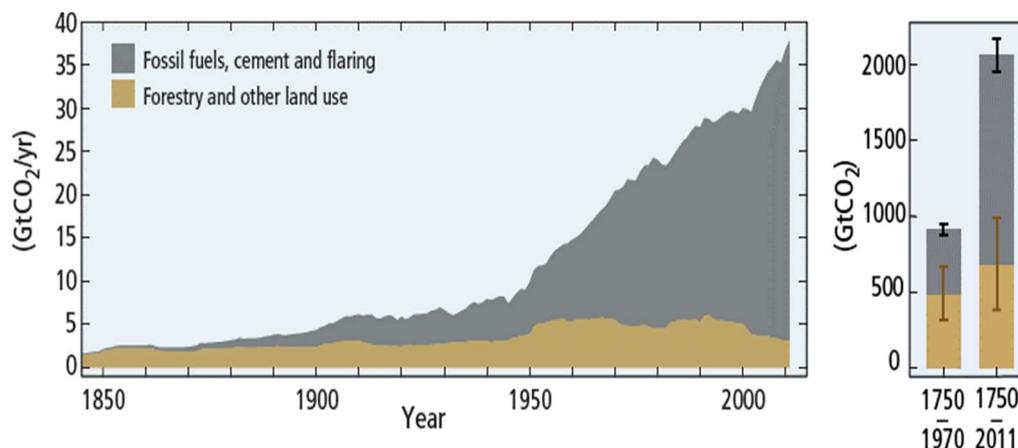


Figura 6: Emissões antropogênicas de CO₂ globais (IPCC, 2014, p. 3).

Pode-se verificar que o aumento dessas emissões segue o mesmo padrão do aumento das concentrações desses gases na atmosfera, o que acaba por corroborar as informações da Figura 5. Além disso, também é possível inferir que a indústria é a principal responsável por essas emissões, uma vez que o gráfico informa um aumento significativo de CO₂ produzido por queima de combustíveis fósseis, carvão e gás a partir do aumento da industrialização.

Enfim, o SPM cita uma quantidade surpreendente de sistemas naturais impactados pelas mudanças climáticas, e uma breve avaliação do relatório é suficiente para confirmar que as mudanças climáticas existem e que, de alguma forma, são influenciadas pela atividade do homem no planeta, mesmo que não de forma exclusiva. Mudanças nos regimes de chuva e neve, composição química dos oceanos, entre outros sistemas podem ser atribuídas à influência das emissões antropogênicas de gases do efeito estufa.

Voltando a falar mais especificamente a respeito do dióxido de carbono, o relatório faz previsões bastante pessimistas em relação ao aumento da temperatura média do planeta, apontando que a simples redução do lançamento de dióxido de carbono na atmosfera não será suficiente para desacelerar o aquecimento global, e mesmo com os esforços científicos e tecnológicos que vêm sendo feitos, é muito improvável que seja atingida a meta de evitar o aumento da temperatura média global em 1,5 °C em 100 anos. O mesmo relatório condensa resultados e estimativas de que, caso essa previsão seja confirmada, a elevação do nível dos oceanos por derretimento das calotas polares irá provocar eventos catastróficos, como o alagamento de cidades costeiras e mudanças na direção de correntes marítimas que controlam o clima no planeta (IPCC, 2014).

Considerando o contexto apresentado, é justificável o interesse cada vez maior em processos de captura de dióxido de carbono. Inclusive novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para captura do CO₂ nas fontes geradoras, reduzindo o seu lançamento ao menor nível aceitável dentro das exigências ambientais cada vez mais severas. Além de reduzir a poluição, também é possível que a captura e armazenamento do CO₂ tenha potencial para gerar, em um futuro bem próximo, interesse em uma rota viável de produção deste gás a partir da captura em fontes geradoras, concentradas ou difusas.

2.2. Processos de captura de dióxido de carbono

Existem diversos campos de pesquisa que tentam estabelecer como promissora a possibilidade de captura do dióxido de carbono na atmosfera, em qualquer lugar do planeta, independentemente de como está sendo gerado. As chamadas fontes difusas (KEITH, 2009), ou seja, fontes geradoras de dióxido de carbono espalhadas pelo planeta, poderiam ser contempladas nesse esforço de redução dos efeitos climáticos.

Nesse sentido, KEITH (2009) defende que as mudanças climáticas atingiram um nível que não permitem que o homem, em uma abordagem mais conservadora, considere somente a aplicação de tecnologias para remover o dióxido de carbono dos efluentes atmosféricos, mas sim da própria atmosfera, usando talvez as tecnologias já existentes adaptadas, ou mesmo novas específicas para essa finalidade. Dentro deste contexto temos o exemplo da empresa suíça *Climeworks*, que desenvolveu um sistema de filtração do ar atmosférico para remoção e reaproveitamento do dióxido de carbono, como matéria prima, em parceria com diversas empresas como a *Audi* por exemplo. A planta industrial desta empresa, na Suíça, foi inaugurada no ano de 2017.

Na Figura 7 pode ser observada a fotografia de um dos módulos de filtração projetados por esta empresa.

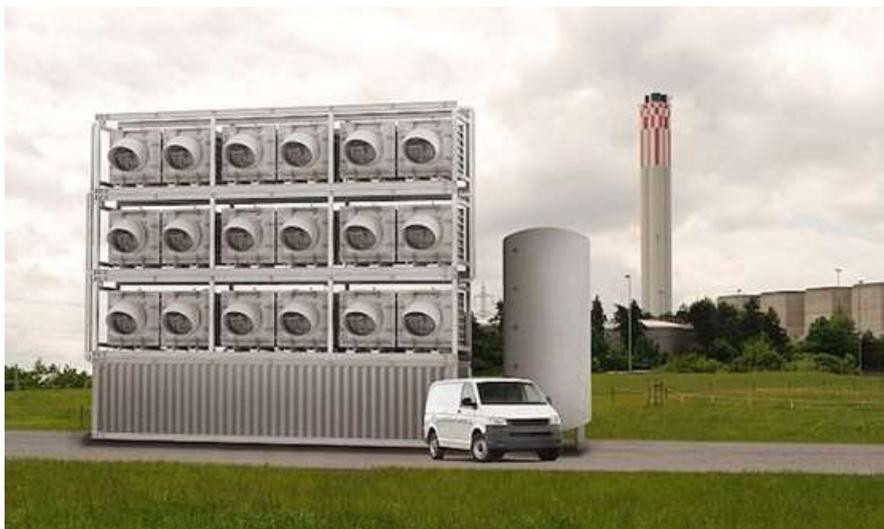


Figura 7: Módulo de filtração de ar construído pela empresa *Climeworks* (CLIMEWORKS, 2017).

No *website* da empresa existem algumas informações técnicas a respeito do funcionamento dos filtros, sem grandes detalhes. É possível verificar que a tecnologia utilizada se baseia em adsorção do dióxido de carbono em materiais porosos convencionalmente utilizados, em escala industrial, para captura de CO₂. Pode-se inferir que estes materiais são de alguma forma potencializados com aminas, apesar do *website* não aprofundar essa informação. Mais adiante neste capítulo serão discutidos alguns processos convencionais que usam esta tecnologia e suas similaridades com as rotas selecionadas nesta pesquisa.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, outras possibilidades de captura de dióxido de carbono da atmosfera vêm sendo estudadas. Por exemplo, o uso de hidróxido de sódio no processo de captura é bastante antigo, mas vem sendo testado em novas aplicações. O processo proposto por STOLAROFF *et al.* (2008) prevê a captura do CO₂ através de reação química com o hidróxido de sódio, conforme descrito na equação química (1).



Nesse caso é necessário entender que como a concentração do dióxido de carbono no ar é bastante diluída, é necessário desenvolver a parte tecnológica dos equipamentos utilizados, otimizando-se os parâmetros de processo de forma a viabilizar o seu uso, melhorando por exemplo o contato entre o gás e o líquido através de bocais borrifadores (*spray nozzles*) indicados na Figura 7. STOLAROFF *et al.* (2008) mantêm o foco na absorção química do CO₂, não

entrando em detalhes a respeito de um método de recuperação deste a partir da solução de carbonato de sódio formada.

A Figura 8 apresenta esquema do protótipo do trabalho citado acima, que sugere que a chave para otimização do processo é a geometria dos bocais borrifadores, conforme citado anteriormente, gerando gotículas de diâmetro bastante reduzido e otimizando o contato entre gás e líquido.

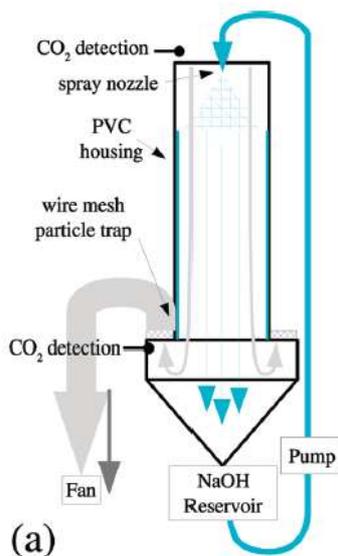


Figura 8: Esquema de um protótipo de captura de CO₂ por absorção química em NaOH (STOLAROFF *et al.*, 2008, p. 2731).

Os exemplos citados anteriormente dão uma ideia da importância do assunto, apresentando aplicações práticas de processos de absorção química convencionais. Apesar da escolha da adsorção química como rota experimental preferencial durante esta pesquisa, conforme mencionado anteriormente, os processos de absorção química mais comuns também foram estudados, principalmente absorção com aminas, que são usuais em aplicações industriais de grande escala. Os processos de absorção e adsorção guardam similaridades, sobretudo quando tratamos dos processos de quimissorção, que ocorrem através de reações químicas na superfície do material adsorvente.

Com o objetivo de fazer uma breve discussão a respeito das características e similaridades dos processos de absorção e adsorção, foi feita uma análise do artigo de YU *et al.* (2012), que apresenta um resumo das principais tecnologias que têm como base os processos de absorção e adsorção, bem como aplicações industriais. Apesar das várias tecnologias de captura de CO₂ propostas

atualmente, os autores consideram que absorção química e adsorção são as mais adequadas para gases efluentes de plantas energéticas, com base em resultados de estudos de outros autores, considerando principalmente a flexibilidade que estes processos permitem em relação às condições de temperatura e pressão. O uso de determinados materiais nos processos de adsorção, por exemplo, tem relação direta com o gás que será adsorvido, quer por suas características superficiais, como diâmetro de poros por exemplo, quer pela química das superfícies.

Enfim, nesta parte da revisão bibliográfica serão apresentados alguns dos processos pesquisados, reconstruindo-se assim o raciocínio desde o início da pesquisa até o processo selecionado, estabelecendo condições para a metodologia experimental e embasando as conclusões que poderão ser estabelecidas mais adiante.

2.2.1. Absorção Química

A revisão para este trabalho começa pelos processos de absorção química, por serem estes os mais utilizados em escala industrial, bastante conhecidos e sem grandes questões em relação à sua aplicabilidade e operação, tanto nos aspectos positivos como nos negativos. YU *et al.* (2012) citam alguns desses processos patenteados que são utilizados com essa finalidade, ou seja, capturar o dióxido de carbono de uma corrente gasosa com absorção química.

Em linhas gerais, o processo consiste na absorção do CO₂ em uma fase líquida, incorporando-o após uma reação química específica entre o gás e os componentes desta fase. Em uma etapa posterior, o CO₂ é dessorvido do sistema por aumento de temperatura, reciclando-se assim o reagente líquido e armazenando o gás puro para outros usos. Um exemplo clássico é o processo de absorção com aminas, discutido por SANTOS & RONCONI (2014). A amina mais comum é a monoetanolamina (MEA), muito utilizada em plantas de tratamento de gases em refinarias de petróleo. Esse é um processo cíclico com duas torres: na de absorção ocorrem as reações químicas, que serão exploradas mais adiante no artigo de PARK *et al.* (2013), e na de dessorção as reações são revertidas por aquecimento até 120 °C.

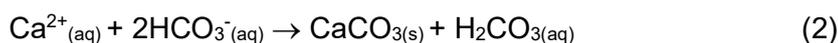
Existem vários problemas nesses processos como, por exemplo, os elevados gastos de energia necessários para reciclagem do reagente líquido,

perdas de reagente por decomposição térmica, corrosão nos equipamentos, entre outros.

Por outro lado, a aplicação direta destes processos industriais ao nosso problema, que são concentrações baixas de CO₂ em misturas gasosas, não é viável. O comportamento das variáveis operacionais e coeficiente de transferência de massa, reportado por ABU-ZAHRA *et al. apud* YU *et al.* (2012) limita a taxa de remoção do CO₂, relacionando-a diretamente aos custos de aquisição e operação. A obtenção de uma eficiência típica máxima de 90% limita, na prática, o uso de equipamentos convencionais para remoção de CO₂ em baixas concentrações.

Atendo-se um pouco mais à química desses processos, pode-se afirmar que a absorção do dióxido de carbono vem sendo estudada há bastante tempo. O CO₂ em meio aquoso forma em princípio o ácido carbônico, que imediatamente se decompõe nos ânions bicarbonato e carbonato, liberando uma molécula de H⁺ que dá o caráter ácido a esta reação. Em função disso, foram desenvolvidos historicamente processos baseados em reagentes alcalinos, como hidróxido de sódio por exemplo, responsável por deslocar o equilíbrio no sentido da dissolução do CO₂ no meio aquoso.

A formação dos íons bicarbonato e carbonato em meio aquoso possibilita a fixação do CO₂ através da formação de carbonato de cálcio, precipitado, removendo-o assim da corrente gasosa. PARK *et al.* (2013) partem desse ponto para usar como exemplo a formação de CaCO₃ a partir do CO₂ com um mecanismo natural, que ocorre nos oceanos, como um exemplo da viabilidade energética do processo. A formação de conchas que recobrem vários animais marinhos vem de uma reação do bicarbonato em solução, formado a partir do equilíbrio do dióxido de carbono em água. Essa reação ocorre através de um mecanismo biológico, precipitando o carbonato de cálcio nas conchas a partir de reação de íons cálcio presentes na água do mar, conforme representado nas equações químicas (2) e (3).



A partir do pressuposto de que a formação do CaCO₃ é viável termodinamicamente a partir do CO_{2(aq)}, por ser um processo natural, PARK *et al.* (2013) propõem o uso da monoetanolamina (MEA) como reagente de caráter

alcalino para formação das espécies carbonato e bicarbonato e, conseqüentemente, possibilitar a captura do CO₂. O mecanismo proposto está apresentado na Figura 9.

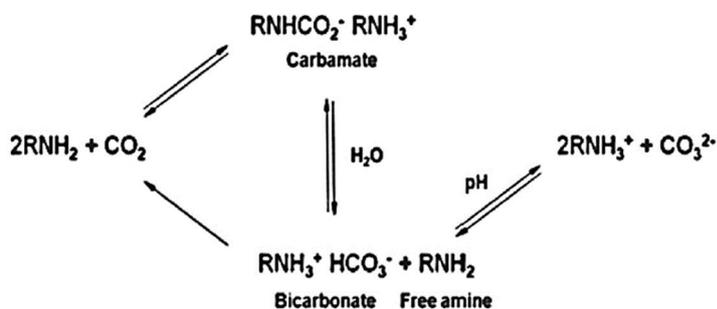


Figura 9: Mecanismo proposto para reação entre MEA e CO₂ em solução aquosa (PARK *et al.*, 2013, p. 738).

Este mecanismo propõe a formação do "CO₂ iônico", uma forma geral de se referir ao carbamato formado a partir da reação com a amina. Em solução aquosa, o carbamato fica em equilíbrio com o bicarbonato formado, liberando uma molécula de amina. Em função do pH da solução, esse equilíbrio ainda pode ser deslocado para a formação de um ânion carbonato.

Após a reação com a amina, a adição de Ca²⁺ (representado na Figura 9 como um cátion qualquer M²⁺) a partir de uma solução de cloreto de cálcio possibilita a precipitação do CaCO₃. O mecanismo completo está apresentado na Figura 10.

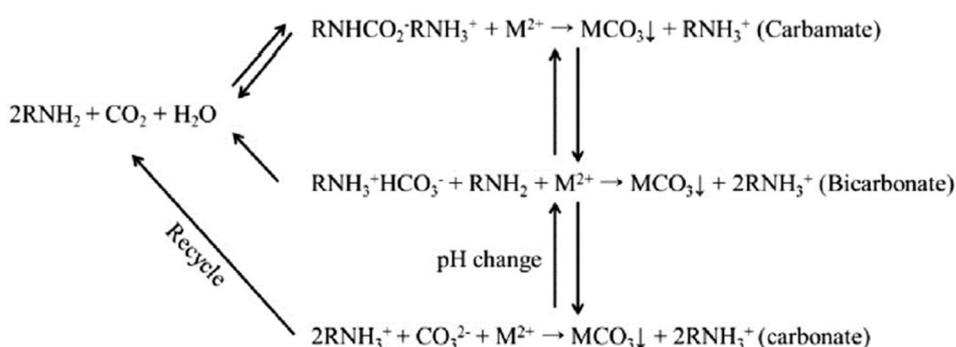


Figura 10: Mecanismo completo do processo de absorção química proposto (PARK *et al.*, 2013, p. 738).

Dessa forma, o artigo apresenta uma rota química possível para captura de CO₂ em correntes gasosas, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, o processo transforma o CO₂ em um produto sólido, fácil de armazenar, e que pode ser utilizado como um recurso com valor econômico agregado. Os

autores concluem que esta rota é promissora, e que deve ser estudada de forma mais detalhada, principalmente em relação às formas de otimização de equipamentos para maximizar o tempo de contato do dióxido de carbono com o líquido. Do contrário, o processo se inviabiliza da mesma forma que os industriais já existentes, pois os equipamentos ficariam muito grandes. A Figura 11 apresenta o esquema experimental proposto por PARK *et al.* (2013). Primeiramente a mistura gasosa é borbulhada em um reator que contém a amina, sob agitação. Nesse reator são formados os compostos intermediários citados no mecanismo proposto, e o gás de saída é analisado em tempo real para acompanhar a eficiência de remoção.

A solução que contém os carbonatos e bicarbonatos é então transferida para o reator onde será feita a precipitação do CaCO_3 , com adição de CaCl_2 . Ao fim do processo o precipitado foi analisado através das técnicas de DRX e FTIR, comprovando-se a formação do carbonato sólido.

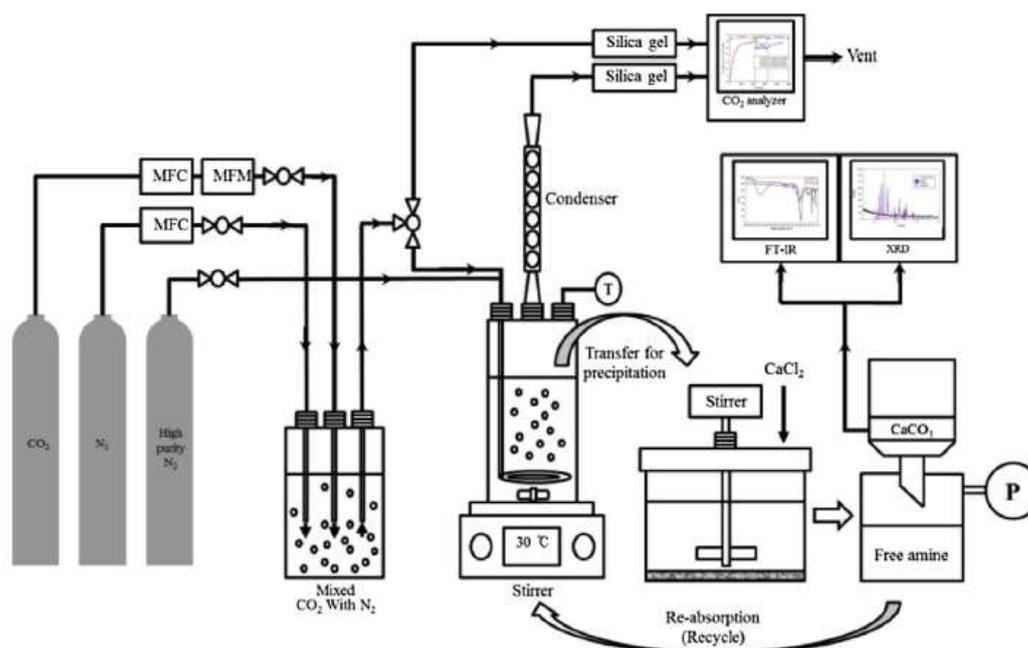


Figura 11: Esquema do procedimento experimental (PARK *et al.*, 2013, p. 740).

2.2.2. Adsorção em materiais porosos

Os processos de adsorção de gases em materiais sólidos porosos também vêm sendo amplamente estudados e, em muitos casos, já são utilizados em tecnologias com aplicações industriais. Os processos de adsorção envolvem em princípio um componente físico, provocado pelas forças de atração eletrostática

entre as moléculas de adsorvente e adsorbato, forças de Van der Waals, em um processo descrito como fisissorção. Outra possibilidade é a ocorrência de reações químicas na superfície do sólido, envolvendo a molécula adsorvida e os sítios onde a adsorção ocorre, ocorrendo assim o processo de quimissorção. Neste caso as energias envolvidas são maiores, o que provoca interações mais fortes entre as moléculas.

Algumas características importantes dos materiais porosos adsorventes devem ser mencionadas, visando uma apresentação inicial e comparação futura com os resultados obtidos. Por exemplo, de acordo com a classificação definida pela IUPAC, os materiais adsorventes porosos podem ser divididos em três grupos, conforme a Tabela 1:

Tabela 1: Classificação dos materiais adsorventes porosos conforme IUPAC. Fonte – adaptado de GREEN & PERRY, (2008).

Tipo de material	Faixa de diâmetro de poros	Exemplos
Microporoso	Menor que 2 nm	Zeólitas comerciais: 3A (KA), 4A (NaA), 13X (NaX), ZSM
Mesoporoso	Entre 2 e 50 nm	Sílicas comerciais MCM-41 e SBA-15
Macroporoso	Acima de 50 nm	Materiais cerâmicos em geral

No que diz respeito à sua aplicabilidade, algumas dificuldades técnicas ainda limitam, de certa forma, o uso de materiais adsorventes de CO₂ em escala industrial. KHATRI *et al.* *apud* YU *et al.* (2012), usando um adsorvente mesoporoso como exemplo geral, afirmam que apesar da etapa limitante para adsorção na difusão do CO₂ do gás efluente para o poro de um adsorvente mesoporoso ser aproximadamente três vezes maior do que aquela para transferência de massa do CO₂ através de um filme gás-líquido, alguns problemas existentes, incluindo baixa capacidade de adsorção a baixas pressões e influência do vapor de água e outros gases ainda dificultam a aplicação prática da adsorção para captura de CO₂. SAYARI *et al.* *apud* YU *et al.* (2012), por exemplo, comentam que a seletividade CO₂/N₂ é um dos principais problemas nesses processos. As moléculas gasosas muitas vezes têm dimensões próximas, competindo entre si

para entrar nos poros do material adsorvente e reduzindo a sua seletividade. Isso pode acontecer em materiais que se baseiam unicamente no processo de fisissorção que, como falado anteriormente, é um processo físico, onde as interações são fracas. Além disso, os materiais microporosos podem apresentar uma dificuldade adicional, em virtude do diâmetro reduzido de seus poros, requerendo assim condições de pressão elevadas para adsorção de gases.

Ainda assim existem processos de separação de misturas gasosas baseados em adsorção. Os materiais mais utilizados hoje em dia são as zeólitas (materiais naturais ou sintéticos microporosos), carvão ativado e sílicas micro ou mesoporosas, sendo os mais comuns as zeólitas e sílicas, puras, modificadas ou na forma de materiais compósitos. Em alguns casos, modificações são feitas na superfície do material, de forma a adequar sua superfície às características desejadas. Neste caso, a superfície do adsorvente é dita funcionalizada ao final do processo, estando mais apta à adsorção de moléculas de CO₂. A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais de adsorção de CO₂ em alguns materiais mesoporosos.

Tabela 2: Capacidades de adsorção de CO₂ em alguns materiais. Fonte – adaptado de YU *et al.* (2012).

Material				Cap. de adsorção (mmol/g)	Condições de operação	
Tipo	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)		Comp. do gás	T (°C)
MCM-41	1229	1,15	2,7	0,14	Mistura N ₂ /O ₂ /CO ₂	75
MCM-41	1229	1,15	2,7	0,20	100% CO ₂	75
MCM-41	1229	1,15	2,7	0,62	100% CO ₂	25
SBA-15	725	1,12	9,3	0,04	100% CO ₂	75
SBA-15	345	0,71	8,9	0,05	100% CO ₂	75
SBA-15	802	1,31	7,7	0,50	10% CO ₂	25

Estes materiais são sílicas mesoporosas comerciais, produzidas para diversas aplicações que vão além do escopo deste trabalho. As zeólitas comerciais MCM (*Mobil Composition of Matter*) são citadas em uma grande quantidade de artigos científicos, como YU *et al.* (2012) por exemplo e alguns autores por eles citados. Este material foi desenvolvido por pesquisadores da *Mobil Company*, hoje conhecida como *ExxonMobil*, e é amplamente utilizada em processos de adsorção de gases. As zeólitas MCM-41 são fabricadas especificamente para separação de misturas gasosas contendo dióxido de carbono, tendo sua estrutura molecular à base de sílica inorgânica. Da mesma forma, existem diversos outros tipos de zeólitas comerciais com essa finalidade, como a SBA-15 e outras que serão citadas posteriormente neste trabalho.

Dentre esses resultados considera-se interessante destacar alguns testes foram que feitos com misturas, conforme indicado na coluna de composição do gás testado. Foram feitos testes com CO₂ puro e misturas de CO₂, N₂ e O₂. O uso de misturas denota a intenção de avaliar também a seletividade desses materiais adsorventes. Para a maioria dos citados, a baixa seletividade para CO₂ é o ponto negativo mais importante a ser considerado, como os resultados da zeólita MCM-41 (XU *et al.* apud YU *et al.*, 2012), por exemplo. A comparação entre essas zeólitas em iguais condições de teste, mas com concentrações diferentes de CO₂ (linhas 1 e 2 da Tabela 2), demonstra que a presença de outros gases reduziu a capacidade de adsorção do CO₂.

Entretanto, algumas características, como a presença de sítios básicos em algumas sílicas, por exemplo, podem ser aproveitadas como ponto positivo em processos de modificação das superfícies, visando aumentar a capacidade de adsorção seletiva de dióxido de carbono. Entre os adsorventes microporosos, pode-se destacar que as zeólitas compreendem o maior grupo dos materiais conhecidos como peneiras moleculares e são intensamente estudadas para a separação e purificação de gases em escala industrial (OLIVEIRA *et al.*, 2014). O artigo destes autores apresenta resultados de um trabalho realizado com peneiras moleculares microporosas comerciais padronizadas dos tipos Y, Beta, ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-35, e sílicas mesoporosas dos tipos MCM-41 e MCM-48, em condições operacionais brandas, pressão atmosférica e temperatura de 25°C. As peneiras moleculares foram adquiridas ou sintetizadas (caso da ZSM-12) e avaliadas como adsorvente para captura de dióxido de carbono puro. Este artigo

traz um resumo das principais características físico-químicas que fazem das zeólitas uma boa escolha para adsorção de gases. Estas são listadas abaixo.

- Forte acidez ou basicidade, ou seja, a possibilidade de doar ou receber elétrons, importante para as interações moleculares necessárias na adsorção química de gases (quimissorção). No caso específico do CO₂, os sítios adsorventes devem ser básicos, ou seja, possuir pares de elétrons disponíveis para compartilhar com a molécula do gás a ser adsorvido;

- Estabilidade térmica, importante na regeneração do adsorvente e recuperação do material adsorvido, que normalmente ocorre a temperaturas tipicamente superiores a 120 °C;

- Seletividade, necessária para adsorver um gás preferencialmente em relação a outro, possibilitando sua separação em misturas gasosas;

- Capacidade de adsorver diversas substâncias, em função do diâmetro de poros, polaridade do adsorvente, fatores estéricos (forma das moléculas), entre outros.

Todas estas características podem ser interpretadas como importantes para fazer de qualquer material poroso (micro ou mesoporoso), óxido, silicato, ou outros, um importante candidato à adsorvente eficiente para separação do dióxido de carbono. E também, de acordo com YU *et al.* (2012), é possível inferir que o desenvolvimento de novos materiais adsorventes para esta tarefa irá redundar em melhores resultados se forem obtidas modificações controladas em sua superfície, conforme descritas abaixo.

- Aumentar a sua área superficial;

- Aprimorar a sua estrutura de poros, reduzindo assim a interferência de fatores estéricos na adsorção;

- Aumentar a alcalinidade do material através de modificações químicas na sua superfície.

De volta ao artigo de OLIVEIRA *et al.* (2014), foram utilizados materiais microporosos comerciais, exceto a zeólita ZSM-12, que foi sintetizada através de um método hidrotérmico. Este será apresentado como referência em síntese das zeólitas micro ou mesoporosas à base de sílica. A peneira molecular microporosa

do tipo NaZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, descrito em detalhes por OLIVEIRA *et al.* (2014), usando sílica gel como fonte de silício, hidróxido de sódio como fonte de sódio, pseudoboehmita ($1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $3,2 \text{ H}_2\text{O}$) como fonte de alumínio, cloreto de metiltriethylamônio (MTEACl) como direcionador estrutural e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas e o gel resultante aquecido em autoclave a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 144 horas. O sólido resultante do processo de cristalização do gel foi separado e calcinado em estufa. A calcinação remove o direcionador estrutural, que está no meio reacional somente para garantir a cristalização ordenada do material. O sólido sintetizado passa por um processo de troca iônica para adição do cátion Na^+ , finalizando-se assim o processo de síntese.

Além dos materiais microporosos, também foram testados materiais mesoporosos comerciais, tanto puros quanto com uma modificação estrutural por inserção de um grupamento amina, que teoricamente aumentaria a capacidade de adsorção de dióxido de carbono, por quimissorção.

Após a síntese e preparação de todas as amostras foram realizados os testes de adsorção, em leito fixo e temperatura ambiente, e seus resultados foram condensados nas figuras 12 e 13.

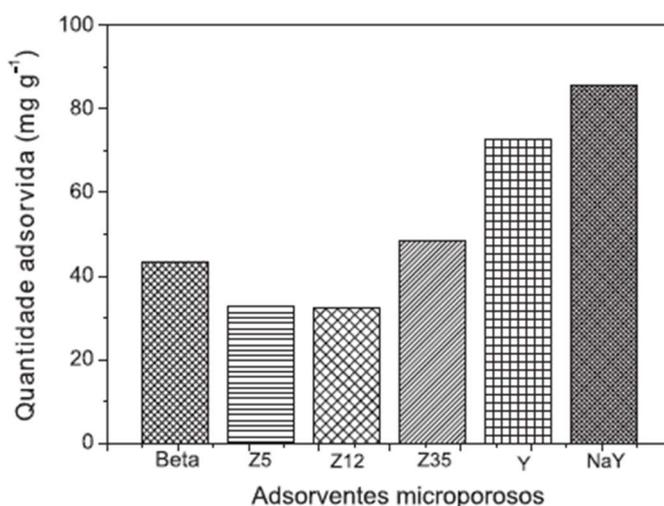


Figura 12: Quantidade de CO_2 adsorvido nos materiais microporosos, em miligrama de CO_2 por grama de adsorvente (OLIVEIRA *et al.*, 2014, p. 615).

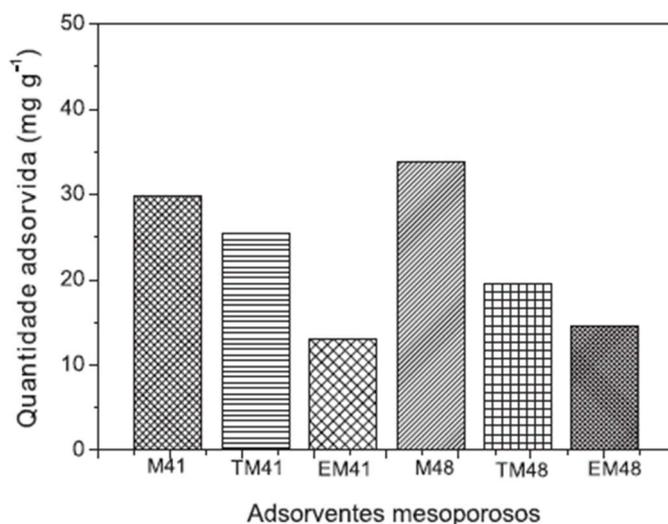


Figura 13: Quantidade de CO₂ adsorvido nos materiais mesoporosos, em miligrama de CO₂ por grama de adsorvente. Materiais puros M41 e M48 e os restantes modificados com aminas (OLIVEIRA *et al.*, 2014, p. 616).

Os autores consideram que estes resultados são promissores, demonstrando no mínimo a viabilidade técnica dos processos utilizados, apresentando potencial como adsorventes de dióxido de carbono em baixas temperaturas e pressões (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Os materiais adsorveram quantidades significativas de dióxido de carbono, como pode ser visto nas Figuras 12 e 13. Interessante destacar que as zeólitas microporosas do tipo Y apresentaram melhores resultados em comparação com as outras testadas. Já nos mesoporosos, os materiais comerciais puros apresentaram resultado similar aos microporosos, e os materiais modificados com aminas apresentaram uma perda de capacidade de adsorção.

É necessário avaliar as condições em que os ensaios foram realizados, principalmente no que diz respeito à concentração do CO₂ utilizado, que neste caso foi puro. É necessário avaliar a possibilidade de utilizar esse processo em baixas concentrações de CO₂, considerando também a presença de outros gases que poderão competir com ele para adentrar nos sítios de adsorção do material. Entretanto, sabe-se que estas condições podem ser previamente conhecidas mediante caracterização da superfície dos materiais utilizados.

Dentro do mesmo perfil tecnológico, SANTOS & RONCONI (2014) apresentaram um trabalho similar, mencionado anteriormente, visando a entender o contexto dos processos de captura de dióxido de carbono. É um artigo descritivo, que além de contextualizar o assunto, apresenta vantagens e desvantagens do

método por eles utilizado, descrevendo a síntese e caracterização de uma sílica mesoporosa. Estes materiais são formados por grupos siloxanos (O-Si-O) no seu interior e silanóis (Si-OH) na sua superfície, conforme a Figura 14:

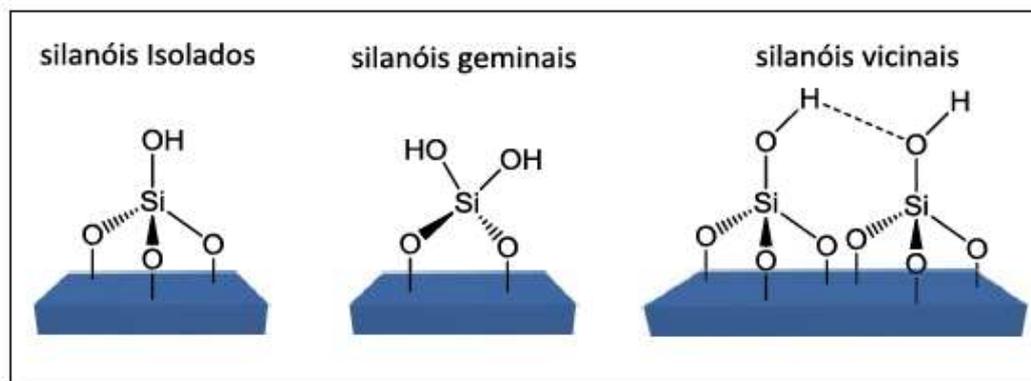


Figura 14: Representação dos diferentes silanóis presentes na superfície da sílica mesoporosa sintetizada (SANTOS & RONCONI, 2014, p.121).

Como os silanóis se localizam na superfície do sólido eles são os responsáveis pelo caráter ácido-base da mesma. Esta informação é muito importante, pois o dióxido de carbono apresenta, normalmente, um caráter ácido, conforme demonstrado anteriormente nesta revisão, tendendo a reagir com a água para formação de ácido carbônico. Dessa forma, sítios alcalinos, como no caso dos silanóis presentes na superfície desta sílica, são uma opção interessante para quimissorção do CO_2 , que poderá reagir superficialmente para formação de um ânion carbonato estável em um processo superficial de quimissorção.

Da mesma maneira, o artigo também descreve a rota química para síntese desse material em meio aquoso, na presença de um catalisador, um precursor inorgânico que dará origem à rede de sílica e um direcionador de estrutura. SANTOS & RONCONI (2014) fornecem uma ideia geral de como conseguir um material nanoestruturado adequado para testes de adsorção similares aos que serão feitos nesta pesquisa. A viabilidade desses materiais pode ser testada de diversas formas, sendo a mais convencional o teste de adsorção em leito fixo, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este teste é muito útil principalmente quando se trata de adsorção de gases puros, pois a quantificação do gás adsorvido pode ser feita simplesmente pela diferença de massa do adsorvente antes e depois do procedimento experimental. No entanto, o procedimento ganha um complicador quando se trabalha com misturas gasosas, pois é necessário estudar a seletividade do material adsorvente.

Uma forma interessante de estudar essa seletividade e, ao mesmo tempo, definir a capacidade de adsorção do material consiste no método TPD - *Temperature Programmed Desorption* (Dessorção à Temperatura Programada), que possibilita uma análise qualitativa e quantitativa do material adsorvido. Seguindo por este caminho, o trabalho de KLEPEL & HUNGER (2005) apresenta um estudo de dessorção em temperatura programada de dióxido de carbono em zeólitas com estrutura do tipo faujasita. Estas são as zeólitas mais comuns em processos de adsorção de CO₂.

Logo na introdução deste artigo lê-se que o CO₂ é amplamente usado como molécula sonda para estudar propriedades de sítios básicos superficiais de óxidos metálicos e zeólitas (KLEPEL & HUNGER, 2005). Isso é uma boa notícia para esta pesquisa, considerando-se que esta característica da molécula de dióxido de carbono pode ser usada como vantagem na sua captura. Adicionalmente, o artigo também discute a relevância do método TPD para estudar o comportamento da adsorção de CO₂, em particular considerando baixas concentrações de adsorbato, levando-se em consideração a dificuldade de realizar esses procedimentos em baixas concentrações em equipamentos de adsorção tradicional, como leitos fixos por exemplo, por causa das baixas pressões parciais envolvidas e das limitações de medidas dos métodos convencionais disponíveis em laboratório.

O trabalho de KLEPEL & HUNGER (2005) utilizou algumas zeólitas comerciais para fazer ensaios de dessorção. Estas foram testadas exatamente conforme adquiridas e, em alguns casos, modificadas após troca iônica com soluções de KCl, RbCl e CsCl. Em linhas gerais, o procedimento de dessorção em temperatura programada foi feito em equipamento com fluxo de hélio como gás de arraste, onde foram usados um detector de condutividade térmica (TCD) e um espectrômetro de massa quadrupolo com sistema capilar de acoplamento para determinar a composição do gás de saída e as temperaturas do perfil e dos picos de dessorção. As quantidades de dióxido de carbono dessorvidas foram determinadas por um procedimento de calibração dos fragmentos de massa.

A Tabela 3 apresenta as informações das zeólitas e suas principais características, que são específicas de cada tipo de material. A razão Si/Al é típica de cada zeólita e tem relação com o método de síntese utilizado e com a estrutura final da molécula. O volume do poro tem relação direta com a dimensão e o tipo de molécula que será adsorvida.

Tabela 3: Zeólitas comerciais estudadas em ensaio TPD com CO₂ puro. Fonte – adaptado de KLEPEL & HUNGER, (2005).

Zeólita	Relação Si/Al	Volume do poro (cm ³ /g)
Li-LSX	1,01	0,309
NaX	1,18	0,295
KNaX	1,18	0,263
RbNaX	1,35	0,217
NaY	2,6	0,296
CsNaY	2,6	0,196

Em linhas gerais, o procedimento experimental realizado por KLEPEL & HUNGER (2005) pode ser resumido da seguinte maneira.

- As zeólitas foram aquecidas até 500 °C em um fluxo de hélio de 50 mL/min, para remoção de quaisquer substâncias aderidas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Logo após foram resfriadas até a temperatura de adsorção, 25 °C;

- O sistema foi carregado com dióxido de carbono puro durante um tempo pré-determinado como suficiente para saturação da superfície das zeólitas. Os autores não informam o tempo utilizado;

- O processo de dessorção foi feito a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Durante o processo de dessorção o fluxo gasoso é monitorado por um sensor de condutividade térmica, que fornece informações para o cálculo da quantidade de gás adsorvida nos ensaios.

Seguem abaixo as Figuras 14 e 15, extraídas do artigo, e suas análises, mostrando os perfis de dessorção observados no procedimento experimental.

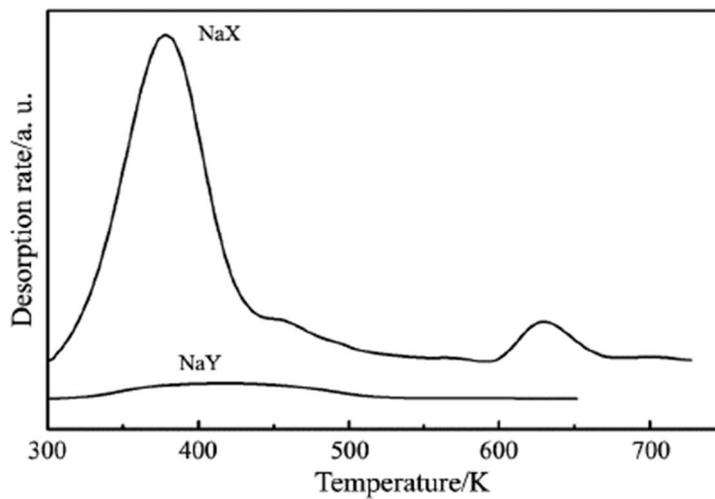


Figura 15: Perfil de dessorção do CO₂ nas zeólitas NaX e NaY (KLEPEL & HUNGER, 2005, p. 202).

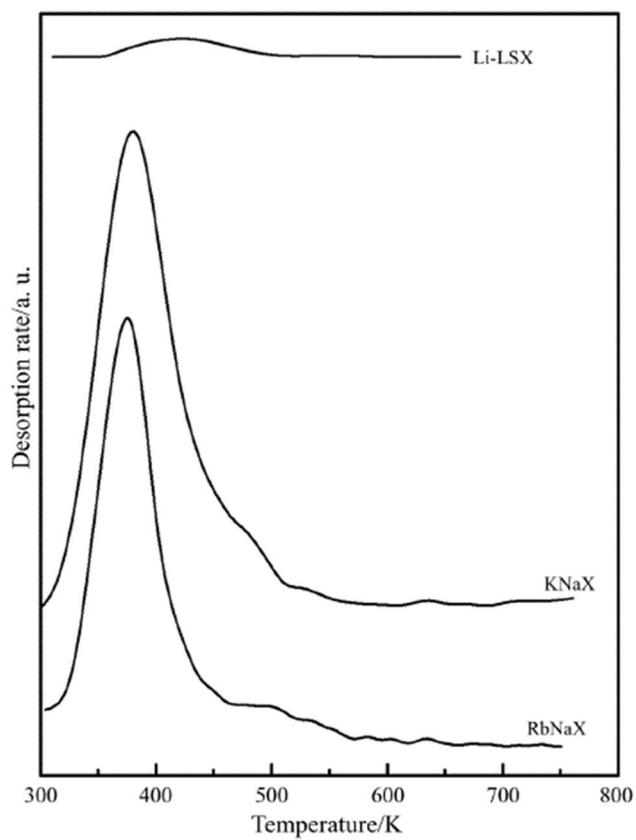


Figura 16: Perfil de dessorção do CO₂ nas zeólitas Li-LSX, KNaX e RbNaX (KLEPEL & HUNGER, 2005, p. 202).

É possível notar, por exemplo, na Figura 15 que a dessorção do dióxido de carbono é bastante significativa na zeólita NaX, com um pico medido na temperatura aproximada de 380 K (107 °C), enquanto na zeólita NaY a dessorção é muito menor. Isso nos mostra que a zeólita NaX é um material adsorvente bastante adequado para o dióxido de carbono, o que condiz com a informação de que esta zeólita é talvez o modelo comercial mais comum em processos de adsorção de dióxido de carbono. Interpretações semelhantes podem ser feitas a partir dos resultados da Figura 16, que também apresentam picos de dessorção do CO₂ para outros materiais testados. Na Tabela 4 estão apresentadas as quantidades de CO₂ dessorvidas para as zeólitas testadas, que foram utilizadas na elaboração dos gráficos previamente apresentados nas Figuras 15 e 16.

Tabela 4: Quantidades de CO₂ dessorvidas em diferentes faixas de temperatura. Fonte – adaptado de KLEPEL & HUNGER, (2005).

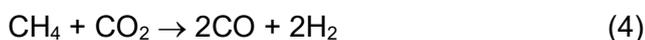
Zeólita	300-500 K μmol/g	500-800 K μmol/g	Total μmol/g
Li-LSX	1,2	-	1,2±0,1
NaX	32,6	2,5	35,1±0,1
KNaX	26,7	-	26,7
RbNaX	15,8	-	15,8
NaY	2,9	-	2,9
CsNaY	1,7	-	1,7

2.2.3. Adsorção em óxidos

CHAKRADHAR & BURGHHAUS (2013) identificam que o uso de óxidos na captura de gases ácidos é um desenvolvimento recente, principalmente se forem considerados os anos de conhecimento científico e processos industriais patenteados referentes aos demais temas discutidos neste trabalho. Entretanto, pode-se verificar que já existe uma grande quantidade de artigos científicos

reportando resultados interessantes na adsorção de dióxido de carbono em óxidos, principalmente no que se refere óxido de magnésio.

De acordo com YU *et al.* (2003), o MgO tornou-se naquele momento um dos alvos preferidos em pesquisa de análise estrutural de superfícies e catálise. Os autores citam que tem sido reportado que o MgO nanocristalino exhibe propriedades adsorventes muito pronunciadas devido tanto à maximização de sua área superficial quanto à reatividade superficial intrinsecamente alta. Esta assertiva corrobora o que foi encontrado durante o desenvolvimento da pesquisa para este trabalho. A partir daí novas aplicações vêm sendo buscadas e, em diversas situações, foi possível notar que é muito provável que o dióxido de carbono venha a se tornar, no futuro, um produto de interesse econômico, gerando novos mercados além das aplicações atualmente existentes. CHAKRADHAR & BURGHHAUS (2013), por exemplo, citam a possibilidade de um novo mercado baseado em metanol, produzido a partir da reciclagem de CO₂ da atmosfera, além do sequestro deste gás em formações geológicas com base no processo de formação de carbonato. Continuando nesta linha de raciocínio, os mesmos autores ainda destacam o processo de reforma seca do metano, conhecido pela sua sigla em inglês (DRM – *Dry reforming of methane*), baseado na seguinte reação (4) em fase gasosa:

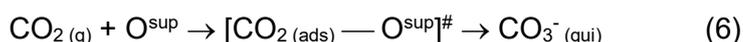
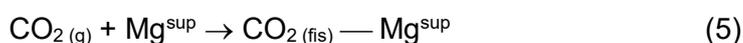


O óxido de magnésio foi considerado por estes autores como um possível suporte catalítico para esta reação, bem como o óxido de cálcio, justamente por sua capacidade de adsorção do CO₂, mesmo a temperaturas altas.

Dentro deste contexto, pode-se fazer uma análise de como ocorre a adsorção do dióxido de carbono na superfície do MgO, ou do CaO, que apresentam comportamentos superficiais bastante semelhantes. A preferência pelo MgO neste caso é justificada pelos autores em função das energias envolvidas na reação serem menores, o que em tese facilitaria a recuperação do catalisador. Essa discussão é importante também quando se pensa em aplicar a adsorção com um viés ambiental. A sua espontaneidade é um ponto positivo para o uso em processos de adsorção em condições brandas de temperatura e pressão.

CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013) citam que tanto fisissorção como quimissorção podem ocorrer, dependendo das características da rede cristalina do óxido utilizado. Preferencialmente a fisissorção do CO₂ deve ocorrer em sítios livres de Mg²⁺, na superfície do óxido. Por outro lado, a quimissorção deve ocorrer em sítios livres de O²⁻, com a formação de carbonatos. Para que a quimissorção ocorra, é necessário que existam pares de elétrons livres disponíveis para a reação, o que pode ser disponibilizado em um sítio que apresente algum defeito estrutural que venha a deixar o O²⁻ em uma localização favorável para a reação.

De forma simplificada, CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013) apresentam as reações (5) e (6) que podem expressar o que acontece nesse processo de adsorção, conforme esquemas adaptados abaixo:



Onde os subíndices são: (g) – espécie gasosa, sup – superfície do átomo, fis – fisissorvido, qui – quimissorvido, ads – adsorvido e # - complexo ativado.

Os esquemas de adsorção teóricos propostos e apresentados acima já foram confirmados em outras pesquisas com resultados experimentais, que mostram principalmente a formação de carbonatos na superfície do MgO e outros óxidos. O artigo de ZHAO *et al.* (2011) apresenta evidências experimentais do esquema teórico proposto por CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013), e será discutido mais adiante.

De qualquer maneira, o processo de dessorção pode ser usado como uma medida indireta da força das ligações químicas, conforme mencionado anteriormente, servindo como uma evidência experimental da quimissorção. Além disso, resultados experimentais de medição da energia das ligações envolvidas indicam a formação de carbonatos. CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013) apresentam na Figura 17 os resultados de espectroscopia fotoeletrônica que denotam a presença de uma banda de energia de ligação de 289,4 eV, que os autores destacam como característica da formação de carbonatos. Essa observação confirma a quimissorção do CO₂ na superfície do óxido.

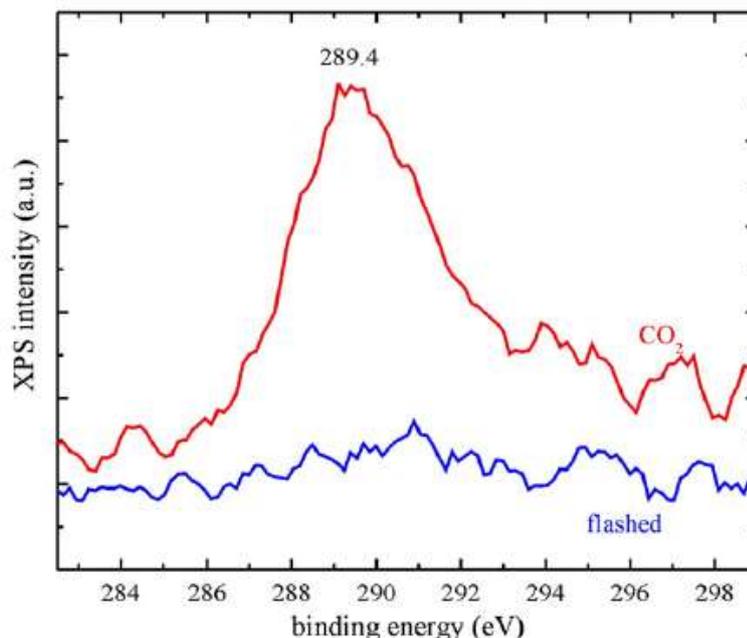


Figura 17: Resultados de XPS (espectroscopia fotoeletrônica) após saturação de CO₂ na superfície de MgO (CHAKRADHAR & BURGHAUS, 2013, p. 175).

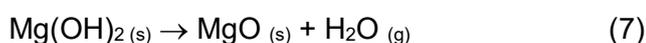
Com relação aos processos de síntese e caracterização dos óxidos que têm as características desejadas para adsorção, pode-se discutir como DING *et al.* (2000) focam no uso de MgO nanoestruturado, a partir de diversos precursores e variando as condições de operação dentro do método hidrotérmico, que é de execução simples. O método empregado visa produzir um óxido com distribuição de diâmetro de partículas uniforme, morfologia e estrutura controlada pelas condições usadas e área superficial elevada. De forma geral, DING *et al.* (2000) dividem o processo em duas etapas.

- i. Síntese de Mg(OH)₂ nanoestruturado – Feita a partir de um método hidrotérmico, utilizando como precursores: magnésio metálico, sulfato de magnésio ou nitrato de magnésio. Nessa primeira etapa uma autoclave foi utilizada, iniciando-se a reação a partir de um precursor e um solvente escolhido: soluções aquosas de etilenodiamina, de amônia ou NaOH. Também foi utilizada etilenodiamina pura, que é fortemente básica. A reação foi feita sob diversas condições de temperatura e tempo.
- ii. Calcinação do Mg(OH)₂ produzido – Feita sob condições controladas de tempo e temperatura. O hidróxido foi calcinado em um forno de mufla, exposto ao ar, usando uma rampa de temperatura, conforme descrito na Tabela 5:

Tabela 5: Etapas de calcinação do óxido de magnésio. Fonte – adaptado de DING *et al.* (2000).

Fase	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	280	1,0
2	350	2,0
3	450	2,0

A reação de decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é descrita na equação química (7).



A temperatura foi aumentada lentamente, com o objetivo de impedir o colapso da estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, preservando as características dos nanocristais no MgO após calcinação. Como será apresentado mais adiante, os autores mostraram que as características superficiais do hidróxido de magnésio foram mantidas após a calcinação, preservando os nanocristais no MgO e resultando em uma área superficial elevada (entre 120 e 160 m^2/g). A área superficial foi medida pelo método de BET.

Outro método hidrotérmico bastante interessante foi proposto por YU *et al.* (2003). Neste caso, os autores propõem o uso de MgO comercial puro como ponto de partida para produzir $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com área superficial alta, em um método hidrotérmico em autoclave. De forma diferente do método anterior, este método usa somente água pura como solvente. Após 24 horas de reação a 160 °C, o método obteve um $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com mesoporos de diâmetro médio de 36 nm e área superficial de 100 m^2/g , e as características do hidróxido foram mantidas após a calcinação, bastante similar à proposta por DING *et al.* (2000).

Existem vários métodos de síntese que poderiam ser utilizados para produzir um óxido de magnésio com as características adequadas para adsorção de CO_2 . Durante a pesquisa bibliográfica foi encontrado um artigo que apresenta um método bastante simples, de coprecipitação de hidróxidos de cálcio e magnésio utilizados para produzir óxidos com foco em catálise. Este artigo, de PHILIPP & FUJIMOTO (1991), pode ser considerado antigo em comparação com os demais

utilizados nesta pesquisa, mas tem seu valor diante da simplicidade do método, ainda que a área superficial dos óxidos produzidos seja um pouco menor do que os resultados do método hidrotérmico de DING *et al.* (2000).

Em linhas gerais, PHILIPP & FUJIMOTO (1991) descrevem a coprecipitação de hidróxidos de cálcio e magnésio em solução aquosa, após a adição de uma solução de hidróxido de sódio 1N, sob agitação, em diferentes misturas de nitratos de cálcio e magnésio em solução. As misturas foram calculadas de forma a produzir óxidos com percentual molar variando entre 0 e 100 %. Os hidróxidos produzidos foram calcinados a 950 °C, durante 45 minutos em fluxo de hélio. As áreas superficiais foram determinadas pelo método de BET, e os resultados são apresentados na Tabela 6 adaptada que segue abaixo.

Tabela 6: Resultados de área superficial em óxidos sintetizados por coprecipitação. Fonte – adaptado de PHILIPP & FUJIMOTO, (1991).

Composição	Área superficial específica (m ² /g)
MgO	17,5
95 % MgO/CaO	20,2
85 % MgO/CaO	26,5
75 % MgO/CaO	39,7
50 % MgO/CaO	62,2
25 % MgO/CaO	49,0
CaO	30,7

Os resultados apresentados são bastante interessantes no que diz respeito à área superficial obtida. Poderíamos supor, com base somente nos resultados de PHILIPP & FUJIMOTO (1991), que a área superficial do MgO é menor do que aquela obtida no método hidrotérmico descrito por DING *et al.* (2000), que reportou a síntese de MgO com área superficial de 100 m²/g, significativamente maior. Porém, deve-se levar em consideração que a temperatura de calcinação das misturas é muito maior do que necessária para levar à cabo a decomposição

térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO . Cabe ressaltar que DING *et al.* (2000) chegam no máximo a 450°C , de forma controlada, sob o pretexto de que o aumento excessivo da temperatura poderia colapsar a estrutura do material sintetizado, reduzindo drasticamente sua área superficial. Em função dessa comparação, entende-se como interessante usar essa técnica de coprecipitação como base para o procedimento experimental da pesquisa, como poderá ser visto mais adiante no capítulo de desenvolvimento experimental. Acredita-se que a soma do procedimento de coprecipitação com uma técnica de calcinação controlada pode ser uma boa alternativa para as sínteses dos referidos óxidos, com foco na possível aplicação dos mesmos para a captura do CO_2 .

Ainda seguindo na linha da síntese do MgO , outro exemplo interessante é o artigo que discute como o procedimento de TPD já apresentado pode ser utilizado como ferramenta de análise das propriedades de um óxido como adsorvente. O objetivo dos autores é usar técnicas conhecidas para produzir um material poroso e de área superficial elevada, capaz de adsorver CO_2 (ZHAO *et al.*, 2011). São citadas técnicas como precipitação, por exemplo, utilizada na síntese dos materiais apresentados nesta dissertação, até outras mais complexas como sol-gel e os métodos hidrotérmicos mencionados anteriormente.

O método hidrotérmico de síntese (ou solvotérmico, caso seja usado um solvente diferente de água) já foi explicado em linhas gerais a partir da análise do trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2014). De forma resumida, este método requer um ou mais componentes que forneçam o precursor do material que será sintetizado, além de outro que terá a função de direcionador estrutural. O trabalho de ZHAO *et al.* (2011) demonstra a síntese de amostras de MgO com diferentes morfologias e estruturas de poros sintetizadas utilizando duas opções de precursor, óxidos de magnésio com estruturas irregulares ou magnésio metálico, além de vários agentes surfactantes que desempenham o papel de direcionadores de estrutura.

De forma a avaliar o comportamento de adsorção de CO_2 nas amostras de MgO produzida, foram conduzidos experimentos de dessorção à temperatura programada (TPD), com amostras previamente saturadas com dióxido de carbono puro. Conforme descrito por ZHAO *et al.* (2011), as amostras de 50 mg foram colocadas em um micro reator de quartzo, e os gases de saída foram analisados em um equipamento AutoChem II 2920, da Micrometrics. De forma muito semelhante à descrita anteriormente no artigo de KLEPEL & HUNGER (2005), o

procedimento experimental de ZHAO *et al.* (2011) pode ser resumido conforme segue.

- A amostra foi previamente tratada termicamente a 550 °C por 1 hora, aquecida a uma taxa de 10 °C/min em fluxo de 30 mL/min de hélio, para remover quaisquer compostos naturalmente adsorvidos.

- Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e submetida a um fluxo de 40 mL/min de CO₂ puro, por 1 hora.

- No caso específico deste artigo, os autores tinham o interesse de avaliar somente a quimissorção do dióxido de carbono na superfície do MgO. Em função disso, logo após a adsorção, a amostra foi submetida novamente a um fluxo de hélio para remoção do CO₂ fisissorvido.

- Finalmente, o artigo descreve a etapa de dessorção, também utilizando hélio como gás de arraste à mesma vazão de 40 mL/min, aquecendo-se a amostra a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura máxima de 900 °C.

Com o objetivo de confirmar os resultados experimentais obtidos, ZHAO *et al.* (2011) apresentam de forma resumida os comportamentos esperados para a adsorção do CO₂ e, conseqüentemente, sua dessorção no experimento TPD, em função da força das ligações químicas envolvidas. Os autores destacam que a dessorção de CO₂ de MgO pode ser grosseiramente dividida em três estágios originados a partir dos sítios básicos fracos (dessorção de CO₂ na faixa de 20 a 160 °C), médios (dessorção de CO₂ na faixa de 160 a 400 °C) e fortes (dessorção de CO₂ acima de 400 °C). Essa análise demonstra que a temperatura de dessorção tem relação direta com a força das ligações químicas no sítio onde a molécula está adsorvida, ligada diretamente aos pares de elétrons livres disponíveis para fazer as ligações químicas. A análise está de acordo com o que foi comentado anteriormente, com base na análise teórica dos processos de fisissorção e quimissorção apresentada por CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013). Para ZHAO *et al.* (2011), quando são observadas temperaturas de dessorção baixas espera-se que a adsorção tenha ocorrido em sítios de menor força básica, com ligações entre o CO₂ e os grupos OH presentes na rede cristalina. Para as temperaturas de dessorção mais altas espera-se o inverso, onde as moléculas adsorvidas sofreram o processo de quimissorção em sítios básicos mais fortes como, por exemplo, aqueles associados a presença de pares

de íons Mg^{2+} e O^{2-} . Nestes sítios ocorre uma reação química superficial que envolve uma queda maior na energia livre associada ao processo, o que confere maior estabilidade ao composto formado. Os sítios mais fortes são associados à presença do ânion O^{2-} isolado, ainda conforme observações de ZHAO *et al.* (2011). Os perfis de dessorção levantados podem ser vistos na Figura 18, e mostram de forma bastante clara a presença de regiões onde ocorrem picos de dessorção, corroborando a teoria discutida anteriormente de que as ligações do CO_2 com o MgO são realizadas em sítios quimicamente diferentes, redundando em dessorção também em temperaturas diferentes.

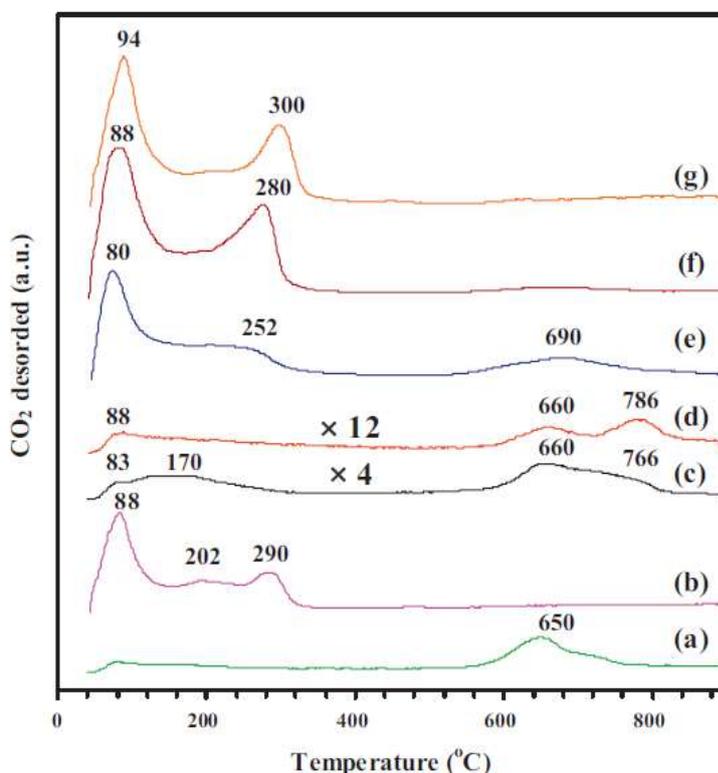


Figura 18: Perfis de dessorção do CO_2 em ensaios de TPD em óxidos de magnésio produzidos por diversos processos de síntese, considerando temperatura de dessorção versus absorvância do material (ZHAO *et al.*, 2011, p. 355).

É possível perceber que a maior parte dos perfis de dessorção, como das amostras (e), (f) e (g), mostra um comportamento bastante claro de liberação do CO_2 da superfície do material dentro das faixas de temperaturas esperadas pelos estudos teóricos apresentados no artigo. Por outro lado, pode-se verificar um pico de dessorção de $650\text{ }^\circ\text{C}$, bastante característico da presença de sítios fortes, no perfil de temperatura da amostra (a). Os autores creditam os comportamentos diferentes em cada perfil de dessorção às características diferentes que foram

obtidas na síntese de cada amostra, em função do método que foi utilizado, apesar de todas serem amostras de MgO.

Todas estas informações são fundamentais para entender as propriedades superficiais dos óxidos produzidos e, a partir disso, trabalhar nos processos de síntese de forma a maximizar os comportamentos desejados.

2.3. Estudo das propriedades superficiais dos materiais

A caracterização dos materiais sólidos porosos que podem ser usados em adsorção é uma etapa importante deste trabalho, inclusive o entendimento satisfatório de suas propriedades superficiais. Tais propriedades têm relação direta com a capacidade que cada material tem de adsorver determinadas moléculas. Com este objetivo vários artigos utilizam a técnica de BET (Brunauer, Emmet e Teller), que consiste de um ensaio de adsorção-dessorção de nitrogênio à temperatura de $-196,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ na superfície do óxido a ser testado. A teoria por trás do ensaio considera a adsorção em múltiplas camadas, baseada no conceito de fisissorção. Diferentemente da teoria de Langmuir, por exemplo, que considera um modelo ideal de adsorção em camada única. Um modelo que se aproxima do modelo ideal Langmuir é justamente a quimissorção, que não ocorre em multicamadas por estar associada a uma reação química que forma uma nova molécula na superfície.

Outros detalhes do método de BET merecem destaque. Nesse sentido, ROUQUEROL *et al.* (2014) apresentam informações a respeito de adsorção em sólidos porosos em um compêndio que traz também grande quantidade de artigos de diversos autores. O resultado prático dos estudos que envolvem adsorção é a Isoterma de Adsorção, um gráfico que relaciona à temperatura constante a quantidade de determinado gás adsorvido com a pressão parcial deste no experimento. Outro conceito importante trazido por estes autores é a Histerese de Adsorção, que pode ser observada quando o comportamento do gráfico é diferente no processo de adsorção e no seu inverso, a dessorção. Na dessorção, parte do processo ocorre por meio de outro caminho, denotando que o comportamento do material é diferente neste trecho. Isso, segundo os autores, se deve na maior parte dos casos à condensação do gás dentro dos poros do sólido adsorvente, o que de certa forma atrasa seu retorno à condição energética

original. Os autores também destacam que esse comportamento de histerese na faixa de dessorção é típico de sólidos que contêm mesoporos em sua superfície.

Com relação às isotermas de adsorção existe uma classificação definida pela IUPAC, baseada em resultados experimentais, conforme a Figura 19. Esta classificação é uma combinação de várias propostas, desde a tradicional classificação de Brunauer (isotermas I a V) à classificação de Pearce, que veio agregar a isoterma VI. As demais classificações intermediárias denotam especificidades no comportamento dos materiais adsorventes e são utilizadas em casos particulares. A Figura 19 é representativa para referência nos comentários posteriores.

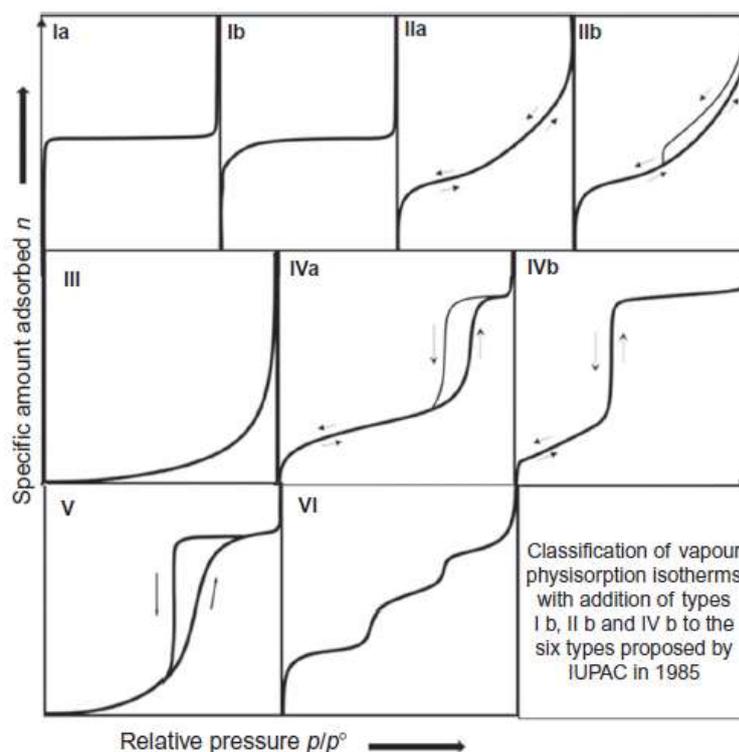


Figura 19: Classificação das isotermas de adsorção de gás conforme IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 2004, p. 12).

ROUQUEROL *et al.* (2014) relatam que é possível inferir algumas características dos materiais e do processo de adsorção envolvido, a partir do tipo de isoterma observado. Segue um resumo destas características para as isotermas II, III e IV, que são mais frequentes nos casos de adsorção em materiais meso ou macroporosos, conforme descrito por ROUQUEROL *et al.* (2014).

A isoterma de adsorção do tipo II é côncava em relação ao eixo P/P° , depois quase linear e finalmente convexa em relação ao eixo P/P° . Esse formato é obtido

com materiais não porosos ou macroporosos, e o ponto de inflexão normalmente representa o ponto onde termina a formação da primeira monocamada do processo de fisissorção. De forma complementar, este grupo de isotermas pode ser dividido em IIa e IIb, sendo que a IIb (incomum) apresenta uma histerese na dessorção do gás, afastando do caminho percorrido no processo direto (adsorção).

A isoterma de adsorção do tipo III é convexa em toda sua extensão, em relação ao eixo P/P° . Não apresenta histerese. Este tipo de isoterma não é comum, sendo indicativo de interações moleculares fracas em meso ou macroporos.

A isoterma de adsorção do tipo IV é a mais comumente observada em sólidos mesoporosos, principalmente o tipo IVa, que apresenta histerese provocada por condensação capilar. Esta isoterma tem o início semelhante à de tipo II, que apresenta o ponto de inflexão referente à formação da primeira monocamada.

Como já mencionado, no caso da quimissorção de gases, o comportamento é diferente da fisissorção. A isoterma é simples, muito próxima do tipo I da Figura 19, que por sua vez representa um comportamento semelhante à isoterma do modelo de Langmuir. Segue na Figura 20 um exemplo de quimissorção apresentado por ROUQUEROL *et al.* (2014).

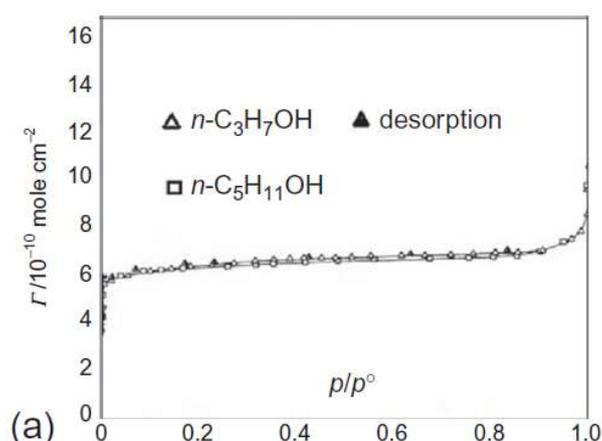


Figura 20: Quimissorção de álcoois orgânicos em placa de alumínio (ROUQUEROL *et al.*, 2014, p. 165).

2.4. Conclusões preliminares

Diversos métodos de captura de CO₂ foram revisados nesse trabalho, sendo possível concluir que, atualmente, os mais utilizados são aqueles baseados em absorção química com aminas, largamente aplicados na indústria do petróleo, por exemplo, além de métodos de adsorção em materiais porosos, principalmente zeólitas micro e mesoporosas. Dentro do conjunto de processos de adsorção revisados, foi possível verificar que sua aplicação é, de certa forma, limitada pela seletividade de captura do CO₂ em relação a outros gases, como N₂ e O₂ por exemplo, nas condições de processo propostas para esse trabalho.

Ainda nos processos de adsorção, foi verificada uma tendência de desenvolvimento de novos materiais, a partir de sua modificação superficial para inclusão de grupos químicos com caráter básico. É possível concluir que o aumento da basicidade da superfície é um fator que potencializa sua afinidade pelo CO₂, que em condições normais apresenta um caráter ácido. A partir daí outros materiais básicos, principalmente óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como MgO e CaO por exemplo, foram considerados em aplicações como suporte de material catalítico, justamente em função da basicidade de suas superfícies. Esse desenvolvimento permite que seja considerada sua aplicação como adsorvente de gases ácidos, especialmente o CO₂, em um processo de quimissorção com formação de carbonatos superficiais.

A partir dessas observações os óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados foram selecionados como materiais adsorventes de CO₂ a serem utilizados nesse trabalho, considerando o caráter básico de sua superfície, sua seletividade em relação ao CO₂ e a facilidade de obtenção como principais fatores que embasaram essa escolha.

Com relação aos métodos de síntese dos óxidos de cálcio e magnésio, dentre os diversos revisados nesse trabalho, aquele apresentado por PHILLIP & FUJIMOTO (1991) foi selecionado, em função dos resultados de área superficial obtidos e de sua simplicidade. Entretanto, entendeu-se como necessária uma modificação no processo de calcinação dos hidróxidos proposto por aqueles autores, de forma a manter a estrutura do material e, como consequência, maximizar a área superficial obtida. Dessa forma, foram selecionados o MgO e o CaO, além de uma das misturas propostas por PHILLIP & FUJIMOTO (1991), com aproximadamente 50% em massa de cada óxido. Na Tabela 7 seguem alguns

resultados selecionados com o objetivo de ilustrar o desempenho de alguns materiais mesoporosos estudados na revisão de literatura.

Tabela 7: Quantidades de CO₂ adsorvidas em diferentes testes, a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Fonte – indicada na tabela.

Material adsorvente	Tipo	Capacidade de adsorção (μmol/g)	Área superficial (m ² /g)	Fonte
MCM-41	Mesoporoso	620	1229	XU <i>et al. apud</i> YU <i>et al.</i> (2012)
MCM-41 + amina	Mesoporoso modificado	750	1229	XU <i>et al. apud</i> YU <i>et al.</i> (2012)
NaX	Mesoporoso	35	Não informado	KLEPEL & HUNGER (2005)
M48	Mesoporoso modificado	750	1040	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2014)
MgO	Óxido mesoporoso nanoestruturado	368	204	ZHAO <i>et al.</i> (2011)

A capacidade de adsorção é outro fator que confirma a adequação do MgO ao trabalho proposto. A relação entre a capacidade de adsorção e a área superficial pode vista como um indicativo da eficiência do material. Nesse sentido, o MgO sintetizado por ZHAO *et al.* (2011) apresentou uma área superficial de 204 m²/g, para uma capacidade de adsorção de 368 μmol/g ($A_{sup}/C_{ads} = 0,55$). Os demais apresentam uma relação maior, sempre superior a 1,0, o que indica que uma maior massa de adsorvente é, teoricamente, necessária para a mesma quantidade adsorvida. Para definir a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados foi selecionada a técnica de TPD, utilizada por KLEPEL & HUNGER (2005) na adsorção em zeólitas comerciais puras e modificadas, e por ZHAO *et al.* (2011) em MgO nanoestruturado. Em ambos os casos os resultados reportados foram considerados promissores, possibilitando concluir que essa técnica é adequada para avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ nas condições propostas nesse trabalho.

3 Desenvolvimento Experimental

A metodologia experimental apresentada a seguir foi definida a partir de informações e resultados analisados na revisão bibliográfica. Os procedimentos experimentais foram realizados em três etapas, sendo que cada uma destas é subdividida em grupos de atividades que foram desenvolvidas tanto nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio quanto nos laboratórios da Divisão de Catálise e Processos Químicos (DICAP) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Na Etapa 1 foram realizados procedimentos de síntese dos materiais adsorventes que foram selecionados neste trabalho, com base em suas características e resultados observados na pesquisa bibliográfica. Os materiais selecionados são os óxidos de magnésio, MgO, e de cálcio, CaO. Além disso, também foi realizada uma análise termogravimétrica destes materiais, com o objetivo de confirmar suas características e condições experimentais selecionadas.

A Etapa 2 contempla os procedimentos de síntese dos materiais adsorventes, realizados na Etapa 1, com algumas modificações decorrentes de otimização com base nos resultados obtidos até aquele momento. Além disso, também foram realizados nesta etapa procedimentos de caracterização dos materiais sintetizados.

Enfim, na Etapa 3 foram realizados os testes de adsorção-dessorção utilizados para determinar o comportamento dos materiais sólidos selecionados, no que diz respeito à adsorção de dióxido de carbono. Nessa etapa são apresentados os procedimentos da técnica de Dessorção à Temperatura Programada (TPD – *Thermal Programmed Desorption*) de dióxido de carbono. Também foram feitos ensaios de análise termogravimétrica dos óxidos utilizados no TPD, visando confirmar suas características.

3.1. Materiais – Especificação dos reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais e suas principais informações seguem listados na Tabela 7.

Tabela 8: Lista de reagentes químicos

Reagente	PM (g/mol)	Teor mín. (%)	Fabricante
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O P.A.	256,41	98,0	VETEC Química Fina
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O P.A.	236,15	99,0	VETEC Química Fina
NaOH Lentilhas P.A.	40,00	97,0	VETEC Química Fina
Mg(OH) ₂ P.A.	58,33	95,0	VETEC Química Fina
Ca(OH) ₂ P.A.	74,09	98,0	Quimibrás Ind. Quím.
Nitrogênio ultrapuro	14,01	99,999	Linde Gases
Dióxido de carbono	44,01	99,5	White Martins
Hélio 5.0	4,00	99,999	Air Liquide

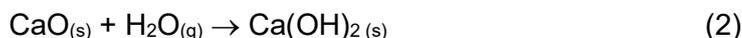
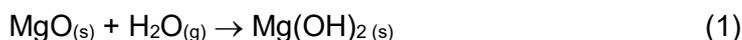
3.2. Avaliação termodinâmica das reações

De forma complementar à metodologia experimental que foi elaborada e será apresentada mais adiante, foram realizadas algumas simulações, com o objetivo de prover informações a respeito do comportamento termodinâmico dos materiais envolvidos nas reações propostas, visando enriquecer a análise dos resultados experimentais obtidos.

3.2.1. Análise de estabilidade dos óxidos

Foram realizadas simulações no *software* Thermo-Calc versão S, base de dados *ssub3*, visando analisar a estabilidade termodinâmica dos óxidos de cálcio e magnésio na presença de umidade, avaliando-se a dimensão desta característica que, nesse caso, é um problema para a preservação do material adsorvente.

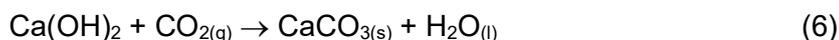
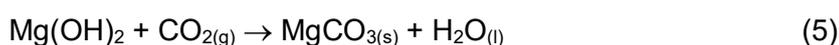
As reações de formação do hidróxido a partir do óxido são simples, conforme segue indicado nas equações químicas (1) e (2).



As simulações foram feitas considerando-se a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica, além de uma atmosfera com 1 mol de ar (79 % de N₂ e 21 % de O₂), variando-se a atividade química (igual a pressão parcial nas condições propostas) da água no estado gasoso. Os resultados obtidos geraram diagramas de especiação, que indicam a região de prevalência da espécie analisada em cada caso.

3.2.2. Formação de carbonatos

Seguindo-se o mesmo procedimento do item 3.3.1, foram feitas simulações termodinâmicas da formação de carbonatos a partir dos óxidos e hidróxidos sintetizados neste trabalho, quando expostos a uma atmosfera de CO₂. As reações seguem conforme indicado nas equações químicas (3) a (6).



3.2.3. Decomposição térmica

Nesse caso foi utilizado o *software* HSC *Chemistry* versão 6, avaliando-se as reações de decomposição térmica dos hidróxidos e dos carbonatos envolvidos nos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. A simulação da decomposição térmica foi feita considerando-se atmosfera de ar (79 % de N₂ e 21 % de O₂). As reações seguem conforme indicado nas equações químicas (7) a (10).



Também foi simulada a decomposição térmica do NaNO_3 , um sal contaminante formado durante o processo de síntese do MgO utilizado nesse trabalho. Os NO_x formados a partir da decomposição térmica desse sal podem influenciar na quantificação da adsorção do CO_2 que será realizada através do procedimento de TPD. A reação básica esperada é:

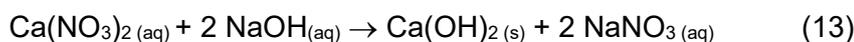
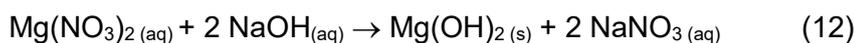


Outros gases podem ser formados nessa reação, dependendo das condições impostas.

3.3. Metodologia Experimental

3.3.1. Etapa 1 – Investigação de propriedades e definição de procedimentos

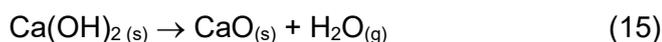
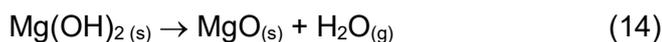
Nesta etapa foram realizados os procedimentos de síntese dos hidróxidos, conforme metodologia de PHILLIPP & FUJIMOTO (1991), discutida na revisão bibliográfica (página 51), com pequenas modificações. Os autores descrevem a coprecipitação de hidróxidos de cálcio e magnésio em solução aquosa, a partir de misturas dos respectivos nitratos em solução. A partir daí foi desenvolvida a metodologia de síntese desse trabalho, produzindo hidróxidos de cálcio, magnésio e uma mistura. As equações químicas (12) e (13) descritas abaixo representam as reações esperadas na síntese dos hidróxidos:



Após a síntese os hidróxidos foram submetidos a uma análise termogravimétrica. Para possibilitar a comparação de resultados, a mesma análise

foi feita com hidróxidos comerciais, com alto grau de pureza e confiabilidade, normalmente utilizados em procedimentos laboratoriais quantitativos. O objetivo desta análise é confirmar as faixas de temperatura da calcinação dos hidróxidos.

A calcinação dos hidróxidos conclui o procedimento de síntese proposto neste trabalho. As equações químicas (14) e (15) descritas abaixo representam as reações esperadas na síntese dos hidróxidos:



Nesse caso também é possível citar a metodologia de PHILLIPP & FUJIMOTO (1991), modificando-se as temperaturas conforme observado no trabalho de DING *et al.* (2000), que apresenta metodologia específica de calcinação do MgO. Os óxidos produzidos foram submetidos à caracterização pelo método de difração de raios X para identificação de fases. Esta metodologia será apresentada em detalhes na Etapa 2.

Os procedimentos da Etapa 1 foram realizados nos laboratórios da Casa XXI e no LDRX, que integram o DEQM da PUC-Rio. A Figura 21 apresenta o fluxograma das atividades realizadas nessa Etapa.

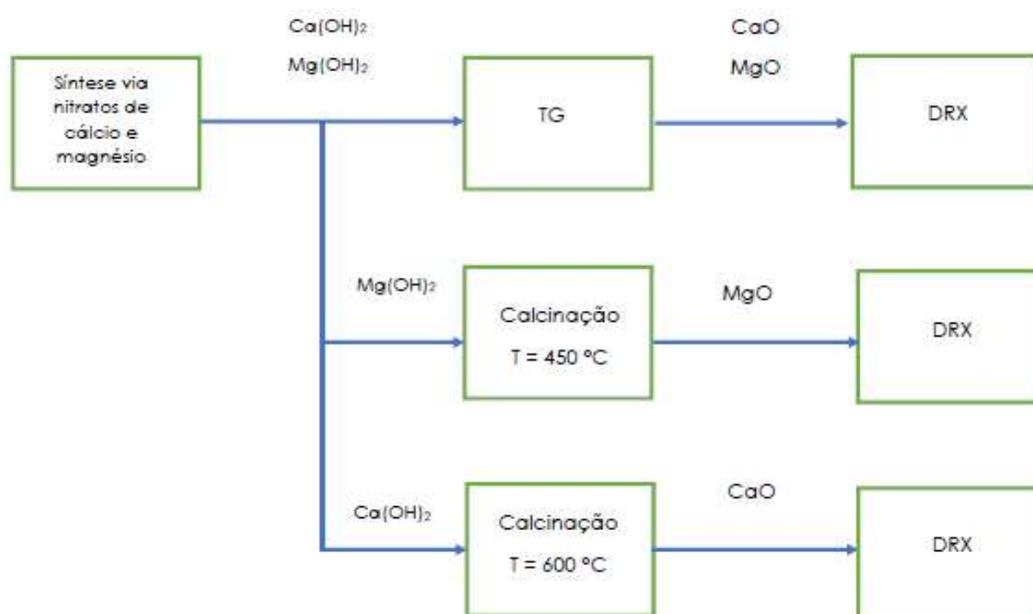


Figura 21: Fluxograma de atividades experimentais da Etapa 1.

3.3.1.1. Síntese dos hidróxidos a partir dos nitratos

A síntese de cada hidróxido começa com a preparação de uma solução aquosa do seu respectivo nitrato. No caso do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, foram dissolvidos 6,5 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 100 mL água deionizada. A alcalinização do meio reacional foi feita com uma solução de NaOH 1M. O volume de hidróxido de sódio necessário para completar a reação foi calculado a partir da estequiometria, considerando um excesso de 20%. A Figura 22 apresenta o aparato experimental utilizado, constituído de um bécher de 1000 mL, agitador magnético e bureta de 50 mL.



Figura 22: Aparato experimental para precipitação dos hidróxidos de magnésio e cálcio (fotografia, acervo pessoal, 26/09/2017).

O consumo de NaOH 1M calculado foi de 76 mL. Após encerrado o gotejamento do reagente, o precipitado foi filtrado à vácuo em papel de filtro quantitativo para filtração fina. O precipitado retido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 120 °C por duas horas. Após a secagem, este foi macerado manualmente e reservado para ensaios posteriores.

No caso do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram utilizados os mesmos procedimentos, mudando-se somente as quantidades dos reagentes envolvidos. Foram dissolvidos 9,0 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 100 mL de água deionizada. O consumo de NaOH 1M calculado foi de 60 mL.

3.3.1.2. Caracterização dos hidróxidos

A caracterização dos hidróxidos sintetizados foi feita através de uma análise termogravimétrica. O trabalho de DING *et al.* (2000), por exemplo, apresenta o resultado de um ensaio baseado nesta técnica, realizado com uma amostra de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, submetida a um aquecimento desde 20 °C até 1000 °C. A Figura 23 apresenta o gráfico representativo deste ensaio:

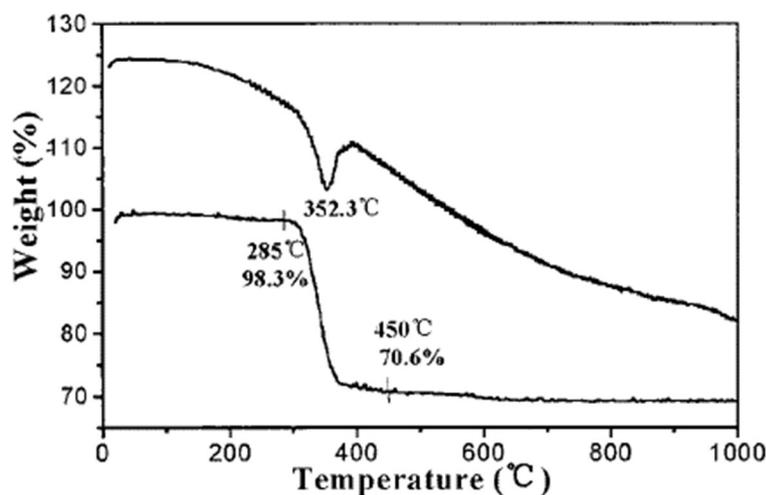


Figura 23: Ensaio termogravimétrico de calcinação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em fluxo de N_2 (DING *et al.*, 2000, p. 439).

É possível verificar que a perda de massa ocorre na faixa entre 285 °C e 450 °C, o que de acordo com os autores do artigo é compatível com outros resultados constantes da literatura. A outra curva representa a energia absorvida pelo sistema reacional, indicando um pico endotérmico em 352,3 °C. Os procedimentos e resultados reportados por DING *et al.* (2000) foram utilizados como base para desenvolver esta parte da metodologia experimental.

A análise termogravimétrica dos hidróxidos sintetizados e dos hidróxidos comerciais foi feita utilizando-se um Analisador Térmico Simultâneo STA 449 F3 *Jupiter*®, da NETZSCH. A Figura 24 apresenta o equipamento que foi utilizado.

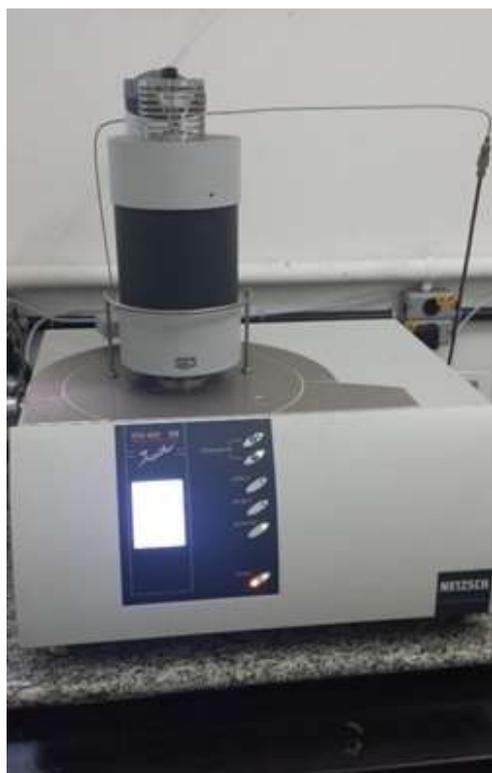


Figura 24: Equipamento utilizado nos ensaios termogravimétricos (fotografia, acervo pessoal, 26/09/2017).

Nesta análise foi adicionada ao cadinho do equipamento uma determinada quantidade de hidróxido. Em seguida, o controle de temperatura do equipamento foi acionado, aquecendo-a de 25 °C até a temperatura máxima indicada na Tabela 8, a uma taxa de 20 °C/min. O aquecimento foi feito em atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Após o encerramento do programa os dados foram tomados para análise. O mesmo procedimento foi repetido para os quatro hidróxidos testados e os dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros da análise termogravimétrica dos hidróxidos

Hidróxidos sintetizados	Massa inicial (mg)	Temperatura máxima (°C)
Mg(OH) ₂ – via nitrato	71,0	600
Ca(OH) ₂ – via nitrato	65,0	900
Mg(OH) ₂ P.A.	53,0	600
Ca(OH) ₂ P.A.	70,0	900

3.3.1.3. Síntese dos óxidos – calcinação dos hidróxidos produzidos via nitratos

As amostras de $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ foram calcinadas em mufla convencional, com controle digital de temperatura, sem atmosfera controlada. É importante destacar que estas foram colocadas na mufla somente após esta atingir a temperatura selecionada para calcinação. As amostras foram pesadas em balança digital de quatro dígitos, da marca BIOPRECISA, modelo FA-2104N. Foram utilizados barquetes de alumina para conter a amostra durante o processo de calcinação.

Após a calcinação, os óxidos foram resfriados e armazenados para serem utilizados nos testes posteriores. Os tempos e temperaturas utilizados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de calcinação das amostras produzidas

Hidróxidos sintetizados	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (h)	Óxidos produzidos	Número da amostra
$Mg(OH)_2$	450	2,0	MgO	A8
$Ca(OH)_2$	600	2,0	CaO	A9

É necessário destacar que as amostras A8 e A9 também foram reservadas para serem caracterizadas através de difração de raios X, na Etapa 2, junto com as amostras produzidas naquela etapa. Esta metodologia da análise de caracterização será apresentada na próxima Etapa. Estes resultados foram considerados na otimização do processo de síntese implementada na Etapa 2.

3.3.2. Etapa 2 – Síntese e caracterização dos materiais adsorventes

Na Etapa 2 os hidróxidos foram sintetizados pela mesma rota dos nitratos utilizada na Etapa 1, com pequenas mudanças decorrentes de otimização do procedimento experimental, além da inclusão da síntese da mistura de $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$, em coprecipitação, que também seguiu a metodologia apresentada no trabalho de PHILLIPP & FUJIMOTO (1991). A quantidade de nitratos utilizada na

síntese da mistura foi calculada com base na estequiometria das reações de forma a gerar, após a calcinação, uma amostra com MgO e CaO em proporção de 50 % em massa. No mais, as mesmas reações químicas são esperadas.

A calcinação dos hidróxidos também foi feita de forma semelhante, alterando-se o tempo e a temperatura de reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho, que indicaram que as condições propostas inicialmente para este material (ver Tabela 9) não foram adequadas para completar a reação.

Ainda nesta Etapa 2 os materiais produzidos foram caracterizados com relação às suas propriedades superficiais e identificação de compostos presentes. A Figura 25 apresenta o fluxograma das atividades realizadas nessa Etapa.

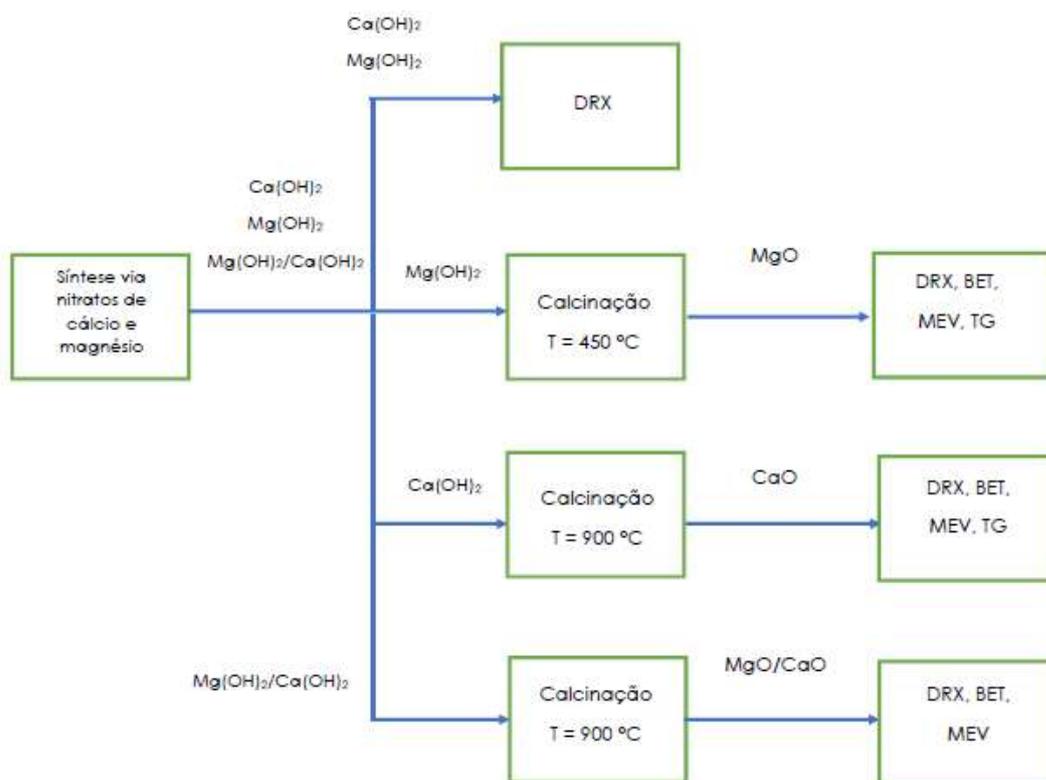


Figura 25: Fluxograma de atividades experimentais da Etapa 2.

3.3.2.1. Síntese dos materiais adsorventes

A síntese dos hidróxidos seguiu, em linhas gerais, o mesmo procedimento da Etapa 1, começando com a preparação de uma solução aquosa diluída dos seus respectivos nitratos em 200 mL de água deionizada. No caso do $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

foram dissolvidos 19,7 g de $Mg(NO_3)_2$, para o $Ca(NO_3)_2$ foram dissolvidos 12,9 g de $Mg(NO_3)_2$ e para a mistura $Mg(OH)_2/Ca(OH)_2$, 9,7 g de $Mg(NO_3)_2$ e 6,4 g de $Ca(NO_3)_2$.

A alcalinização do meio reacional foi feita com uma solução de NaOH 1M. O aparato experimental apresentado anteriormente na Figura 22 foi novamente utilizado nesta etapa. O consumo de NaOH 1M calculado foi de 180 mL para o $Mg(OH)_2$, 130 mL para o $Ca(OH)_2$ e 154 mL para a mistura $Mg(OH)_2/Ca(OH)_2$. O precipitado foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa a 120 °C por 20 horas. Após a secagem, este foi macerado manualmente e reservado para ensaios posteriores.

A calcinação dos hidróxidos para produção dos óxidos também foi feita da mesma forma que na Etapa 1, com revisões nas temperaturas e tempos de reação conforme descrito na Tabela 11. O procedimento de resfriamento das amostras após calcinação foi feito de forma mais criteriosa, utilizando-se dessecador à vácuo para evitar a presença de umidade durante este processo.

Tabela 11: Parâmetros de calcinação das amostras produzidas

Hidróxidos sintetizados	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Óxidos produzidos	Amostra
$Mg(OH)_2$	A12	450	4,0	MgO	A16
$Ca(OH)_2$	A13	900	4,0	CaO	A15
$Mg(OH)_2/Ca(OH)_2$	A14	900	4,0	MgO/CaO	A17

Todos os procedimentos de síntese foram realizados no laboratório da Casa XXI, que integra o DEQM desta Universidade.

3.3.2.2. Caracterização dos materiais adsorventes

Conforme mencionado anteriormente, será utilizado neste trabalho um conjunto de técnicas de laboratório bem definidas e confiáveis, com o objetivo de caracterizar os óxidos que foram produzidos nesta etapa experimental. Algumas

análises apresentadas foram realizadas no Laboratório de Catálise Combinatorial (LACCO), que integra a DICAP do INT, enquanto outras foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), que integra o DEQM da PUC-Rio.

1) Análise das propriedades superficiais pelo Método de BET

ROUQUEROL *et al.* (2014) apresentam o modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller no desenvolvimento da metodologia de determinação das propriedades superficiais de um material adsorvente. Destaca-se que esta metodologia se baseou na equação de Langmuir para adsorção em uma camada, adaptando-a a levantamentos experimentais para adsorção em multicamadas.

A equação de BET (16) é apresentada abaixo:

$$\frac{P}{Va.(P - P^{\circ})} = \frac{1}{Vm \times C} + \frac{(C - 1)}{Vm \times C} \times \frac{P}{P^{\circ}} \quad (16)$$

Onde: Va – volume de gás adsorvido, Vm – volume de gás necessário para formação de monocamada, P/P^o – pressão relativa do adsorbato, C – constante de BET, relacionada à energia de adsorção da 1^a monocamada.

A metodologia de análise de área superficial pela técnica de BET se baseia no levantamento de dados experimentais e no uso dessa equação para traçar uma reta experimental. Conhecendo-se o volume experimental de gás necessário para formação de uma monocamada, a área (S) é definida como segue na equação (17).

$$S = Vm \times Am \times N \quad (17)$$

Onde: Am – área ocupada por uma molécula e N – número de Avogadro.

A análise da porosidade da superfície é feita utilizando-se o método de BJH (Barret, Joyner e Halenda), também descrito por ROUQUEROL *et al.* (2014). Este método utiliza como base o levantamento experimental da pressão relativa onde ocorre a condensação capilar e sua dependência com o raio do poro onde ela ocorre, além da equação de Kelvin (18), que segue.

$$\ln \frac{P}{P^{\circ}} = \frac{-2\gamma V_1}{RT} \times \frac{1}{r_m} \quad (18)$$

Onde: γ - tensão superficial do N_2 líquido a 77 K, V_1 – volume molar do N_2 líquido a 77 K e r_m – raio do menisco formado no poro.

O artigo de YU *et al.* (2003), discutido previamente na revisão bibliográfica, apresenta resultados de um ensaio de adsorção de nitrogênio, realizado em um Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP 2010, da *Micrometrics*, que utiliza o método de BET para o cálculo da área superficial e o método de BJH para o cálculo da distribuição de volume de poros a partir dos dados de dessorção do nitrogênio.

As Figuras 26 e 27 apresentam os gráficos que foram levantados a partir deste experimento, mostrando as isotermas de adsorção de nitrogênio do $Mg(OH)_2$ e do MgO sintetizados, bem como os resultados de distribuição do diâmetro de poros calculados pelo método de BJH.

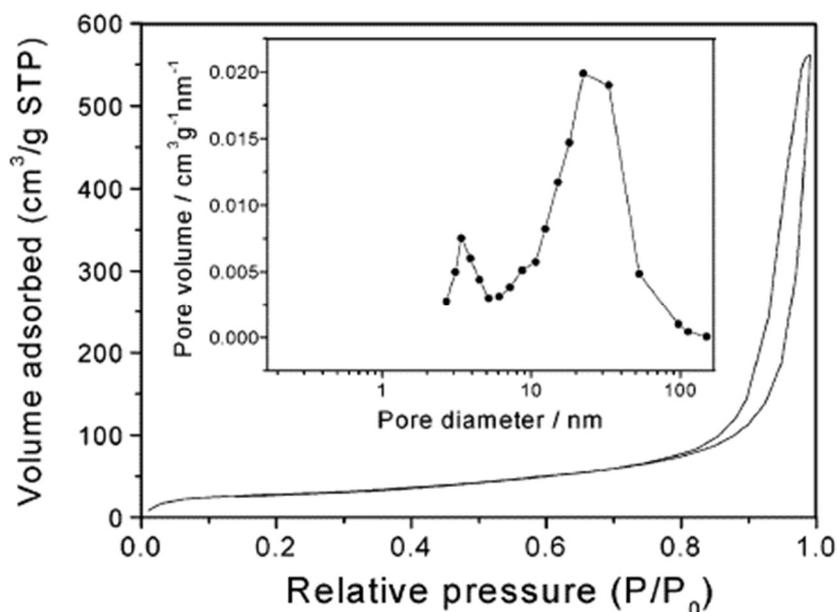


Figura 26: Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros para $Mg(OH)_2$ (YU *et al.*, 2003, p. 68).

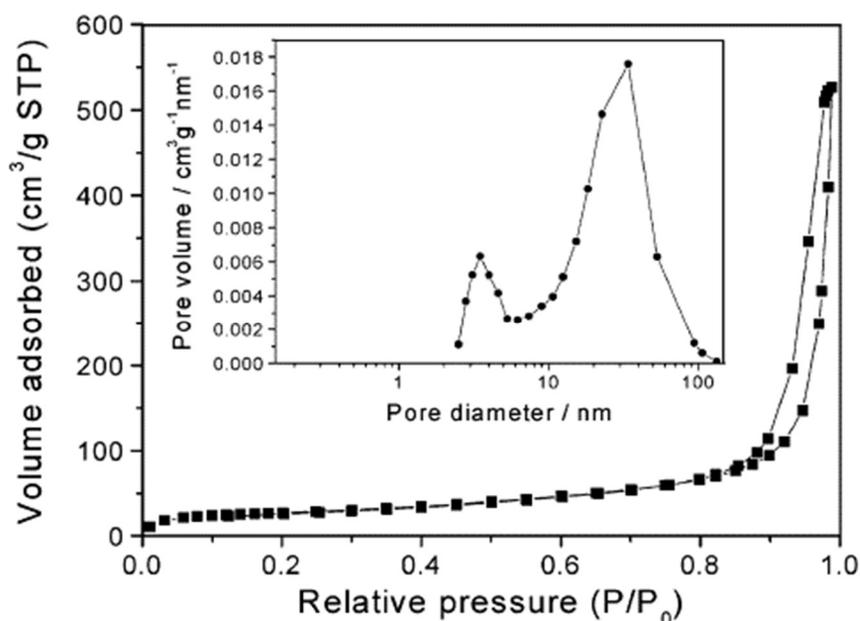


Figura 27: Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros para MgO (YU *et al.*, 2003, p. 68).

As isotermas de adsorção do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do MgO não diferem entre si, indicando que as características superficiais do hidróxido foram mantidas após a calcinação. Os resultados apresentados por YU *et al.* (2003) confirmam essa observação, tanto que a área superficial calculada pelo método BET para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto a do MgO foi de $97 \text{ m}^2/\text{g}$., virtualmente idênticas dentro da margem de erro do equipamento. Os resultados do diâmetro de poros também foram semelhantes, sendo que as duas amostras contêm mesoporos na mesma faixa de diâmetro: entre 3,6 e 36 nm para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e entre 3,5 e 35 nm para o MgO.

Com relação à análise da forma das isotermas, conforme classificação da IUPAC, é possível identificar que ambas as isotermas são do tipo IV. Estas são isotermas características de sólidos mesoporosos, e normalmente apresentam histerese provocada pela condensação capilar do gás durante o processo de dessorção. YU *et al.* (2003), no entanto, identificam que as isotermas são do tipo III. É possível inferir que os autores tenham utilizado uma classificação anterior à última válida apresentada pela IUPAC, pois apesar da classificação discordante, estes destacam as mesmas propriedades qualitativas da isoterma do tipo IV. Além disso, os autores correlacionam o tipo de histerese apresentada com a existência de partículas de formato plano, o que daria origem a poros entre as partículas em formato de fenda que facilitaríamos a condensação do gás após a adsorção.

Prosseguindo na análise do método de BET, têm-se também outros resultados apresentados por DING *et al.* (2000) para o MgO obtido após calcinação do Mg(OH)₂ a 450 °C, em procedimento já descrito aqui. O artigo apresenta a área superficial calculada por este método e o diâmetro de partícula que pode ser estimado, conforme a equação (19), a partir desta área.

$$dp = \frac{6 \times 10^3}{S \times \rho} \quad (19)$$

Onde: S – área superficial específica em m²/g e ρ - massa específica em g/cm³.

Esta expressão é válida se for considerado que as partículas têm formato aproximadamente esférico, de diâmetro dp. No entanto, DING *et al.* (2001) afirmam que uma aproximação para o formato cúbico é possível, se for considerado uma partícula esférica inscrita em um cubo, cujo lado é igual ao diâmetro da esfera. Porém, é uma aproximação pouco viável visto que as áreas do cubo e da esfera são significativamente diferentes.

A Tabela 12 segue adiante com os resultados de área superficial calculada pelo método de BET para todas as amostras de MgO, bem como o diâmetro de partícula relacionado a cada uma. A numeração foi estipulada pelos autores para diferenciar o método de síntese utilizado pelos autores.

Tabela 12: Área superficial específica calculada pelo método de BET e estimativa do diâmetro de partícula. Fonte – adaptado de DING *et al.*, 2000.

Número da amostra	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro de partícula (nm)
2	122,05	13,73
4	132,21	12,68
5	161,49	10,38
7	147,71	11,35
9	143,37	11,69

A mesma metodologia foi utilizada neste trabalho para o cálculo das propriedades das superfícies dos óxidos sintetizados. As análises foram realizadas no equipamento Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP 2420, da *Micrometrics*, no LACCO do INT.

Antes da análise propriamente dita as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, que consiste em mantê-las em estufa durante 12 horas, a 100 °C, para remover a água adsorvida superficialmente. Na Tabela 13 estão indicadas as amostras que foram analisadas.

Tabela 13: Amostras analisadas no ASAP 2420

Amostra	Composição esperada	Massa (mg)
A15	CaO	319
A16	MgO	276
A17	MgO/CaO	308

Após o pré-tratamento, as amostras foram colocadas no ASAP. Primeiramente foram submetidas a um tratamento térmico, que consiste em aquecimento de 20 °C até 300 °C, sob vácuo de 3 $\mu\text{m Hg}$, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, o equipamento procedeu automaticamente aos procedimentos de adsorção de nitrogênio a -196,0 °C. O gás passa pela amostra, dentro uma faixa pré-determinada de pressões. As alterações na concentração de saída do gás são medidas por um detector de condutividade térmica.

Após a finalização da análise são informados os dados necessários para elaboração dos gráficos, como isoterma de adsorção, por exemplo, além das demais informações que podem ser calculadas usando-se as metodologias de BET e BJH.

2) Difração de Raios X

Diversas técnicas de caracterização de materiais sólidos são utilizadas nas referências que foram consultadas para esta pesquisa, sendo a difração de raios X a mais comum. O resultado da incidência dos raios X no material a ser testado

é a difração desses nos átomos que constituem sua rede cristalina. Essa difração é uma característica única de cada material, muitas vezes referida na literatura especializada como a “impressão digital” deste. O ângulo de difração (θ) é o ângulo que a radiação incidente faz com os planos difratores que formam a rede cristalina do material.

O resultado apresentado pelo equipamento de DRX é o difratograma, que apresenta a intensidade dos picos de difração incidentes no eixo das ordenadas e a posição angular destes (2θ) no eixo das abcissas. Cada pico pode ser associado ao plano difrator que gerou sua difração. Essa associação é conhecida como indexação dos planos difratores, e sua consequência é a identificação dos picos através dos índices de Miller, que mostram a localização geométrica destes planos (hkl) na rede de células unitárias. O formato dos picos pode ser afetado pelo tamanho das partículas: quando são muito pequenas, ocorre alargamento dos picos. Este comportamento é esperado no difratograma de materiais nanoestruturados.

No artigo de DING *et al.* (2000) a caracterização do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do MgO sintetizados via método hidrotérmico foi feita com a técnica de DRX. Com esta técnica foi possível fazer a identificação das fases presentes no material, antes (hidróxido de magnésio: a) e depois da calcinação (óxido de magnésio: b), conforme Figura 26 que apresenta o difratograma abaixo.

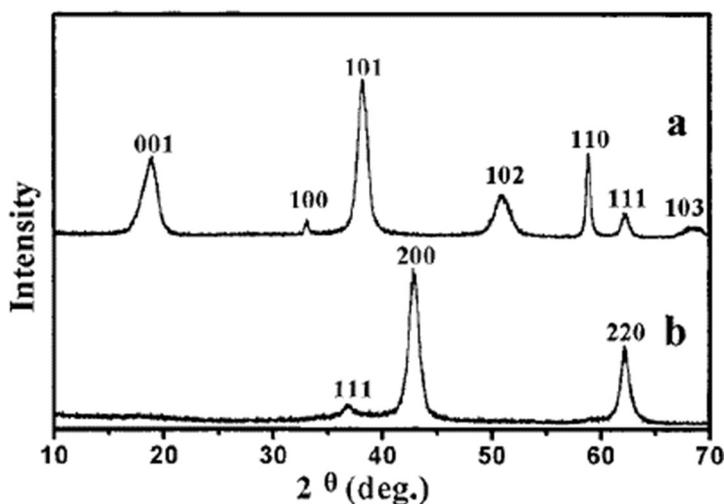


Figura 28: Padrões de DRX do hidróxido de magnésio (a) e do óxido de magnésio (b) produzidos via método hidrotérmico (DING *et al.*, 2000, p. 436).

Primeiramente, os padrões de difração das amostras são compatíveis com a base de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), o que confirma a identificação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do MgO sintetizados. Podemos ver também a indexação dos picos de difração, identificando os planos de difração em cada um deles. DING *et al.* (2000) dão destaque ao fato de que o alargamento dos picos de difração indica que as partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO são muito pequenas. Outra informação importante que pode ser extraída dos resultados de difração de raios X é a estimativa do tamanho das partículas difratoras, ou seja, o tamanho do cristalito, a partir da equação (20) de Scherrer (MAJHI *et al.*, 2010, p. 4712):

$$D_c = k \lambda / \beta \cos\theta \quad (20)$$

Onde: D_c = tamanho médio do cristalito, K = constante de valor aproximado de 0,9, λ = comprimento de onda dos raios X, β = largura do pico de difração na metade da sua altura e θ = ângulo de Bragg.

A mesma metodologia foi utilizada neste trabalho para a caracterização dos óxidos sintetizados, utilizando-se o método de Difração de Raios X. As amostras foram analisadas nos laboratórios da PUC-Rio e do INT. Em ambos os laboratórios foi utilizado um Difratorômetro D8, da *Bruker*, conforme descrito na Tabela 14, variando-se o modelo e alguns parâmetros de varredura.

Tabela 14: Características dos equipamentos de DRX utilizados

Características	LDRX – PUC	LACCO – INT
Modelo	Discover	Advance
Detector	Lynxeye	Lynxeye
Voltagem e Amperagem	40 kV e 40 mA	40 kV e 40 mA
Faixa 2θ	15° a 90°	20° a 90°
Incremento	0,02°	0,02°
Tempo por passo	1,2 s	1,0 s

Foi utilizado um porta-amostras do tipo rotativo, normalmente escolhido para análise de pós. A fonte de raios X é um tubo com anodo de cobre, com

comprimento de onda característico de 1,54056 Å. Toda a operação do equipamento é feita de forma automática.

Todas as amostras foram submetidas a um procedimento de secagem em estufa, a 100 °C por 20 horas, antes da análise de DRX. Na Tabela 15 indicamos as amostras que foram analisadas e o equipamento utilizado.

Tabela 15: Resumo das amostras analisadas no DRX

Amostra	Descrição da amostra	Laboratório utilizado
A8	MgO – 450 °C	LDRX – PUC
A9	CaO – 600 °C	LDRX – PUC
A12	Mg(OH) ₂ – nitrato	LDRX – PUC
A13	Ca(OH) ₂ – nitrato	LDRX – PUC
A15	CaO – 900 °C	LACCO – INT
A16	MgO – 450 °C	LACCO – INT
A17	MgO/CaO – 900 °C	LACCO – INT

Os resultados experimentais obtidos relacionam a posição dos planos difratados em relação ao feixe (2θ) e a intensidade do sinal refratado, que é calculada a partir da distância entre os planos difratados. Estes dados foram utilizados na elaboração dos difratogramas.

Com o uso do *software* DIFFRAC.EVA V.3, da *Bruker*, as fases presentes na amostra foram identificadas. Este programa disponibiliza informações do banco de dados cristalográficos COD (*Crystallography Open Database*), e fornece informações que permitem a comparação entre os dados experimentais e os que constam das fichas catalográficas desse banco de dados, com base na posição, intensidade relativa e forma dos picos observados. Os resultados da identificação de fases serão apresentados no próximo capítulo.

Além disso, foi realizado um tratamento de refinamento de estrutura e análise quantitativa pelo método de Rietveld, que é um método matemático de

refinamento de dados experimentais obtidos na análise de DRX. O método de Rietveld é um ajuste matemático iterativo de um padrão real (dados experimentais) com um modelo (teórico), que utiliza o método dos mínimos quadrados para minimizar a diferença entre os pontos medidos e calculados. Esse tratamento foi realizado utilizando-se outro *software* da *Bruker*, o DIFFRAC.TOPAS V.4.2. O *software* utiliza as informações constantes de arquivos CIF, que são obtidos a partir dos perfis catalogados que foram definidos na identificação de fases. Estes arquivos contemplam informações visuais das redes cristalinas dos compostos selecionados. Estes procedimentos fornecem como resultado informações como o diâmetro do cristalito, que poderá ser comparado com o diâmetro da partícula calculado a partir das informações do método de BET, além de quantidade relativa das fases, importante para verificar a eficácia do método de síntese selecionado.

3) MEV/EDS

Outra técnica de caracterização das superfícies de materiais selecionada para este trabalho é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilita a visualização da superfície e definição de suas características morfológicas. No trabalho de YU *et al.* (2003) são apresentadas imagens obtidas através desta técnica, que mostram as características morfológicas das superfícies dos materiais obtidos, $Mg(OH)_2$ e MgO , conforme pode ser visualizado na Figura 29.

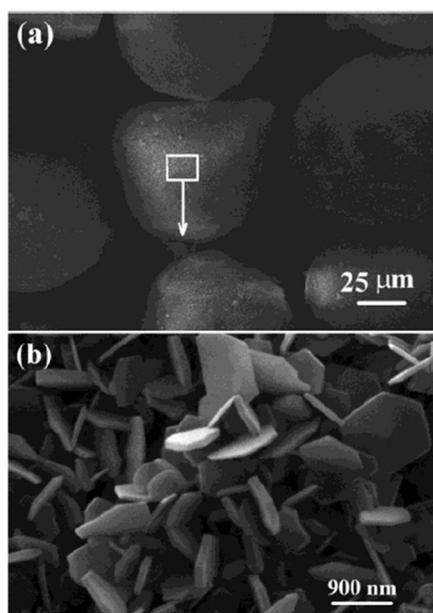


Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $Mg(OH)_2$ (YU *et al.*, 2003, p. 66).

A primeira imagem mostra uma morfologia esferoidal para o hidróxido de magnésio, em escala de 25 μm . Em maior detalhe, escala de 900 nm logo abaixo, revela-se bem definida e de placas hexagonais. YU *et al.* (2003) reportam que as placas hexagonais têm espessura de 50-110 nm, bastante reduzida, e que essa morfologia é consistente com a esperada na literatura referente à brucita, um mineral de fórmula molecular $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Informações sobre a superfície dos materiais nesse nível de detalhe são importantes para entender o comportamento destes no processo de adsorção. Neste caso específico é esperado que esse material tenha uma área superficial significativamente alta.

Outra imagem obtida nos ensaios apresentados por YU *et al.* (2003) revelam mais detalhes do MgO obtido após a calcinação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresentado anteriormente. É possível ver na Figura 28, com escala de 1400 nm, que a morfologia de placas hexagonais é mantida.

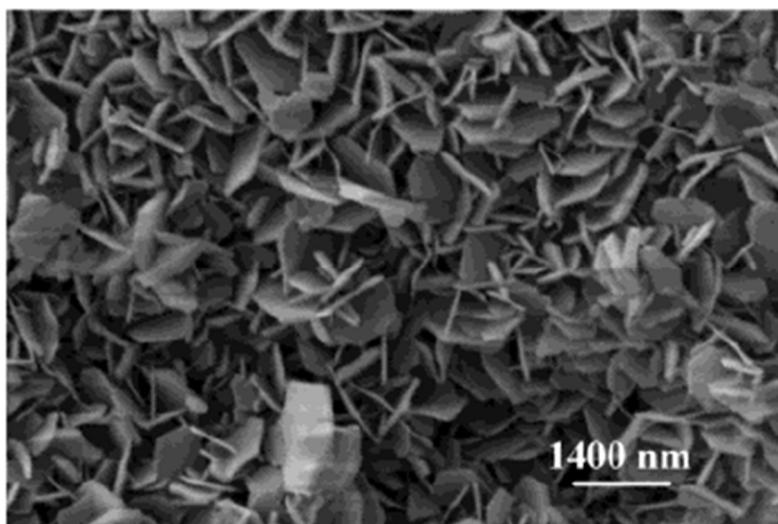


Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do MgO obtido após calcinação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (YU *et al.*, 2003, p. 67).

Esta metodologia também foi utilizada neste trabalho. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas com o objetivo de estudar a morfologia da superfície dos óxidos sintetizados. Nestas análises foi utilizado um equipamento da marca FEI, modelo MEV INSPECT S50, com emissão de elétrons por filamento de tungstênio. Estas análises foram feitas no laboratório CENANO do INT, com uma voltagem de 20 kV, magnificação de 250, 500 e 5000 vezes, com escalas de 300, 100 e 10 μm .

De forma complementar foram feitas análises de EDS para verificação da composição elementar e análise qualitativa nas superfícies das amostras, selecionando-se algumas regiões para avaliar a composição.

4) TG dos óxidos

A análise termogravimétrica dos óxidos sintetizados foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento da Etapa 1, quando foi feita a análise dos hidróxidos para caracterização. Nesta fase, no entanto, ela tem o objetivo de permitir observar se ocorre alguma decomposição inesperada nos óxidos, em função da presença de contaminantes ou outros compostos que pudessem interferir no resultado deste trabalho.

Dessa maneira, a análise termogravimétrica foi feita aquecendo-se a amostra de 25 °C até a temperatura máxima de 950 °C, a uma taxa de 20 °C/min. O aquecimento foi feito em atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Após o encerramento do programa os dados foram analisados e os resultados serão apresentados posteriormente.

3.3.3. Etapa 3 – Testes de Adsorção de dióxido de carbono

Nesta etapa experimental as amostras sintetizadas e caracterizadas na Etapa 2 foram submetidas a ensaios relacionados ao seu comportamento na adsorção de dióxido de carbono. Esta técnica de Dessorção à Temperatura Programada foi analisada na revisão de literatura, em um primeiro momento, a partir do trabalho de KLEPEL & HUNGER (2005), que apresentou um método de avaliação da dessorção de CO₂ previamente adsorvido em zeólitas comerciais. Além deste, também foi analisado o método proposto por ZHAO *et al.* (2011), que usou a mesma técnica para avaliar o processo em óxido de magnésio.

A metodologia utilizada neste trabalho foi desenvolvida a partir dos estudos citados anteriormente, além da metodologia proposta por RODRIGUES *et al.* (2013), que incluiu novas etapas de tratamento da superfície dos materiais selecionados para processos baseados em adsorção. No caso desses autores, a técnica de TPD de CO₂ foi utilizada para medir de forma indireta a força de sítios básicos presentes em óxidos que poderiam ser utilizados como catalisadores. Apesar das diferentes aplicações, é possível adaptar a metodologia para medir as

quantidades de CO_2 adsorvido e basear a discussão a respeito da adequação destes para essa adsorção.

Os testes de TPD de dióxido de carbono foram feitos em um equipamento AutoChem II 2920, da *Micromeritics*. A Figura 31 apresenta fotografia do equipamento utilizado.



Figura 31: Equipamento utilizado nos ensaios de Dessorção à Temperatura Programada (fotografia, acervo pessoal, 30/01/2018).

A Figura 32 apresenta o fluxograma das atividades realizadas nessa Etapa.



Figura 32: Equipamento utilizado nos ensaios de Dessorção à Temperatura Programada (fotografia, acervo pessoal, 30/01/2018).

Inicialmente foi realizado um pré-tratamento na amostra, que consiste em mantê-la em estufa durante 20 horas, a 100 °C, para remover a água adsorvida superficialmente. A Tabela 16 apresenta as amostras e as respectivas quantidades utilizadas nos testes.

Tabela 16: Amostras analisadas no procedimento de Dessorção à Temperatura Programada

Amostra	Composição esperada	Massa (mg)
A15	CaO	319
A16	MgO	104
A17	MgO/CaO	308

Em seguida, a amostra foi colocada no reator acoplado ao equipamento. A primeira etapa do procedimento é uma secagem a 150 °C, durante 30 minutos, sob fluxo de 40 mL/min de nitrogênio. Na etapa seguinte, a temperatura foi elevada para 450 °C. Chegando-se a este patamar, foi introduzido fluxo de 50 mL/min de hidrogênio (10 % em volume em mistura com nitrogênio), durante 60 minutos, para redução de quaisquer compostos formados e conseqüente limpeza da superfície para a adsorção. Após a redução, foi realizada uma purga de 30 minutos com hélio, a uma vazão de 25 mL/min, mantendo-se a temperatura a 450 °C, e uma

oxidação com ar sintético a uma vazão de 20 mL/min durante 30 minutos para restauração dos sítios superficiais do óxido.

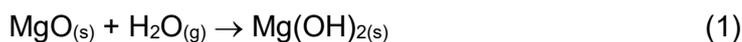
A adsorção do CO₂ é feita à temperatura ambiente, em fluxo de 25 mL/min durante 60 minutos, seguida de uma nova purga com hélio para eliminar o CO₂ fisissorvido. É durante o processo de dessorção que serão medidas as quantidades de CO₂ adsorvidas. Para este processo ocorrer, a temperatura do reator é elevada a uma taxa de 10 °C/min até 900 °C, usando hélio como gás de arraste a uma vazão de 50 mL/min. O sinal é monitorado utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD). A análise do sinal medido permite quantificar o CO₂ total quimissorvido e mostrar, na forma de gráficos, o comportamento do processo e os picos de temperatura de dessorção do gás. Estes resultados serão apresentados posteriormente.

4 Resultados e discussão

4.1. Avaliação termodinâmica das reações

4.1.1. Análise de estabilidade dos óxidos

Nesse item são apresentados os resultados obtidos na análise termodinâmica das reações de formação dos hidróxidos, a partir de seus óxidos, na presença de umidade. A equação química (1) representa a reação do óxido de magnésio.



A Figura 33 apresenta os diagramas de especiação referentes a essa reação, obtidos conforme simulação descrita no item 3.2.

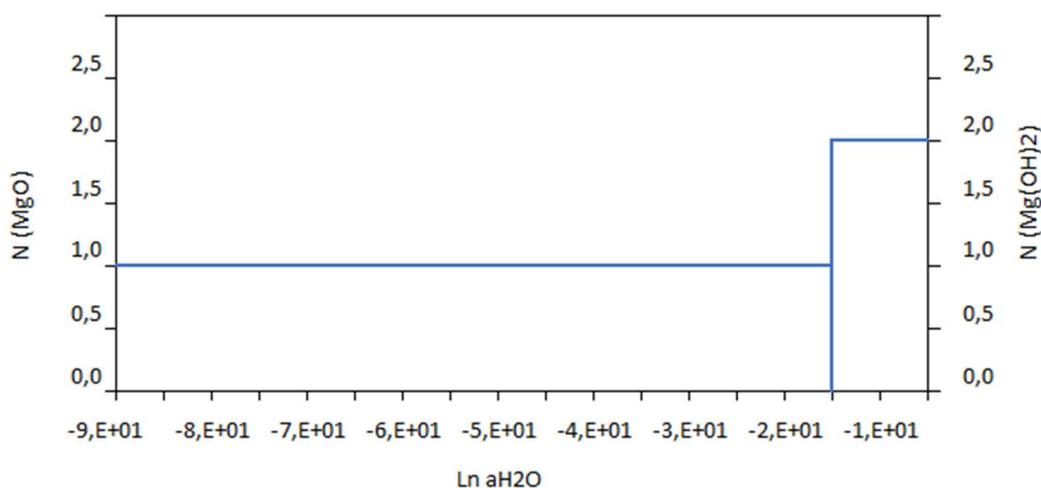


Figura 33: Diagramas de especiação do MgO e Mg(OH)₂ em presença de umidade, a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

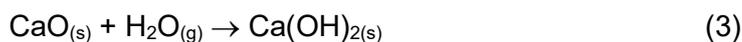
Os diagramas são complementares e relacionam a pressão parcial da água com o número de moles do óxido ou hidróxido, indicando a tendência termodinâmica da reação e separando duas regiões distintas. O limite entre as regiões é a reta traçada a partir do valor aproximado de $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = -14$. À esquerda

dessa reta prevalece o MgO e à direita o Mg(OH)₂. A constante de equilíbrio para esta reação pode ser escrita como segue na equação (2).

$$K_{eq} = (a_{H_2O})^{-1} = (p_{H_2O})^{-1} \quad (2)$$

A pressão parcial da água no ponto que limita as duas regiões é da ordem de 10⁻⁷ atm, e a constante de equilíbrio, conseqüentemente, de 10⁷ atm. Isso indica que, quando submetido a uma pressão parcial de H₂O superior a 10⁻⁷ atm, nas condições propostas, a tendência termodinâmica da reação é a formação do Mg(OH)₂, implicando em diversas conseqüências que serão analisadas mais adiante junto com os outros resultados. É necessário destacar que a cinética da reação não é considerada nessa avaliação, e que não é possível prever no contexto deste trabalho o tempo necessário para que a reação se complete, apesar de ser fortemente favorável do ponto de vista termodinâmico.

Com relação ao óxido de cálcio, a equação química (3) representa esta reação.



A Figura 34 apresenta os diagramas de especiação referentes a essa reação, obtidos igualmente conforme simulação descrita no item 3.2.

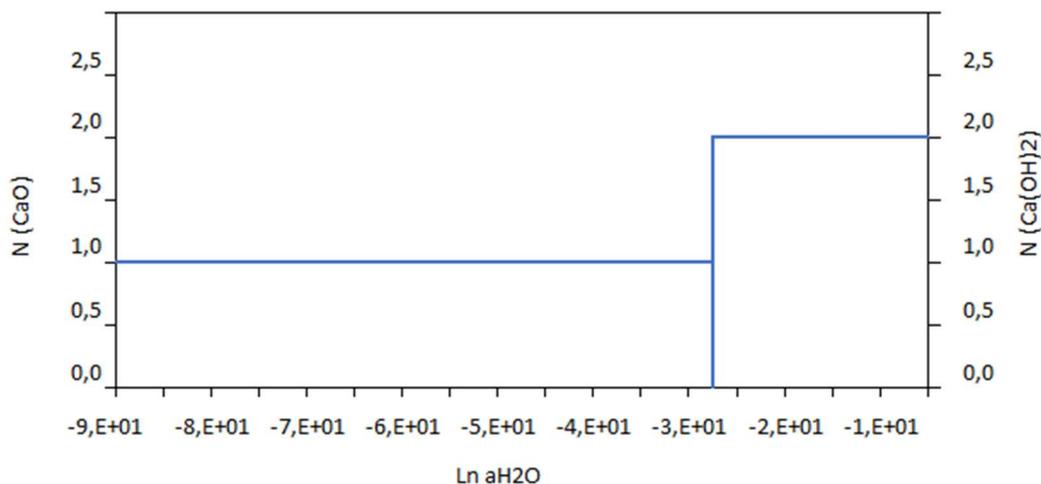
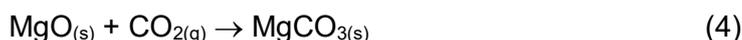


Figura 34: Diagramas de especiação do CaO e Ca(OH)₂ em presença de umidade, a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

O raciocínio aplicado à reação de formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode ser igualmente aplicado para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nesse caso, o limite entre as regiões é o valor aproximado do $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = -27$, prevalecendo à esquerda o CaO e à direita o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A tendência termodinâmica de formação deste hidróxido é ainda mais acentuada do que a do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, para valores de pressão parcial de água maiores que 10^{-12} atm.

4.1.2. Formação de carbonatos

Nesse item são apresentados os resultados da avaliação da tendência termodinâmica à formação de carbonatos, em presença de CO_2 , a partir dos óxidos e dos hidróxidos sintetizados. A equação química (4) representa a reação do óxido de magnésio.



A Figura 35 apresenta os diagramas de especiação referentes a essa reação, obtidos conforme simulação descrita no item 3.2.

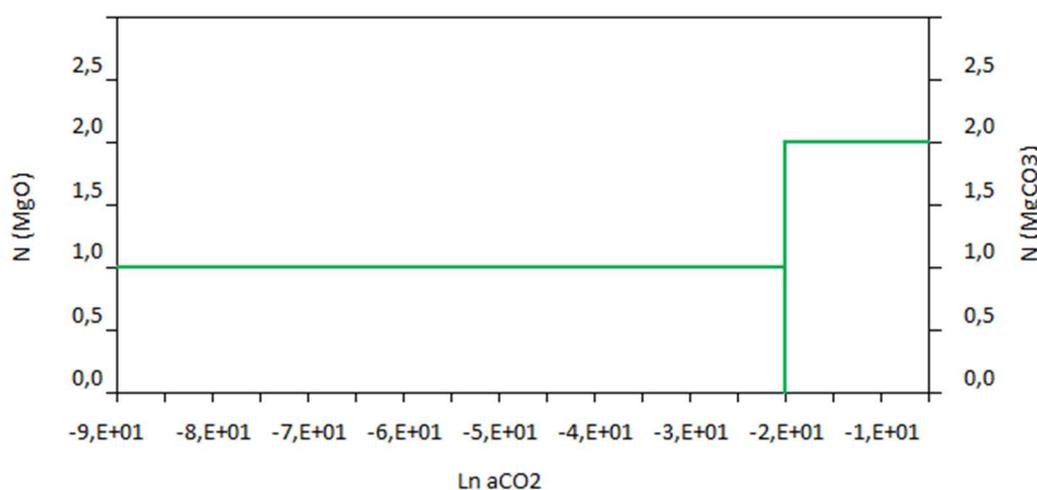
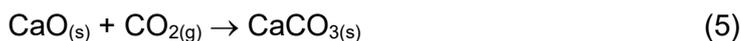


Figura 35: Diagramas de especiação do MgO e MgCO_3 em presença de CO_2 , a 25°C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

Nesse caso, o limite entre as regiões é o valor aproximado do $\ln(p_{\text{CO}_2}) = -20$, prevalecendo à esquerda o MgO e à direita o MgCO_3 . A pressão parcial do CO_2 nesse ponto é da ordem de 10^{-9} atm. Para valores superiores a esse a tendência é a formação do MgCO_3 . Com relação ao óxido de cálcio, a equação química (5) representa esta reação.



A Figura 36 apresenta os diagramas de especiação.

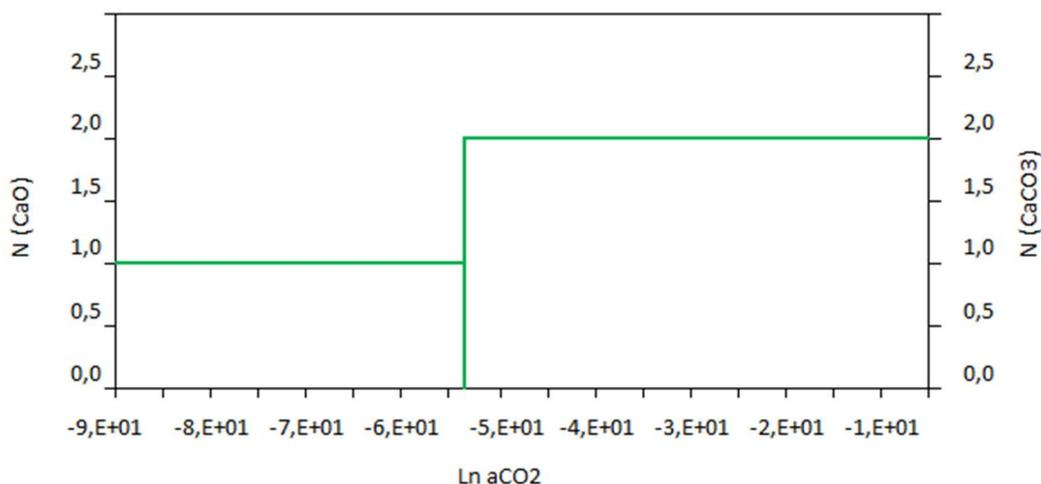


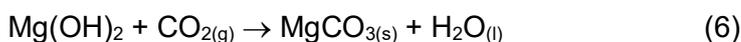
Figura 36: Diagramas de especiação do CaO e CaCO₃ em presença de CO₂, a 25 °C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

Nesse caso, o limite entre as regiões é o valor aproximado do $\ln(p_{\text{CO}_2}) = -53$, prevalecendo à esquerda o CaO e à direita o CaCO₃. A pressão parcial de CO₂ nesse ponto é da ordem de 10⁻²⁵ atm. Para valores superiores a esse a tendência é a formação do CaCO₃.

A tendência termodinâmica de formação dos carbonatos a partir dos óxidos de magnésio e de cálcio é extremamente favorável, do ponto de vista termodinâmico, sendo mais pronunciada no CaO do que no MgO, se levarmos em conta as pressões parciais de CO₂ no equilíbrio em ambos os casos. Enquanto para o MgO qualquer valor de pressão parcial acima de 10⁻⁹ atm desloca o equilíbrio no sentido do carbonato, para o CaO esse valor é da ordem de 10⁻²⁵ atm.

A tendência de formação de carbonatos a partir dos hidróxidos, em presença de CO₂, também foi simulada.

No caso do Mg(OH)₂, a reação ocorre conforme a equação (6).



A Figura 37 apresenta os diagramas de especiação.

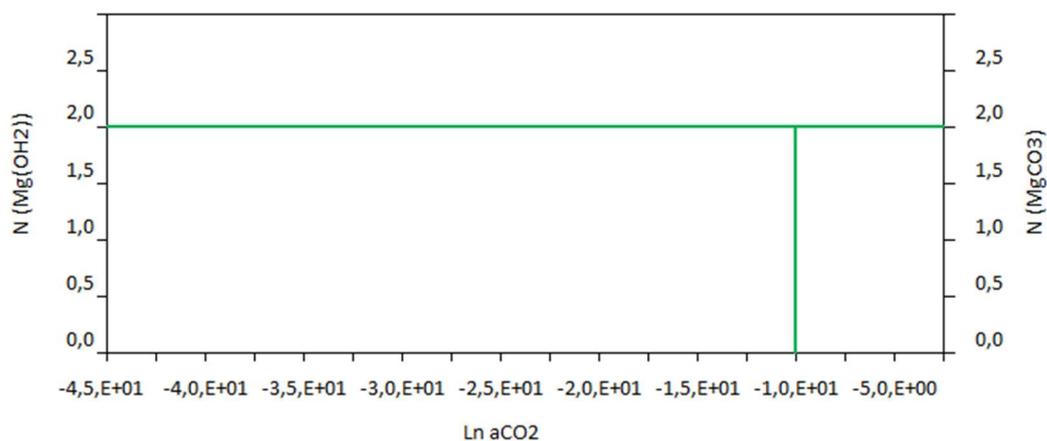
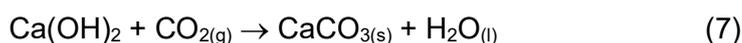


Figura 37: Diagramas de especiação do Mg(OH)_2 e MgCO_3 em presença de CO_2 , a 25°C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

Nesse caso, o limite entre as regiões é o valor aproximado do $\ln(p_{\text{CO}_2}) = -10$, prevalecendo à esquerda o Mg(OH)_2 e à direita o MgCO_3 . A pressão parcial nesse ponto é da ordem de 10^{-5} atm. Para valores superiores a esse a tendência termodinâmica é a formação do MgCO_3 . É uma tendência menos acentuada se compararmos com a reação do MgO com CO_2 , citada anteriormente, mas ainda assim bastante significativa, indicando que a formação de carbonatos tanto a partir do MgO quanto a partir do Mg(OH)_2 é favorável do ponto de vista termodinâmico.

A tendência de formação de carbonato de cálcio a partir do hidróxido também foi simulada, conforme a reação (7).



A Figura 38 apresenta os diagramas de especiação.

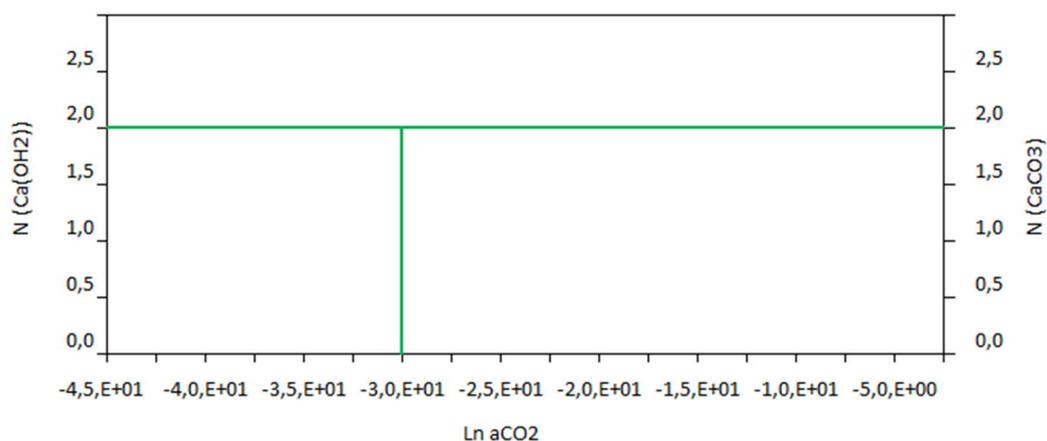
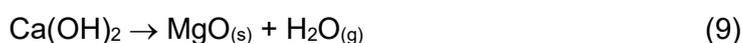
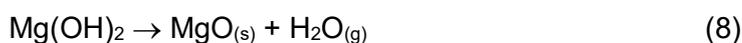


Figura 38: Diagramas de especiação do Ca(OH)_2 e CaCO_3 em presença de CO_2 , a 25°C e 1 atm, em atmosfera de nitrogênio.

O limite entre as regiões é o valor aproximado do $\ln(p_{\text{CO}_2}) = -30$, prevalecendo à esquerda o CaO e à direita o CaCO₃. A pressão parcial nesse ponto é da ordem de 10⁻¹⁵ atm. Para valores superiores a esse a tendência termodinâmica é a formação do CaCO₃. A tendência termodinâmica também é a formação do carbonato, menos favorável do que a reação com o óxido, mas ainda assim extremamente favorável. Pode-se concluir que, tanto a partir do CaO quanto a partir do Ca(OH)₂, a formação de carbonatos é extremamente favorável do ponto de vista termodinâmico.

4.1.3. Decomposição térmica

Nesse item são apresentados os resultados da avaliação das temperaturas de decomposição térmica dos hidróxidos e carbonatos sintetizados neste trabalho, conforme descrito no procedimento do item 3.2 e representados pelas equações químicas (8) e (9). A simulação da decomposição térmica foi feita considerando-se atmosfera de ar (79 % de N₂ e 21 % de O₂), reproduzindo as condições reais da síntese proposta, e iguais quantidades de cada hidróxido.



As Figuras 39 e 40 apresentam os diagramas obtidos a partir das simulações.

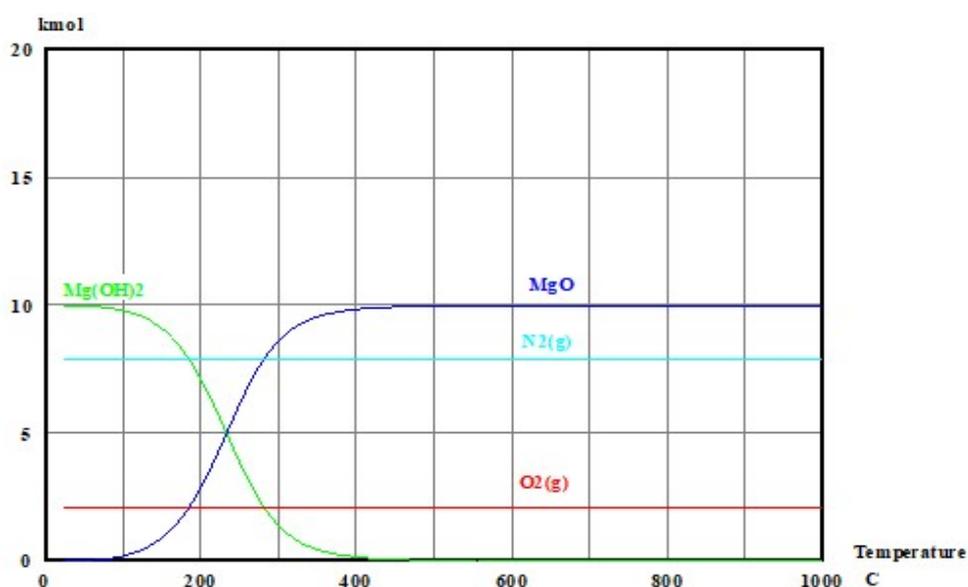


Figura 39: Diagrama de decomposição do hidróxido de magnésio.

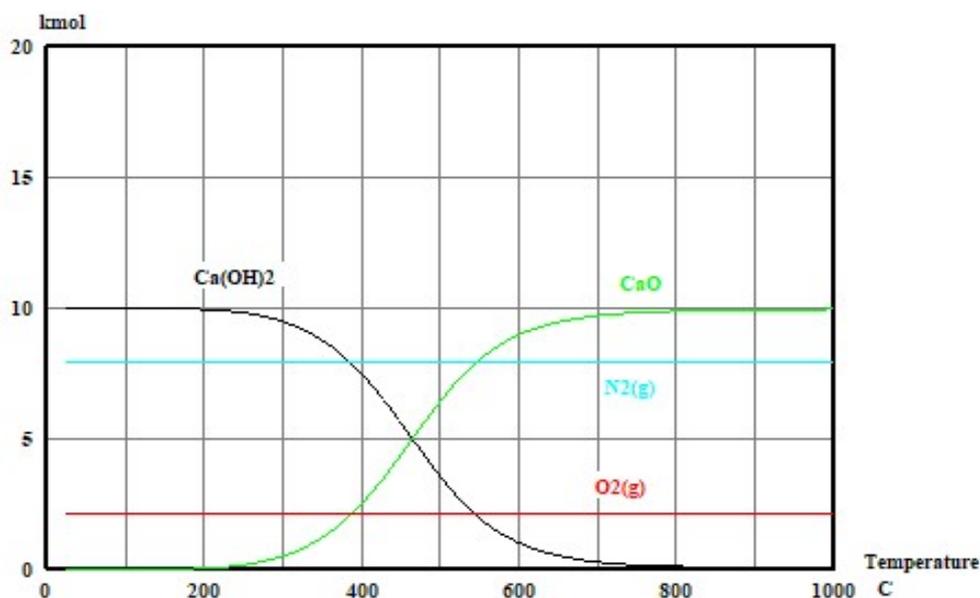
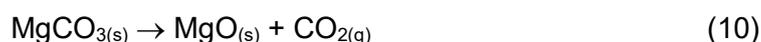


Figura 40: Diagrama de decomposição do hidróxido de magnésio.

Foi identificado que a decomposição ocorre a partir de aproximadamente 90 até 400 °C para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e a partir de 300 até 750 °C para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em valores aproximados. Os valores médios de temperatura de decomposição informados na literatura são 350 °C para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 512 °C para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (GREEN & PERRY, 2008).

O resultado da análise termogravimétrica considera somente o ponto de vista termodinâmico, desprezando-se assim os efeitos cinéticos e energia de ativação necessária, mas foi utilizado como um ponto de partida para a definição dos procedimentos de síntese dos óxidos neste trabalho. É importante destacar que o fato do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ser mais estável que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ confirma as observações da simulação do item 4.1.1, dado que a pressão parcial de H_2O necessária para sua formação é significativamente menor do que aquela necessária para formação do hidróxido de magnésio.

A decomposição dos carbonatos também foi simulada, nas mesmas condições, e as equações químicas (10) e (11) representam as reações esperadas.



As Figuras 41 e 42 apresentam os diagramas obtidos a partir das simulações.

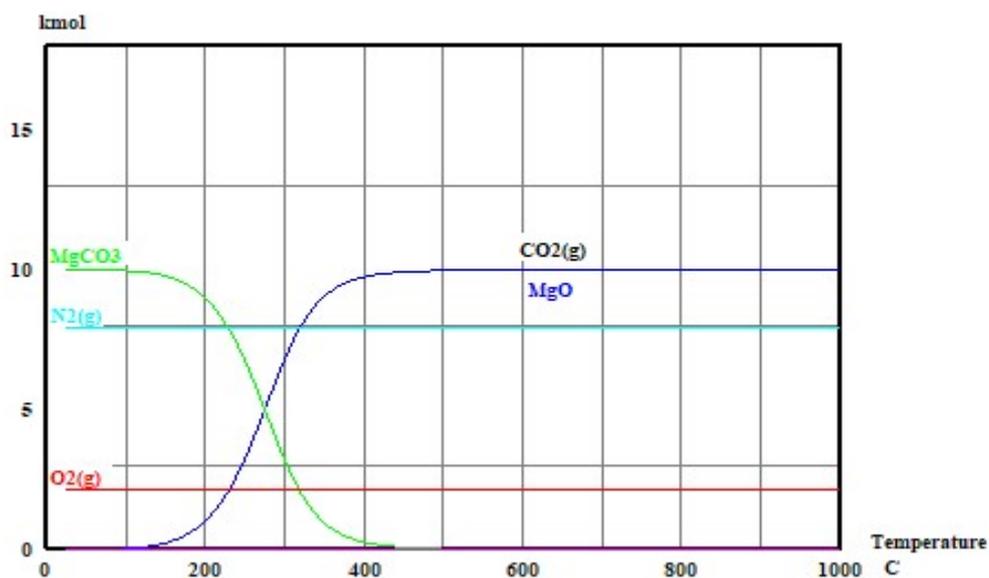


Figura 41: Diagrama de decomposição do carbonato de magnésio.

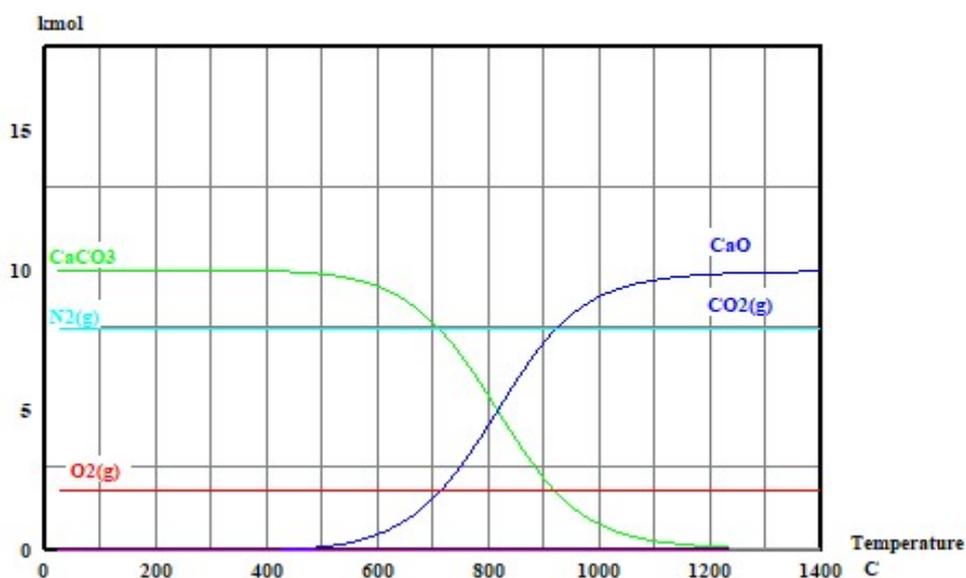


Figura 42: Diagrama de decomposição do carbonato de cálcio.

Foi identificado que a decomposição ocorre a partir de 100 até 400 °C para o MgCO_3 , e a partir de 600 até 1000 °C para o CaCO_3 , em valores aproximados. Os valores médios de temperatura de decomposição informados na literatura são 350 °C para o MgCO_3 e 825 °C para o CaCO_3 (GREEN & PERRY, 2008).

As considerações sobre os resultados da análise termogravimétrica, no que diz respeito à decomposição e estabilidade dos hidróxidos, também cabem nesse caso, considerando-se que os carbonatos seguem o mesmo perfil termodinâmico. Foi visto anteriormente que a pressão parcial de CO_2 para formação dos carbonatos de cálcio e magnésio, a partir de seus óxidos ou hidróxidos, é muito baixa.

É necessário destacar que nenhuma consideração a respeito da cinética dessas reações foi feita. Todas essas informações serão referenciadas posteriormente, enriquecendo as análises dos resultados experimentais.

Por fim, a Figura 43 apresenta os resultados obtidos para a simulação da decomposição térmica do NaNO_3 , conforme citado anteriormente, um contaminante do MgO sintetizado.

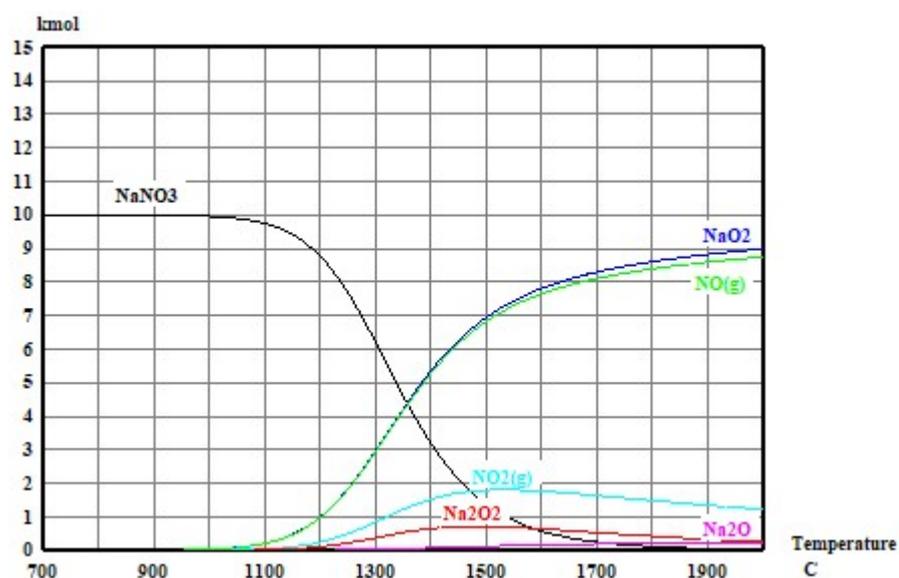


Figura 43: Diagrama de decomposição do nitrato de sódio.

É possível verificar que o nitrato de sódio começa a se decompor termicamente a partir de 900 °C, aproximadamente.

4.2. Etapa 1 – Investigação de propriedades e definição de procedimentos

4.2.1. Análise termogravimétrica dos hidróxidos

A análise termogravimétrica dos hidróxidos foi feita com o objetivo de discutir faixas de temperatura de calcinação e a possível presença de substâncias contaminantes. Na Figura 44 são apresentados os gráficos traçados a partir dos dados experimentais da decomposição térmica dos hidróxidos de magnésio, comercial (P.A.) ou sintetizado a partir do nitrato, conforme procedimento descrito anteriormente.

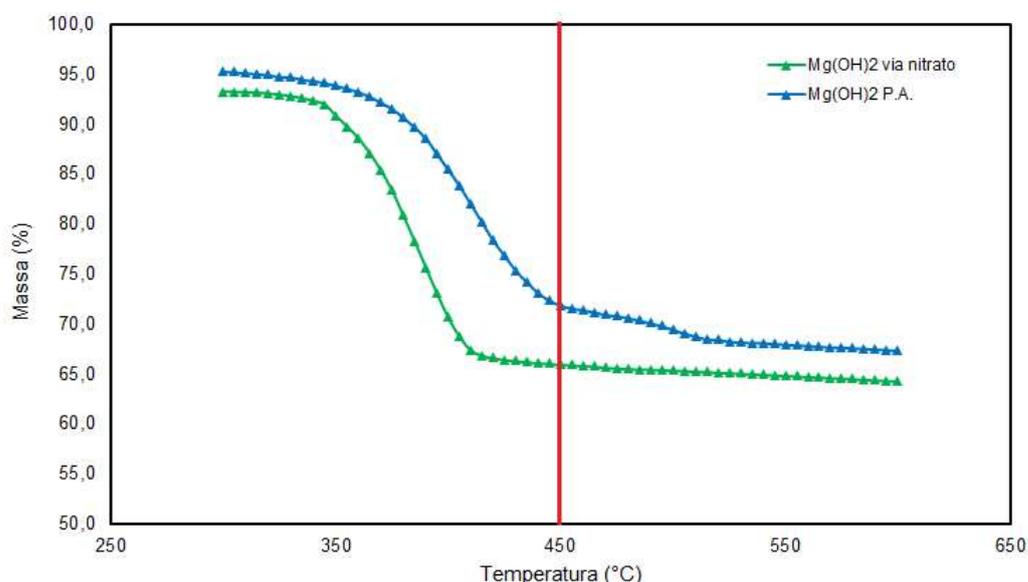


Figura 44: Decomposição térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em termobalança.

É possível observar um comportamento semelhante nos gráficos, independentemente do hidróxido utilizado. As perdas de massa registradas se devem à reação de decomposição térmica e formação do MgO . Em ambos os casos é possível observar o início da reação a partir de 350°C , aproximadamente, seguindo até a faixa de 450°C , indicada pela linha vermelha. A tendência observada nos dados experimentais da Figura 43 é coerente com a literatura consultada. Por exemplo, o trabalho de DING *et al.* (2000) relata ensaio termogravimétrico do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, analisado anteriormente e apresentado na Figura 23. Percebe-se uma tendência semelhante, com perda de aproximadamente 70% da massa original naquele experimento.

É interessante notar a formação de uma pequena inflexão entre 450 e 500 °C na decomposição do hidróxido comercial, o que não ocorre na decomposição do hidróxido sintetizado a partir do nitrato. Inicialmente essa inflexão pode ser creditada à presença de um contaminante, possivelmente $MgCO_3$ ou $CaCO_3$. O rótulo do reagente informa a presença de até 5% de diversos contaminantes. Apesar da avaliação termodinâmica apresentada no item 4.1 prever que a decomposição do $MgCO_3$ se inicie em torno de 100 °C, e a do $CaCO_3$ acima de 600 °C, valores em princípio incompatíveis com a faixa observada nessa inflexão, é possível assumir a presença desses contaminantes e sua influência no ensaio de termogravimetria. A termogravimetria do $Mg(OH)_2$ sintetizado no laboratório sugere uma pureza maior, que pode ser estimada em 100% para os propósitos desse trabalho.

Também foi realizada a análise de DRX das amostras resultantes da termogravimetria dos hidróxidos, onde TG1 é supostamente o MgO proveniente da calcinação do hidróxido comercial e TG3, do hidróxido sintetizado. As Figuras 45 e 46 apresentam os difratogramas obtidos a partir dessas análises.

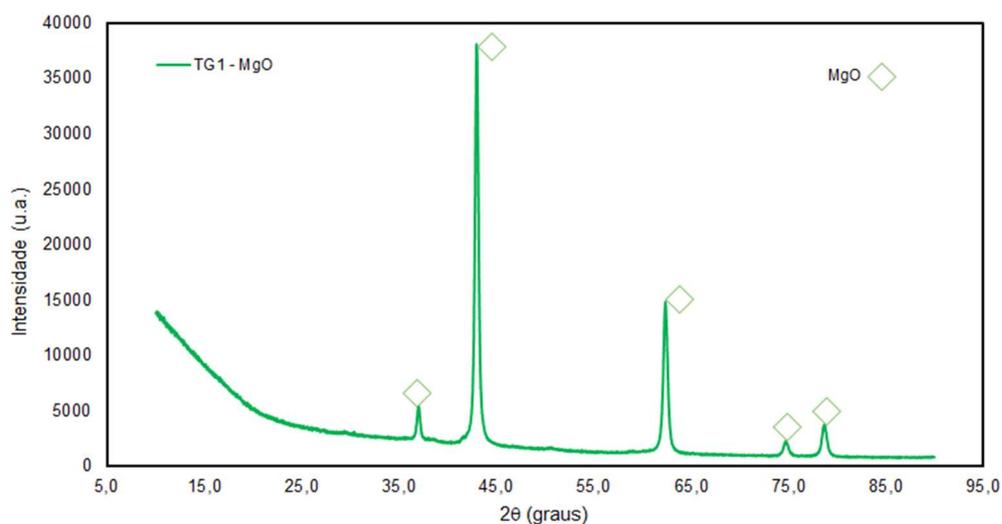


Figura 45: Difratograma da amostra TG1 - MgO.

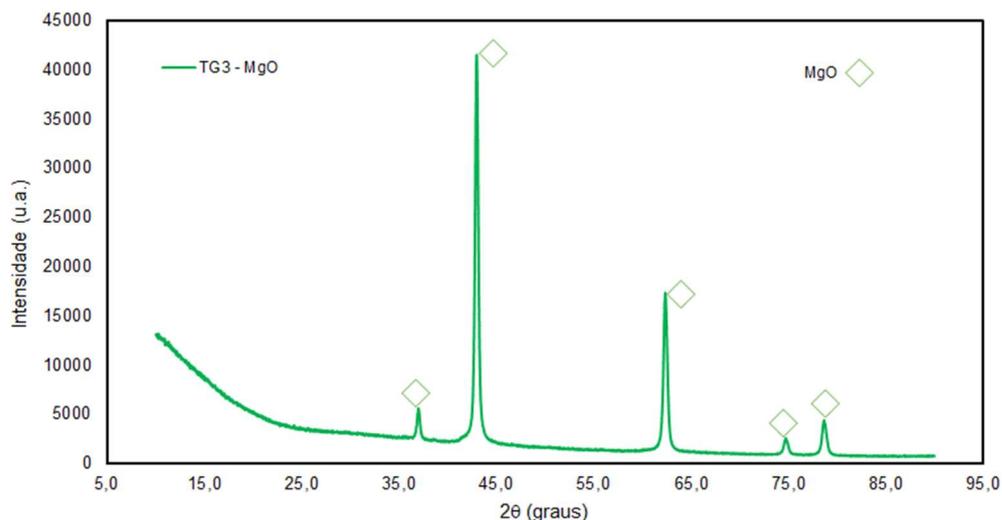


Figura 46: Difratograma da amostra TG3 - MgO.

A identificação qualitativa das fases indica que ambas as amostras são constituídas por MgO, sem presença significativa de outros compostos, como o CaCO_3 por exemplo, o que sugere um teor baixo de contaminantes compatível com os resultados da termogravimetria. A legenda da figura identifica os picos de difração característicos do material. Os balanços de massa realizados confirmaram a reação de decomposição térmica, apresentando resultados experimentais muito próximos dos esperados pela estequiometria da reação, com variações dentro da margem de erro do experimento. A Tabela 17 apresenta os resultados do balanço de massa das análises termogravimétricas.

Tabela 17: Resultados dos balanços de massa das amostras analisadas no ensaio termogravimétrico.

Amostra	Pureza (%)	Massa inicial hidróxido (g)	Massa teórica de óxido calculada (g)	Massa após TG (g)
TG1 - MgO	95	0,0530	0,0348	0,0360
TG3 - MgO	100	0,0710	0,0491	0,0460

De forma similar, foram feitos ensaios de decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Seguem abaixo na Figura 47 os gráficos traçados a partir dos dados experimentais deste ensaio:

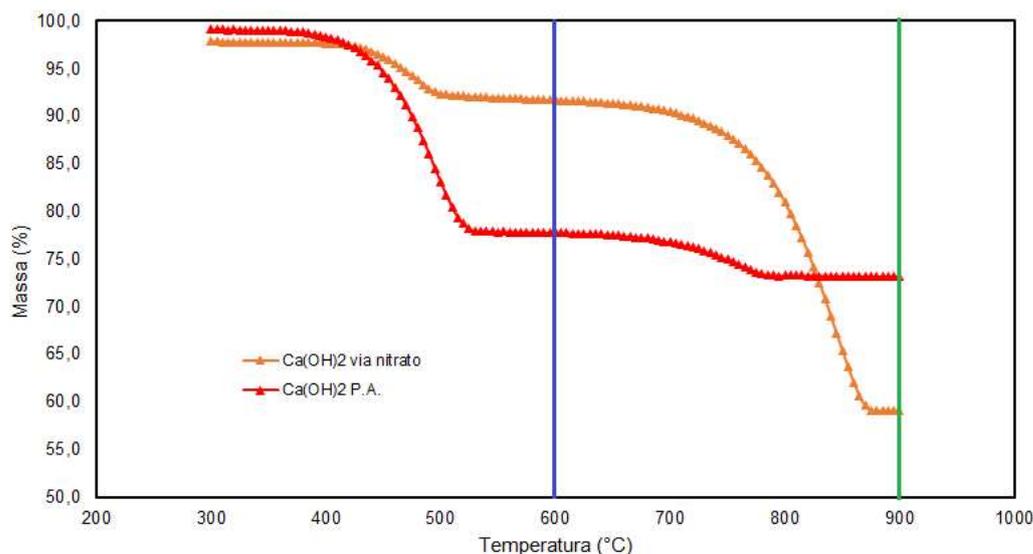


Figura 47: Decomposição térmica do Ca(OH)_2 em termobalança.

Na decomposição do Ca(OH)_2 observa-se uma perda de massa inicial entre 400 e 500 °C, a formação de um patamar, e novamente a partir de 700 até 850 °C, aproximadamente. Este comportamento é observado em ambos os casos, de forma qualitativa, diferenciando-se no quantitativo. É possível afirmar que a diferença entre as amostras está no teor de CaCO_3 presente. O Ca(OH)_2 comercial apresenta um teor de aproximadamente 2% de carbonato, podendo ser maior, visto que a formação do carbonato a partir do hidróxido é muito espontânea, sendo possível sugerir que a má conservação do reagente comercial e o seu envelhecimento favorecem o aumento do teor desse contaminante em presença do CO_2 no ar atmosférico. Assim, no caso do Ca(OH)_2 comercial ocorre uma perda de massa significativa na faixa de 400 a 500 °C, característica da decomposição do hidróxido. Por outro lado, na amostra do Ca(OH)_2 sintetizado, é possível inferir que durante a síntese do hidróxido houve formação indesejada de CaCO_3 , pois a maior perda de massa na termogravimetria está localizada na faixa de temperatura de 700 a 850 °C, típica da decomposição do carbonato. As faixas de temperatura observadas nas duas etapas da decomposição coincidem com a previsão da avaliação termodinâmica.

Também foi realizada a análise de DRX das amostras resultantes da termogravimetria dos hidróxidos, onde TG2 é supostamente o CaO proveniente da calcinação do hidróxido comercial e TG4, do hidróxido sintetizado.

As Figuras 48 e 49 apresentam os difratogramas obtidos a partir dessas análises.

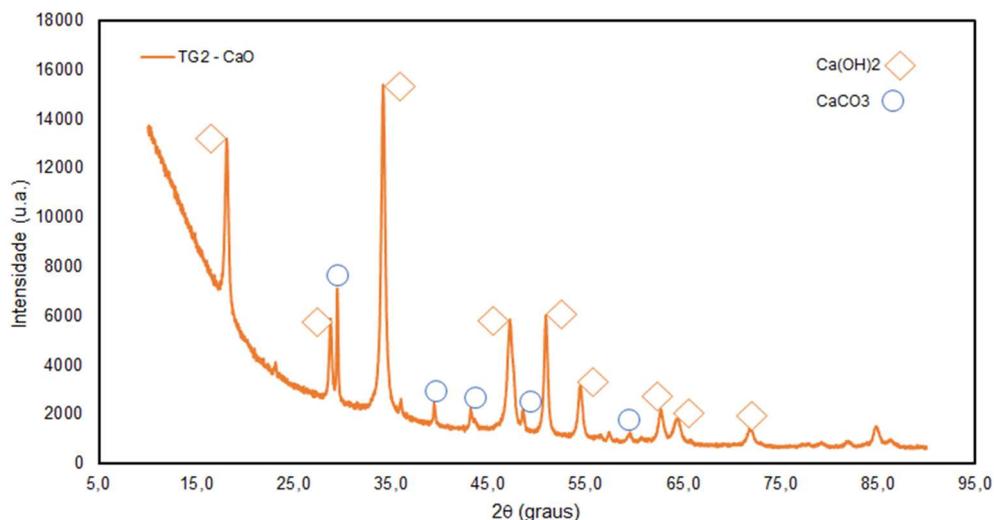


Figura 48: Difratograma da amostra TG2 - CaO.

A identificação qualitativa das fases no difratograma da amostra TG2 indica a presença de uma mistura de Ca(OH)_2 e CaCO_3 , em vez do CaO esperado, o que pode ser creditado à má preservação da amostra após a realização da análise termogravimétrica, visto que o resultado da avaliação termodinâmica prevê que o CaO tende a reagir com H_2O ou CO_2 presentes na atmosfera, de forma extremamente favorável, formando carbonato ou hidróxido. A legenda da figura identifica alguns dos picos de difração característicos de cada material.

A Figura 49 apresenta o difratograma da amostra TG4.

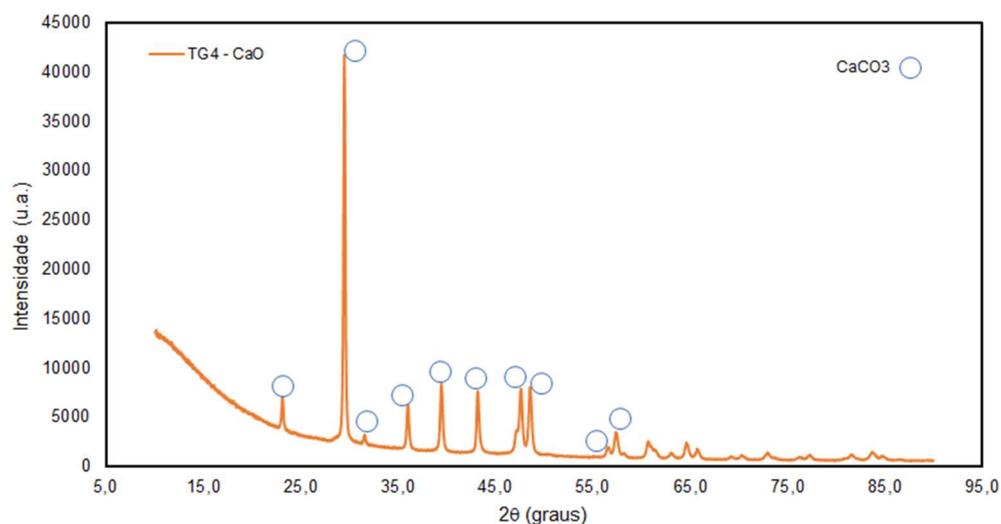


Figura 49: Difratograma da amostra TG4 - CaO.

Por outro lado, na amostra TG4 é identificada somente a presença de CaCO_3 . Não é possível explicar completamente a ausência do Ca(OH)_2 nessa

amostra, dentro do contexto desse trabalho. No entanto, é possível inferir algumas observações a respeito da termodinâmica e da cinética das reações. Os resultados das simulações apresentados nos itens 4.1.1. e 4.1.2 indicam que o CaO formado tende a se transformar em CaCO_3 em um ambiente onde a pressão parcial de CO_2 seja superior a 10^{-25} atm, ou seja, extremamente favorável termodinamicamente. Para o Ca(OH)_2 a tendência é um pouco menor, com p_{CO_2} superior a 10^{-15} atm, e para o CaO se transformar em Ca(OH)_2 , 10^{-12} atm. Somente a tendência termodinâmica já seria suficiente para ser entendido que, ao fim, uma amostra de CaO exposta ao ar acabaria se transformando completamente em CaCO_3 , dependendo somente do tempo decorrido. No caso das amostras TG2 e TG4, no entanto, somente a segunda se transformou totalmente, apesar do mesmo tipo de armazenamento e de terem sido feitas e analisadas juntas. A partir daí, é possível sugerir que o envolvimento da cinética foi importante, nesse caso. Acredita-se que a amostra TG4 seja formada por partículas menores, pois o hidróxido que a originou foi sintetizado em laboratório pelo método de precipitação. Ao contrário, a amostra TG2 veio de um hidróxido comercial. Nesse caso, o menor tamanho de partículas pode explicar a cinética acelerada da amostra TG4 em relação à TG2.

Voltando-se às amostras de MgO, TG1 e TG3, foi comentado anteriormente que estas se mostraram mais estáveis, apresentando somente MgO em sua composição. Nesse caso, é possível sugerir que a cinética da transformação destas em Mg(OH)_2 ou MgCO_3 é bem mais lenta, uma vez que a termodinâmica também é bastante favorável, conforme resultados das simulações citados anteriormente.

De forma complementar, foram feitos os balanços de massa das análises termogravimétricas, conforme resultados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados dos balanços de massa das amostras analisadas no ensaio termogravimétrico.

Amostra	Pureza (%)	Massa inicial hidróxido (g)	Massa teórica de óxido calculada (g)	Massa após TG (g)
TG2 - CaO	98	0,0700	0,0519	0,0512
TG4 - CaO	100	0,0650	0,0491	0,0384

O balanço de massa da amostra TG2 apresentou resultado coerente com a decomposição do hidróxido em óxido, com a massa teórica e experimental mostrando diferença dentro da faixa de erro esperada. Por outro lado, a amostra TG4 apresentou uma massa experimental significativamente menor que o previsto na estequiometria, o que confirma a sugestão de maior teor de carbonatos observado.

4.2.2. Resultados da síntese preliminar dos óxidos

Em paralelo às análises do item 4.2.1. foram realizadas as sínteses preliminares dos óxidos de magnésio e cálcio, seguindo os procedimentos experimentais descritos nos itens 3.3.1.1. e 3.3.1.3., produzindo as amostras conforme descrito na Tabela 19.

Tabela 19: Amostras preliminares de óxido

Número da amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Óxidos produzidos
A8	450	MgO
A9	600	CaO

A Figura 50 apresenta o difratograma obtido a partir da análise de DRX da amostra 8.

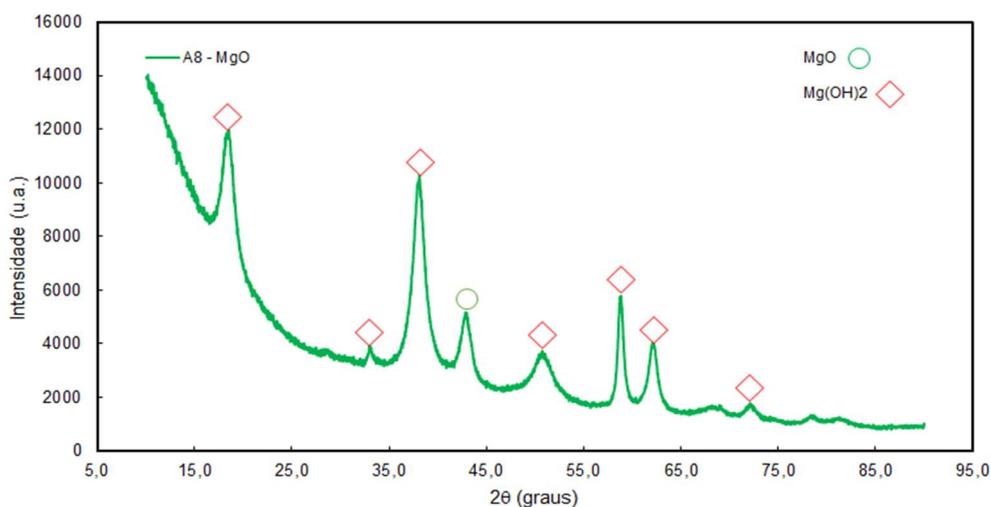


Figura 50: Difratograma da amostra A8 – MgO.

A identificação qualitativa das fases indica que a amostra A8 é uma mistura de MgO e Mg(OH)₂, prevalecendo o hidróxido. A legenda da figura identifica os picos de difração característicos de cada material. Toda a análise feita até aqui indica que a temperatura de calcinação de 450 °C é adequada para esta reação, então a presença de hidróxido pode ser creditada à reação reversa, por contato do óxido com a umidade do ar, visto que essa amostra foi exposta durante o resfriamento após a calcinação e a termodinâmica dessa reação é favorável. Em função desse resultado, foi definido que as próximas calcinações seriam feitas por 4 horas, na mesma temperatura, e foram tomadas medidas para melhorar a preservação da amostra, como o resfriamento da mesma em dessecador com vácuo e armazenamento em frascos de vidro.

Com relação à amostra A9, a Figura 51 apresenta o difratograma obtido a partir da sua análise de DRX.

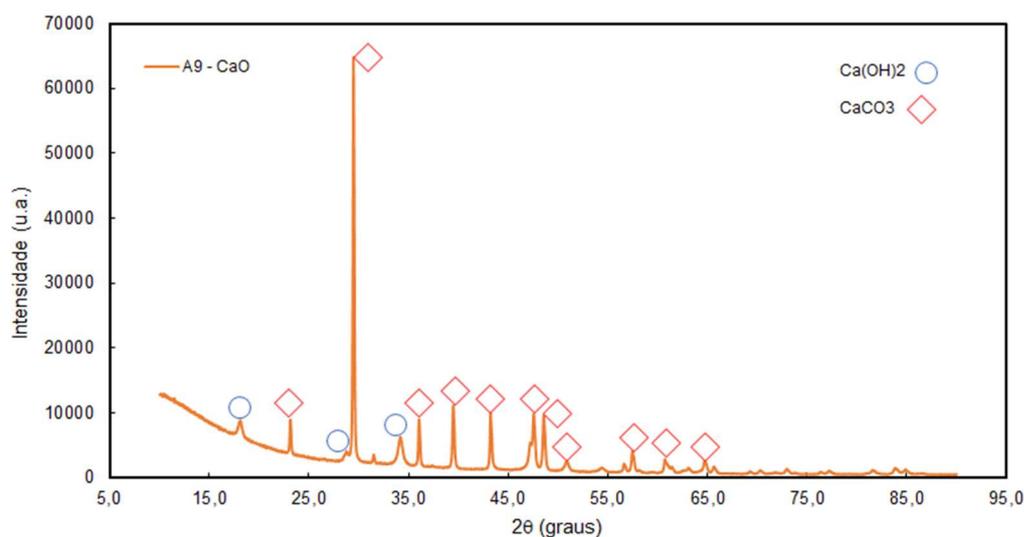


Figura 51: Difratograma da amostra A9 – CaO.

A identificação qualitativa das fases indica que a amostra A9 é uma mistura de CaCO₃ e Ca(OH)₂, prevalecendo o carbonato. A legenda da figura identifica os picos de difração característicos de cada material. Essa amostra foi calcinada a 600 °C por duas horas. Os resultados do DRX combinados com a avaliação termodinâmica realizada no item 4.1 indicam que esta temperatura não é adequada. A formação do carbonato foi provocada pela reação do hidróxido com o CO₂, discutida na análise termogravimétrica do Ca(OH)₂. Assim, decidiu-se por aumentar a temperatura de calcinação para 900 °C, utilizando-se o mesmo tempo de 4 horas indicado para amostra A8. As temperaturas de 600 e 900 °C foram

marcadas com uma linha azul e outra verde, respectivamente, na Figura 47, de forma a ilustrar a adequação da última ao processo proposto.

4.3. Etapa 2 – Síntese e caracterização dos materiais adsorventes

Nessa Etapa foram novamente sintetizados os hidróxidos de magnésio e cálcio, a partir dos respectivos nitratos, conforme procedimento descrito no item 3.2.1. e, a partir desses, os óxidos correspondentes. Nesse item são apresentados os resultados de caracterização e definição de propriedades superficiais destes materiais.

4.3.1. Áreas superficiais e diâmetros de partículas

A Tabela 20 apresenta os resultados das áreas superficiais das amostras de óxido sintetizadas nessa etapa. O diâmetro médio da partícula foi calculado a partir da área superficial, supondo partículas esféricas, usando-se a equação (18) apresentada previamente no item 3.3.2.2. Os valores de massa específica dos óxidos foram obtidos em GREEN & PERRY (2008).

Tabela 20: Caracterização das amostras pelo método de BET.

Amostras analisadas	Área superficial (m ² /g)	Massa específica do material (g/cm ³)	Diâmetro médio da partícula (nm)
A15 - CaO	19	3,35	94
A16 - MgO	34	3,58	49
A17 - MgO/CaO 50 %	26	3,47	67

Os valores de área superficial são diferentes dos obtidos por PHILIPP & FUJIMOTO (1991), apresentados na Tabela 6. É possível creditar essas diferenças às temperaturas utilizadas nos processos. Enquanto aqueles autores utilizaram a temperatura de 900 °C para todas as amostras, independente da composição, esse trabalho considerou utilizar uma temperatura menor, em princípio mais adequada, para o MgO. De fato, a área superficial obtida foi superior àquela relatada por PHILIPP & FUJIMOTO (1991) na Tabela 6 para o MgO, de 17,5 m²/g. Isso pode ser creditado ao fato de que temperaturas altas podem alterar a estrutura do Mg(OH)₂ durante o processo o processo de calcinação. Dessa

forma, mesmo que a síntese do hidróxido produza uma estrutura com partículas reduzidas e área superficial elevada, durante a calcinação essa estrutura colapsaria e o resultado seria bastante diferente. Outros autores como YU *et al.* (2003), por exemplo, relatam esse tipo de problema e destacam a importância do controle da temperatura durante o processo de calcinação.

Por outro lado, a área superficial relatada para o CaO na Tabela 6 é maior, 30,7 m²/g, bem como as áreas da maioria das misturas sintetizadas. No caso dos autores citados, todas as amostras são submetidas a uma elevação gradual de temperatura, enquanto nesse trabalho as amostras são colocadas na mufla após a estabilização da mesma na temperatura selecionada para síntese. É possível afirmar que o aumento gradual de temperatura, de alguma forma, contribui para a preservação da área superficial, reduzindo-se a possibilidade de ocorrência de sinterização. Porém, não é possível explicar com as informações disponíveis porque a área superficial da mistura MgO/CaO 50 % reportada por PHILIPP & FUJIMOTO (1991) se mostrou maior que as outras calculadas por esses autores.

Quando comparado com o método hidrotérmico, analisado na revisão bibliográfica, o que foi utilizado na síntese dos óxidos pode ser considerado bem menos eficiente no que diz respeito às áreas superficiais obtidas. Por exemplo, YU *et al.* (2003) e DING *et al.* (2000) relataram melhores resultados para o MgO, em torno de 100 m²/g. Apesar disso, os diâmetros médios de partícula calculados a partir da área superficial indicam que os materiais foram sintetizados em escala nanométrica.

O cálculo da área superficial foi feito utilizando-se o método de BET, descrito na metodologia experimental. As Figuras 52, 53 e 54 são a representação gráfica do método, e os coeficientes de ajuste das retas obtidas dentro da faixa de pressão relativa (P/P^0) de 0,0 a 0,25 são apresentados com o objetivo de ilustrar a precisão obtida nessas análises.

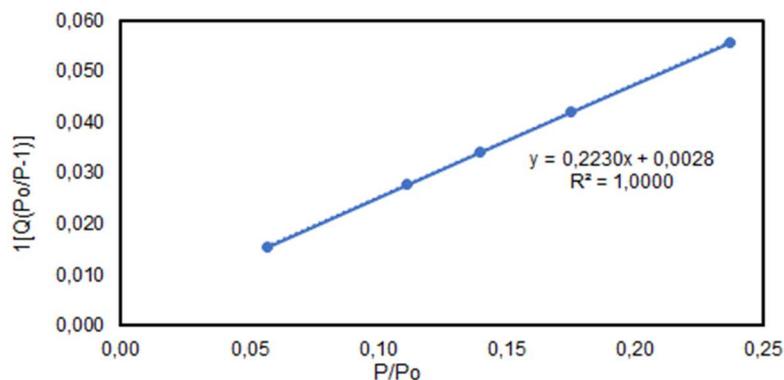


Figura 52: Representação gráfica do método de BET para a amostra A15 – CaO.

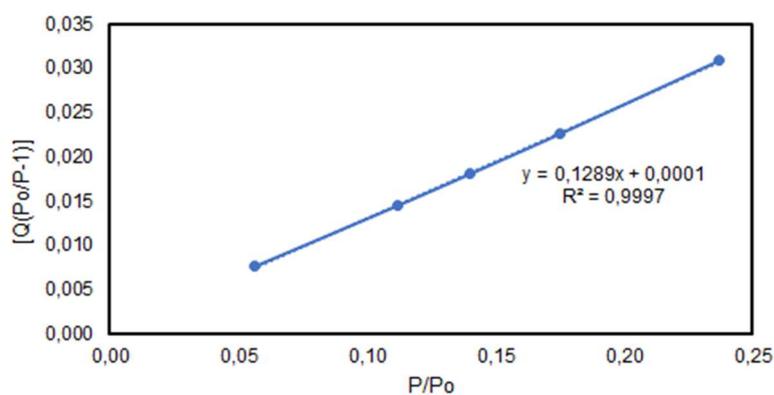


Figura 53: Representação gráfica do método de BET para a amostra A16 – MgO.

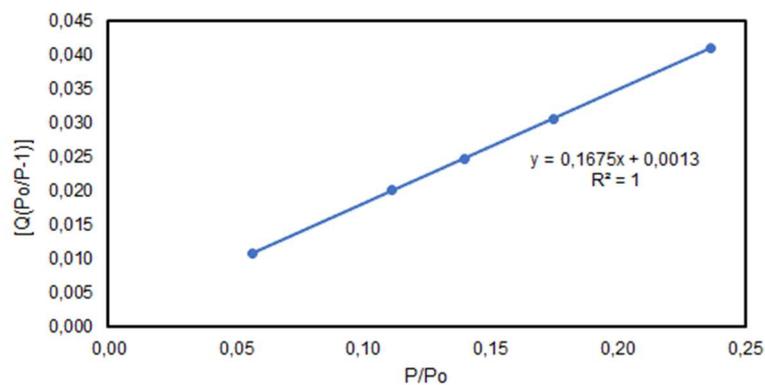


Figura 54: Representação gráfica do método de BET para a amostra A17 – MgO/CaO.

É possível observar que ajuste do modelo foi excelente, com o coeficiente de determinação (R^2) muito próximo da unidade nos três casos, o que denota que os valores de área superficial calculados são de alta confiabilidade.

4.3.2. Isotermas de adsorção

Nesse item são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio elaboradas com o método de BET, para caracterização das propriedades superficiais das amostras A15, A16 e A17. As Figuras 55, 56 e 57 mostram esses gráficos.

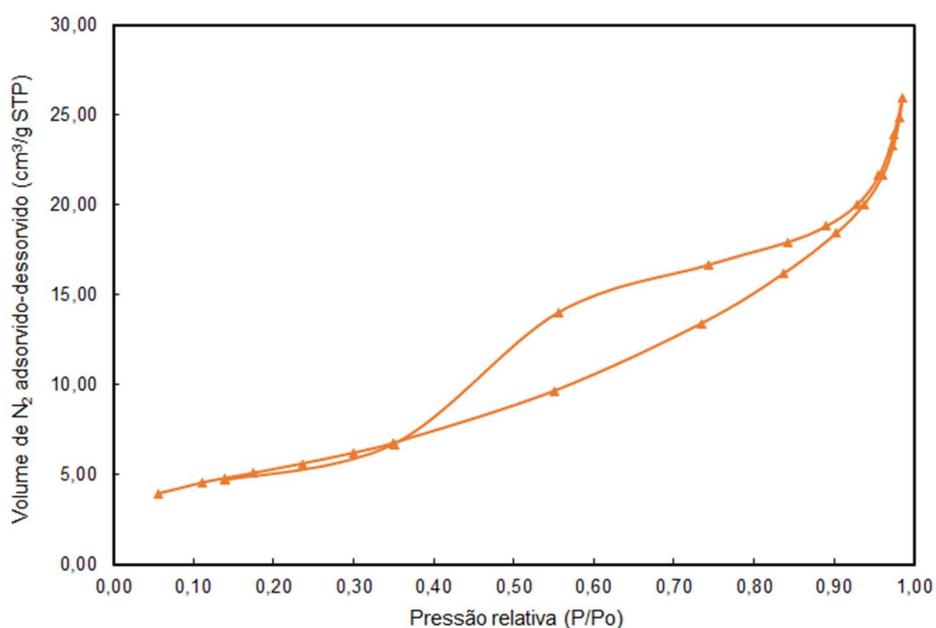


Figura 55: Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra 15 – CaO, Método de BET.

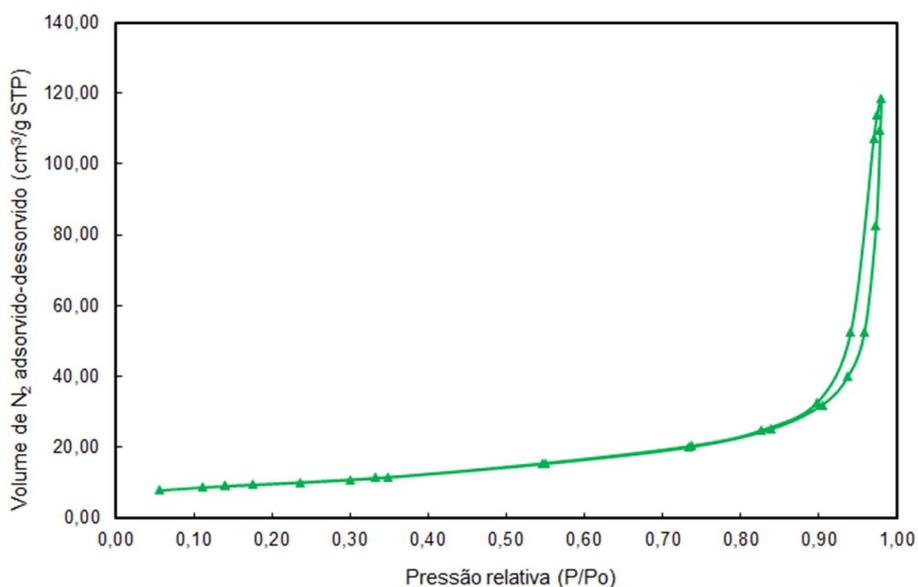


Figura 56: Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra 16 – MgO, Método de BET.

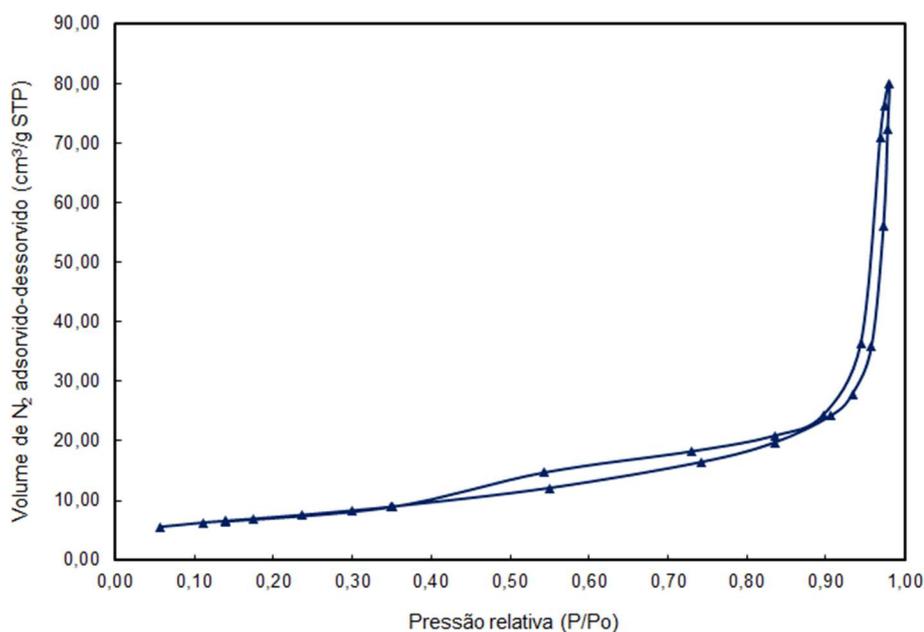


Figura 57: Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra 17 – MgO/CaO, Método de BET.

As isotermas de adsorção das amostras analisadas apresentam, de forma geral, o mesmo comportamento, podendo ser classificadas como isotermas do tipo IVa na classificação IUPAC, previamente apresentada na Figura 19 do item 2.3. Esse tipo de isoterma mostra um início semelhante à isoterma do tipo II, ligeiramente côncava em relação ao eixo P/P^0 , logo passando a reta e, no fim, convexa em relação ao eixo P/P^0 . A classificação IUPAC é debatida por ROUQUEROL *et al.* (2014), que define que esse tipo de isoterma é característica de materiais mesoporosos. YU *et al.* (2003) reportam para o MgO o mesmo tipo de isoterma, conforme apresentado na Figura 27 do item 3.2.2.2.

Outra característica observada nas três isotermas é uma histerese, ou seja, um desvio no caminho da dessorção em relação à adsorção. Novamente ROUQUEROL *et al.* (2014) relacionam a histerese com a presença de poros com formatos e tamanhos definidos, que facilitariam a condensação do nitrogênio e, teoricamente, atrasariam a dessorção das moléculas nestas condições. As isotermas das amostras A16 e A17 apresentam histereses que podem ser relacionadas à formação de poros cilíndricos ou tipo fenda, sendo necessária uma análise mais detalhada para consolidar essa observação.

4.3.3. Distribuição de poros

Outro resultado obtido a partir deste procedimento experimental é uma distribuição do volume dos poros na superfície do material, em função do seu diâmetro. Essas informações foram obtidas a partir do método de BJH, descrito no item 3.2.2.2 em citação à ROUQUEROL *et al.* (2014), que descrevem o método como sendo baseado no levantamento experimental da pressão relativa onde ocorre condensação capilar do gás. A Figura 58 apresenta o gráfico elaborado a partir dos resultados experimentais da amostra A15, CaO.

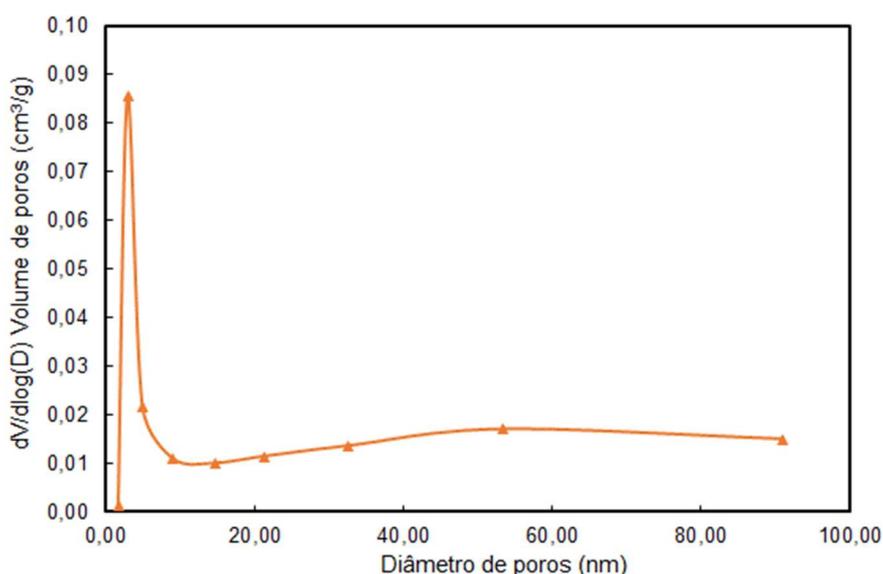


Figura 58: Distribuição de volume de poros da amostra 15 – CaO, Método de BJH.

O óxido de cálcio apresenta um baixo volume de poro. É possível verificar na Figura 58 um pico de volume específico de poro de aproximadamente $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ em diâmetros de poro pequenos, menores do que 5 nm , e uma distribuição quase constante de volumes abaixo de $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ em quase toda a extensão de seus diâmetros. Esse comportamento condiz com a área superficial calculada pelo método de BET, considerada baixa em comparação com outros adsorventes similares citados anteriormente.

Por outro lado, a Figura 59 demonstra outra tendência. Essa figura apresenta o gráfico elaborado a partir dos resultados experimentais da amostra A16, MgO. É possível verificar um resultado bastante diferente, com um volume de poros máximo de aproximadamente $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ na região do diâmetro médio calculado, próximo de 50 nm . A distribuição do volume de poros tem aspecto normal, homogêneo em relação ao valor médio, e coerente com o fato da área

superficial dessa ser aproximadamente 80% maior do que aquela determinada para o CaO. YU *et al.* (2003) apresentam na Figura 27 o resultado da distribuição de volume de poros da análise que fizeram, reportando valores de diâmetro entre 3,6 e 36 nm como característicos, e também coerentes com a alta área superficial obtida naquele trabalho, relatada anteriormente.

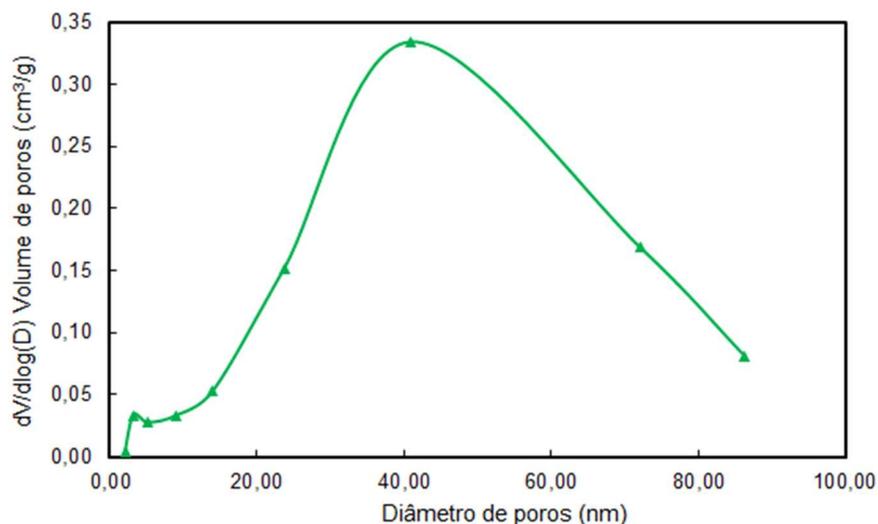


Figura 59: Distribuição de volume de poros da amostra 16 – MgO, Método de BJH.

A Figura 60, por sua vez, apresenta o gráfico elaborado a partir dos resultados experimentais da amostra A17, uma mistura MgO/CaO com uma proporção aproximada de 50 % em massa.

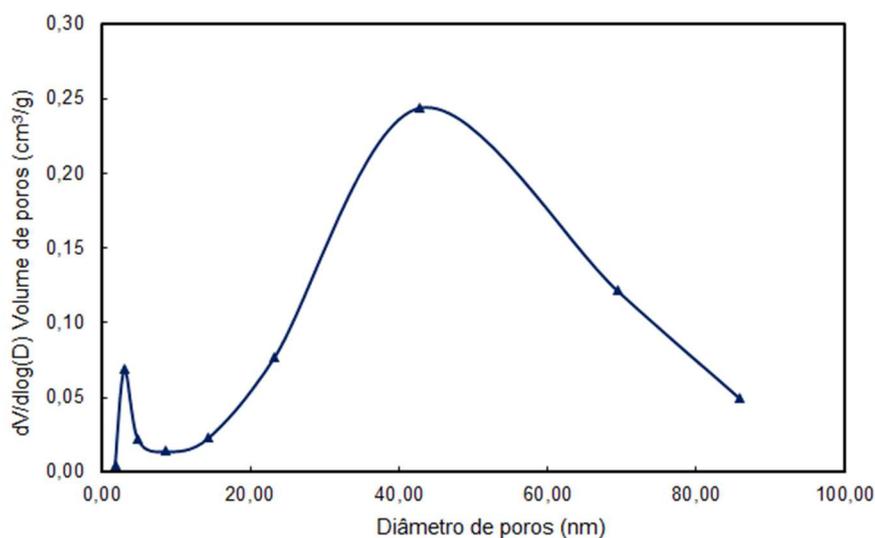


Figura 60: Distribuição de volume de poros da amostra 17 – MgO-CaO, Método de BJH.

Nesse caso a distribuição é uma mistura das duas anteriores, semelhante à da amostra de CaO no início e do MgO na faixa de diâmetros de 10 até 90 nm. O máximo da curva se apresenta aproximadamente no mesmo ponto da amostra de MgO, em torno de 50 nm, mas com valor ligeiramente inferior de volume, em torno de $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Além disso, a área superficial calculada é um valor intermediário entre as áreas de CaO e MgO, o que confirma o raciocínio proposto.

4.3.4. Difração de raios X

Neste item são apresentados os resultados de difração de raios X das amostras sintetizadas na Etapa 2, que são os hidróxidos produzidos pela rota dos nitratos e os respectivos óxidos, produzidos pela calcinação dos hidróxidos. Estes resultados caracterizam os materiais com relação à sua natureza, apresentando a identificação das fases obtida com o uso do *software* DIFFRAC.EVA V.3, além de outras informações definidas a partir de refinamento matemático dos dados experimentais executado no *software* DIFFRAC.TOPAS V.4.2., conforme descrito no item 3.3.2.2.

4.3.4.1. Resultados dos hidróxidos sintetizados

A Figura 61 apresenta o difratograma obtido a partir da análise de DRX da amostra A12, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

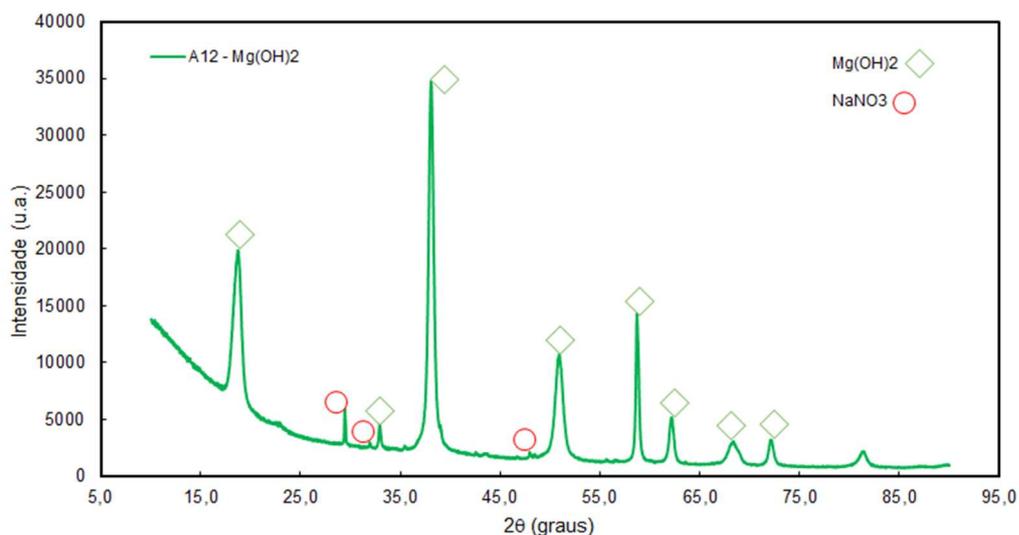


Figura 61: Difratograma da amostra A12 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os resultados de identificação de fases indicam que esta amostra é composta principalmente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e uma pequena contaminação de NaNO_3 , que pode ser explicada pelo fato deste sal ser um subproduto da reação de síntese do hidróxido, não removido devido à lavagem insuficiente do precipitado durante a filtração. A legenda da figura identifica os picos de difração característicos de cada material.

A Figura 62 apresenta o difratograma obtido a partir da análise de DRX da amostra A13, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

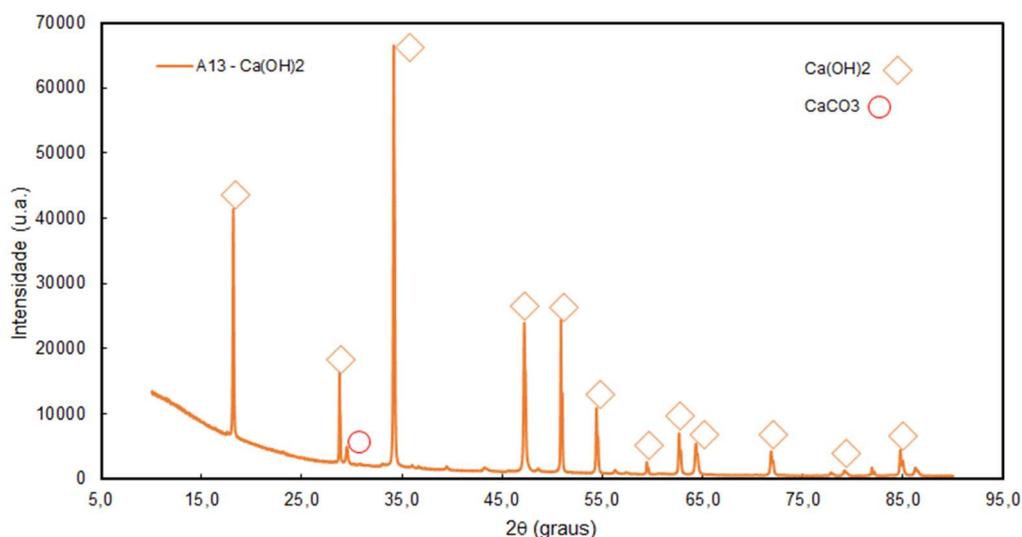


Figura 62: Difratograma da amostra A13 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Os resultados de identificação de fases indicam que esta amostra é composta principalmente por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e uma pequena contaminação de CaCO_3 . A presença deste carbonato pode ser explicada de duas formas: contaminação do reagente utilizado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ou formação do carbonato por exposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à atmosfera contendo CO_2 durante a síntese do hidróxido. Em ambas as possibilidades, a quantidade de carbonato formado é muito pequena, de forma que não é possível definir se uma ou outra, ou as duas, aconteceram durante a síntese do hidróxido. A legenda da figura identifica os picos de difração característicos de cada material.

4.3.4.2. Resultados dos óxidos sintetizados

Esse item apresenta os resultados de DRX dos óxidos sintetizados para os testes de adsorção de CO_2 , amostras A15 (CaO), A16 (MgO) e A17 (MgO/CaO 50

%). Para essas amostras foi utilizado o método de Rietveld para refinamento matemático dos dados experimentais.

A Figura 63 apresenta o difratograma obtido a partir dos resultados experimentais da amostra A15.

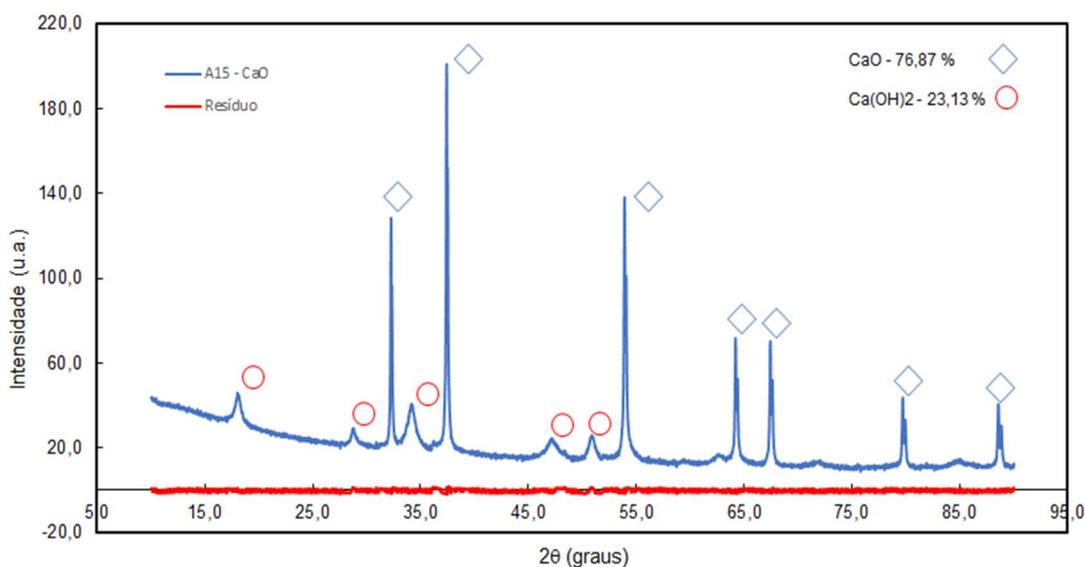


Figura 63: Difratograma da amostra A15 – CaO.

Os resultados de identificação de fases indicam que esta amostra é composta por uma mistura de CaO e Ca(OH)₂, nas proporções de 76,87 % e 23,13 %, respectivamente, resultado do refinamento pelo método de Rietveld. Em virtude da grande viabilidade termodinâmica de formação do hidróxido a partir do óxido, apesar de todos os cuidados tomados no resfriamento e preservação da amostra, houve transformação significativa do óxido entre o fim da calcinação e realização da análise de DRX. Esse resultado permite sugerir que a cinética de formação do hidróxido a partir do óxido é mais rápida do que a da formação do carbonato. Apesar da termodinâmica da formação do CaCO₃ ser bem mais favorável, esse composto não aparece, nesse caso, na análise de DRX.

A amostra A16 (MgO) também foi analisada. A Figura 64 apresenta o difratograma obtido a partir dos resultados experimentais dessa amostra.

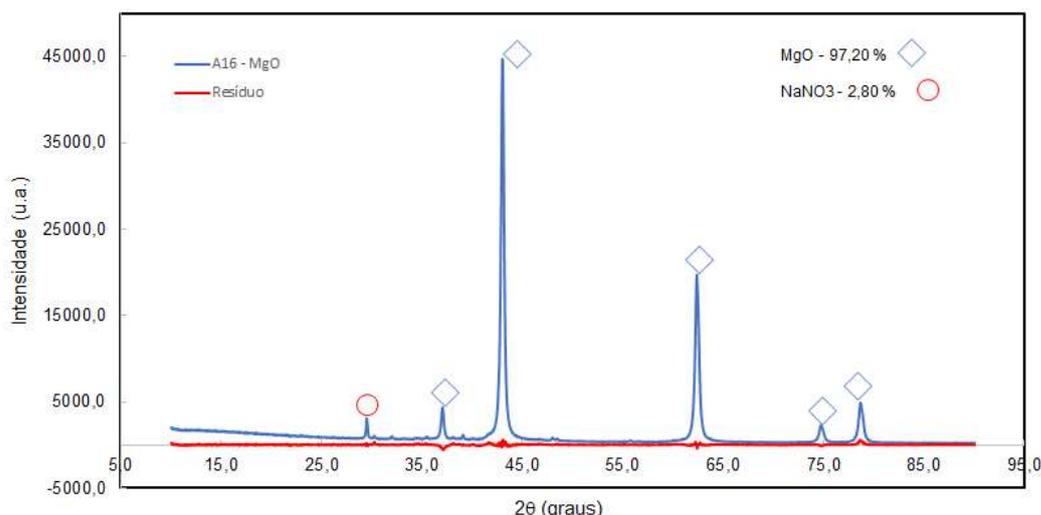


Figura 64: Difratograma da amostra A16 – MgO.

Os resultados de identificação de fases indicam que esta amostra é composta por MgO em quase sua totalidade. A presença de NaNO₃, em proporção de 2,80 %, já foi mencionada e justificada anteriormente na análise do DRX da amostra A12. O fato de não haver Mg(OH)₂ residual na amostra confirma as análises feitas anteriormente a respeito da termodinâmica e cinética dessa reação. O resultado quantitativo do refinamento foi feito pelo método de Rietveld. A concentração de aproximadamente 97% de MgO confirmou a eficiência do método de síntese utilizado.

A amostra A17, por outro lado, foi sintetizada somente na Etapa 3, com o objetivo de ser uma mistura 50% em massa de MgO e CaO. A Figura 65 apresenta o difratograma obtido a partir dos resultados experimentais da amostra A17.

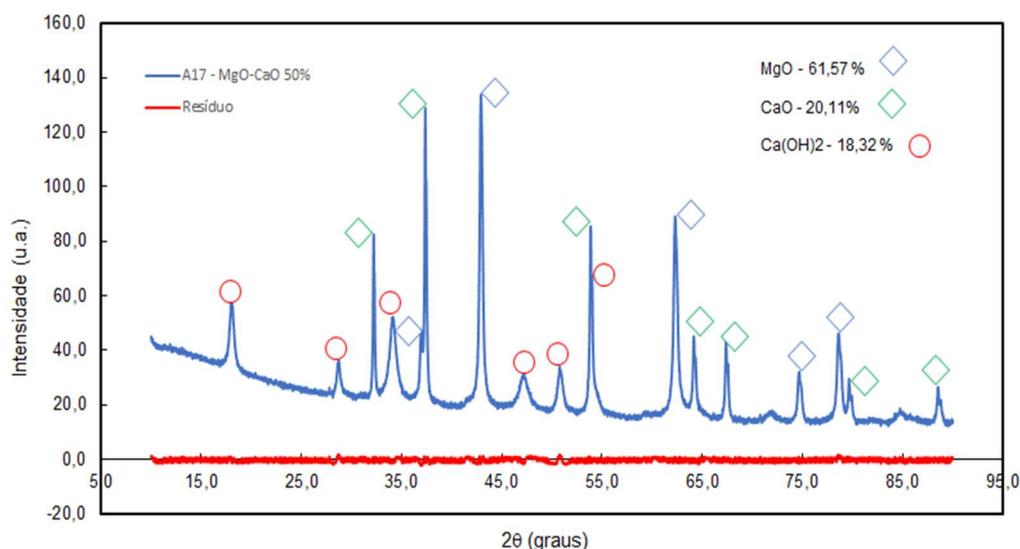


Figura 65: Difratograma da amostra A17 – MgO/CaO 50 %.

Os resultados de identificação de fases indicam que esta amostra é composta por uma mistura de MgO, CaO e Ca(OH)₂, nas proporções de 61,57 %, 20,11 % e 18,32 %, respectivamente, resultado do refinamento pelo método de Rietveld. Pode-se verificar que nessa amostra também houve transformação de parte do CaO sintetizado, que pode ser explicada pelo mesmo raciocínio utilizado na análise da amostra A15.

O método também apresenta uma avaliação da qualidade do ajuste matemático realizado a partir dos resultados plotados, em vermelho, nas Figuras 63, 64 e 65, denominados como resíduo. Essas são as diferenças entre o valor experimental da intensidade da difração dos raios X medido e o valor teórico obtido a partir do método de ajuste. Pode-se realizar uma análise qualitativa, a partir dessa informação gráfica, afirmando-se que o método de ajuste apresentou um excelente resultado para as três amostras.

O difratograma das amostras analisadas também permite que seja feita uma avaliação qualitativa a respeito do tamanho das partículas. Conforme relatado por DING *et al.* (2000), o alargamento dos picos é um indicativo de que as partículas que compõem a amostra são muito pequenas, com dimensões na escala nanométrica. Os autores evidenciam essa característica nas amostras por eles analisadas, conforme difratograma do Mg(OH)₂ e do MgO apresentado na Figura 28, item 3.2.2.2 dos procedimentos experimentais. Comparando-se com as Figuras 63, 64 e 65, também é possível verificar o alargamento dos picos, o que é coerente com os resultados de caracterização das amostras, como diâmetro da partícula e o tamanho do cristalito. O cristalito é a menor unidade cristalina presente no material, e seu tamanho médio pode ser comparado, qualitativamente, com o diâmetro médio da partícula calculado pelo método de BET, apresentado previamente na Tabela 20, apesar de serem conceitos diferentes. O tamanho médio do cristalito calculado é apresentado na Tabela 21.

Tabela 21: Tamanho médio do cristalito das amostras de óxido sintetizadas calculado pelo método de Rietveld.

Amostras analisadas	Fase sólida	Tamanho médio do cristalito (nm)
A15 – CaO	CaO	370
	Ca(OH) ₂	18
A16 – MgO	MgO	39
	NaNO ₃	104
A17 – MgO/CaO 50 %	MgO	83
	CaO	379
	Ca(OH) ₂	40

Uma partícula pode ser formada por diversos cristalitos, ou apenas um. Pode-se afirmar que para diâmetros de partícula muito pequenos, a tendência é que essa contenha apenas um cristalito. Por outro lado, partículas grandes podem conter alguns cristalitos, aglomerados em função do método de síntese utilizado e, principalmente, das condições de temperatura. A comparação dos resultados pode ser feita, de forma qualitativa. Por exemplo, enquanto a amostra A16 apresentou valores virtualmente idênticos de partícula e cristalito, a amostra A15 mostrou-se bem mais heterogênea, com valores diferentes. No entanto, cabe destacar que o tamanho do cristalito calculado para o CaO, tanto na amostra A15 quanto na A17, parece não ter um significado físico adequado. É possível sugerir que a diferença entre o tamanho do cristalito do Ca(OH)₂ e do CaO não deveria ser tão grande, visto que este hidróxido presente na A15 se formou a partir do óxido, por contato com a umidade do ar.

Apesar disso, os resultados obtidos confirmam que, para os efeitos propostos nesse trabalho, a síntese proposta obteve materiais com dimensões nanométricas, o que contribui para o aumento da área superficial.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Neste item são apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido sintetizadas. Em linhas gerais, as amostras são formadas por materiais de morfologia bastante heterogênea, apresentando partículas pequenas e aglomerados na mesma região fotografada.

As Figuras 66 e 67 apresentam fotografias da análise da amostra A15 (CaO) selecionadas para uma avaliação qualitativa.

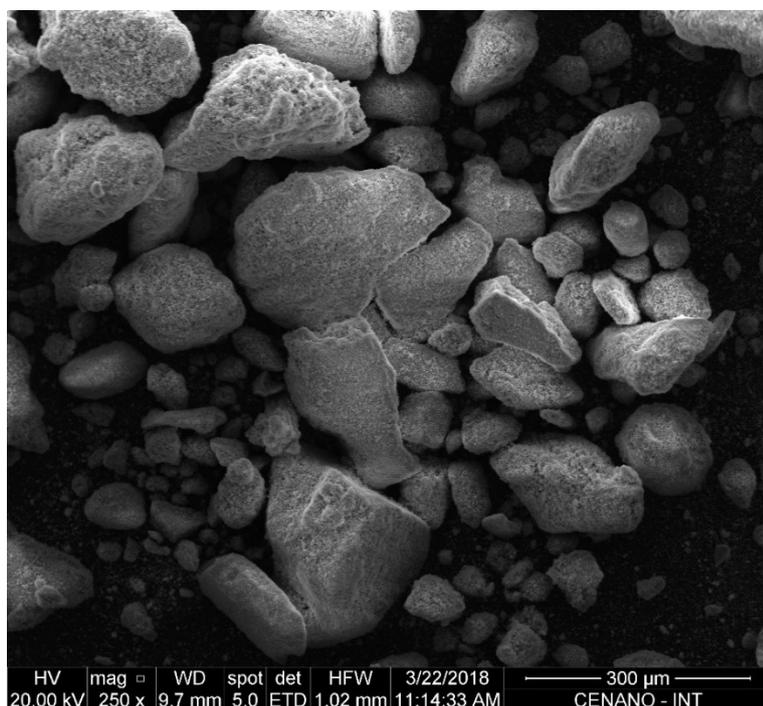


Figura 66: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 µm.

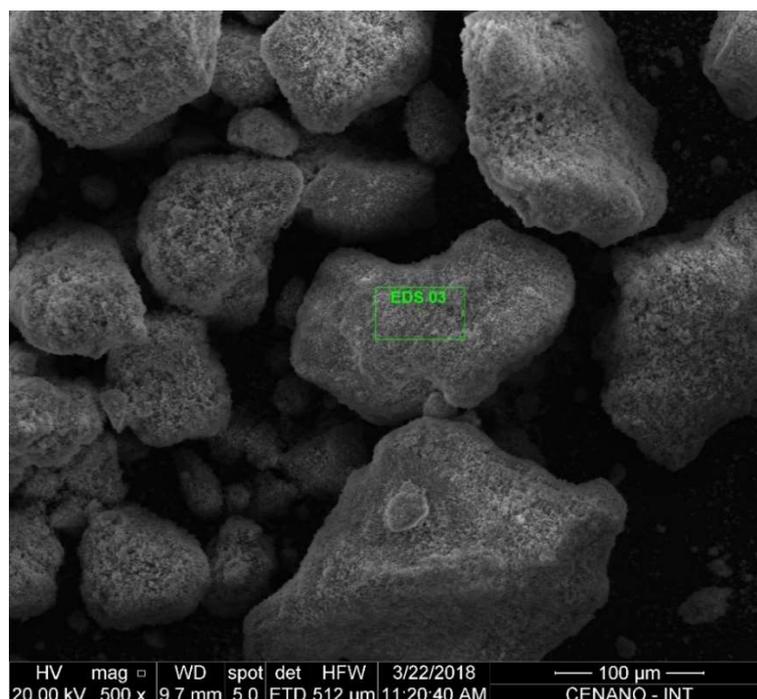


Figura 67: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS03.

Na Figura 66 são visualizados diversos aglomerados de partículas de CaO, com magnificação de 250 vezes e escala de 300 µm, além de partículas bem menores, o que é confirmado na Figura 67. Essa avaliação qualitativa é coerente com a baixa área superficial que foi obtida nas análises de BET, conforme resultados apresentados no item 4.3.1. É possível inferir a partir dessas informações que a temperatura de 900 °C utilizada na reação de síntese desse óxido provocou, de certa forma, alguma sinterização, um fenômeno de aglomeração ativado por temperaturas elevadas.

Também na Figura 67 observa-se a marcação, na cor verde, de uma das áreas onde foi realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliação qualitativa da composição química na superfície. As Figuras 68 e 69 apresentam as marcações das demais áreas onde foi realizada a análise de EDS.

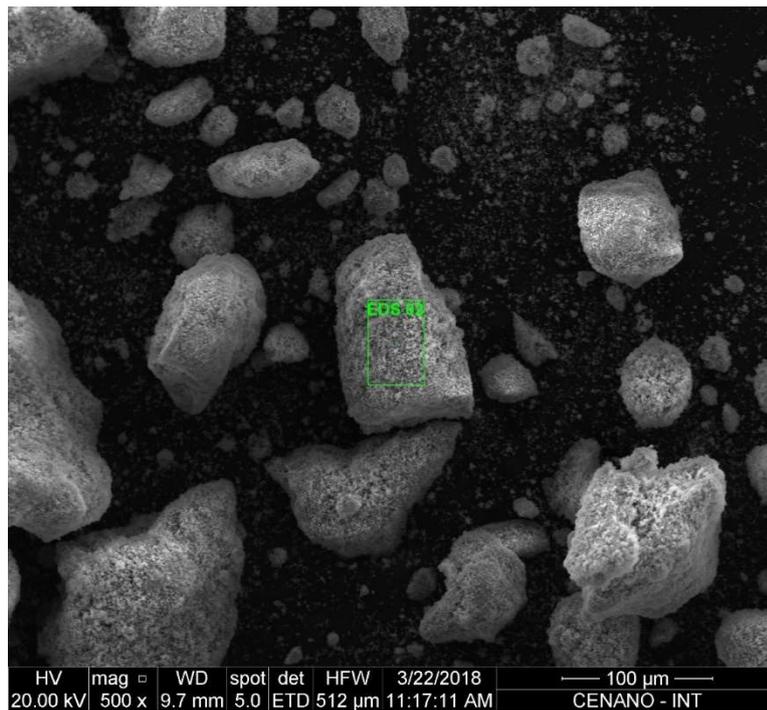


Figura 68: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS02.

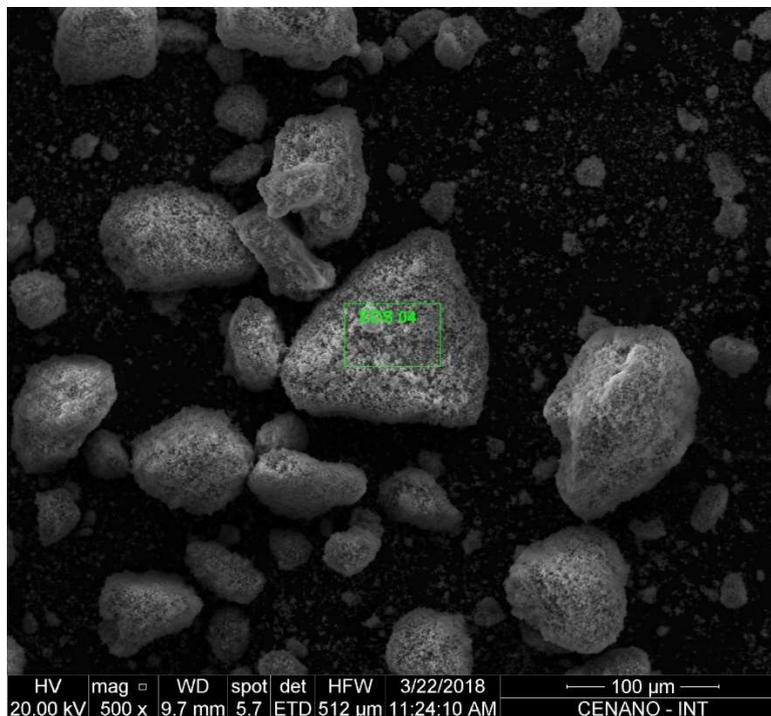


Figura 69: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS04.

As Figuras 70 a 73 apresentam os gráficos dos picos de energia observados, que denotam a predominância dos átomos de cálcio nas superfícies das amostras analisadas.

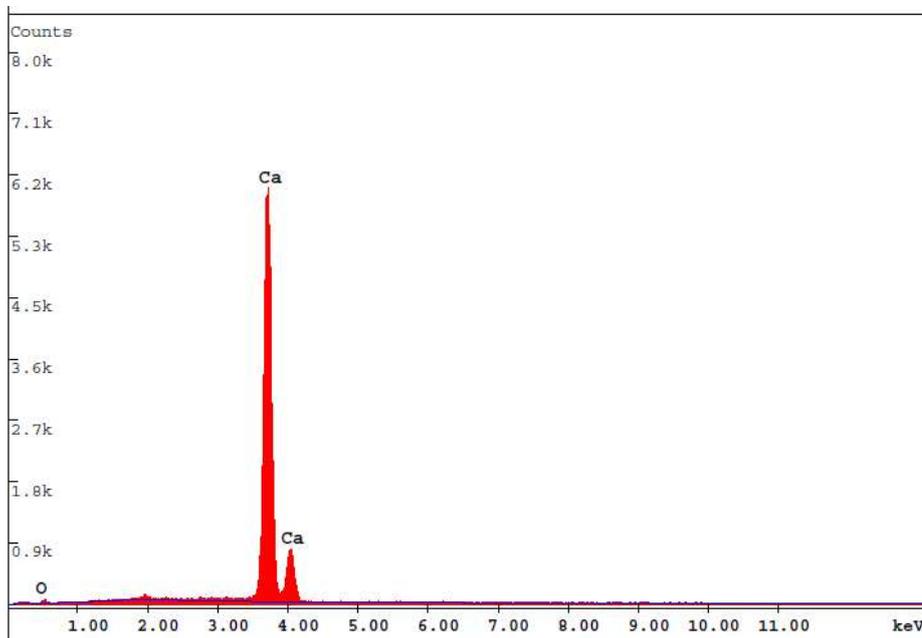


Figura 70: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS03.

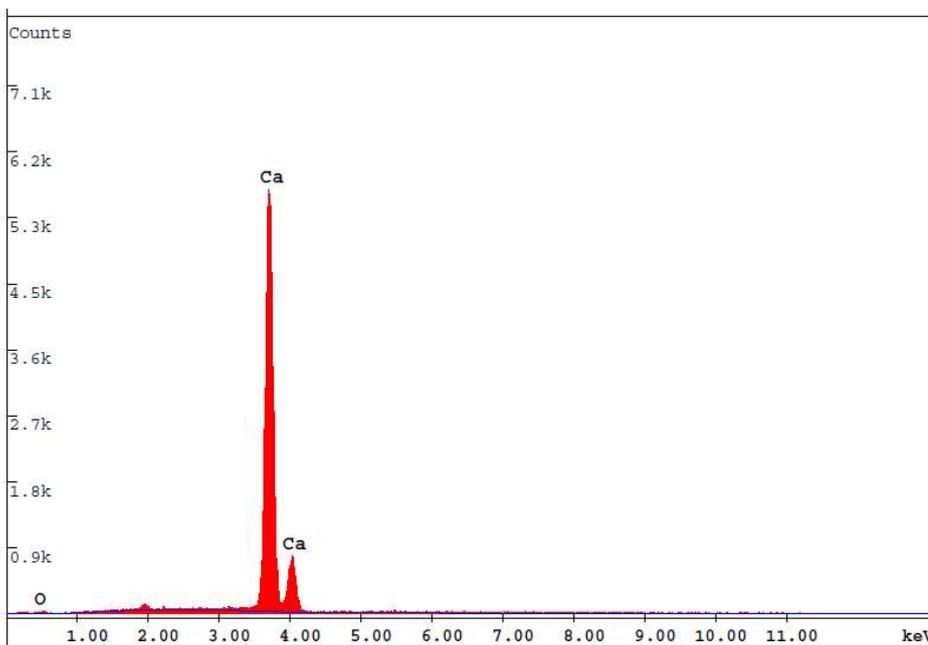


Figura 71: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS02.

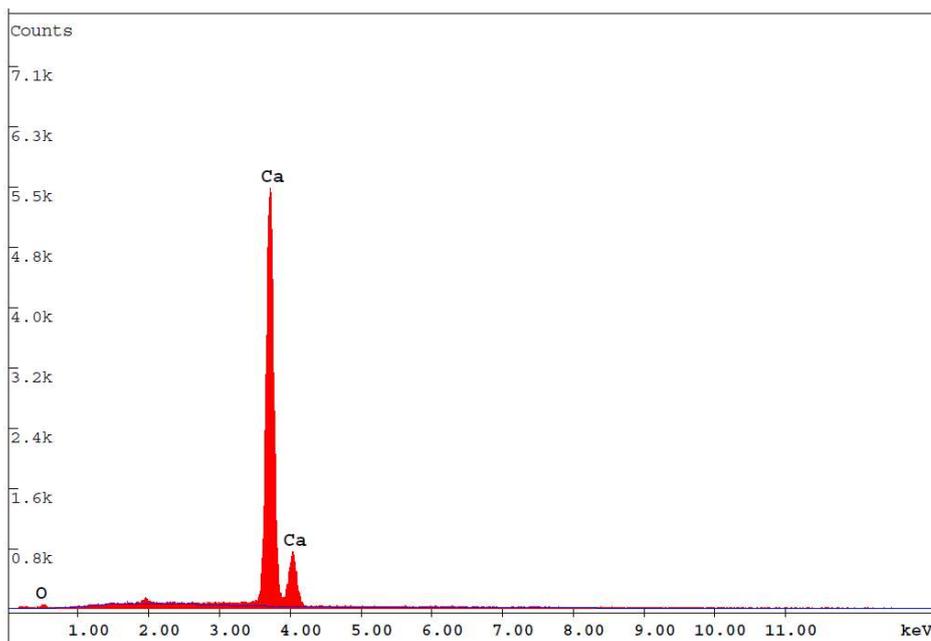


Figura 72: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área EDS04.

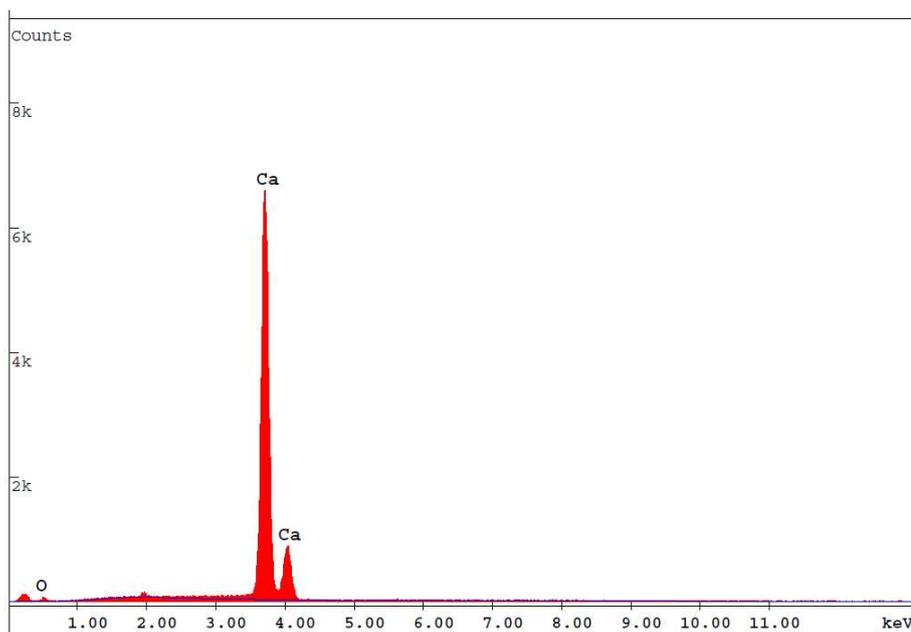


Figura 73: Gráfico de EDS da amostra A15 – CaO analisado na área total.

A análise de EDS também apresenta estimativas percentuais da composição química das superfícies, com o percentual atômico do cálcio variando entre 86 a 90 %, aproximadamente. É importante destacar que, como o método utilizado é semiquantitativo, a composição química da superfície não é calculada com precisão.

A Figura 74 apresenta fotografia da superfície da amostra com magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm , que apresenta mais detalhes da superfície de um aglomerado de partículas.

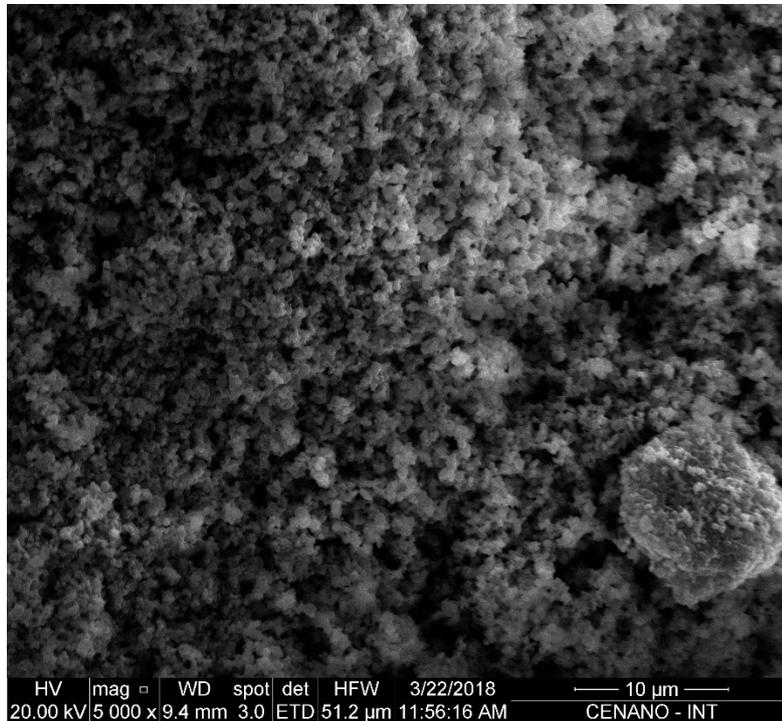


Figura 74: MEV da amostra A15 – CaO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm .

Seguindo para a amostra A16 (MgO), as Figuras 75 e 76 apresentam fotografias da análise selecionadas para uma avaliação qualitativa.

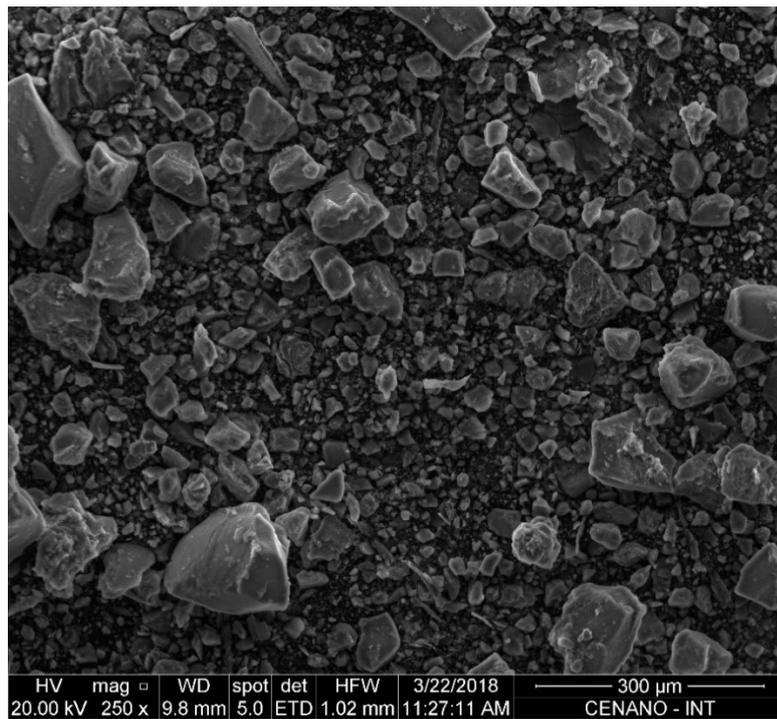


Figura 75: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 μm.

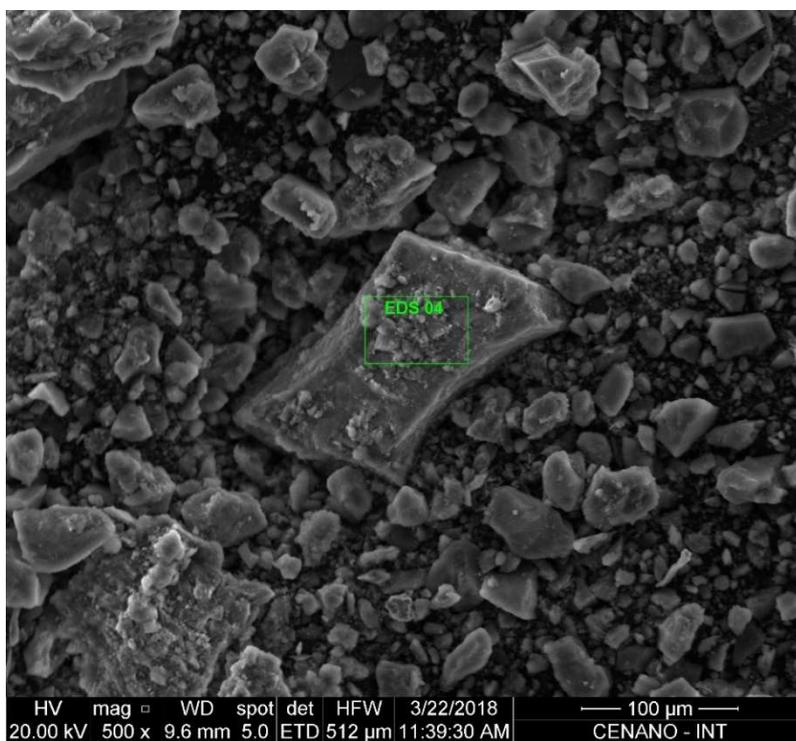


Figura 76: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm, com marcação da área EDS04.

A Figura 75 apresenta fotografia com magnificação de 250 vezes e escala de 300 μm . Quando comparada à Figura 66 (CaO), por exemplo, pode-se afirmar que os aglomerados de partículas são significativamente menores, porém ainda heterogêneos. Isso condiz com a área superficial calculada pelo método de BET para essa amostra, um pouco maior. A Figura 76 apresenta resultado qualitativo semelhante.

As Figuras 76 e 77 também apresentam a marcação de áreas onde foi realizada análise de EDS para avaliação da composição química na superfície, exatamente sobre dois aglomerados de partículas maiores que os demais.

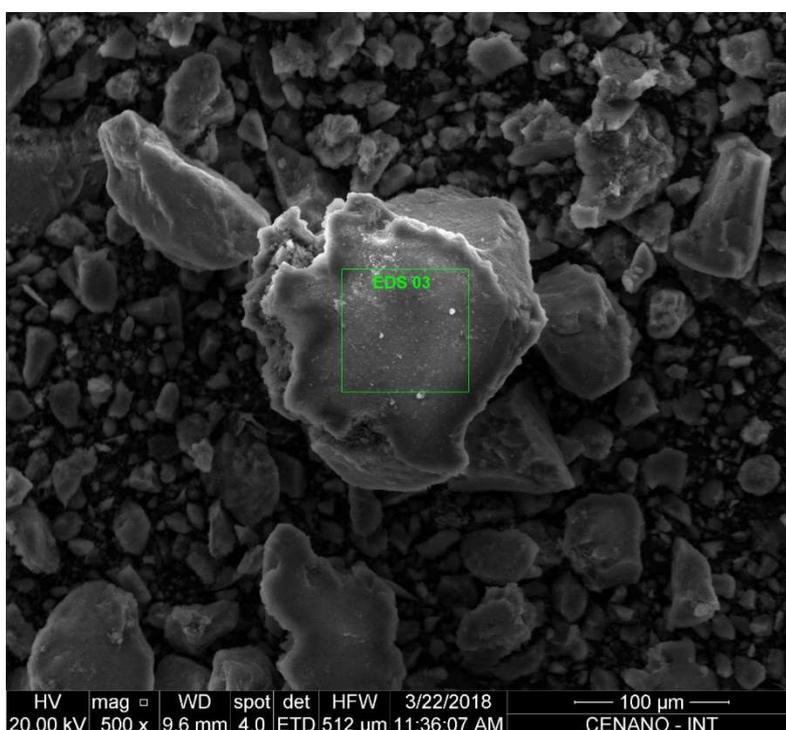


Figura 77: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS03.

As Figuras 78 a 80 apresentam os gráficos dos picos de energia observados.

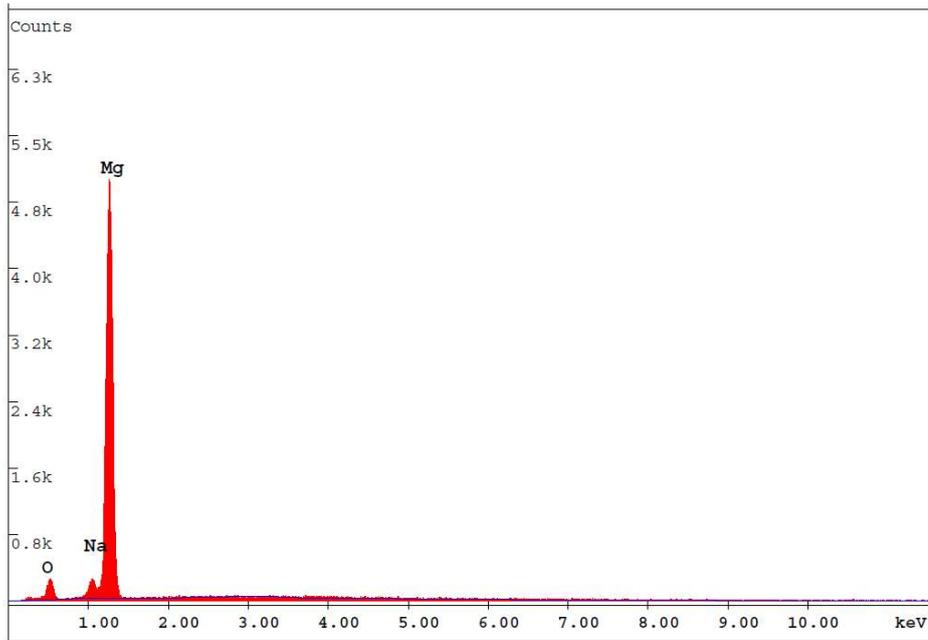


Figura 78: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área EDS04.

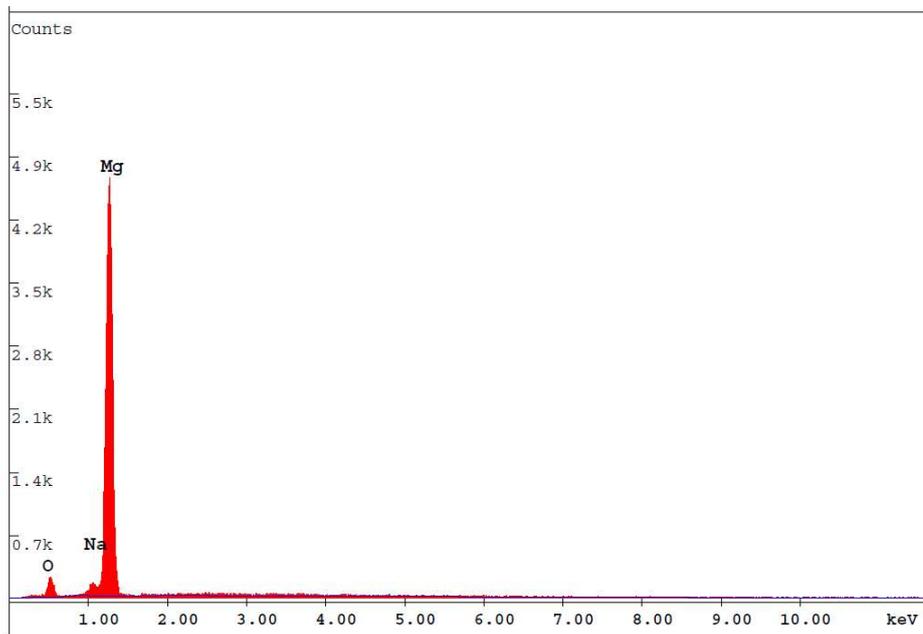


Figura 79: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área EDS03.

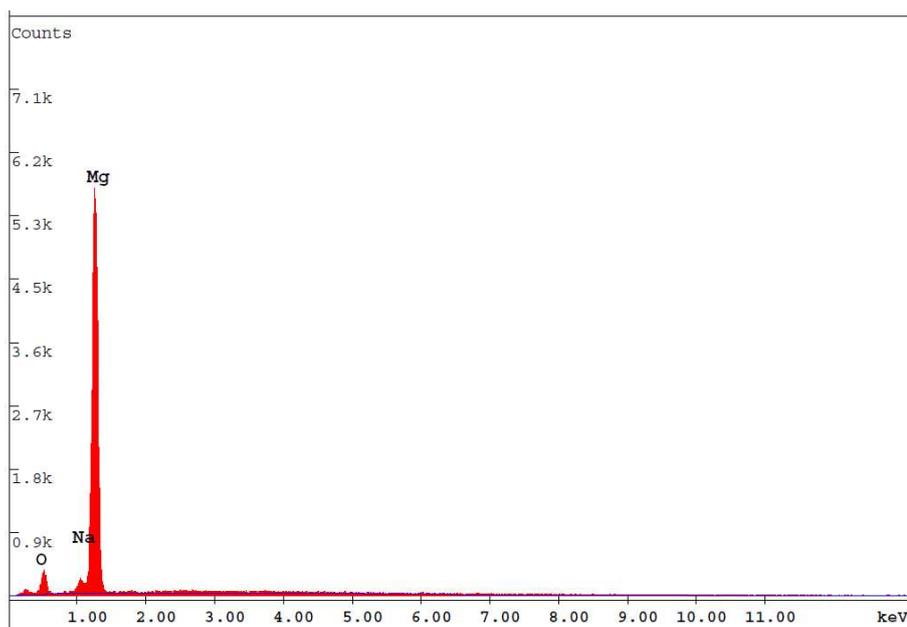


Figura 80: Gráfico de EDS da amostra A16 – MgO analisado na área total.

As informações demonstram que o íon magnésio prevalece na composição química da superfície, ainda que em menor proporção em massa do que comparada ao íon cálcio da amostra de CaO. Uma informação importante é que a análise de EDS confirma o resultado de DRX da amostra A16, na Figura 64, que apresentou uma contaminação de NaNO_3 proveniente do método de síntese utilizado. As estimativas percentuais da composição nas superfícies analisadas apresentam uma média de 3% em massa atômica de sódio, similar ao resultado do DRX citado anteriormente. Já o magnésio apresenta uma média entre 77 e 80 %.

Já a Figura 81 apresenta fotografia da superfície da amostra A16 com magnificação de 5000 vezes e escala de $10\ \mu\text{m}$.

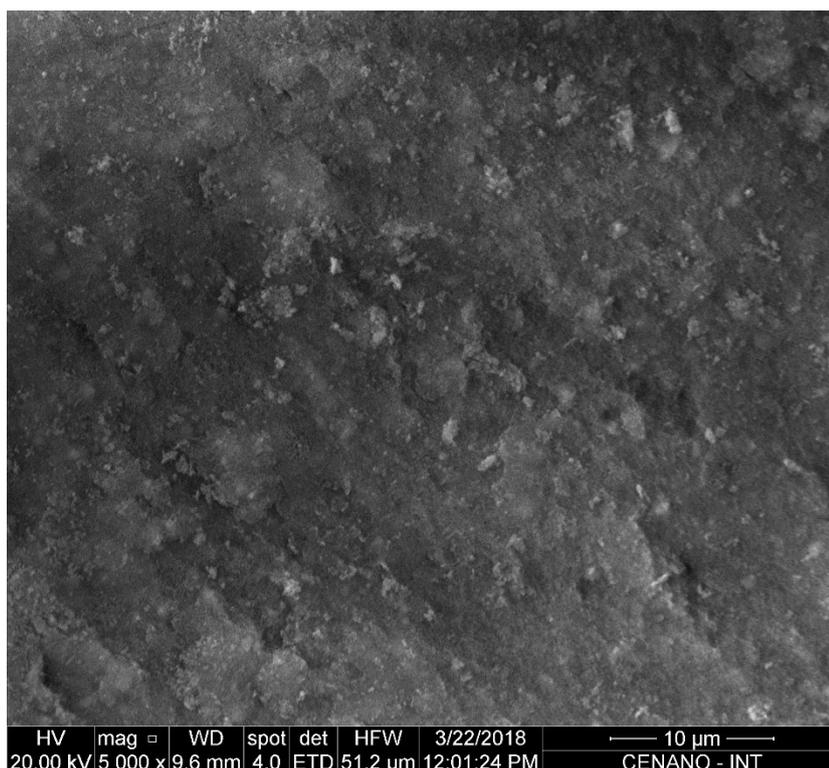


Figura 81: MEV da amostra A16 – MgO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm .

É possível observar em detalhes a superfície de um aglomerado de partículas, bastante diferente daquela observada na Figura 74, do CaO. O trabalho de YU *et al.* (2003) também apresenta algumas fotografias de microscopia eletrônica de varredura de amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO sintetizadas. A fotografia da Figura 30 foi feita com uma escala de 1,4 μm , apresentando a morfologia de partículas de MgO de uma amostra sintetizada naquele trabalho. Comparando-as qualitativamente, vê-se que aquelas partículas são menores e têm uma morfologia mais homogênea, enquanto na Figura 81, apesar da escala ser bem similar, não é possível visualizar esse nível de detalhe. Importante destacar que o aumento utilizado na Figura 30 é um pouco maior, o que faz com que essas observações somente possam ser feitas em caráter sugestivo. Entretanto, ainda sim são coerentes com os resultados de área específica obtidos, visto que YU *et al.* (2003) obtiveram resultados em torno de 100 m^2/g , bastante superiores ao reportado nesse trabalho na Tabela 18, de 34 m^2/g .

A Figuras 82 e 83 apresentam fotografias selecionadas da análise da amostra A17 (MgO/CaO).

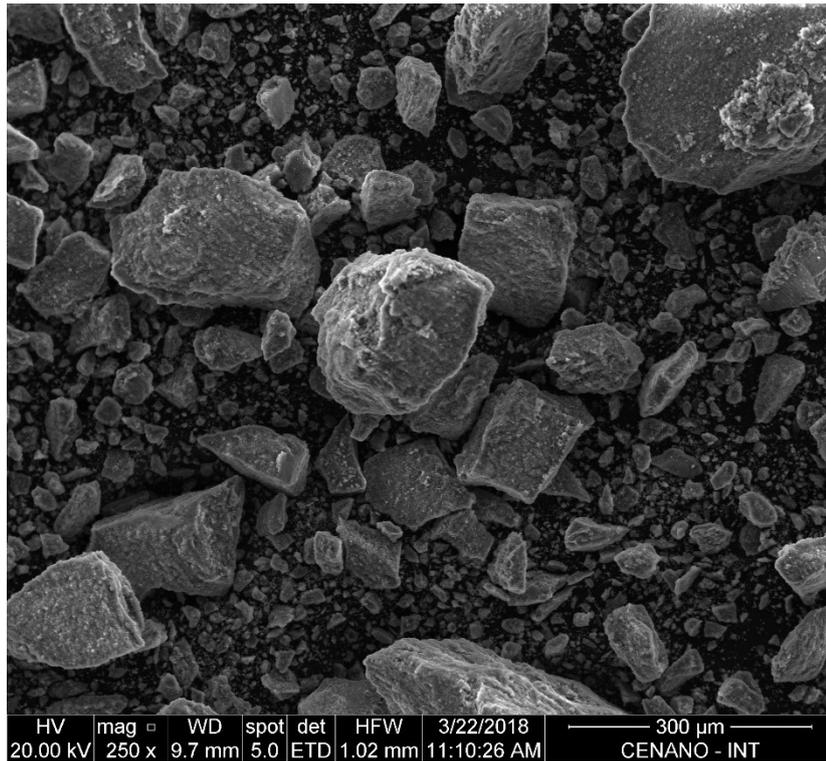


Figura 82: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 250 vezes e escala de 300 µm.

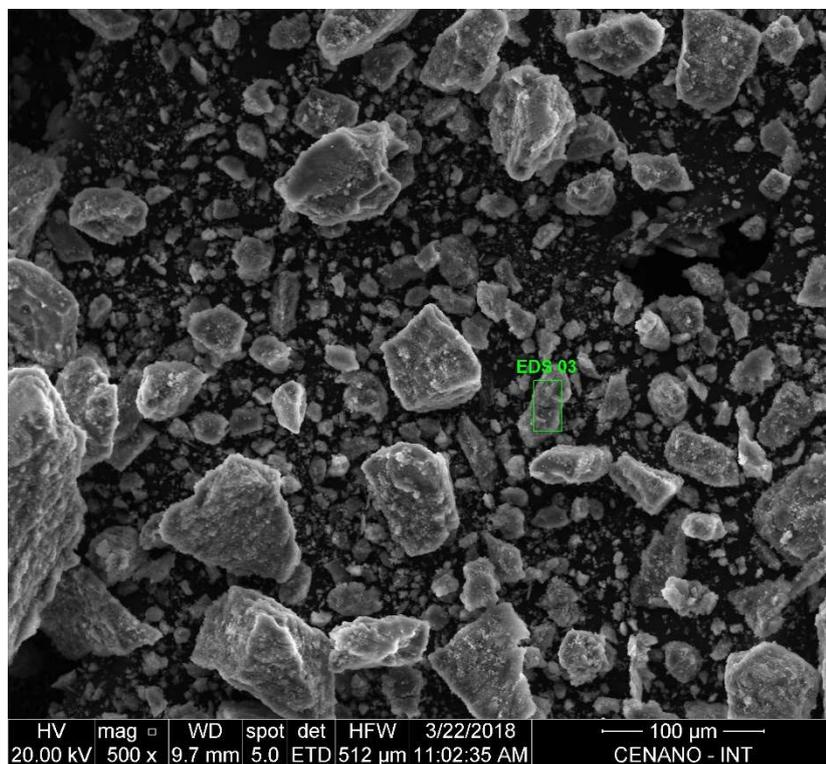


Figura 83: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 µm, com marcação da área EDS03.

A Figura 82 apresenta fotografia com magnificação de 250 vezes e escala de 300 μm . Nesse caso a imagem apresenta uma morfologia intermediária entre as das amostras A15 e A16, deixando evidente a característica de ser uma mistura de materiais. Todas as propriedades definidas para esta amostra, até o momento, confirmaram essa assertiva, apresentando valores médios. A Figura 83 confirma essas observações em uma magnificação de 500 vezes.

As Figuras 83 a 85 apresentam a marcação da áreas onde foi realizada análise de EDS na amostra A17.

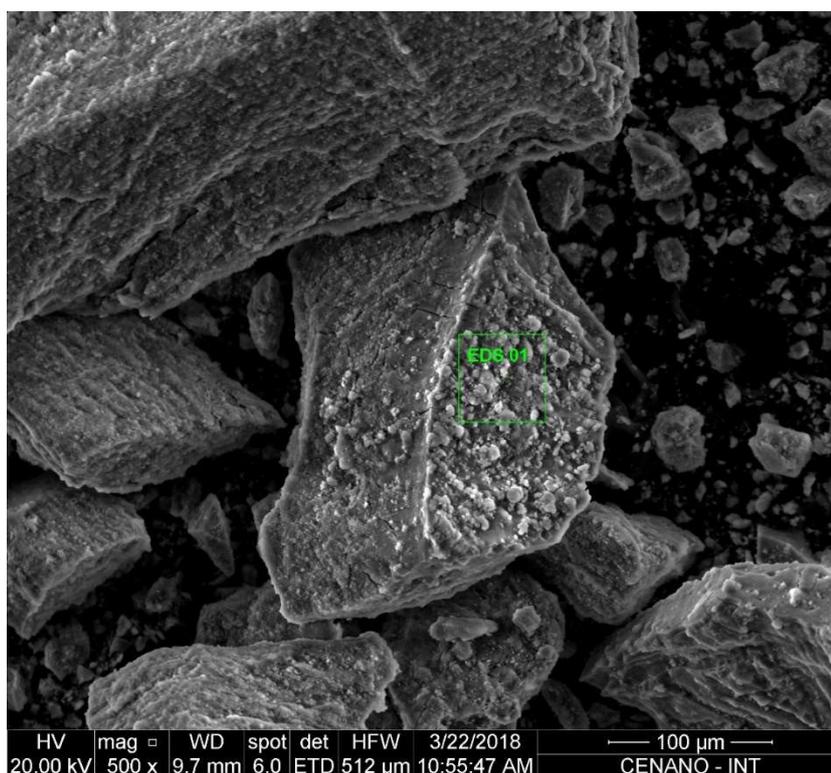


Figura 84: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação da área EDS01.

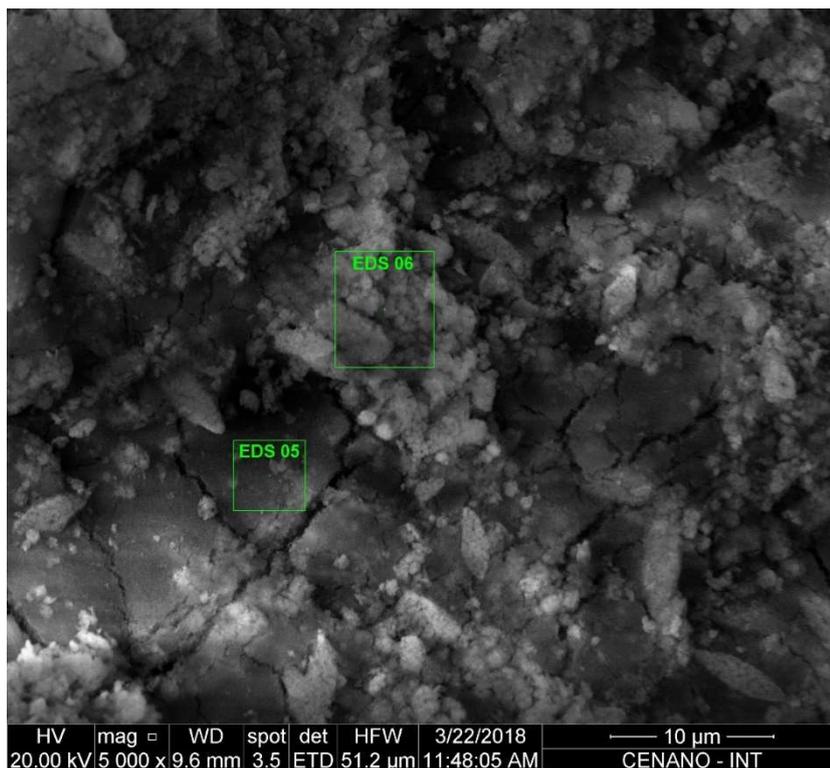


Figura 85: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 500 vezes e escala de 100 μm , com marcação das áreas EDS05 e 06.

Os resultados do EDS nas áreas marcadas são apresentados nas Figuras 86 a 90, que seguem.

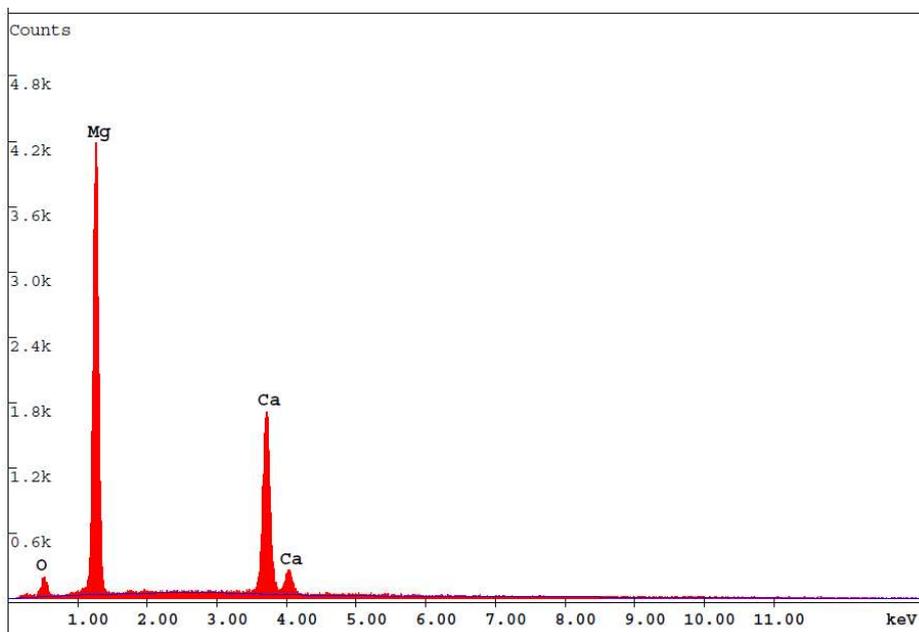


Figura 86: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS03.

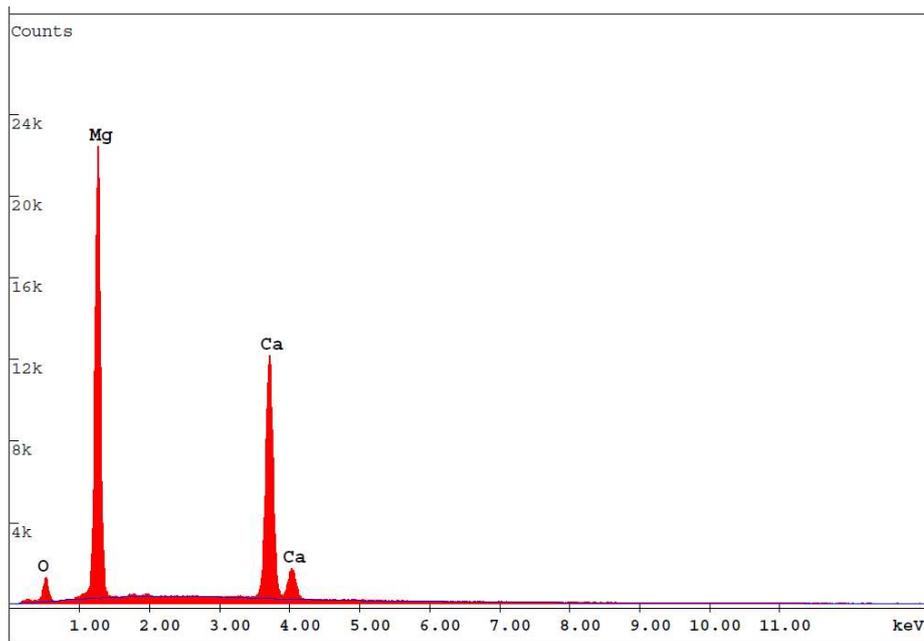


Figura 87: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS01.

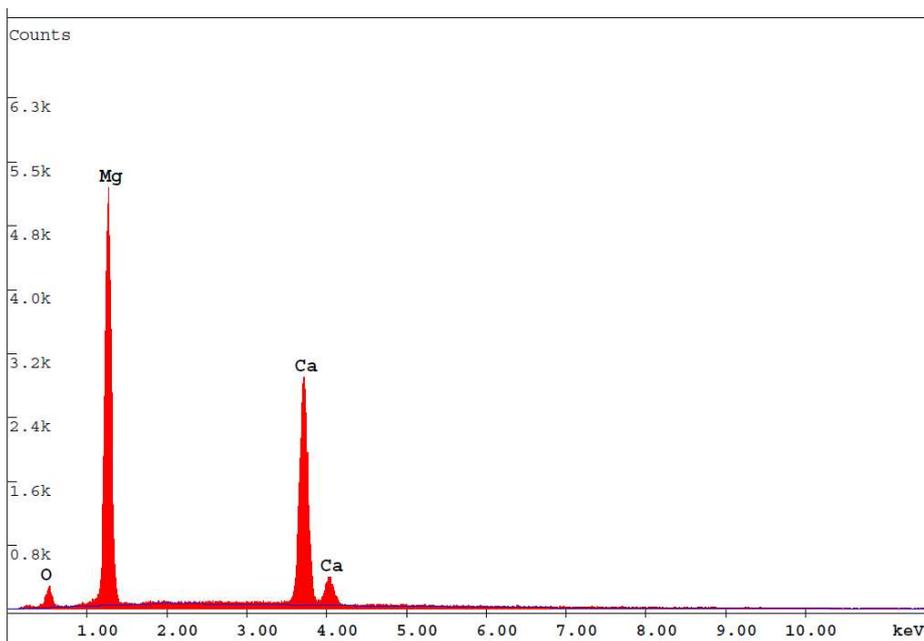


Figura 88: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS05.

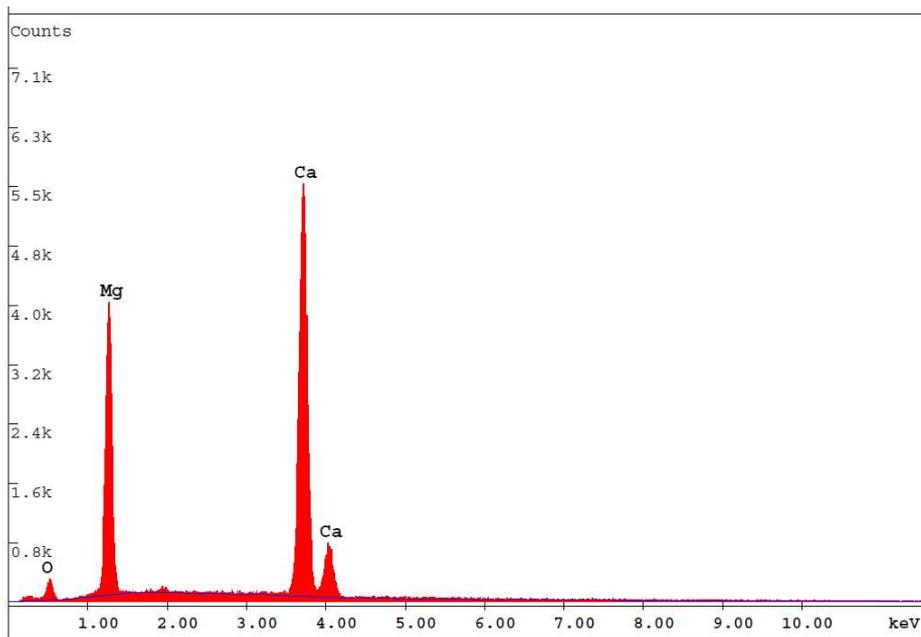


Figura 89: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área EDS06.

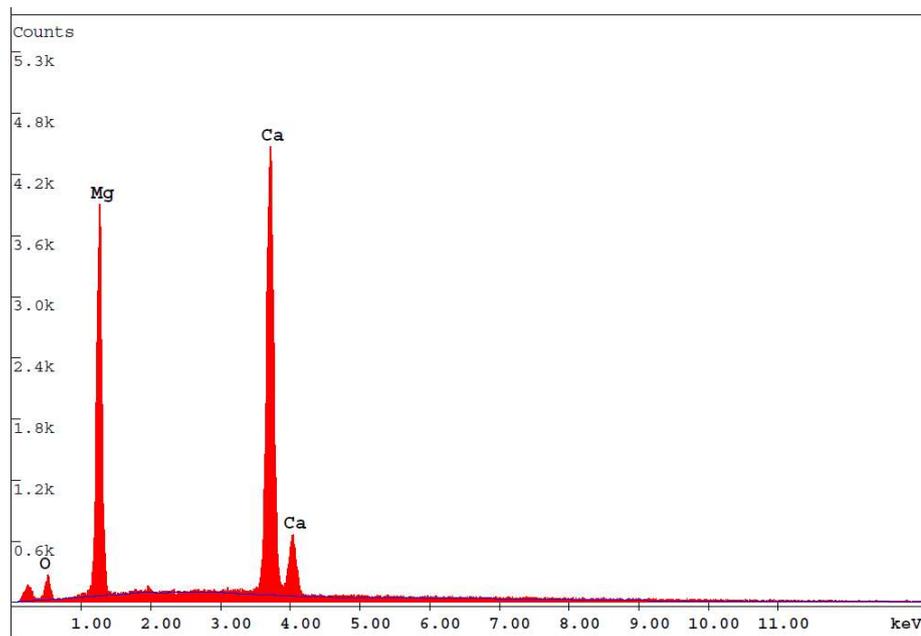


Figura 90: Gráfico de EDS da amostra A17 – MgO/CaO analisado na área total.

As informações confirmam as características de mistura da amostra A17, com o percentual de cálcio e magnésio variando na superfície para cada área analisada, mas sempre com predominância do magnésio. Em alguns pontos, como na área EDS03 por exemplo, com uma composição em massa atômica de 58 % de magnésio, 20 % de cálcio e 22 % de oxigênio.

Já a Figura 91 apresenta fotografia da superfície da amostra com magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm .

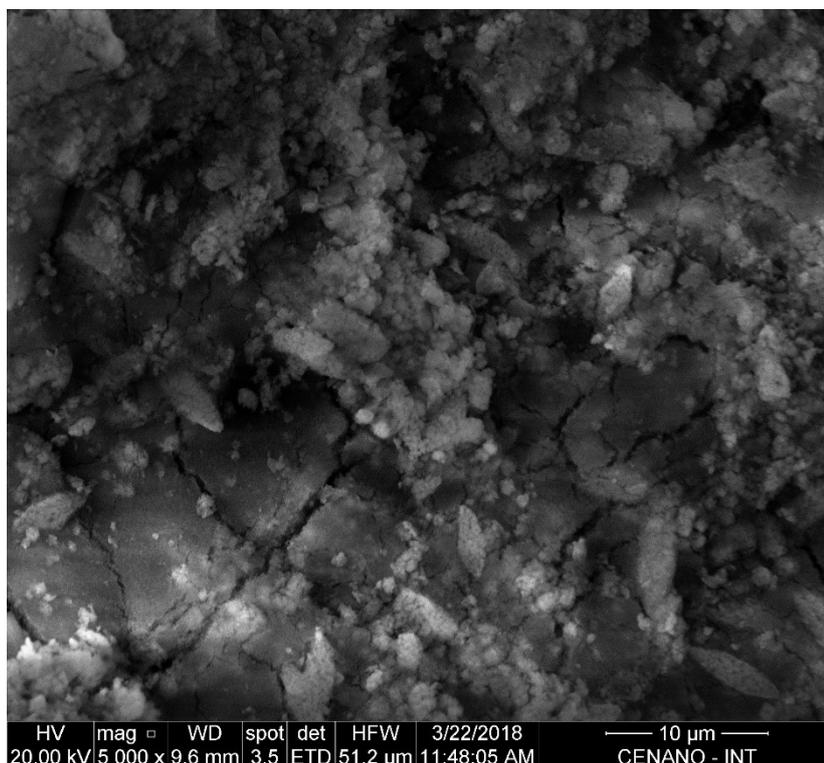


Figura 91: MEV da amostra A17 – MgO/CaO, magnificação de 5000 vezes e escala de 10 μm .

É interessante notar a morfologia da superfície que aparece nessa fotografia, destacando-se a presença de características similares às do MgO, com aparência de placas, e do CaO, esferoidal, demonstrando que na mesma área existem moléculas dos dois componentes da mistura. A distribuição dos aglomerados de partículas não é homogênea, apresentando áreas que concentram mais características das fotografias de MgO, e outras, mais características do CaO.

4.3.6. Análise Termogravimétrica dos óxidos

Os experimentos de termogravimetria dos óxidos foram feitos com o objetivo de verificar sua estabilidade térmica, ou seja, se quando submetidos a um aumento de temperatura estes poderiam se decompor e liberar algum gás. Em caso positivo, esse gás liberado poderia comprometer a qualidade do resultado das análises de dessorção à temperatura programada. Em ambos os casos foi utilizada uma amostra de 30,0 mg aproximadamente, aquecida até 950°C.

Foram testadas as amostras A15 (CaO) e A16 (MgO), pré-selecionadas para os ensaios de TPD. A Figura 92 apresenta os resultados experimentais dos ensaios de termogravimetria.

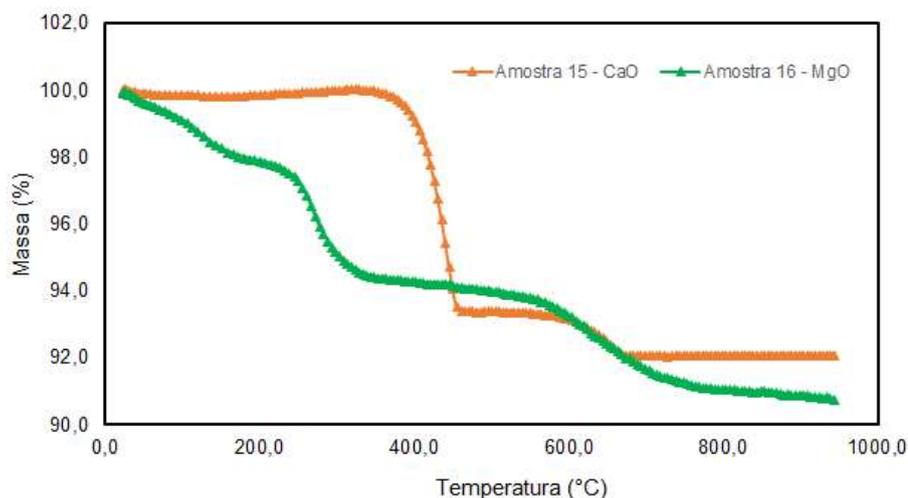


Figura 92: Análise termogravimétrica dos óxidos.

A primeira observação que pode ser feita é que, apesar dos óxidos terem sido calcinados durante a síntese, estes não são totalmente estáveis termicamente. Em ambos os casos é observada uma pequena perda de massa entre 2,5 de 3,0 mg. No caso do MgO, a perda é distribuída durante o processo de aquecimento, descontando-se o erro experimental que poderia provocar uma demora na formação de uma linha de base ou patamar. Pode-se verificar uma primeira perda significativa de massa entre 250 °C e 300 °C, que coincide com a faixa da decomposição térmica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Entre 600 e 700 °C observa-se nova decomposição, dessa vez na faixa de carbonatos estáveis formados durante o processo de síntese do óxido, em virtude de a calcinação ter sido feita sem atmosfera controlada, na presença de CO_2 do ar.

No caso do CaO, o perfil do gráfico se assemelha muito à Figura 47, onde foi feita a análise termogravimétrica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Conforme afirmado naquele item, a tendência termodinâmica à formação do hidróxido a partir do óxido explica essa decomposição, que será cada vez mais acentuada caso o óxido seja armazenado de forma inadequada.

Entretanto, apesar dessas observações, as quantidades de gás geradas são pouco significativas para interferir no resultado do TPD de CO_2 , em virtude da massa bastante reduzida. Além disso, pode ser considerado que o tratamento

térmico a que todas as amostras foram submetidas antes do procedimento de dessorção à temperatura programada, reduziu essa interferência a valores aceitáveis no contexto desse trabalho.

4.4. Etapa 3 – Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono

Na última parte desse trabalho são apresentados os resultados dos procedimentos de dessorção à temperatura programada (TPD) de dióxido de carbono. Conforme discutido previamente, esse procedimento foi utilizado como forma de dimensionar a capacidade de adsorção de CO_2 em cada óxido sintetizado. A formação de carbonatos a partir da reação dos óxidos estudados durante a sua exposição ao CO_2 é extremamente favorável do ponto de vista termodinâmico. As figuras a seguir apresentam os resultados obtidos a partir da adsorção do CO_2 a temperatura ambiente, de 25 °C.

A Figura 93 apresenta os resultados experimentais da quantidade de CO_2 dessorvida em função da temperatura para a amostra A15, CaO, na qual se pode observar um único pico de dessorção na temperatura de 658 °C, coerente com a faixa de temperatura de decomposição do CaCO_3 obtida na simulação termodinâmica, e apresentada no item 4.1.3. Dentro das condições experimentais utilizadas nesse trabalho, é possível afirmar que todo o carbonato se formou a partir da quimissorção do CO_2 à temperatura ambiente.

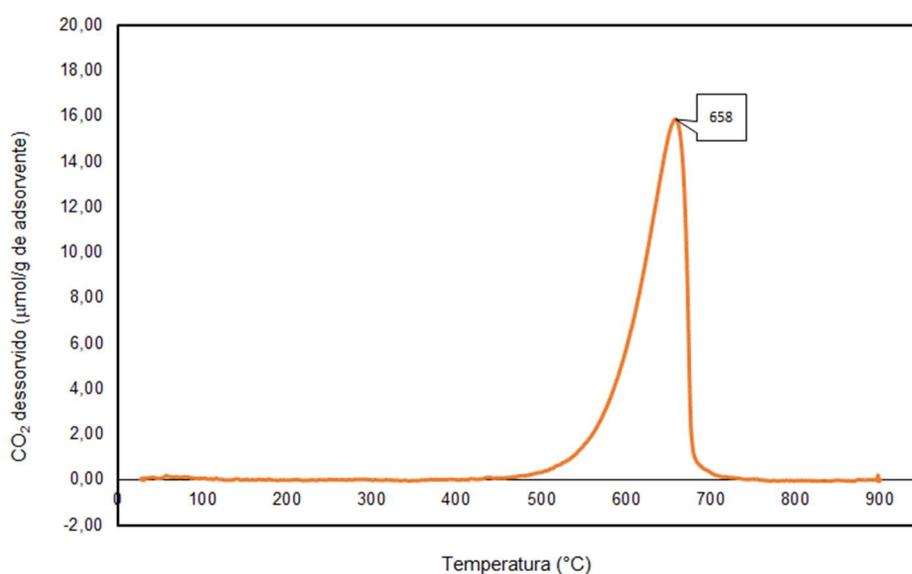


Figura 93: TPD de CO_2 em CaO.

Vale considerar que todas as amostras foram pré-tratadas a 450 °C, em fluxo de hidrogênio, com o objetivo de minimizar a influência das espécies carbonatos que podem ser formadas durante o manuseio das amostras. Desse modo, pode-se concluir que houve adsorção significativa de CO₂ na amostra, com um pico de dessorção bastante evidente, o que demonstra boa capacidade do CaO para captura do dióxido de carbono.

A Figura 94 apresenta os resultados experimentais obtidos no TPD de CO₂ na amostra A16, MgO, na qual pode ser observado que a dessorção apresentou quatro picos de temperatura, o que denota que o mecanismo da quimissorção do CO₂ no MgO é mais complexo. Conforme CHAKRADHAR & BURGHAUS (2013), discutido anteriormente, a adsorção do CO₂ em MgO pode ocorrer em sítios com diferentes níveis de basicidade, fraca, intermediária e forte, dependendo do grupo químico no qual o CO₂ se conecta na reação.

- Adsorção fraca: em sítios de menor basicidade, onde as interações do CO₂ ocorrem com os grupos OH que possuem elétrons livres, a dessorção ocorre até 160°C.

- Adsorção média: em sítios de basicidade média, onde são encontrados pares de íons Mg²⁺ e O²⁻, a dessorção ocorre entre 160 e 400°C.

- Adsorção forte: em sítios de basicidade alta, onde são encontrados ânions O²⁻ livres presentes em falhas da rede cristalina, a dessorção ocorre em temperatura acima de 400°C. Nesses sítios ocorre a formação de carbonatos estáveis.

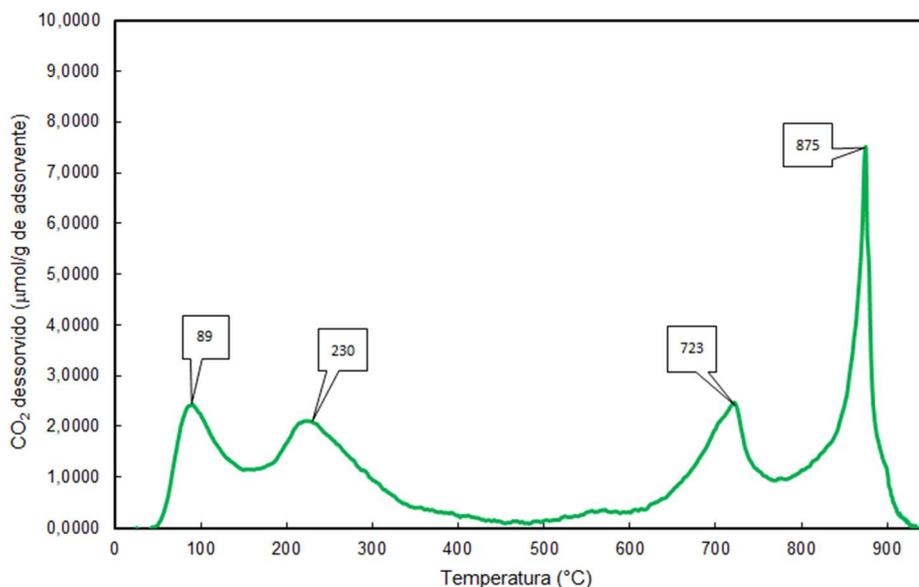


Figura 94: TPD de CO₂ em MgO.

O perfil de dessorção obtido na Figura 94 é semelhante ao observado em alguns dos ensaios representados na Figura 18, de ZHAO *et al.* (2011). A maior parte dos perfis apresenta três picos de dessorção, em concordância com a análise teórica de CHAKRADHAR & BURGHHAUS (2013) apresentada anteriormente. Apesar de destacar que o CO₂ dessorvido a temperaturas mais baixas é mais importante, na prática, pois facilita a recuperação dos materiais utilizados como adsorventes, ZHAO *et al.* (2011) também quantificam o CO₂ dessorvido a altas temperaturas. O pico formado a 723 °C na Figura 94 pode ser creditado à decomposição de carbonatos superficiais, em princípio formados durante a adsorção do CO₂ à temperatura ambiente.

O ensaio termogravimétrico do MgO, apresentado anteriormente na Figura 92, foi realizado com o objetivo de verificar se poderia haver a decomposição de alguma substância, com liberação de gás, que pudesse interferir no resultado do TPD de CO₂. O resultado da termogravimetria, no entanto, mostrou uma perda de massa pouco significativa durante o processo, e razoável estabilidade a partir de 700 °C. Por outro lado, o resultado da simulação da decomposição térmica do contaminante NaNO₃, apresentada na Figura 43, indica que esse sal se decompõe a partir de 900 a 950 °C. Em função disso, o último pico de dessorção a 875 °C não será considerado no cálculo como sendo de CO₂, mas possivelmente de NO_x desenvolvido durante a decomposição do NaNO₃, apesar do resultado experimental da termogravimetria do MgO utilizado nessa análise não ter indicado essa tendência.

Enfim, a Figura 95 apresenta o resultado da dessorção à temperatura programada da amostra de mistura MgO/CaO (amostra A17). O resultado experimental mostrou a influência dos dois óxidos MgO e CaO no perfil de dessorção da mistura; sendo dois picos em temperaturas mais baixas que podem ser atribuídos à contribuição do MgO e outro, em temperatura alta, atribuído a contribuição do CaO. Importante destacar que nessa amostra tanto a intensidade como a temperatura em que este pico é máximo apresentaram valores superiores quando comparados ao resultado da amostra A15. Essas alterações tornam o resultado obtido para o MgO/CaO muito interessante, sendo possível inferir que a mistura dos compostos pode potencializar as características necessárias para adsorção do CO₂. Além disso, não foi observada contaminação de NaNO₃ nessa amostra, conforme resultado de DRX apresentado na Figura 65.

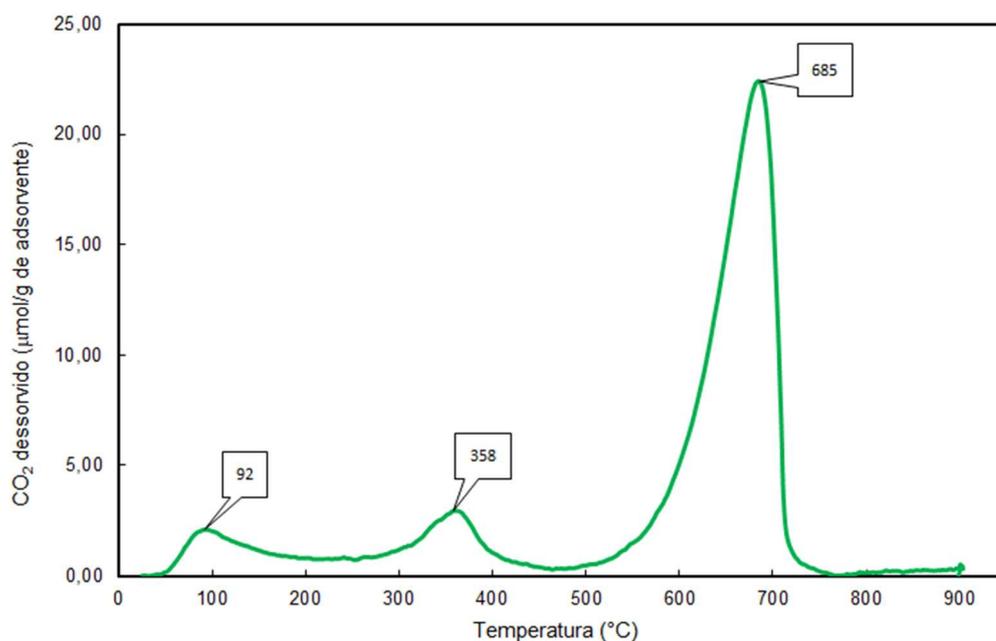


Figura 95: TPD de CO₂ em MgO/CaO (amostra A17).

A análise quantitativa foi realizada a partir dos resultados experimentais obtidos, utilizando-se o *software Origin 2017 Graphing & Analysis*, da *OriginLab* com a ferramenta *Nonlinear curve fitting*, a qual possui mais de 200 funções disponíveis, que podem ser selecionadas a partir de uma ampla faixa de categorias e assuntos (ORIGINLAB, 2017). Para calcular a quantidade total de CO₂ adsorvido, representada pela área sob a curva experimental, foi utilizada a função de Lorentz, representada pela Figura 96 e pela equação 12, na qual y_0 , x_c , w e A são seus parâmetros.

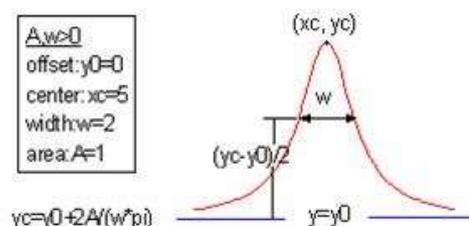


Figura 96: Curva do modelo de Lorentz. Fonte: *Origin User Guide* (ORIGINLAB, 2017).

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \times \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (12)$$

A área sob a curva experimental foi calculada através do ajuste matemático pelo modelo de Lorentz, considerando um coeficiente de ajuste $r^2 \geq 0,96$, representando fisicamente a quantidade total de CO_2 desorvido durante o ensaio de TPD. Os resultados obtidos nesse trabalho são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Quantidades totais de dióxido de carbono adsorvido nas amostras submetidas ao ensaio de TPD.

Amostras analisadas	Área superficial (m ² /g)	CO ₂ total adsorvido (μmol/g)
A15 - CaO	19	126
A16 - MgO	34	103
A17 - MgO/CaO 50 %	26	319

No caso da amostra A16, MgO, foram considerados os picos de desorção observados nas temperaturas de 89, 230 e 723 °C para o cálculo da quantidade total adsorvida. O último pico, de 875 °C, não foi considerado conforme descrito anteriormente. Para a amostra A17, a mistura de MgO e CaO, os três picos observados foram considerados nas temperaturas de 92, 358 e 685 °C. A ordem crescente da quantidade adsorvida de CO_2 pelos materiais é $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{MgO/CaO}$.

A Tabela 23 apresenta uma comparação entre materiais revisados nesse trabalho e as três amostras sintetizadas e testadas. A relação entre a capacidade de adsorção e área superficial, proposta na tabela, visa ilustrar a eficiência de adsorção do material e possibilitar uma comparação entre materiais.

Tabela 23: Comparação entre capacidades de adsorção de materiais.

Material testado	Capacidade de adsorção ($\mu\text{mol/g}$)	Área superficial (m^2/g)	Capacidade por área ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Diâm. de poro (nm)	Fonte
MCM-41	620	1229	0,50	-	XU <i>et al.</i> <i>apud</i> YU <i>et al.</i> (2012)
MgO	368	204	1,80	5,9	ZHAO <i>et al.</i> (2011)
A15 - CaO	126	19	6,79	8,0	-
A16 - MgO	103	34	3,03	20,1	-
A17 - MgO/CaO 50 %	319	26	12,27	17,3	-

É interessante notar que os materiais com caráter mais básico apresentam uma maior capacidade de adsorção por unidade de área superficial. A mistura MgO/CaO apresentou a maior eficiência nessa comparação, indicando que a mistura de óxidos pode potencializar a capacidade de adsorção do CO_2 através do aumento da força dos sítios de adsorção presentes na superfície, quando comparado com os óxidos originais. O pior resultado é o do material comercial MCM-41 que, apesar de apresentar uma área superficial muito superior, é bem menos eficiente na comparação com os óxidos.

Conforme avaliado no item 4.3.1., a área superficial obtida por ZHAO *et al.* (2011) é bastante superior aos valores obtidos nesse trabalho, o que indica que os métodos de síntese hidrotérmicos são mais eficientes no que diz respeito a essa característica dos materiais. No entanto, a capacidade de adsorção obtida por aqueles autores foi bem menor. A Tabela 23 mostra que o tamanho do diâmetro de poro do material apresentado por ZHAO *et al.* (2011) é quatro vezes menor do que o diâmetro do material preparado neste trabalho, sugerindo que, não só as propriedades físico-químicas, mas também a morfologia do material pode apresentar uma influência na capacidade de adsorção destes materiais, de modo que diâmetros de poros maiores podem acomodar melhor as moléculas de CO_2 , facilitando a sua adsorção. Por outro lado, esses podem dificultar a recuperação destes materiais, uma vez que será necessário fornecer mais energia para liberar as moléculas de CO_2 dos poros. O diâmetro de poros obtido nesse trabalho é o resultado da média obtida na etapa de dessorção do método de BET.

5 Conclusões

Nesse trabalho foi possível obter uma boa quantidade de resultados experimentais, principalmente se forem consideradas as restrições de tempo naturalmente impostas a uma pesquisa de Mestrado. Os resultados englobaram todas as atividades propostas inicialmente e, após uma avaliação, é possível concluir que o uso dos óxidos de magnésio e cálcio, conforme proposto, é viável tecnicamente para adsorção de CO₂ em condições brandas de operação, ou seja, temperatura ambiente e pressão atmosférica. Em princípio, as conclusões preliminares apresentadas no item 2.4, elaboradas a partir da revisão de diversos trabalhos relacionados a esse tema, demonstram que já existem e são utilizados métodos de síntese e aplicação desses óxidos com esse propósito. Isso corrobora a seleção prévia do MgO e CaO e os caminhos experimentais a serem seguidos na sua síntese e caracterização.

O uso de simulações termodinâmicas de maneira complementar aos resultados experimentais, como forma de otimizar os procedimentos de síntese, foi bastante eficiente. Adicionalmente, os resultados das análises termogravimétricas foram utilizados com o mesmo propósito, ou seja, entender detalhes dos procedimentos de síntese e do comportamento dos materiais produzidos para os ensaios de adsorção. É importante destacar que as conclusões a respeito da estabilidade dos materiais sintetizados possibilitaram definir que a preservação das amostras é fundamental para os resultados. Destacando-se o CaO no raciocínio anterior, pode-se observar que a transformação desse em CaCO₃ ou Ca(OH)₂ é um ponto chave, pois a eficiência de remoção do CO₂ desse material depende diretamente do estado em que se encontra. Assim, as condições em que as amostras devem ser mantidas após sintetizadas são tão importantes quanto a síntese em si, destacando-se que é necessário mantê-las em ambiente virtualmente livre de água ou CO₂ para que estas se preservem.

Ainda sobre os procedimentos de síntese e caracterização utilizados, houve sucesso na produção de óxidos nanoestruturados a partir de seus hidróxidos, por calcinação. Os resultados de DRX confirmaram a composição dos materiais

sintetizados, apresentando um teor de aproximadamente 97 % para o MgO e 78 % para o CaO. Para a mistura MgO/CaO, o DRX apresentou uma predominância do MgO, com aproximadamente 62 % em massa, apesar da intenção inicial de obter-se uma amostra com 50 % em massa de cada óxido. O diâmetro de partícula calculado a partir da área superficial definida pelo método de BET variou entre 49 e 94 nm, confirmando o caráter nanométrico dos materiais, apesar das observações feitas a respeito dos processos e da necessidade de otimizar o perfil de temperatura utilizado. A alta reatividade dos mesmos em relação à água e ao dióxido de carbono é também uma evidência de que os materiais sintetizados possuem ao menos uma dimensão em escala nanométrica. Foram obtidas áreas superficiais significativamente menores do que aquelas mencionadas na literatura, variando entre 19 e 34 m²/g. Outros processos, como o método hidrotérmico por exemplo, apresentam melhores resultados em relação a esse parâmetro, alguns inclusive superiores a 100 m²/g. Mesmo assim, a síntese por precipitação e calcinação utilizada nesse trabalho pode ser considerada satisfatória, principalmente em virtude da simplicidade do método e do uso de materiais e equipamentos de baixo custo.

As técnicas de caracterização utilizadas produziram os resultados esperados e foram muito importantes, não somente para determinar as propriedades das superfícies, mas também para auxiliar no entendimento das reações químicas envolvidas nos processos, principalmente as análises de DRX das amostras intermediárias, que possibilitaram várias sugestões a respeito da estabilidade termodinâmica e cinética dos óxidos sintetizados. Considerando-se especificamente as fotografias obtidas nas análises de MEV, foi possível confirmar as informações obtidas na literatura de que o perfil de temperatura utilizado na calcinação é fator preponderante na determinação da estrutura final do óxido.

Os procedimentos experimentais de adsorção de CO₂ foram realizados com sucesso, utilizando-se a técnica de dessorção à temperatura programada. Os resultados mais importantes desse trabalho são os perfis de CO₂ obtidos nessas análises, avaliando-se a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados. Pode-se concluir que esses foram muito satisfatórios do ponto de vista qualitativo, apresentando picos de dessorção claros o suficiente para que seja possível afirmar que tanto o MgO quanto o CaO e, especialmente, a mistura desses óxidos, apresentaram um comportamento excelente no que diz respeito à afinidade com o dióxido de carbono. A seletividade desses óxidos em relação à adsorção do CO₂

na presença de outros gases, como N_2 e O_2 por exemplo, não pôde ser testada experimentalmente. Porém, é possível inferir que o caráter básico desses óxidos é um agente potencializador dessa seletividade, em virtude da alta reatividade destes óxidos observada nos resultados experimentais e simulações termodinâmicas.

No que diz respeito à definição da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes sintetizados, o melhor resultado foi obtido para a mistura MgO/CaO, com 319 μmol de dióxido de carbono adsorvidos por grama de adsorvente em uma área superficial de 26 m^2/g . As capacidades de adsorção obtidas para o MgO e CaO também foram obtidas, 103 e 126 $\mu\text{mol}/\text{g}$, respectivamente. Quando comparados com os resultados obtidos nos ensaios avaliados na revisão de literatura, pode-se afirmar que os óxidos sintetizados foram mais eficientes do que o produto comercial MCM-41, por exemplo, o que demonstra que sua aplicação ao problema de adsorção de CO_2 é tecnicamente viável nas condições propostas nesse trabalho.

Em resumo, pode-se afirmar que os objetivos desse trabalho foram alcançados, chegando-se à conclusão de que a proposição do uso dos óxidos sintetizados para adsorção de CO_2 é viável. Além disso, os procedimentos experimentais utilizados também foram considerados adequados para os propósitos desse trabalho, principalmente o uso da técnica de dessorção à temperatura programada para definição da capacidade de adsorção dos materiais, além das técnicas de caracterização utilizadas.

6 Sugestões para trabalhos futuros

A adsorção do CO₂ é um tema atual e muito relevante. A partir dos resultados obtidos é possível sugerir alguns caminhos para trabalhos futuros, entre eles:

- Realizar estudos mais aprofundados a respeito da cinética e termodinâmica das reações envolvidas, principalmente com o objetivo de incrementar a estabilidade dos materiais adsorventes e aprimorar o método de síntese no que diz respeito à morfologia das superfícies dos óxidos obtidos;

- Realizar ensaios de adsorção à temperatura ambiente do CO₂ nos óxidos sintetizados, variando-se a pressão relativa desse gás, com o objetivo de obter isotermas de adsorção específicas para o CO₂ e levantar parâmetros cinéticos desse processo.

- Planejar e executar ensaios de adsorção em maior escala, considerando-se a construção de um protótipo de leito fixo em escala de bancada.

7 Referências bibliográficas

BALTRUSAITIS, J. et al. "Carbon dioxide adsorption on oxide nanoparticle surfaces". **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 471-481, 2011.

CAMPBELL, J. M. **Gas Conditioning and Processing – Vol. 1: The Basic Principles**. 7. ed. Norman, Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 1994, 371p.

CARVALHO, D. L. et al. "Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol". **Applied Catalysis A: General**, v. 415-416, p. 96-100, 2012.

CHAKRADHAR, A.; BURGHAUS, U. "Carbon dioxide adsorption on MgO(001) - CO₂ kinetics and dynamics", **Surface Science**, v. 616, p. 171-177, 2013.

CLIMEWORKS, Módulo de Filtração. Disponível em www.climeworks.com. Acesso em 10 de dezembro de 2017.

DING, Y. et al. "Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis". **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 435-440, 2001.

ECHA. "Recommendations: Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, Bruxelas, Bélgica, 2011, 3p.

GREEN, D. W.; PERRY, J. H. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008, 2704p.

HSC SOFTWARE, versão 8, licença institucional. Chemistry Software, Texas, USA, 2016.

IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Genebra, Suíça, 2014, 151p.

KAZI, S. S. et al. "High performance CaO-based Sorbents for pre- and post-combustion CO₂ capture at high temperature". **Energy Procedia**, v. 63, p. 2207-2215, 2014.

KEITH, D. W. "Why capture CO₂ from the atmosphere?". **American Association for the Advancement of Science Magazine**, V. 325, p. 1654-1655, 2009.

KLEPEL, O.; HUNGER, B. "Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites". **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 201-206, 2005.

MAJHI, A.; PUGAZHENTHI, G.; SHUKLA, A. "Comparative Study of Ultrasound Stimulation and Conventional Heating Methods on the Preparation of Nanosized γ -Al₂O₃". **I&EC Research**, v. 49, n. 10, p. 4710-4719, 2010.

MOHAMED, M.; YUSUP, S.; BUSTAM, M. A. "Synthesis of CaO-based Sorbent from Biomass for CO₂ Capture in Series of Calcination-carbonation Cycle". **Procedia Engineering**, v. 148, p. 78-85, 2016.

NASCIMENTO, A. R. et al. "Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para captura de CO₂". **Cerâmica**, v. 60, p. 482-489, 2014.

OLIVEIRA, T. G. et al. "Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas". **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

ORIGIN 2017 (32 bit), licença governamental, OriginLab Corporation. Northampton, USA, 2017.

ORIGINLAB, *Origin User Guide*. Disponível em <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Lorentz-FitFunc>. Acesso em 11 de junho de 2018.

PARK, S.; LEE, M.; PARK, J. "CO₂ (carbon dioxide) fixation by applying new chemical absorption-precipitation methods", **Energy**, v. 59, p. 737-742, 2013.

PHILIPP, R.; FUJIMOTO, K. "FTIR Spectroscopic Study of CO₂ Adsorption/Desorption on MgO/CaO Catalysts". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 22, p. 9035-9038, 1991.

RODRIGUES, C. P. et al. "Chemicals from ethanol – The acetone one-pot synthesis". **Applied Catalysis A: General**, v. 458, p.111-118, 2013.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. "Captura de CO₂ em Materiais Híbridos". **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2013.

STOLAROFF, J. K.; KEITH, D. W.; LOWRY, G. V. "Carbon Dioxide Capture from Atmospheric Air Using Sodium Hydroxide Spray", **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 8, p. 2728-2735, 2008.

THERMO-CALC, versão S, licença institucional. Thermo-Calc Software, Solna, Sweden, 2016.

WANG, W. et al. "Ultrasound-assisted preparation of titania-alumina support with high surface area and large pore diameter by modified precipitation method". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 7, p. 3430-3434, 2011.

WEE, J. "Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 178-191, 2014.

YU, C.; HUANG, C.; TAN, C. "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption". **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 745-769, 2012.

YU, J. C. et al. "Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 1, p.64-70, 2003.

ZHAO, Z. et al. "Solvo- or hydrothermal fabrication and excellent carbon dioxide adsorption behaviors of magnesium oxides with multiple morphologies and porous structures", **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 348-356, 2011.