

KELY REGINA MAXIMO VIEIRA

**Estudo do ciclo da carbonatação para captura de carbono
aplicado à geração de energia**

Kely Regina Maximo Vieira

**Estudo do ciclo da carbonatação para captura de carbono
aplicado à geração de energia**

Defesa de doutorado apresentado à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ivonete Ávila
Coorientadora: Dr^ª.Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino.

V658e	<p>Vieira, Kely Regina Maximo</p> <p>Estudo do ciclo da carbonatação para captura de carbono aplicado à geração de energia / Kely Regina Maximo Vieira – Guaratinguetá, 2022</p> <p>133 f. : il.</p> <p>Bibliografia: f. 97-107</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2022.</p> <p>Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ivonete Ávila</p> <p>Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino</p> <p>1. Dióxido de carbono atmosférico. 2. Sequestro de carbono. 3. Óxidos. 4. Energia - Fontes alternativas. I. Título.</p> <p>CDU 622.324.6(043)</p>
-------	--

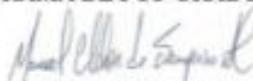
Luciana Máximo
Bibliotecária-CRB-8/3595

KELY REGINA MAXIMO VIEIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

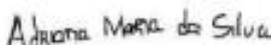


Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

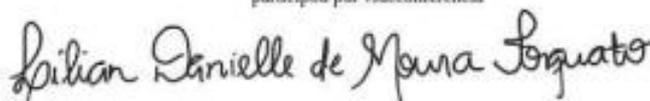
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dra. IVONETE AVILA
Orientador - UNESP
participou por videoconferência



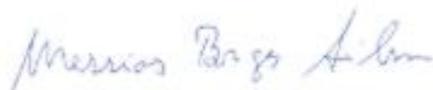
Prof. Dra. ADRIANA MARIA DA SILVA
INPE
participou por videoconferência



Prof. Dr. LILIAN DANIELLE DE MOURA TORQUATO
UNESP - Araraquara
participou por videoconferência



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP
participou por videoconferência



Prof. Dr. MESSIAS BORGES SILVA
UNESP
participou por videoconferência

MARÇO de 2022

DADOS CURRICULARES

KELY REGINA MAXIMO VIEIRA

NASCIMENTO 08.05.1989 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO José Benedito Vieira
Tereza Maximo da Conceição Vieira

2008/2012 Curso de graduação
Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade de Taubaté

2014/2016 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado,
na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista.

Dedico esse trabalho aos meus pais Terezinha e Vieira, aos meus familiares e amigos, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida pela proteção, saúde, sabedoria, discernimento e determinação concedida ao longo desta caminhada.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Ivonete Ávila e minha coorientadora Dr^a. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino pela orientação, suporte, disponibilidade, paciência, dedicação, contribuição e aprendizado durante todo meu estudo.

Aos Professores da pós-graduação, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação no doutorado.

Aos técnicos da FEG/UNESP, pelo apoio e ajuda na parte experimental.

Aos colegas que conheci na pós-graduação e aos funcionários da Biblioteca.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório Combustão e Captura de Carbono (LC₃) pelo auxílio na pesquisa, pelo conhecimento, pela experiência e pelo apoio em todos os momentos.

À Eng^a. Amanda Guimarães Moraes Camargo e a aluna Isabella Sória da Silva, por me ensinarem a ensinar e renovarem meus anseios de um futuro melhor para todos.

A todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Às empresas que forneceram material para o estudo: Calcário Diamante e Calcário Vitória.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Fundação de amparo à pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) que contribuiu no apoio financeiro para a infraestrutura do LC₃.

À ciência brasileira e aos pesquisadores brasileiros.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001 e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – processo nº 2019/16966–8.

“Cabe ao professor, especialmente ao educador, tirar os obstáculos entre a pessoa e o conhecimento, e que ela sinta, no professor e educador, como o conhecimento transformou aquela pessoa”.

“É no conhecimento que existe uma chance de libertação”.

Leandro Karnal

RESUMO

A diminuição das emissões antrópicas de gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente do dióxido de carbono (CO_2) a partir da queima de combustíveis para a geração de energia, é um desafio urgente para reverter as consequências negativas provenientes das mudanças climáticas. As tecnologias de captura e sequestro de carbono (CCS - *Carbon capture and storage*) são essenciais para a mitigação dos efeitos das alterações climáticas causadas pelas emissões de CO_2 na atmosfera. A aplicação baseada nas reações reversíveis de calcinação/carbonatação de materiais a base de cálcio, denominado por *Calcium Looping* (CaL), é atualmente uma promissora tecnologia. No presente estudo realiza-se a aplicação da termogravimetria (TGA) no estudo do processo de calcinação/carbonatação utilizando dois calcários brasileiros (calcítico e dolomítico) como sorventes de CO_2 . Utiliza-se o planejamento experimental, considerando-se as variáveis que afetam a conversão nas reações, bem como a inserção de tratamentos por métodos de hidratação e acidificação, para minimizar a desativação do material sorvente. Os resultados obtidos demonstram variações entre os dois sorventes estudados, bem como resultados distintos após os tratamentos empregados. Os calcários hidratados apresentam melhores conversão de CO_2 , que os calcários sem tratamento, impulsionando o estudo e investigação para melhoramento de calcários naturais brasileiros em ciclos de CaL para captura de CO_2 .

PALAVRAS-CHAVE: *Calcium Looping*. Carbonatação. Calcário. Hidratação. Acidificação.

ABSTRACT

Reducing anthropogenic emissions of greenhouse gases in the atmosphere, mainly carbon dioxide (CO₂), from the burning of fuels for energy generation is an urgent challenge to reverse the negative consequences of climate change. Carbon capture and storage (CCS) technologies are essential for mitigating the effects of climate change caused by CO₂ emissions into the atmosphere. The application based on the reversible calcination/carbonation reactions of calcium-based materials, called Calcium Looping (CaL), is currently a promising technology. In the present study, thermogravimetric analyses (TGA) are applied to study the calcination/carbonation process. Two Brazilian limestones (calcitic and dolomitic) as CO₂ sorbents were used. The experimental design was applied, and the variables that affect the conversion in the reactions were assessed. Sorbent treatments by hydration and acidification methods were assessed to minimize the deactivation of the sorbent material. The results obtained demonstrate variations between the two sorbents studied and different results after the treatments used. Hydrated limestones present better CO₂ conversion than untreated limestones, driving the study and investigation to improve Brazilian natural limestones in CaL cycles for CO₂ capture.

KEYWORDS: Calcium Looping. Carbonation. Limestone. Hydration. Acidification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Análise do banco de dados <i>Scopus</i> (2016-2022): (a) Área de concentração dos documentos. (b) Documentos publicados por países; (c) Documentos publicados por ano	23
Figura 2 - Co-ocorrência de palavras-chave: mapa por palavra elaborado no <i>VOSViewer</i>	24
Figura 3 - Representação esquemática de sistemas de captura	33
Figura 4 - Representação do processo Calcium Looping	37
Figura 5 - Mecanismo da sorção de CO ₂ de sorventes a base de CaO	40
Figura 6 - Representação da Mudança da estrutura dos sorventes a base de CaO durante ciclos CaL	41
Figura 7 - Representação da conversão por sorventes a base de CaO durante a carbonatação	42
Figura 8 - (a) Forno tubular vertical (FTV); (b) elevador do forno.....	57
Figura 9 - Sistema de mistura de gases utilizado no RTV: (1) régua de controladores da pressão dos gases reativos para inserção no sistema (ar sintético, N ₂ , CO ₂ e ar comprimido); (2) placa de controle da vazão dos gases reagentes; (3) e (4) controladores de vazão de gases.....	57
Figura 10 - Difractogramas de Difração de raios-X de amostras de calcários DSP e CMG <i>in natura</i>	67
Figura 11 - Imagens obtidas no MEV de partículas dos sorventes calcários com granulometria média de 327,5 µm <i>in natura</i> , com aumentos de (a) 500x - DSP; (b) 3000x - DSP; (c) 500x - CMG; (e) 3000x - CMG	68
Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário DSP <i>in natura</i> calcinado, hidratado e carbonatado	70
Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário CMG <i>in natura</i> calcinado, hidratado e carbonatado.....	70
Figura 14 - Curvas TG: massa (M) em função da temperatura (T) de amostras DSP e CMG nas granulometrias de 82,5 µm, 327,5 µm e 550 µm, em atmosfera de 100 % de CO ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min	73

Figura 15 - Curvas TG/DTG obtidas a partir do planejamento DCCR para os calcários DSP e CMG – massa de (10±0,5) mg; atmosfera de ar sintético (80% N ₂ + 20% O ₂); temperatura de 30 °C até a temperatura de estudo na razão de aquecimento de 10 °C/min.....	76
Figura 16 - Superfície resposta e curvas de contorno para calcinação: (a) curvas de contorno em função da temperatura e granulometria para o calcário DSP; (b) superfície de resposta para DSP; (a) curvas de contorno em função da temperatura e granulometria para o calcário CMG; (b) superfície de resposta para CMG	77
Figura 17 - Teste de normalidade (a) DSP; (b) CMG	78
Figura 18 - Efeitos dos fatores sobre a média global	82
Figura 19 - Teste de normalidade (a) DSP; (b) CMG	82
Figura 20 - Superfície resposta e curvas de contorno em função da granulometria e temperatura para o calcário (a) e (b) DSP e (c) e (d) CMG.....	84
Figura 21 - Testes de normalidade da Matriz Rotacional Inicial para os calcários DSP e CMG	85
Figura 22 - Curvas multiciclos da amostra DSP nas condições (a) natural; (b) hidratada e (c) acidificada.....	88
Figura 23 - Curvas multiciclos da amostra CMG nas condições (a) natural; (b) hidratada e (c) acidificada.....	89
Figura 24 - Curvas dos calcários hidratados com 2 h de carbonatação (a) DSP; (b) CMG	90
Figura 25 - Conversão (X) em função do número do ciclo (N) para testes de CaL nas condições natural, hidratado e acidificado. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes das Eq. (16) – (21) aos dados experimentais	91
Figura 26 - Coeficientes de desativação (K _d) dos sorventes, obtidos ajustando os dados de sorção cíclica a um modelo de desativação	95
Figura 27 - Peneiramento: (a) Agitador eletromagnético; (b) amostra in natura; (c) amostra peneirada e separada por granulometria	111
Figura 28 - Análise granulométrica do calcário DSP	114
Figura 29 - Análise granulométrica do calcário CMG	114

Figura 30 - Distribuição mássica da amostra DSP	117
Figura 31 - Distribuição mássica da amostra CMG	117
Figura 32 - Seleção da granulometria para amostra DSP	119
Figura 33 - Seleção da granulometria para amostra CMG	119
Figura 34 - Difractogramas de raios-X do calcário DSP calcinado em atmosfera de N ₂ , calcinado em atmosfera de ar e após o 1º ciclo de carbonatação.....	120
Figura 35 - Difractogramas de raios-X do calcário CMG calcinado em atmosfera de N ₂ , calcinado em atmosfera de ar e após o 1º ciclo de carbonatação	121
Figura 36 - Imagens obtidas no MEV de partículas com granulometria média de 327,5 µm após calcinação por 5 min em atmosfera de ar sintético - calcinado à 800 °C: (a) DSP - 500x; (b) DSP 3000x - calcinado à 900 °C (c) CMG 500x; (b) CMG 3000x.	122
Figura 37 - Imagens obtidas no MEV de partículas do CMG com granulometria média de 327,5 µm calcinado até 550 °C em atmosfera de ar sintético: aumentos de (a) 500x; (b) 3000x.	122
Figura 38 - Imagens obtidas no MEV de partículas do CMG com granulometria média de 327,5 µm - após 1º ciclo de carbonatação (650 oC e isoterma de 20 min) em atmosfera de ar sintético com aumento de (a) 500x; (b) 3000x e após 5º. ciclo de carbonatação com aumento de (c) 500x; (d) 3000x.....	123
Figura 39 - Imagens obtidas no MEV de partículas dos calcários para após a hidratação para o DSP com aumentos de (a) 500x e (b) 3000x; e para o CMG com aumentos de (c) 500x; (d) 3000x	124
Figura 40 - Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário DSP in natura nas granulometrias médias de 82,5 µm; 327,5 µm e 550 µm; DSP com granulometria média de 327,5 µm calcinado a 800 °C.....	125
Figura 41 - Isotermas de adsorção/dessorção: CMG <i>in natura</i> 82,5 µm; CMG <i>in natura</i> 327,5 µm; CMG <i>in natura</i> 550 µm; CMG 327,5 µm Calcinado 900 °C.	125
Figura 42 - Isotermas de adsorção/dessorção: DSP 327,5 µm calcinado; DSP após o 1º ciclo de carbonatação; DSP após o 2º ciclo de carbonatação; DSP após o 3º ciclo de carbonatação; DSP após o 4º ciclo de carbonatação; DSP após o 5º ciclo de carbonatação.	126

Figura 43 - Curva termogravimétrica do teste exploratório de temperatura de carbonatação	130
Figura 44 - Plano e curvas de contorno em função da granulometria e temperatura para conversão de CO ₂ – Matriz 1: (a) e (b) DSP – Matriz 1; (c) e (d) DSP.	131
Figura 45 - Plano e curvas de contorno em função da granulometria e temperatura para conversão de CO ₂ – Matriz 2: (a) e (b) DSP e (c) e (d) CMG.....	134
Figura 46 – Teste de normalidade referente à matriz 1 e 2 para amostras DSP e CMG	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da nomenclatura das rochas calcárias	38
Tabela 2 - Granulometrias médias utilizadas nos ensaios de CaL em ensaios termogravimétricos	53
Tabela 3 - Fatores e níveis codificados do planejamento experimental do MSR.....	62
Tabela 4 - Matriz experimental codificada do MSR	62
Tabela 5 - Parâmetros com os respectivos níveis codificados de Taguchi.....	64
Tabela 6 - Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi	64
Tabela 7 - Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de Nitrogênio.....	71
Tabela 8 - Valores médios da composição elementar (% m/m) dos calcários DSP e CMG determinado por FRX	72
Tabela 9 - Teores de CaO e MgO determinados por TGA, teores calculados de CaO, MgO, MgCO ₃ e CaCO ₃ , considerando as diferentes granulometrias.....	74
Tabela 10 - Matriz DCCR com valores codificados e numéricos adotados e respostas obtidas: temperatura de calcinação final ($T_{C.final}$) e perda de massa final (PM_{final}) para os calcários CMG e DPS.....	75
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) no processo de calcinação dos calcários DSP e CMG	79
Tabela 12 - Planejamento experimental para L ₉	80
Tabela 13 - Melhor condição de ajuste.....	81
Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) sobre a média para DSP	83
Tabela 15 - Matriz DCCR para o estudo da carbonatação para os calcários DSP e CMG	84
Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para calcinação do DSP	86
Tabela 17 - Valores de conversão X (%) para amostras de sorventes calcário	91
Tabela 18 - Planilha parcial para a escolha das peneiras.....	112
Tabela 19 - Tabela utilizado para o diâmetro médio	115
Tabela 20 - Planilha para escolha das peneiras adequadas para diâmetro médio.....	116

Tabela 21 - Determinação do diâmetro médio para DSP	118
Tabela 22 - Determinação do diâmetro médio para CMG	118
Tabela 23 - Tabela utilizado para o diâmetro médio	119
Tabela 24 - Massas atômicas e molares (W) utilizada nos cálculos.....	127
Tabela 25 - Cálculo da composição de óxido formado na calcinação do calcário CMG.....	127
Tabela 26 - Cálculo da composição de óxidos formados (MgO e CaO) na calcinação do calcário CMG	128
Tabela 27 - Matriz 1 para os calcários avaliados.....	131
Tabela 28 - Caminho de máxima inclinação a partir dos testes definidos na matriz 1	132
Tabela 29 - Matriz 2 para os calcários avaliados.....	133
Tabela 30 - ANOVA para Matriz 1 e 2	136

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Os 10 artigos mais citados de <i>Calcium Looping</i> no período de 2016-2021.....	24
Quadro 2 - Oportunidades futuras identificadas nos 10 artigos mais citados sobre CaL no período de 2016-2022.....	28
Quadro 3 - Variáveis do processo <i>Calcium Looping</i> encontradas na literatura	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	ENUNCIADO DO PROBLEMA	19
1.2	OBJETIVOS	22
1.3	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	22
1.4	JUSTIFICATIVA.....	23
1.5	ESTUDOS BRASILEIROS	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	EMISSÕES DE CO ₂ E PRODUÇÃO DE CALCÁRIO BRASILEIRO	31
2.2	TECNOLOGIAS DE CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO	32
2.3	TECNOLOGIA DE <i>CALCIUM LOOPING</i>	37
2.4	SINTERIZAÇÃO E DECAIMENTO DA ATIVIDADE DO SORVENTE DE CO ₂	40
2.5	TRATAMENTOS APLICADOS NO PROCESSO DE CALCIUM LOOPING	42
2.5.1	Tratamento do sorvente calcário por hidratação	43
2.5.2	Tratamento do sorvente calcário por acidificação	46
2.6	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA PROCESSO DE CALCIUM LOOPING ADOTADAS NA LITERATURA.....	49
3	MATERIAL E MÉTODO	52
3.1	MATÉRIAS PRIMAS E INSUMOS	52
3.1.1	Sorventes Calcários	52
3.1.2	Materiais de Consumo	53
3.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR AS AMOSTRAS.....	54
3.3	PROCESSO DE <i>CALCIUM LOOPING</i>	55
3.3.1	Estudo em Análise termogravimétrica (TGA)	55
3.3.2	Estudo em reator tubular vertical (RTV)	56
3.4	CÁLCULO DE CONVERSÃO	58
3.4.1	Conversão na sorção de CO₂	58
3.5	CONVERSÃO DOS CICLOS, RESIDUAL E COEFICIENTE DE DESATIVAÇÃO	60
3.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	61
3.6.1	Planejamento Experimental pelo Método Composto Central Rotacional	61
3.6.2	Planejamento Experimental pelo Método de Taguchi	64

3.6.3	Análise da Variância (ANOVA).....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS	67
4.1.1	Difração de raios-X	67
4.1.2	Análise Morfológica: MEV e Porosimetria.....	68
4.1.3	Análise Composicional.....	72
4.2	CONVERSÃO NA CALCINAÇÃO	74
4.3	CARBONATAÇÃO	80
4.3.1	Ensaio exploratórios	80
4.3.2	Planejamento DCCR.....	83
4.4	CICLOS CALCIUM LOOPING	86
5	CONCLUSÃO	98
5.1	CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA	98
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA, DIÂMETRO MÉDIO E SELEÇÃO DAS	
	GRANULOMETRIAS.....	111
	APÊNDICE B: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS GERADAS APÓS OS TESTES CAL	
	PRELIMINARES.....	120
	APÊNDICE C: CÁLCULO DO PERCENTUAL DE ÓXIDOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO	
	FORMADOS NA CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CALCÁRIO.....	127
	APÊNDICE D: METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA – CAMINHANDO NA	
	SUPERFÍCIE	129

1 INTRODUÇÃO

1.1 ENUNCIADO DO PROBLEMA

A intensificação do efeito estufa produzida pelo aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera é reconhecida na comunidade científica, sendo que, na área de energia, pode-se realizar a adoção de tecnologias que empregam fontes renováveis e/ou o controle das emissões de CO_2 (CÉSAR DE CARVALHO PINTO et al., 2019). As emissões antropogênicas de CO_2 são geradas principalmente por meio de atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, sendo a captura e armazenamento de CO_2 (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) uma promissora tecnologia de mitigação de emissão de CO_2 na atmosfera (NAWAR et al., 2020).

A aplicação de tecnologias de CCS envolve técnicas de captura, purificação e compressão do CO_2 , pronto para ser transportado ao local de armazenamento permanente (DEANET et al., 2011; BLAMEY et al., 2010), ou utilização industrial (ARCE et al., 2017; GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019; WANG et al., 2021). Os custos estimados para a disposição final de CO_2 (transporte, sequestro e armazenamento) são menores que na etapa de separação do CO_2 (captura) (LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001), tornando a captura de CO_2 a fase mais desafiadora (RIDHA et al., 2013a).

O setor energético é o principal setor que pode se beneficiar do advento da aplicação das tecnologias CCS no Brasil, contando com aplicações em usinas movidas a carvão e gás natural, como também em outros setores. Dentre eles, estão a produção de combustíveis líquidos (refino de petróleo e destilarias de etanol), outros setores industriais (IEA, 2013) e, na área de energia, no setor de produção de H_2 , pirólise, gaseificação e armazenamento de energia (ZHANG et al., 2022).

Uma das tecnologias promissoras de captura de CO_2 é denominada por *Calcium Looping Cycle*, *Calcium Looping* ou *Ca-Looping* (CaL). A tecnologia CaL refere-se à reação reversível de carbonatação, sendo uma solução viável para captura de carbono (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016) e faz parte da segunda categoria de processos emergentes para captura de CO_2 (ABANADES et al., 2015).

Na tecnologia CaL o CO_2 pode ser separado dos gases de exaustão quando ocorre a calcinação, pela captura deste pelo óxido de cálcio (CaO) formando o carbonato de cálcio (CaCO_3) (ATSONIOS et al., 2015). No processo, os sorventes à base de cálcio recirculam entre o reator de carbonatação e o de calcinação até que o sorvente fique inativo. O CO_2 separado do

processo é concentrado e purificado, estando adequado para a compressão antes do transporte e armazenamento final (ATSONIOS et al., 2015; DIEGO; ALONSO, 2016).

Vários autores indicam que a tecnologia CaL apresenta diversas vantagens em comparação aos outros sistemas de captura, dentre os quais citam-se: (1) existência de absorventes com alto potencial devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade, como o calcário calcítico e dolomítico, além de resíduos contendo cálcio; (2) pequena perda de eficiência no processo de combustão, podendo ser integradas em diversas indústrias, como na fabricação de cimento, que contribui de forma significativa para as emissões de CO₂; (3) o uso da tecnologia de leito fluidizado atualmente madura e a possibilidade de aplicações na captura em sistemas pré e pós-combustão de CO₂ e finalmente; (4) desenvolvimento de projetos de demonstração em escala piloto em Megawatts (ARIAS et al., 2013; DEAN et al., 2011; DEAN; DUGWELL; FENNELL, 2011; DIEGO; ARIAS, 2020; HAAF et al., 2020; SYMONDS et al., 2016; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2015; ZHANG et al., 2016).

Embora a tecnologia de CaL seja promissora, ela apresenta grandes desafios como o decaimento da qualidade de adsorção do material a base de cálcio, no decorrer dos ciclos carbonatação/calцинаção, reduzindo a captura de CO₂, a qual decai por unidade de sorvente utilizado (CHAMPAGNE et al., 2016).

Após o aumento dos ciclos no sistema CaL ocorre a sinterização dos materiais adsorventes gerando agregação física, o que leva a redução do volume de poros e da área superficial (LI et al., 2011). A sinterização se desenvolve em paralelo com a calcinação e afeta, consideravelmente, a estrutura porosa dos calcários, reduzindo sua área superficial específica (MAI e EDGAR, 1989).

Para melhorar o desenvolvimento dessa tecnologia utilizando os calcários naturais como sorventes, atualmente as investigações empregam vários métodos para mitigar a sinterização (HU et al., 2016a), incluindo estratégias de tratamentos dos sorventes por meio da hidratação e acidificação (COPPOLA et al., 2014; YIN et al., 2012; ZEMAN et al., 2008).

Sorventes hidratados desenvolvem uma maior porosidade, destacando-se a aplicação da hidratação na reatividade do sorvente em processos de regeneração (COPPOLA et al., 2017a). A acidificação de calcários *in natura* apresenta uma perspectiva promissora para melhorar o desempenho dos absorventes (HU et al., 2016), considerando a melhora na resistência a sinterização após tratamento ácido (RIDHA et al., 2015a), bem como o aumento da área superficial e volume de poros após a modificação por hidratação (YIN et al., 2012).

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica mais comum de avaliação para investigar

o desempenho de sorventes para o processo CaL (BUI et al., 2018). Esta técnica permite realizar a investigação das variáveis que influenciam as etapas de calcinação e carbonatação. As principais variáveis investigadas nos estudos são as temperaturas de reação de calcinação e carbonatação. Apesar das diferenças quantitativas quando comparado aos processos reais, os resultados obtidos na TGA podem mostrar o comportamento esperado quando extrapolado para escalas mais realísticas.

Diante da necessidade de redução de emissão de CO₂ na atmosfera de forma global, com o incentivo de políticas públicas de controle de emissão de poluentes provenientes da geração de energia e os aspectos ambientais relacionados, é de grande necessidade o desenvolvimento das tecnologias de captura de CO₂. No cenário global, o Brasil possui pouca visibilidade na aplicação da tecnologia CaL¹. Por outro lado, as reservas brasileiras de calcário são da ordem de 43,7 bilhões de toneladas². Assim, verifica-se a necessidade de maior conhecimento da aplicação de matérias primas nacionais em tecnologias CaL.

Neste estudo, pretende-se contribuir com resultados relevantes no contexto da redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂) para mitigação das mudanças climáticas. A utilização de materiais e tecnologia brasileira contribuem para a segurança energética no país, ampliando-se o uso de tecnologias de captura de carbono, conforme metas ambientais estabelecidas para 2030. Esta tese está voltada à área de energia, considerando a aplicação de matérias primas brasileiras em tecnologias CaL a fim de entender o processo e propor metodologias para aumentar a captura de CO₂ e diminuir a desativação do sorvente utilizado. Espera-se que os resultados possam ser aplicados em processos industriais de grande escala a fim de mitigar as emissões de CO₂, trazendo benefícios à sociedade no contexto ambiental, políticas públicas e oportunidades.

A partir do exposto, a questão da pesquisa em que esta tese se baseia é: quais as condições experimentais adotadas na análise termogravimétrica que podem promover o aumento na capacidade dos sorventes calcários brasileiros para uso na tecnologia CaL?

¹ Em busca na base *Scopus* com a palavra-chave “Calcium Looping” limitado à estudos brasileiros foram encontrados apenas 6 artigos – data da busca: 26/01/2022

² Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/p27_rt38_perfil_do_calcxrio.pdf/@@download/file/P27_RT38_Perfil_do_Calcxrio.pdf

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é propor ajustes na metodologia de calcinação e carbonatação no estudo do processo *Calcium looping* (CaL) em análise termogravimétrica, utilizando calcários brasileiros a fim de aumentar a capacidade deles em mitigar as emissões de CO₂ proveniente da combustão de combustíveis para a geração de energia.

Os objetivos específicos são:

1. Preparar e selecionar as amostras de diferentes materiais calcários brasileiros e caracterizá-las utilizando técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios-X (FRX) e porosimetria por adsorção gasosa de nitrogênio a fim de conhecer os sorventes;
2. Aplicar técnicas de planejamento experimental para determinar as melhores condições de ajuste para a conversão de CO₂, considerando fatores que influenciam o processo CaL;
3. Estudar os efeitos dos fatores na conversão de captura de dióxido de carbono obtida a partir da análise termogravimétrica, por meio da ANOVA, considerando os níveis dos fatores definidos no planejamento experimental;
4. Aplicar pré-tratamentos nos sorventes por hidratação e acidificação e proceder ensaios de CaL em condições de análise térmica a fim de aumentar a reatividade deles;
5. Propor ajustes nas condições experimentais adotadas na análise termogravimétrica a fim de aumentar a reatividade do processo de captura de CO₂ a partir do uso de sorventes calcários.

1.3 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Essa pesquisa está limitada ao estudo do processo CaL utilizando dois calcários brasileiros com diferentes teores de cálcio e magnésio, baseando-se, principalmente, em técnicas de análise termogravimétrica para investigar a relação entre as condições experimentais adotadas e resultados de conversão de sorção de CO₂ e decaimento da reatividade do material após ciclos consecutivos de calcinação/carbonatação.

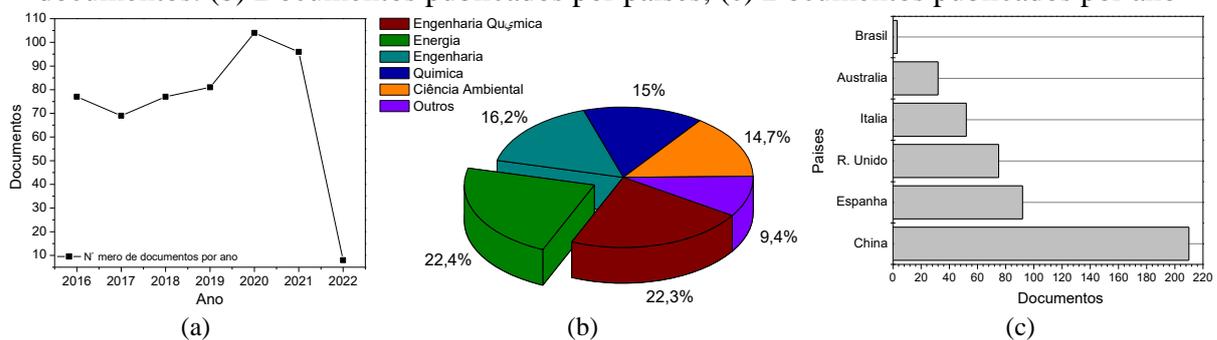
1.4 JUSTIFICATIVA

Para justificar a relevância e tentar responder a questão de pesquisa proposta, foi aplicada uma revisão bibliométrica. Com este levantamento foi possível fazer uma análise crítica dos estudos encontrados sobre o tema e conhecer as lacunas científicas identificadas em pesquisas anteriores.

A análise bibliométrica foi elaborada em 5 de janeiro de 2022, utilizando-se a base de dados *Scopus*³ e empregando-se a palavra-chave “*Calcium looping*” na busca pelo título, resumo ou palavras-chave (Title-Abs-Key). Foram identificados 887 documentos a partir dessa busca e, posteriormente, foi realizada a filtragem dos resultados limitando-se as pesquisas publicadas entre os anos de 2016 e 2022, sendo obtidos 583 documentos. Foi imposta uma nova filtragem limitando documentos descritos como “artigos”, obtendo-se 512 documentos.

Como indicado na Figura 1a, considerando os 512 documentos, comparado a 2016, em 2017 ocorreu uma queda e, posteriormente, ocorreu um aumento no número de publicações. Comparado à 2020, em 2021 novamente observa-se uma queda no número de publicações, possivelmente devido ao impacto referente à COVID-19. Mesmo estando no início do ano observa-se que há artigos publicados no tema de busca em 2022. Analisando a área de ocorrência dos documentos (Figura 1b), a área de Energia possui a maior quantidade. A China, Espanha e Reino Unido lideram as publicações (Figura 1c), sendo que o Brasil possui apenas 3 trabalhos publicados, evidenciando a necessidade de pesquisas neste tema no país.

Figura 1 - Análise do banco de dados *Scopus* (2016-2022): (a) Área de concentração dos documentos. (b) Documentos publicados por países; (c) Documentos publicados por ano



Fonte: *Scopus* (2022).

O *software* VOSViewer foi utilizado para gerar mapas de análise dos resultados gerados

³ www.scopus.com – Nota: há outras bases de dados como *Web of Science* e *Scielo*. Optou-se em utilizar somente o *Scopus*, por entender que se trata de uma base de dados abrangente, sem perder o entendimento que possa ter estudos relevantes que não foram contemplados na revisão bibliométrica apresentada neste tópico.

Nº	Título	Autores e ano	Nº de citações
1	The Calcium-Looping technology for CO ₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior	(PEREJÓN et al., 2016)	209
2	Calcium looping sorbents for CO ₂ capture	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016)	174
3	Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO ₂ power cycle	(CHACARTEGUI et al., 2016)	157
4	Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO ₂ capture	(SUN et al., 2016a)	116
5	Enhanced hydrogen production performance through controllable redox exsolution within CoFeAlO _x spinel oxygen carrier materials	(ZENG et al., 2018)	114
6	Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping	(ORTIZ et al., 2017)	89
7	Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage	(ALOVISIO et al., 2017)	88
8	Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO ₂ capture	(HU et al., 2016b)	83
9	Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO ₂ capture applications	(MARTÍNEZ et al., 2016)	81
10	Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO ₂ sorbents	(NAEEM et al., 2018)	78

Fonte: Autoria própria.

Observa-se no Quadro 1, que de forma geral, com algumas exceções (artigos 5, 6 e 7), os que possuem maior quantidade de citação são os mais antigos. Dentre os documentos mais citados da área de CaL estão contempladas revisões sobre o tema, estudos de materiais para melhoria da sinterização e da estabilidade nos ciclos CaL, bem como a aplicação em estudos de energias renováveis, como na energia solar.

Os documentos mais citados foram analisados, sendo apresentado um resumo destes trabalhos na sequência, em ordem cronológica.

Perejón et al. (2016) realizaram uma revisão detalhada sobre o comportamento dos sorventes e a integração energética em processos CaL. Foi feita a avaliação de processo para otimização da eficiência e possíveis integrações do processo CaL com outros processos industriais. Foi descrito estudos da capacidade da captura de CO₂ utilizando sorventes (calcários

calcínicos e dolomíticos) em condições reais de CaL, bem como os pré-tratamentos e tratamentos aplicados para o aumento da reatividade dos sorventes e a aplicação em escala piloto. No trabalho foi enfatizado que a integração energética e o comportamento do sorvente é relevante para o desenvolvimento da tecnologia, bem como, para a diminuição das penalidades energéticas, integração com sistemas industriais estabelecidos e avaliação do sorvente em condições reais.

Erans; Manovic; Anthony (2016) realizaram uma revisão baseada nos sorventes utilizados em processos CaL para captura de CO₂. Na avaliação do decaimento da atividade sorvente, foi citado o processo de sinterização como principal causa juntamente com a relação do atrito dos materiais nos reatores. Foram apresentados os sorventes naturais (calcários e dolomitas), bem como pré-tratamentos e tratamentos nas matérias primas utilizadas. Sorventes sintéticos e técnicas apuradas foram relacionadas, sendo enfatizada a necessidade de avaliação energética e econômica dos tratamentos. O aumento de escala e o aprimoramento das técnicas foram também discutidos.

Chacartegui et al. (2016) realizaram um estudo de um modelo de integração para utilizar o processo CaL para armazenamento de energia termoquímico (TCES, do inglês *Thermo-Chemical Energy Storage*) em plantas de energia solar concentrada (CSP, do inglês *Concentrated Solar Tower Power*). Uma característica principal da integração é que um circuito de CO₂ fechado é usado para operação do processo de CaL e do ciclo de energia. A integração ESC-CaL oferece vantagens como a ausência completa de CO₂ liberado do sistema, cinética aprimorada no carbonatador em temperaturas elevadas e altas pressões de CO₂, altas temperaturas de carbonatador atingíveis e altos valores de eficiência térmica. A competitividade da integração proposta é reforçada devido à eficiência obtida ser superior à dos ciclos de Rankine tradicionalmente empregados em usinas ESC. A integração ESC-CaL proposta levou a altos valores de eficiência global da planta (acima de 45%).

Sun et al. (2016) estudaram resíduos de escória que foram aplicados em um método de extrusão e esferonização para processos de CaL. Na avaliação dos *pellets* formados, foram inseridos dois tipos de materiais de biomassa formadores de poros (celulose microcristalina e casca de arroz), para modificar a estrutura porosa. Considerando a resistência mecânica enfraquecida pela adição dos materiais formadores de poros, foi adicionado cimento como aglutinante para aumentar a resistência e ainda manter um bom desempenho de sorção de CO₂. Avaliaram-se os efeitos da temperatura de calcinação, tamanho de *pellet* e o processo de extrusão no desempenho de captura nos ciclos de CaL. Em TGA foi realizada calcinação em 850 °C em 20 °C/min e isoterma de 5 min em 100 mL de N₂, um resfriamento em 25 °C/min

para a temperatura de carbonatação de 650 °C em uma isoterma de 30 min com 15% de CO₂. Observaram também que para a adição de casca de arroz necessita-se a etapa de pré-lavagem, para a retirada da maior quantidade de potássio a fim de aumentar o desempenho, bem como o aumento da resistência mecânica por meio da adição de cimento. A adição de 20% em peso de celulose microcristalina é a mais eficaz para melhorar a sorção de CO₂, apresentando uma conversão de 52,64% em 25 ciclos de CaL, nesse estudo.

Hu et al. (2016b) realizaram uma comparação de diferentes estabilizantes inertes (Al-, Ti-, Mn-, Mg-, Y-, Si-, La-, Zr-, Ce-, Nd-, Pr- e suportes baseados em ítrio, Y) para a função de estrutura metálica de sorventes à base de CaO. Foi utilizado o método de mistura úmida para sintetizar os sorventes. Após esse processo, o pó seco foi moído e peneirado (500 µm) e submetido à pré-calcinação a 900 °C por 30 min em ar em uma mufla com taxa de aquecimento de 15 °C/min. Em TGA, os ciclos ocorreram utilizando aproximadamente 10 mg de sorvente a base de CaO, a carbonatação ocorreu em 650 °C por 25 min com 30% de CO₂ e 50% de N₂, e a calcinação em N₂ puro em 800 °C por 5 min. Verificou-se que os suportes baseados em Y e Al exibiram desempenho cíclico superior, sendo que a área de superfície BET e o ponto de fusão afetaram o desempenho do sorvente.

Martínez et al. (2016) realizaram uma revisão de discussão sobre modelagem CaL pós-combustão, estudos de modelagem cinética, operação dos reatores e metodologias de integração de processos, bem como, condições para determinação do desempenho do CaO em processos CaL.

Ortiz et al. (2017) estudaram a integração de usinas de energia solar concentrada com ciclos *Calcium looping* para armazenamento de energia termoquímica, denominada TCES em CSP. Os resultados obtidos apresentaram que maiores eficiências da planta (até 45-46%) ocorrem utilizando um ciclo Brayton fechado de dióxido de carbono.

Alovisio et al. (2017) analisaram as condições de CaL para aumentar o desempenho na integração CSP-CaL, na análise de vários *layouts* comparados para uma melhor interação do sistema de energia com o sistema de armazenamento termoquímico. Foi concluído que a alta eficiência da planta pode ser alcançada usando um ciclo Brayton fechado.

Zeng et al. (2018) relataram CaFeAlOx como materiais transportadores de oxigênio estáveis (OCMs, do inglês *Oxygen Carrier Materials*) por *Chemical Looping*, que após 20 ciclos demonstrou alta taxa de produção de hidrogênio e excelente estabilidade, podendo melhorar significativamente o desempenho redox em alta temperatura. A estratégia proposta que pode ser aplicada para uma síntese de mais OCMs para outras aplicações, como por exemplo, por *Calcium Looping*.

Naeem et al. (2018) relataram uma síntese para produção de sorventes de CO₂ a base de CaO estabilizados com MgO. Ensaios TGA foram aplicados na avaliação de ciclos com uma taxa de 50 °C/min, em que uma amostra de 5 mg foi calcinado em 900 °C em N₂ (120 mL/min) por 5 min, e carbonatada em 650 °C por 20 min em 20% de CO₂, com regeneração em 900 °C em atmosfera de CO₂ por 10 min. O teor de 15% molar (11% em peso) de MgO foi suficiente para obter alto nível de estabilidade cíclica, resultando que o melhor sorvente reteve 83% de sua capacidade inicial de captura de CO₂ após 30 ciclos. Como estabilizante térmico, o MgO minimizou a deterioração pela sinterização e garantiu estabilidade ao longo dos ciclos, tornando os resultados eficazes.

A partir da análise dos artigos mais citados, apresentados anteriormente, elaborou-se o Quadro 2 com os indicativos de oportunidades futuras em pesquisas relacionadas à tecnologia de CaL.

Quadro 2 - Oportunidades futuras identificadas nos 10 artigos mais citados sobre CaL no período de 2016-2022

Pesquisas futuras	Autores
Viabilidade econômica	(CHACARTEGUI et al., 2016; ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; PEREJÓN et al., 2016)
Desempenho de sorventes naturais	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; ORTIZ et al., 2017; PEREJÓN et al., 2016)
Penalidades energéticas	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; MARTÍNEZ et al., 2016; PEREJÓN et al., 2016)
Trabalhos experimentais e de modelagem.	(MARTÍNEZ et al., 2016; PEREJÓN et al., 2016)
Comparação experimental da dolomita com calcário	(PEREJÓN et al., 2016)
Resistência ao atrito	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; HU et al., 2016c; SUN et al., 2016)
Dopagem de sorventes	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; SUN et al., 2016b)
Suportes inertes	(HU et al., 2016b)
Sinterização	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016; HU et al., 2016b; NAEEM et al., 2018)
Estudo do decaimento da reatividade, técnicas de reativação, tratamentos químicos com uso de aditivos, reação com SO ₂ , aumento da escala, reuso de sorventes, recarbonatação	(ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016)
Integração com as usinas	(MARTÍNEZ et al., 2016; ORTIZ et al., 2017)

Fonte: Autoria própria.

Os tópicos abordados no Quadro 2 estão diretamente relacionados nesta pesquisa, principalmente no estudo do desempenho dos sorventes naturais, com a avaliação experimental do calcário calcítico e dolomítico. O processo de sinterização ainda é uma lacuna a ser estudada em materiais sorventes naturais, dopados com aditivos químicos e suportes inertes. Análises de viabilidade energética e econômica, como também a avaliação do ciclo de vida (LCA), são

consideradas oportunidades futuras.

A maioria dos artigos apresentam a análise termogravimétrica (TGA), análise que compõe esse estudo é abordada para estudo em CaL (ALOVISIO et al., 2017; CHACARTEGUI et al., 2016; HU et al., 2016c; MARTÍNEZ et al., 2012; MORONA; ERANS; HANAK, 2019; NAEEM et al., 2018; ORTIZ et al., 2018; PEREJÓN et al., 2016; SUN et al., 2016; ZENG et al., 2018).

1.5 ESTUDOS BRASILEIROS

Dentre os 512 artigos selecionados no *Scopus*, quando se limita o país, colocando-se apenas artigos no Brasil, são encontrados apenas 3 (três) artigos.

(MOORE; KULAY, 2019) apresentaram uma avaliação do ciclo de vida de unidades de captura e armazenamento de carbono a partir de processos de *Calcium Looping* (CaL) considerando a rede elétrica brasileira, em avaliação ambiental, energética e econômica. Foi considerado a inserção da CaL em termelétricas de carvão e gás natural, onde foi possível concluir que essa inserção foi eficaz para capturar e armazenar as emissões de CO₂, muito embora, ainda exista a necessidade de redução dos custos e melhoria da eficiência energética do sistema atualmente. Este artigo intitulado “*Effect of the implementation of carbon capture systems on the environmental, energy and economic performance of the Brazilian electricity matrix*” possui 10 citações atualmente.

O artigo “*CO₂ capture performance and mechanical properties of Ca(OH)₂-based sorbent modified with MgO and (NH₄)₂HPO₄ for Calcium Looping cycle*” ainda não possui citações. (CÉSAR DE CARVALHO PINTO et al., 2019) propõem um novo material rico em cálcio aplicado à captura de CO₂ pela tecnologia *Calcium Looping* em processos pós-combustão. O material foi sintetizado a partir da hidratação do CaO (99% de pureza) para produzir Ca(OH)₂ que foi posteriormente modificado com óxido de magnésio e fosfato de amônio. Esse material sintetizado apresenta maior resistência mecânica e à sinterização e alto nível de absorção de CO₂ comparado ao óxido de cálcio puro.

Para finalizar, o artigo “*Calcium looping post-combustion CO₂ capture in sugarcane bagasse fuelled power plants*”, que ainda também não apresenta citações, os autores, (NETO; SZKLO; ROCHEDO, 2021) introduzem o conceito da conversão de energia de biomassa com captura e armazenamento de carbono (BECCS, do inglês *Biomass Energy Conversion with Carbon Capture and Storage*), investigando o desempenho técnico e econômico de BECCS usando sistemas CaL (Bio-CaL) de pós-combustão, para usinas brasileiras de cogeração

abastecidas com bagaço de cana-de-açúcar, bem como sua viabilidade em comparação com rotas de captura mais convencionais. Os autores colocam esta tecnologia como promissora, a fim de superar a absorção química à base de amina, com uso eficiente de água e maior flexibilidade na operação. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta vantagens sobre outras biomassas nesse sistema, no entanto, esforços em P&D e escala de demonstração da Bio-CaL devem ser estudados e realizados para promover a viabilidade da CaL a partir do bagaço. Considera-se também que, se as condições econômicas forem igualadas com outros sistemas de captura, a Bio-CaL pode apresentar superação pois gera energia elétrica adicional com maior eficiência termodinâmica, e também produzir um resíduo que pode ser um subproduto, inferindo assim na viabilidade econômica. São necessários mais estudos para preencher essa lacuna de uso da tecnologia CaL no Brasil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMISSÕES DE CO₂ E PRODUÇÃO DE CALCÁRIO BRASILEIRO

Considerando os dados do ano de 2020, as emissões antrópicas de CO₂ associadas à matriz energética brasileira atingiram 398,3 MtCO₂-eq. Deste montante, 179,8 MtCO₂-eq foi relacionada ao setor de transporte; 128,5 MtCO₂-eq a outros setores, que inclui, os setores de agropecuária, serviços, energético, elétrico e as emissões fugitivas (vazamentos e outras libertações involuntárias de gases); 70,7 MtCO₂-eq relacionado às indústrias e 19,4 MtCO₂-eq às residências (EPE, 2021). Assim, verifica-se que o setor de transporte é o maior contribuinte das emissões de CO₂ brasileiras.

Em 2020, houve a queda das emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira comparativamente com o ano de 2000, possivelmente devido a pandemia da COVID-19, entretanto, perspectivas de crescimento de 2,0% a.a. são indicadas para o período de 2020 para 2030 (EPE, 2021).

A matriz energética brasileira se destaca entre outros países por possuir grande participação de energias renováveis. Entretanto, o aumento das emissões prospectivas de CO₂ reflete o crescimento econômico do país, mesmo contando com o aumento da participação das fontes de energia renováveis.

A geração de energia é o principal setor que contribui para as emissões de CO₂ no Brasil, sendo a principal motivação deste estudo. As emissões de CO₂ referentes ao setor industrial também podem ser relacionadas nesse trabalho, considerando o uso atual de calcário brasileiro, principalmente na produção de cimento, ferro-gusa e aço. Uma vez que, a tecnologia CaL seja empregada, pode proporcionar o fornecimento do rejeito, um sorvente gasto, que capturou CO₂, e poderia substituir o calcário natural nas principais industriais brasileiras que empregam esse material como matéria-prima, como a indústria cimenteira.

O calcário calcítico e dolomítico são insumos importantes na indústria de cimento como na formação do clínquer a partir do processo de calcinação. O processo de calcinação de calcários, bem como os combustíveis utilizados no fornecimento de calor e eletricidade para esse processo, gera CO₂. Na indústria siderúrgica, durante a etapa de produção do ferro-gusa, ainda que em menor contribuição quando comparada com o total de CO₂ gerado, a emissão de CO₂ está relacionada na reação com os minerais inseridos no processo. Os carbonatos são empregados principalmente para formação da escória de alto-forno como fundentes da escória gerada (SEEG, 2018).

Outros usos do calcário que influenciam as emissões de CO₂ são relacionados à produção de vidro, magnésio e na aplicação de calcários no solo para agricultura. O calcário consumido no setor de agricultura é inserido no setor de Mudança de Uso da Terra (MCTI, 2017a). Esse setor é responsável pelas maiores emissões de CO₂ brasileiras, devido a emissão durante o desmatamento e queimadas. O processo de calagem, que é a aplicação de calcário no solo para produção agrícola, também é responsável pelas emissões de gases de efeito estufa do setor Mudança de Uso da Terra (MCTI, 2020).

Assim, o calcário brasileiro considerando sua geração de emissões de CO₂, é inserido ao setor de processos industriais, que em 2016 essas emissões obtiveram o valor de 7,1%, considerando a participação da produção de cal e, considerando outros usos, o calcário calcítico e o dolomítico obtiveram o valor de 1,5% de emissões de CO₂ (MCTI, 2020).

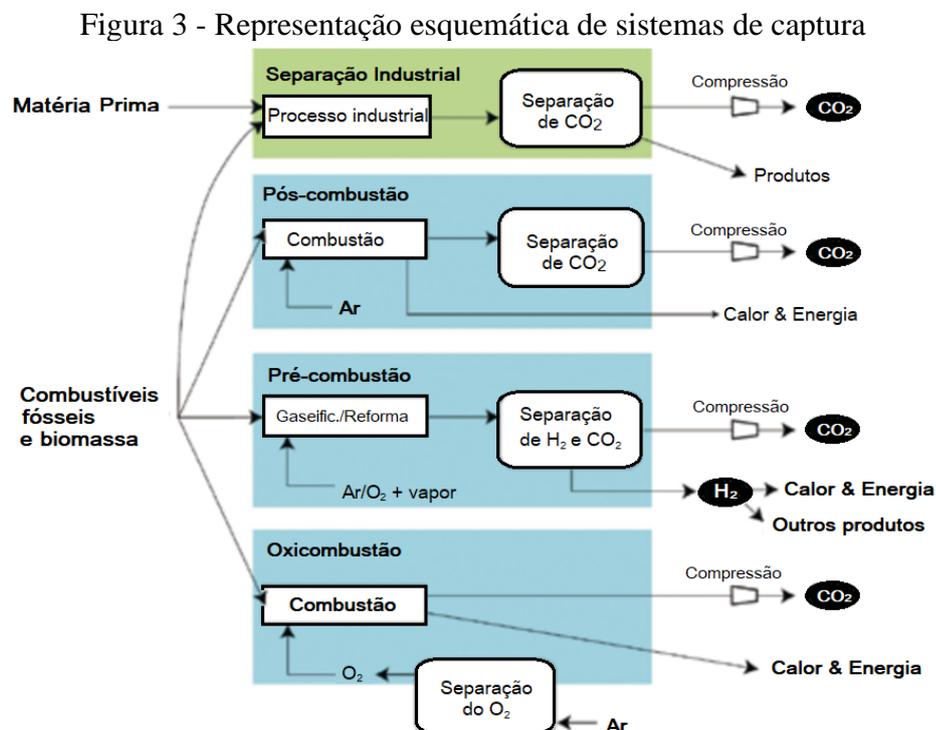
2.2 TECNOLOGIAS DE CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO

A demanda por combustíveis fósseis, principalmente pelo petróleo direciona a grande necessidade de produtividade desse combustível, como também insere a necessidade de processos de recuperação dos campos petrolíferos explorados. Assim, a aplicação da tecnologia de recuperação de petróleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*) direciona o melhoramento da exploração das bacias. O dióxido de carbono (CO₂) pode ser inserido no desenvolvimento de tecnologias de recuperação de petróleo (CO₂-EOR), podendo ser um dos principais usos do CO₂ capturado de fontes pontuais de energia (VÁSQUEZ HARO; GOMES; RODRIGUES, 2018). Dessa maneira, como o Brasil apresenta grande potencial para exploração do petróleo, bem como no uso das técnicas EOR (HALLACK; SZKLO, 2019), a junção no desenvolvimento e implantação em larga escala de técnicas de captura e separação de CO₂ focados em destinar concentrações de CO₂ para armazenamento e ainda recuperação de jazidas não exauridas de petróleo tem um grande potencial (VÁSQUEZ HARO; GOMES; RODRIGUES, 2018).

A tecnologia de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilisation and Storage*) refere-se à integração de tecnologias complementares como as tecnologias de Captura e Sequestro de Carbono (CCS) e as tecnologias de Captura e Utilização de Carbono (CCU, do inglês *Carbon Capture and Utilization*). Estas, desempenham um relevante papel na mitigação das emissões de CO₂ na atmosfera, juntamente com o desenvolvimento de processos de conservação de energia e uso de energias renováveis (MIKULČIĆ et al., 2019).

Após a captura, o CO₂ pode ser armazenado geologicamente via tecnologias CCS ou utilizado como recurso via CCU (MIKULČIĆ et al., 2019). O processo de captura de CO₂ pode envolver também sua separação e utilização, sendo necessário o seu transporte no local de produção, em plantas de geração de energia, para o local de armazenamento e/ou utilização (NOCITO; DIBENEDETTO, 2019). A captura, o transporte, a injeção e armazenamento de CO₂ requer estudos para garantir que o CO₂ possa ser destinado e confinado de maneira segura em formações geológicas sem contaminação de recursos naturais (RAZA et al., 2019). O armazenamento de CO₂ pode ocorrer de forma geológica em bacias sedimentares, sendo depressões da crosta terrestre encontradas na costa ou no oceano; uma vez que esses lugares são potenciais para injeção de CO₂ e relacionados a formações rochosas porosas como, por exemplo, os reservatórios explorados de petróleo e gás (IPCC, 2005).

Um resumo das etapas e processos que fazem parte das tecnologias CCS/CCU/CCUS está representado na Figura 3. Existem diferentes tipos de sistemas de captura de CO₂: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão, sendo concentração de CO₂, a pressão do fluxo de gás e o tipo de combustível (sólido ou gasoso) são fatores importantes na seleção do sistema de captura (IPCC, 2005).



Fonte: IPCC (2005).

Na etapa de captura de carbono, são apresentadas algumas rotas e tecnologias atualmente estudadas. No processo CCS também há a necessidade de separação do CO₂, sendo

que algumas tecnologias de separação podem ser empregadas em uma ou mais rotas para a captura CO₂. As principais rotas de captura de CO₂ são: pré-combustão (gaseificação), pós-combustão (combustão em ar) e oxi-combustão (combustão em oxigênio) (KANNICHE et al., 2010).

A pré-combustão disponibiliza o CO₂ antes do processo de combustão e gera hidrogênio que pode ser utilizado na produção de eletricidade (KANNICHE et al., 2010) a partir do processo de gaseificação (LI et al., 2011). A maior aposta para aplicações em larga escala de captura de carbono é a rota de pós-combustão (MCTI, 2017b), que é amplamente utilizada (SREEDHAR et al., 2017). Para redução efetiva das emissões de CO₂ na pós-combustão, são necessárias tecnologias de captura estáveis, seguras e ambientalmente aceitáveis (ZHAO; SU, 2014). Nos processos de combustão, o CO₂ está disponível a partir da geração de energia térmica, sendo que ele pode ser capturado após a combustão de combustíveis fósseis e renováveis (KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018). Ainda assim, nos gases de exaustão da pós-combustão o CO₂ está relativamente pouco concentrado, sendo necessário processar grandes volumes de gás de combustão em um processo de captura e, conseqüente, são necessárias pesquisas que possibilitem aumentar a eficiência do processo (HANAK; ANTHONY; MANOVIC, 2020).

A partir dos processos de combustão o CO₂ é gerado e pode ser capturado empregando-se um processo de separação apropriado (RAZA et al., 2019). Dentre as tecnologias de captura e sequestro de CO₂ destacam-se a absorção por solventes (LUIS, 2016), separação por membranas (SIAGIAN et al., 2019), separação criogênica (SONG et al., 2019), sistemas biológicos usando algas (ZHAO; SU, 2014) e adsorção usando sorventes sólidos.

A oxi-combustão envolve combustão com oxigênio puro e recirculação dos gases da combustão, sendo produzida alta concentração de CO₂ relativamente puro (SREEDHAR et al., 2017) e menor porcentagem de NO_x. Entretanto, para capturar o CO₂ de maneira eficiente na oxi-combustão é necessário otimizar o processo pela penalidade de energia causada pela inserção de uma unidade de separação de ar e uma unidade de compressão e purificação (SONG et al., 2019).

O processo *Chemical Looping* é considerado uma das rotas de captura de CO₂, o qual envolve reações de oxidação e redução, utilizando materiais sólidos. Este produz correntes ricas de CO₂ com consumo energético consideravelmente baixo, considerando o processo de gaseificação e produção de calor, eletricidade, químicos e hidrogênio (MCTI, 2017b).

A absorção de CO₂ utiliza dois tipos de absorventes: (a) químicos: como aminas, amônia, solvente aquosos, líquidos iônicos e misturas por meio reações químicas; (b) físicos: como o

Rectisol e o Eelexol que realizam separação com transferência de massa em uma interface gás-líquido. Para a empregabilidade do absorvente é necessário que ocorra alta absorção, reatividade, estabilidade química e térmica contínua, fácil regenerabilidade, baixo custo e baixo impacto ambiental (SREEDHAR et al., 2017). Uma das tecnologias pioneiras de separação de CO₂ ocorreu com o emprego de monoetanolamina (MEA), que possui alta taxa de reação, boa capacidade de absorção e baixo custo (SREEDHAR et al., 2017). Porém, essa tecnologia pós-combustão exige alta energia para a etapa de regeneração. Assim, mesmo sendo um processo que possui uma maturidade técnica⁴, é necessário minimizar o consumo de energia na produção, uso e regeneração dos solventes e minimizar também os efeitos econômicos e ambientais (LUIS, 2016). Outras desvantagens do processo MEA são relacionadas aos problemas associados ao uso da amina, referente ao alto custo de fabricação, baixa eficiência e degradação do solvente devido à reação com O₂ e SO₂ que frequentemente estão presentes nas emissões industriais (DEAN et al., 2011). A separação por membranas depende de propriedades de seletividade e permeabilidade dos materiais utilizados, podendo ser materiais como polímeros, zeólitas e também materiais cerâmicos aplicados na separação de dióxido de carbono (SREEDHAR et al., 2017). A separação criogênica ocorre a partir do CO₂ de gases de combustão por meios de propriedades de condensação e dessublimação, obtendo CO₂ comprimido de alta pureza, sem o uso de solventes. Porém, ocorre no processo a diminuição da energia disponível (exergia) devido variações drásticas de temperatura, necessitando de um processo mais eficientes e otimizados (SONG et al., 2019).

A fixação biológica e o armazenamento de CO₂ por microalgas ocorre pelo processo de fotossíntese, com alta taxa de reação, ampla disponibilidade, rápida taxa de crescimento, boa adaptação e além da produção de biomassa para sistemas de bioenergia. Ainda assim, a seleção e cultivo das microalgas bem como o estudo dos fatores que influenciam o desenvolvimento do processo também devem ter maiores estudos (ZHAO; SU, 2014). A adsorção ocorre entre um líquido ou gás em adsorventes sólido que podem ser regenerados por aplicações de variáveis no processo (SREEDHAR et al., 2017).

Outra tecnologia utilizada no armazenamento e disposição para o uso de CO₂, é a carbonatação mineral que utiliza o CO₂ de rotas de pós-combustão para a mineralização de carbonatos estáveis, a partir de etapas diretas ou indiretas. O carbonato pode ser armazenado ou utilizado em indústrias químicas ou do setor de cimento (OLAJIRE, 2013). O CO₂ de

⁴ De acordo com o IPCC (2005) “a ampla aplicação da CCS depende da maturidade técnica, custos, potencial geral, difusão e transferência da tecnologia para países em desenvolvimento e sua capacidade de aplicar a tecnologia, aspectos regulatórios, questões ambientais e percepção pública”.

processos de captura pode ser empregado nos setores industriais e agrícolas, podendo ser utilizado diretamente ou como matéria-prima para a fabricação de produtos químicos, bem como, em alta pureza pode ser aplicado no setor de alimentos e bebidas (MIKULČIĆ et al., 2019).

Diante da variedade de tecnologias de Captura de CO₂ juntamente com outras tecnologias que visam a utilização e armazenamento desse gás, a tecnologia denominada por *Calcium Looping* (CaL) se insere dentre as tecnologias de adsorção de CO₂ utilizando materiais sólidos. A tecnologia CaL é uma tecnologia de segunda geração de captura e separação de CO₂, sendo um método promissor para a remoção de CO₂ no local onde é gerado (LI et al., 2011). No processo, proposto primeiramente por Shimizu et al. (1999), o CO₂ é capturado a partir de gases de combustão.

Foi realizado estudo com comparação exérgica de técnicas de captura de CO₂ em usinas de combustíveis fósseis, avaliando a tecnologia com sistema MEA, CaL e oxi-combustão. Na análise comparativa entre uma planta tradicional e utilizando processos de captura de carbono, os resultados indicaram que a tecnologia CaL foi a mais eficiente e com a menor perda de exergia. Observa-se também que comparado à tecnologia de CaL, o uso do MEA apresenta inconveniente devido à sua característica corrosiva e a sua degradação, limitando seu uso devido ao custo com tratamento e eliminação de grandes quantidades de resíduos. No caso da oxi-combustão o custo da implantação de uma unidade criogênica de separação do N₂ do ar possui valor elevado, considerando-se também a necessidade de uma gestão de segurança rigorosa e possíveis vazamentos na planta reduzindo a pureza do CO₂ (BLAMEY et al. 2010).

O nível de maturidade tecnológica (TRL, do inglês *Technology Readiness Level*) é utilizado para classificar o nível de desenvolvimento técnico de uma determinada tecnologia, podendo ser TRL 1 a TRL 9. A classificação da validação do componente/equipamento ou sistema refere-se à TRL 4: em escala e ambiente de laboratório; TRL 5: em ambiente relevante; TRL 6: protótipo de demonstração em ambiente relevante; TRL 7: demonstração no ambiente da planta (GIL; ANDRADE; COSTA, 2014; HILLS et al., 2016). De acordo com trabalhos na literatura, o processo CaL é classificado como TRL 6, onde há a existência de plantas pilotos (ARIAS et al., 2018; DIEGO; ALONSO, 2016; DIEGO; ARIAS; ABANADES, 2020; HILZ et al., 2017). Além disso, ressalta-se que esta tecnologia tem rápida evolução e considerável potencial para captura de carbono (BUI et al., 2018).

De acordo com o IEA (2020)⁵, a tecnologia de *Calcium Looping* é classificada em TRL

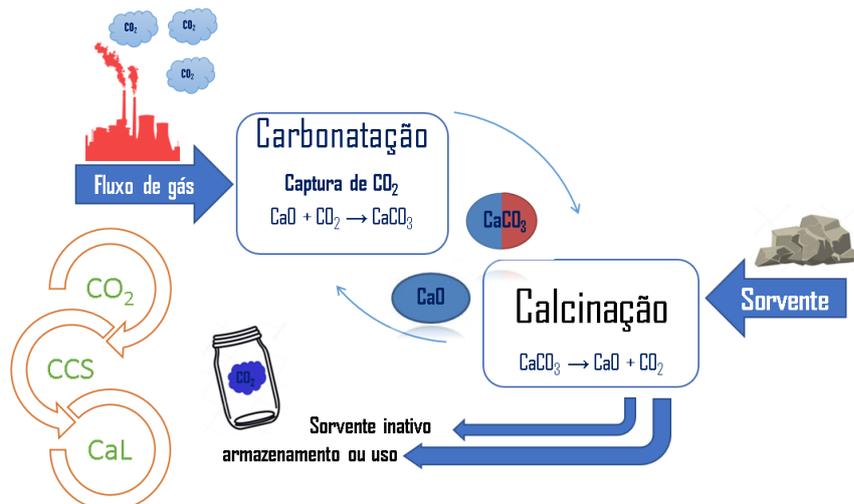
⁵ IEA - Internacional Energy Agency: Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture, Utilisation and Storage - disponível em Fev/2022 no link: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/181b48b4->

5-6, tendo sido testada, principalmente em escala de planta piloto, para combustores de leito fluidizado a carvão e fabricação de cimento. No caso da oxí-combustão, a tecnologia se encontra na fase de grande protótipo ou pré-demonstração (TRL 5 a 7), com vários projetos concluídos em geração de energia a base de carvão e na produção de cimento na Itália, Áustria e Alemanha. Bui et al. (2018) classifica a carbonatação mineral no nível TRL 3.

2.3 TECNOLOGIA DE *CALCIUM LOOPING*

O processo de CaL, baseia-se na captura de CO₂ pós-combustão considerando a reação reversível de carbonatação/calцинаção, utilizando materiais a base de cálcio, como calcários, como sorvente de CO₂ (BUI et al., 2018) (Figura 4).

Figura 4 - Representação do processo Calcium Looping



Fonte: Autoria própria.

Pela reação de carbonatação (exotérmica) sorventes a base de cálcio na forma de CaO podem capturar o CO₂ proveniente da queima de combustíveis, formando carbonatos (CaCO₃), equação [1], que posteriormente pode ser decomposto termicamente pela calcinção (endotérmica), equação [2], formando CaO e CO₂ (WANG et al., 2010; DEAN et al., 2011).



A reação de carbonatação, equação [1], ocorre em temperaturas entre 600-700 °C, enquanto a reação de calcinação, equação [2], em temperaturas entre 850-950 °C (WANG et al., 2014b). Os ciclos CaL são avaliados conforme a conversão de CO₂ nos processos de calcinação e carbonatação.

A etapa de calcinação produz CO₂ enriquecido e que pode ser destinado para utilização e armazenamento (COPPOLA et al., 2014). Na etapa de carbonatação ocorre dois estágios: um primeiro estágio inicial relativamente rápido controlado pela cinética da reação; e o segundo estágio mais lento limitado pela difusão dos reagentes através da camada de CaCO₃ formada (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016).

A partir dos sorventes naturais utiliza-se, principalmente, o calcário calcítico e o calcário dolomítico no processo CaL. Os calcários são classificados conforme a quantidade de MgO contida no material, sendo classificados de acordo com o apresentado na Tabela 1 (PETTIJON, 1957).

Tabela 1 - Classificação da nomenclatura das rochas calcárias

Classificação	Teor de MgO (%)
Calcário Calcítico	0 até 1,1
Calcário Magnesiano	1,1 até 2,1
Calcário Dolomítico	2,1 até 10,8
Dolomita Calcítica	10,8 até 19,5
Dolomita	19,5 até 21,6

Fonte: Pettijon (1957).

A dolomita apresenta algumas vantagens, como o desempenho superior de captura de CO₂ e calcinação em temperaturas mais baixas. Além disso, os grãos de MgO na dolomita decomposta servem como um suporte termicamente estável para o CaO (VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2015).

As estatísticas mundiais específicas sobre as reservas de calcário não são relacionadas com as principais entidades de publicação sobre a produção mineral mundial. Entretanto, estima-se que as reservas estejam relacionadas com os maiores produtores mundiais que em 2016 foram: China, Estados Unidos, Índia, Rússia e Brasil.

No Brasil as reservas lavráveis de calcário são relativamente bem distribuídas pelos estados do país, sendo que quase 60% das reservas estão nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná e Goiás. Os estados de São Paulo, Bahia, Ceará, Mato Grosso e Rio de Janeiro também contribuem para as reservas encontradas no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL

DE MINERAÇÃO, 2017).

Em 2016, os estados de São Paulo (11,5%) e Minas Gerais (10,8%) foram os estados com maior produção de calcário nacional, que somaram o total de 32.469.103 t. Não são citados dados de importação e exportação mundiais de calcários, porém, a produção de calcário nacional tem grande influência conforme a situação do país em termos de produção de cimento e em relação à agricultura (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2017).

Segundo a Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola (ABRACAL)⁶ no ano de 2020 a produção total de calcário agrícola brasileiro foi de 45.299,7 (em 1000 t), onde o estado do Mato Grosso seguido do estado de Minas Gerais foram os maiores produtores.

Os processos CaL foram propostos para armazenamento de energia a partir de usinas de energia solar (CHACARTEGUI et al., 2016) e para armazenamento inerente de energia para descarbonização da usina a carvão e utilização do tratamento por hidratação como um meio para regeneração sorvente (HANAK, D.P., BILYOK, C., MANOVIC, 2016).

Estudo mostra que 60% das emissões de CO₂ provenientes das plantas de cimento ocorre a partir da calcinação do carbonato, e que o restante se refere a combustão do combustível necessária no processo. (LENA et al., 2019). Os autores realizaram uma análise técnico-econômica de dois processos CaL para captura de CO₂ em plantas de cimento, um processo com sistema CaL com reatores de leito fluidizado, e outro com sistema CaL integrado com reatores de fluxo arrastado. Foi concluído que ocorreu um aumento significativo do consumo de combustível em comparação com uma planta com forno de cimento sem captura de carbono, considerando os dois processos CaL avaliados. Entretanto, uma grande parte dessa energia adicional (calor) foi aproveitada em um ciclo de recuperação para geração de energia elétrica, que pode compensar parcialmente ou totalmente a demanda de eletricidade para as unidades auxiliares da captura de CO₂, como a separação de ar, compressão e purificação de CO₂. Foi destacado que uma planta de CaL necessita de um capital aproximadamente equivalente a duplicação de uma fábrica de cimento convencional. Porém, o valor obtido considerando o CO₂ evitado foi competitivo com as tecnologias alternativas (LENA et al., 2019).

Na queima de combustíveis não renováveis ocorre a emissão de vários compostos voláteis, entre eles o óxido de enxofre (SO₂). Na carbonatação de óxido de cálcio com os gases de combustão, além a reação com o CO₂, pode ocorrer a reação com o SO₂ contido nesses gases, essa interação entre os gases e o material sorvente pode ser investigada considerando a equação

⁶ AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Sumário mineral 2017 (ano base 2016).

[3], que apresenta a reação de sulfatação, onde o óxido de cálcio reage com o dióxido de enxofre para a formação de CaSO_4 .



Alguns estudos foram realizados para investigar a sorção enxofre em calcários e a concorrência da sorção do SO_2 com o CO_2 no processo de CaL (COPPOLA et al., 2014, 2019a; COTTON; PATCHIGOLLA; OAKEY, 2014). Essa relação do enxofre em processos CaL leva à menor conversão de CO_2 no processo.

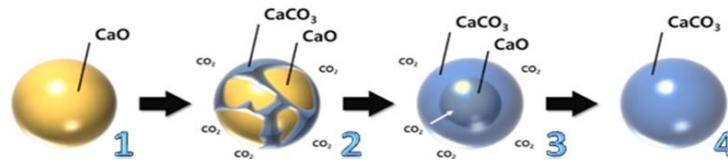
2.4 SINTERIZAÇÃO E DECAIMENTO DA ATIVIDADE DO SORVENTE DE CO_2

Os calcários são as principais matérias primas naturais empregados na tecnologia CaL e a desativação a partir do decaimento da atividade sorvente do CaO é inevitável, uma vez que essa diminuição tem como principais causas o comportamento das partículas em condições de sinterização e o atrito do material (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016).

Após repetidos ciclos de CaL o material sorvente sofre o processo de sinterização. A sinterização tem como consequência a redução progressiva da área superficial do sorvente com o passar dos ciclos acompanhada de uma perda na conversão de CO_2 (WANG et al., 2011). A sinterização gera o decaimento da conversão de carbonatação dos sorventes a base de cálcio, a partir do bloqueio de poros (LI et al., 2009).

O maior desafio do uso de sorventes naturais para processos CaL é o mecanismo de sinterização e atrito (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016). Na Figura 5 apresenta-se o mecanismo da sorção de CO_2 de materiais sorventes a base de CaO, sendo que: (1) a partir partícula de CaO; (2) ocorre a etapa cineticamente controlada com rápida quimissorção; (3) e a etapa da difusão limitada com reação lenta para então ocorrer a (4) completa conversão. Na etapa cineticamente controlada, a quimissorção do CO_2 ocorre sem qualquer interrupção na superfície da partícula de CaO. Quando o CaO que não reagiu é circundado por uma camada de CaCO_3 , a cinética de sorção de CO_2 é abruptamente reduzida, porque a sorção adicional é limitada pela difusão do CO_2 através da camada de CaCO_3 (YOON; MUN; LEE, 2021).

Figura 5 - Mecanismo da sorção de CO_2 de sorventes a base de CaO

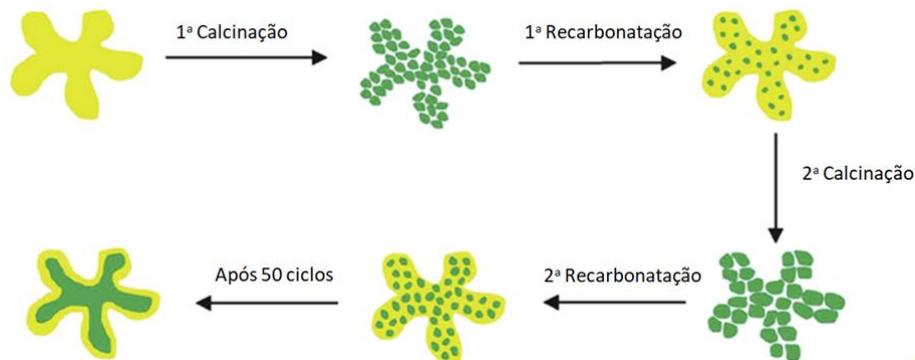


Fonte: Adaptado de Yoon; Mun; Lee (2021).

Devido a sinterização a superfície livre do sorvente é reduzida durante os ciclos de carbonatação/calцинаção e a conversão de carbonatação decai sobre o regime de reação rápida (ARIAS; ABANADES; GRASA, 2011). A sinterização é responsável pela desativação dos sorventes, quando a calcinação é realizada a altas temperaturas (DURÁN-MARTÍN et al., 2020), sendo identificada até o momento como a principal razão da desativação do calcário durante os ciclos de carbonatação/calцинаção (SCALTSOYIANNES; LEMONIDOU, 2021).

Na Figura 6 é esquematizado ciclos de CaL (amarelo é o CaCO_3 e o verde é o CaO), onde a primeira decomposição por calcinação produz CaO reativo altamente disperso, até a formação de um esqueleto rígido de CaO , com uma camada de CaCO_3 .

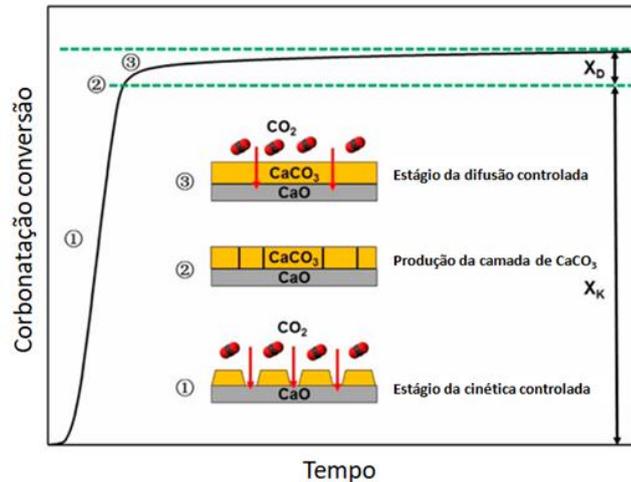
Figura 6 - Representação da Mudança da estrutura dos sorventes a base de CaO durante ciclos CaL



Fonte: Adaptado de Lyngfelt; Leckner; Mattisson, 2001; Sun et al. (2018).

Na Figura 7 apresenta-se a etapa de carbonatação, com um esquema da formação da camada de CaCO_3 , representando a etapa de cinética controlada (1), produção da camada de carbonato (2) e o estágio de difusão controlada. A etapa da cinética controlada (K_k) ocorre em uma rápida reação de alguns minutos, em condições típicas (temperatura de $600 - 700^\circ\text{C}$ e concentração de CO_2 de $10 - 15\%$) (ARIAS; ABANADES; GRASA, 2011). A etapa da difusão (K_D) (CHEN; DUAN; SUN, 2020) apresenta o maior tempo de reação, entretanto, com uma conversão de carbonatação menor, que pode apresentar uma estabilidade durante o tempo de carbonatação, dificultada pela camada de CaCO_3 formada.

Figura 7 - Representação da conversão por sorventes a base de CaO durante a carbonatação



Fonte: Adaptado de Arias; Abanades; Grasa (2011); Chen; Duan; Sun (2020).

A necessidade de descarte do sorvente gasto é uma questão desafiadora, no entanto, uma grande quantidade de material pode ser destinada para a indústria. Ainda assim, definir processos que evitem a rápida sinterização do material à base de cálcio, possibilita uma maior reutilização e eficiência desses materiais (YIN et al., 2012). Com a inserção de maior quantidade de sorvente fresco devido às implicações da sinterização, o custo do processo aumenta e a ocorrência de atrito, abrasão e erosão nos reatores também ocorre (LI et al., 2009).

Ainda que o resíduo possa ser destinado para a indústria de cimento (ATSONIOS et al., 2015), uma grande quantidade de material gerado pode exceder a quantidade que a indústria poderia necessitar (LI et al., 2011). Processos de hidratação (WANG et al., 2011), repelotização (MANOVIC; ANTHONY, 2011) e recarbonatação (CHEN et al., 2009) são estudados para sorventes usados serem reativados e poderem ser usados em um maior número de ciclos.

2.5 TRATAMENTOS APLICADOS NO PROCESSO DE CALCIUM LOOPING

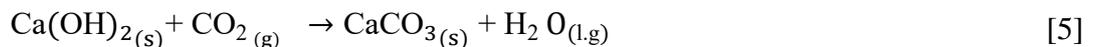
Considerando o decaimento da atividade sorvente de CO₂ no processo CaL e a necessidade de calcário naturais (fresco ou não utilizado) no processo e sua influência na eficiência dos ciclos (LI et al., 2011), algumas pesquisas foram realizadas para o melhoramento das condições de captura de CO₂. Foram estudadas abordagens para melhorar o desempenho de sorventes no processo CaL, abordando a inserção de etapas de hidratação (YIN et al., 2012) e tratamentos químicos como a acidificação (HU et al., 2016d). Outros estudos estão sendo realizados para melhorar a eficiência de separação, assim, são empregados processos de peletização (RIDHA et al., 2013b), bem como o uso de sorventes sintetizados (LIU et al., 2016),

naturais (SACIA et al., 2013) ou sintéticos (LI et al., 2015); pré-tratamento térmico (LYSIKOV; SALANOV; OKUNEV, 2007), dopagem (SALVADOR et al., 2003) e nanomateriais (FLORIN; HARRIS, 2009). Para atingir a alta resistência dos sorventes a base de CaO, diversos métodos de síntese tem sido propostos como a síntese de combustão sol-gel (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015) e de combustão por mistura úmida (LUO et al., 2015).

Considerando a oportunidade de melhorar a sorção de CO₂ pelos calcários, bem como aumento do número de ciclos, na presente pesquisa são avaliados os processos de pré-tratamento por hidratação e acidificação.

2.5.1 Tratamento do sorvente calcário por hidratação

O CaCO₃ possui uma baixa solubilidade em água pura, porém a sua solubilidade aumenta na presença do CO₂ devido à formação de bicarbonato de cálcio (CAMERON, 1901). Após a calcinação, materiais calcários reagem com água, em estado líquido ou vapor, e induz a formação de Ca(OH)₂, equação [4]. O Ca(OH)₂ reage com o CO₂ para a formação do calcário, equação [5] (BLAMEY et al., 2015). A hidratação do óxido de cálcio altera a morfologia da superfície do material e aumenta a sua área superficial e, conseqüentemente, volume dos poros (YIN et al., 2012). A hidratação é um método simples, sem o uso de aditivos que necessitariam de processos de regeneração dos aditivos utilizados no processo.



Yin et al. (2012) avaliaram dois sorventes a base de cálcio, um natural e um sintético (mistura de Ca(OH)₂ e cimento). Os sorventes foram pré-calcinados por 6 h a 950 °C a fim de obter um material altamente sinterizado. Após essa etapa, o material foi peneirado e separado em cinco faixas granulométricas: < 75, 75-106, 106-150, 150-250 e > 250 µm. A hidratação foi realizada em uma proporção de 1:20 em um recipiente colocado em uma placa de aquecimento e mantido por agitação em determinadas temperaturas (25, 40, 60 e 80 °C) e tempos (0-60 min). Após a hidratação o material foi filtrado a vácuo e seco durante 1 h em 110 °C. Como uma maior temperatura de calcinação significa uma sinterização mais severa, os autores avaliaram a temperatura de pré-calcinação (800-1100 °C por 3 h). Foi concluído que esta variável não

exerceu influência sobre o calcário natural, porém apresentou dependência significativa para o calcário sintético. A hidratação por banho ultrassônico (6 min em 25 °C) não melhorou a conversão do calcário natural, porém o calcário sintético apresentou um melhor desempenho (80% de conversão). A duração do processo de hidratação apresentou efeito benéfico significativo em todas as faixas granulométricas avaliadas, mas o tamanho de partícula foi independente da conversão do calcário hidratado na faixa avaliada. O calcário natural calcinado e hidratado por 1 min atingiu 70% de conversão, independente do tamanho de partícula, temperatura de hidratação e temperatura de pré-calcinação. Porém, o calcário sintético foi significativamente dependente dos fatores de controle avaliados.

Coppola et al. (2014) estudaram o processo *double looping*, ou seja, um ciclo CaL combinado com um segundo ciclo onde o absorvente usado é regenerado por hidratação, utilizando calcários calcíticos para conversão de CO₂. Os estudos se basearam em análises de TG (100 °C, 10 °C/min em atmosfera inerte), MEV e porosimetria e testes realizados em leito fluidizado. No estudo foram avaliadas as propriedades físico-químicas, atrito e capacidade de reativação do sorvente. Após ciclos de calcinação/carbonatação o sorvente que saiu do calcinador (CaO) foi hidratado e desidratado formando um material recristalizado com maior área específica e maior porosidade, sendo mais reativo na sorção de CO₂ que o material *in natura*. O sorvente utilizado (CaCO₃ > 99%) foi avaliado em cinco estágios de calcinação em fluxo de gás de 0,7 m/s e carbonatação em fluxo de gás de 0,6 m/s em leito fluidizado. A etapa de hidratação ocorreu antes da quinta etapa de carbonatação e posteriormente ocorreu outros três ciclos completos sobre as mesmas condições de operação. Os sorventes foram reativados a partir de um banho termostático em 25 °C, onde foram misturados com excesso de água destilada (relação água/sólido de 25 em massa) em sacos de polietileno selados em tempos de cura de 10, 30 e 60 min. Posteriormente foi feita a filtração a vácuo e secos durante a noite em 110 °C e armazenadas no dessecador. Os resultados confirmaram a eficácia do tratamento de hidratação na reativação da atividade sorvente para captura de CO₂, observado que quanto maior o tempo de hidratação, maior o grau de hidratação e maior o desenvolvimento da porosidade, ou seja, maior a capacidade de captura de CO₂.

Entretanto, o tempo de absorção de água e a estabilização mecânica dependem da natureza e das propriedades do sorvente avaliado, sendo que a reativação por hidratação deve ser adaptada ao sorvente pela seleção adequada das condições de operação específicas. Os autores concluíram também que as propriedades dos sorventes, a tendência ao atrito e a capacidade de captura de CO₂ estão interligadas. O material hidratado por 60 min apresentou melhor combinação de captura de CO₂ e moderada taxa de atrito. Porém, após 8 ciclos com

etapa de hidratação teve sua capacidade de captura diminuída de maneira mais acentuada que em 10 min. Apesar do aumento da capacidade sorvente após a hidratação, a sinterização ainda foi observada durante os ciclos de CaL.

A hidratação com água no estado de vapor também foi estudada por Coppola et al. (2019). Eles avaliaram o efeito da presença de vapor de H₂O, SO₂ e sua interação mútua na etapa de carbonatação do calcário em ciclos de CaL em leito fluidizado duplo em escala de laboratório. O estudo foi conduzido a fim de analisar a capacidade de captura de CO₂ e a absorção de enxofre pelo sorventes, bem como o atrito e a fragmentação das partículas no leito. Os 10 ciclos ocorreram com velocidade de fluidização de 0,5 m/s, carbonatação a 650 °C por 15 min na presença de 15% de CO₂. A calcinação foi avaliada na temperatura 940 °C por 20 min com concentração de CO₂ de 70% para simular uma condição de oxi-combustão no calcinador. O vapor de H₂O foi aplicado em 10% m/m e o SO₂ foi empregado em duas concentrações: 75 ppm, que é similar a uma pré-dessulfuração dos gases de combustão derivados da combustão do carvão, e 1500 ppm, que é similar a uma calcinação e dessulfuração simultânea *in situ*. Os resultados indicaram que o vapor de H₂O teve efeito benéfico e que o SO₂ teve efeito prejudicial na capacidade de captura de CO₂, evidenciando que esse efeito negativo do SO₂ pode ser compensado pela adição de vapor, principalmente utilizando a condição de pré-dessulfuração (75 ppm de SO₂). Considerando as propriedades mecânicas avaliadas no leito, a presença de H₂O e SO₂ proporcionou uma redução na taxa de atrito e um aumento na tendência à fragmentação por modificações das partículas de calcário.

Barbosa; Damasceno; Hori (2016) avaliaram um resíduo brasileiro de alto teor de calcário (calcita e dolomita), conforme dados de DRX, de um processo de concentração de apatita (mineral do grupo dos fosfatos). Foram estudados cinco ciclos de calcinação-hidratação-carbonatação. A calcinação foi estudada, utilizando um planejamento experimental rotacional com ponto central (13 ensaios), avaliando as variáveis de temperatura (723-750-850-950-977 °C) e tempo de calcinação (11-15-30-45-49 min) em uma mufla com fluxo de ar sintético (30 mL/min). As etapas de hidratação (500 °C, 30 min, 90% de vapor e 10% de argônio) e carbonatação (650 °C, 30 min, 10% de CO₂ e 90% de argônio) foram mantidas fixas. Todos os testes ocorreram em um reator de leito fixo, em que na etapa de hidratação a água líquida (25 °C) foi bombeada e aquecida (150 °C) para alimentar o reator na forma de vapor. Na avaliação dos cinco ciclos foi utilizada análises TGA (5 mg) sobre fluxo de N₂. Após cada etapa de carbonatação foi realizado um ensaio de calcinação conforme condições utilizadas no teste. Os autores concluíram que a capacidade de captura de CO₂ caiu a partir do segundo ciclo e, posteriormente, ao aumentar a quantidade de ciclos foi verificada a ocorrência da estabilização.

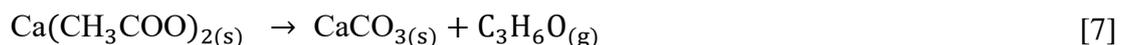
Em temperaturas de calcinação abaixo de 800 °C, eles obtiveram melhor desempenho de captura no primeiro ciclo. Entretanto, possivelmente, as temperaturas aplicadas, foram insuficientes para converter o calcário natural em óxido de cálcio no primeiro ciclo. A temperatura e o tempo de calcinação influenciam a absorção de CO₂, mas com o avanço dos ciclos o efeito se tornou menos significativo, uma vez que todas as amostras com temperatura e tempo de calcinação avaliadas convergiram para valores similares, considerando diminuições de conversão de 0,42 no 1º ciclo para 0,23 depois no 5º ciclo.

Sun et al. (2020) realizaram a hidratação do sorvente usado, utilizando 2 mg de amostra e 20 mL de água deionizada em 10 min em 25 °C em 400 rpm de agitação. Após secagem em 105 °C por 24 h o material foi calcinado em 900 °C por 60 min. Na avaliação dos ciclos em leito fluidizado, utilizou-se a calcinação em 900 °C por 10 min em atmosfera de 27% de O₂ e 73% de CO₂ e a carbonatação ocorreu em 650 °C por 20 min em 15% de CO₂. Após 40 ciclos a reação de hidratação apresentou a maior capacidade de conversão de CO₂ igual a 39%.

2.5.2 Tratamento do sorvente calcário por acidificação

A acidificação é um dos tratamentos utilizado para melhorar a resistência dos materiais em processos CaL. Dentre os ácidos empregados no tratamento de materiais a base de cálcio para processos CaL, o ácido acético foi estudado por ser um ácido de fácil comercialização, sendo relatada a sua capacidade de melhorar o seu desempenho na conversão de CO₂.

A reação de acidificação com ácido acético é apresentada na equação [6] (RIDHA et al., 2013c). Quando o Ca(CH₃COO)₂ é aquecido se decompõe em acetona (CaCO₃) e carbonato (C₃H₆O), conforme mostrado na equação [7].



Li et al. (2008) analisaram o calcário dolomítico como sorvente de CO₂ tratado com ácido acético. Foi utilizada uma solução de 50% (v/v) e razão molar de (1,5:1) de ácido acético em temperatura e pressão ambiente por 2 h. A solução foi reservada e seca em 120 °C. Os ciclos de CaL foram investigados em um reator de leito fixo duplo com sistema de balança eletrônica em pressão atmosférica. Foi aplicada massa de amostra de 5 g, calcinada em temperaturas entre

850-1100 °C e carbonatada entre 550-750 °C na pressão atmosférica. Os resultados mostraram que a dolomita modificada mantém conversões significativamente mais altas que o sorvente não modificados com o aumento de número de ciclos de calcinação/carbonatação. Também foi verificado apenas uma ligeira queda na conversão com temperaturas de calcinação elevadas (1050 °C). Foi concluído que a acidificação eleva a resistência à sinterização em altas temperaturas. A faixa benéfica para a dolomita modificada ocorre em 630-700 °C na carbonatação. Constatou-se melhora nas condições de área superficial, volume de poros, distribuição e área de poros nas dolomitas modificadas comparadas com as sem tratamento ácido.

Em outro trabalho do mesmo autor para captura *in situ* de CO₂ (LI et al., 2009), foi avaliado um calcário calcítico na sorção de CO₂ tratado com ácido acético (resíduos industriais de ácido acético). As etapas do processo incluíram modificação e destilação seca além das etapas de CaL. O calcário foi avaliado nas mesmas condições de acidificação adotadas em trabalho anterior (LI et al., 2008). O processo de calcinação ocorreu a 920-1100 °C e a carbonatação ocorreu a 550-750 °C. À medida que a temperatura de calcinação aumentou o calcário modificado apresentou uma ligeira diminuição de conversão conforme o aumento dos ciclos. Em contrapartida, o calcário natural apresentou um decaimento acentuado nessas condições de reação. No estudo foi concluído que o processo de acidificação do calcário para fins de captura de CO₂ possui grande potencial, como verificado também na acidificação do calcário dolomítico. Outras vantagens do calcário modificado se referem a melhor durabilidade, maior área superficial, volume de poros e volume de poros conforme o número de ciclos.

Nessa mesma linha de pesquisa, outros autores avaliaram a acidificação de sorventes calcários utilizando ácido acético (LI et al., 2011). Para o 1º. ciclo completo foram empregadas 10 diferentes temperaturas de calcinação (de 920 °C à 1100 °C) e 9 diferentes temperaturas de carbonatação (de 550 °C e 750 °C). A conversão obtida para o calcário natural foi de 78% (carbonatação 640-690 °C e calcinação 970 °C) e para o calcário tratado foi de 82% (carbonatação 640-670 °C e calcinação 1050 °C). Na avaliação de 100 ciclos (calcinação em 920 °C e carbonatação em 650 °C) foi mostrado que após 60 ciclos os calcários avaliados mantiveram conversões estáveis. O calcário tratado exibiu uma conversão média mais alta que o sorvente natural nas mesmas condições e também maiores vantagens na eficiência de captura e no consumo de energia. No estudo também foi avaliado sulfatação (que ocorreu no carbonatador), sendo verificado um aumento no consumo de energia na calcinação.

Ridha et al. (2013a) utilizaram um calcário calcítico natural triturado e peneirado (< 53 µm), procedendo tratamentos com ácidos orgânicos: ácido acético (vinagre comercial), ácido

fórmico e ácido oxálico. Foi preparado 2,5 g de material em um béquer onde 20 mL de solução ácida (10%) que foi adicionada lentamente e mantida por agitação por 5 min, para posterior secagem à 120 °C e exposição ao ar durante a noite em temperatura ambiente. Os ciclos de calcinação e carbonatação foram realizados em sistema de análise termogravimétrica com fluxo de gás de 0,04 dm³/min. Os sorventes tratados apresentam o mesmo tipo de decomposição térmica que o material natural. Na avaliação da porosidade do calcário tratado com ácido acético foi observada uma queda na área da superfície e volume de poros, porém, a partir dos resultados obtidos, os autores sugerem a relevância do estudo do tipo e origem do material calcário e sua influência nas propriedades sorventes quando se aplica tratamentos com ácidos. O tratamento com ácidos orgânicos melhora as propriedades de resistência a sinterização. Porém, a etapa de tratamento ainda não é economicamente viável. Após 20 ciclos, as conversões de CO₂ do calcário tratado com ácido acético, vinagre, ácido fórmico e ácido oxálico foram, respectivamente, de 33,1%, 21,1%, 31% e 35,25%. Após 100 ciclos, com ácido acético, ácido pirolenhoso e ácido propiônico foram, respectivamente, de 42%, 33% e 31%. Uma vantagem do ácido acético sobre os outros ácidos avaliados é o seu menor custo comercial e maior conversão em 100 ciclos de CaL, além de uma maior resistência à sinterização, ou seja, uma maior estabilidade que o calcário não tratado nos ciclos.

Hu et al. (2016b) compararam o desempenho de 8 ácidos orgânicos na modificação do calcário natural (98,5% em peso de CaCO₃, < 150 um) para captura de CO₂. Foram empregados: ácido fórmico (98%), ácido acético (99,5%), ácido propanoico (99,5%), ácido cítrico monohidratado (99,5%), ácido oxálico di-hidratado (99,5%), ácido láctico (85,0%), ácido málico L (-) (98,5%) e ácido tartárico L (+) (99,5%). Na acidificação o calcário foi tratado com excesso de ácido em 4 h de agitação e aquecimento em um banho termostático, com posterior secagem durante a noite a 105 °C em uma estufa e subsequente calcinação em uma mufla em atmosfera de N₂. Foram avaliados ciclos de calcinação em atmosfera de nitrogênio e de oxi-combustão (O₂:CO₂ = 27:73) por 10 min. Os testes foram realizados em um leito fixo duplo de quartzo, com amostra de 1 g e a variação de massa foi medida por balança eletrônica de alta precisão durante 26 ciclos com vazão dos gases de 2 L/min. A decomposição das amostras de calcário acidificados foi avaliada em TGA (80 mg de amostra) em 900 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, isoterma de 10 min e resfriamento em 20 °C/min até a temperatura ambiente em atmosfera de N₂. Após avaliação, foi relacionado a acidificação com posterior decomposição do calcário como processo que aumenta a porosidade do material e seu desempenho.

Considerando a atmosfera de oxi-combustão, o sorvente modificado apresentou melhor desempenho que o material natural, porém menos atividade considerando resultados em

atmosfera inerte. Todos os sorventes tratados apresentaram desempenho aprimorado no último ciclo, menos o tratado com ácido fórmico. O ácido tartárico L (+) apresentou o melhor desempenho após os 26 ciclos avaliados, com uma alta conversão de aproximadamente 36%. O ácido acético foi a quarta maior conversão encontrada, porém a variação de conversão dos ácidos orgânicos foi entre 30-35% e pouca variação entre os quatro primeiros ácidos nos 26 ciclos. Conseqüentemente, sorventes modificados apresentam potencial para melhorar o processo de porosidade e desempenho de conversão de CO₂.

Miranda-Pizarro et al. (2017) aplicaram a TGA para investigar a captura de CO₂ em condições de CaL utilizando mistura de ácido acético (99,9%) com calcário calcítico e dolomítico. Foi realizada uma pré-calcinação que ocorreu em uma mufla durante 2 h em ar e após essa etapa o tratamento foi realizado com ácido acético (50% v/v em solução) na proporção de 8,1 g por 140 mL para CaO e 8,5 g por 120 mL para CaO/MgO. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 24 h e seca a 120 °C. Os estudos em TGA foram realizados empregando-se aproximadamente 5,5 mg de material em etapas de pré-calcinação (300 °C/min) até 900 °C sob atmosfera de 30% de ar/70% de CO₂, carbonatação à 650 °C (85% ar/15% CO₂) e a calcinada a 900 °C sob 30% ar/70% CO₂. Os tempos de residência foram de 5 min para todos os estágios. Nos experimentos em que a recarbonatação foi introduzida posteriormente a carbonatação foi realizada por 3 min à 800 °C sob 90% de CO₂/10% de ar. O tratamento ácido empregado não produziu aumento na captura de CO₂, mas influenciou na diminuição da temperatura de calcinação do calcário calcítico, que pode estar relacionado com a diminuição a necessidade de energia no calcinador. A dolomita apresentou vantagens com a inserção do estágio de recarbonatação e obteve uma capacidade de captura significativamente maior. Também em condições de calcinação, a dolomita modificada apresenta grãos de MgO com reduzida segregação.

Sun et al. (2020) realizaram a avaliação por acidificação do sorvente gasto. A acidificação foi realizada utilizando 2 mg de material em 20 mL de ácido acético (50%) em um béquer, por 30 min em 25 °C com agitação magnética de 400 rpm. Após secagem em 105 °C por 24 h, o material foi calcinado em 900 °C por 60 min em mufla. Foi realizado as mesmas condições dos ciclos CaL para a abordagem por hidratação em leito fluidizado (calcinação: 900 °C - 10 min - 27% de O₂ e 73% de CO₂ e carbonatação: 650 °C - 20 min - 15% de CO₂). Após 40 ciclos a reação de acidificação apresentou conversão de CO₂ igual a 23%, representando 43,7% de sua capacidade inicial.

2.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA PROCESSO DE CALCIUM LOOPING

ADOTADAS NA LITERATURA

A partir da literatura consultada, foi possível identificar as variáveis experimentais que afetam o processo de CaL, sendo elaborado o resumo apresentado no Quadro 3. Foram considerados processos de CaL que realizaram tratamentos de hidratação e acidificação nos sorventes. As técnicas experimentais aplicadas foram análise térmica, reatores de leito fixo e fluidizado. Considerando os dados encontrados, observou-se principalmente que a atmosfera de calcinação em condições de testes pós-combustão tem a maior configuração de fluxo de CO₂ igual a 15%, tanto com mistura de ar ou N₂ (COPPOLA et al., 2014, 2019b). A faixa granulométrica utilizada variou de 53 < Φ > 600 μ m, mas na maioria dos testes aplicados foram utilizadas partículas maiores que 75 μ m. A temperatura de calcinação variou de aproximadamente 900 °C e 15 min em atmosfera inerte ou com porcentagens de CO₂. Considerando o número de ciclos, na maioria dos testes avaliou-se 20 ciclos de CaL.

Quadro 3 - Variáveis do processo *Calcium Looping* encontradas na literatura

Matéria Prima	Φ (μm)	Calcinação			Carbonatação			Reator	Xn (Ciclos)*	Referência
		T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	Atmosfera	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	Atmosfera			
Calcítico	< 125	920	15	80% CO ₂ / 20% O ₂	550-750	20	15% CO ₂ / 85% N ₂	Fluidizado	0,15 (20)	(LI et al., 2009)
Dolomítico	< 125	920	15		650	20		Fixo	0,26 (20)	(LI et al., 2008)
Tratamento: Hidratação										
Calcítico	< 75 e > 250	900	10	N ₂	650	30	15% CO ₂ / 85% N ₂	TGA	0,8 (1)	(YIN et al., 2012).
Calcítico	400-600	940	20	70% CO ₂ / 30% ar	650	15	15% CO ₂ / 85% ar	TGA/ fluidizado	0,05 (8)	(COPPOLA et al., 2014)
Tratamento: Acidificação										
Dolomítico	< 125	920	15	80% CO ₂ / 20% O ₂	650	20	15% CO ₂ / 85% N ₂	Fluidizado	0,6 (20)	(LI et al., 2008)
Calcítico	< 125	920	15		650	20		Fixo	0,5 (20)	(LI et al., 2009)
Calcítico	< 53	850	5	N ₂	650	20		TGA	0,42 (100)	(RIDHA et al., 2013c)
Calcítico	<150	900	120		600-700	30		Mufla e Fio	0,30-0,35 (26)	(HU et al., 2016)

Nota: *Xn é a conversão de CO₂ em gramas de CO₂ por gramas de sorvente.

Fonte: Autoria própria.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 MATÉRIAS PRIMAS E INSUMOS

3.1.1 Sorventes Calcários

Foram avaliados a aplicabilidade de dois calcários brasileiros como sorventes de dióxido de carbono (CO₂). Os sorventes foram codificados pela primeira letra referente ao tipo do calcário (calcítico utiliza-se a letra C e dolomítico utiliza-se a letra D), seguido do estado que o calcário foi extraído, sendo:

- DSP: calcário dolomítico disponibilizado pela empresa Calcário Diamante de Piracicaba/Tietê (SP).
- CMG: calcário calcítico disponibilizado pela empresa Calcário Vitória de São João del Rei (MG).

Os calcários DSP e CMG foram fornecidos triturados, apresentando granulometrias abertas (diâmetro de Sauter) iguais a 4,202 mm e 3,577 mm, respectivamente. A metodologia de determinação das granulometrias médias das matérias primas recebidas é apresentada no Apêndice A.

Para os ensaios de CaL fez-se a seleção do tamanho de partículas previamente, obtendo-se diversas granulometrias médias estreitas (passagem pela malha maior e retenção na malha menor), entre duas peneiras consecutivas da série ASTM, conforme apresentado na Tabela 2. Foi utilizado o material retido na peneira de menor malha.

A fim de possibilitar um melhor desempenho na absorção de CO₂ pelos sorventes calcários foram aplicados dois pré-tratamentos, hidratação e acidificação. As metodologias utilizadas para a hidratação e calcinação foram adaptadas a partir da literatura.

Para isso foram utilizados: reator de vidro borossilicato de 250 mL com tampa quatro bocas esmerilhadas, fabricado pela Diogolab, com cinta abraçadeira de aço inox, 1 agitador magnético com aquecimento em cerâmica da marca Marconi (modelo 1085/1) e 1 barra magnética de 250 mm de comprimento, com agitação na temperatura ambiente.

Na hidratação, os sorventes DSP e CMG foram previamente calcinados em mufla na temperatura de 800 °C e 900 °C por 5 min, respectivamente. Após a calcinação, 2 g de amostra foi misturada em 20 mL de água deionizada grau 1.

Na acidificação utilizou-se 20 mL de solução de ácido acético a 50% (v/v) e 2 g de calcário. As amostras sólidas que passaram por acidificação, ou seja, CaO derivado do acetato

de cálcio, foram então calcinadas em mufla a 800-900°C por 60 min, após reação de acidificação.

Utilizou-se o sistema de agitação por 30 min na rotação de 400 rpm em temperatura ambiente (30 °C) na reação para os dois tratamentos (hidratação e acidificação). Fez-se, então, uma filtragem simples e secagem dos materiais retidos no papel filme em uma placa de petri durante aproximadamente 1 h na estufa com temperatura de 105,5 °C.

Tabela 2 - Granulometrias médias utilizadas nos ensaios de CaL em ensaios termogravimétricos

Granulometria média (ϕ_{med})	Peneiras (μm)	
	Passagem	Retenção
41,5	45	38
49,0	53	45
58,0	63	53
69,0	75	63
82,5	90	75
98,0	106	90
137,5	150	125
275,0	300	250
327,5	355	300
390,0	425	355
462,5	500	425
550,0	600	500
655,0	710	600

Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Materiais de Consumo

Na sequência são listados os materiais de consumo necessários para o desenvolvimento da pesquisa que se referem à gases especiais utilizados nas análises de termogravimétrica (TGA) e porosimetria. Além disso foram necessários insumos químicos para efetuar o pré-tratamento dos sorventes calcários.

- Gases especiais fornecidos pela White Martins padrão primário: (1) nitrogênio sob alta pressão (N₂) 4.6 FID; (2) ar sintético sob alta pressão [(20 ± 0,5)% de O₂ + (80 ± 0,5%) de N₂]; (3) dióxido de carbono liquefeito sob pressão (CO₂); (4) mistura de 15% de CO₂ + 85% ar sintético; (5) hélio sob alta pressão 4.5 FID.
- Nitrogênio líquido fornecido pelo setor de Criogenia do IFSC/USP de São Carlos e Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR/USP-Lorena).

- Ácido acético (CH_3COOH) glacial P.A., Fabricante LS Chemicals.
- Água deionizada tipo 1 (Labsynth).

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR AS AMOSTRAS

Os equipamentos utilizados e as técnicas aplicadas nas caracterizações físico-químicas dos sorventes calcários (*in natura* e tratados) e amostras obtidas nos processos de calcinação/carbonatação são descritos na sequência.

Análise termogravimétrica: foi utilizado um sistema simultâneo de análise térmica da TA Instruments (SCT TGA-DSC), modelo Q600, disponível no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC_3) do Departamento de Química e Energia (UNESP-FEG). Condições experimentais dependeram das etapas do processo (calcinação ou carbonatação) e do planejamento experimental adotado.

Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio: foi utilizado um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, equipado com dois sistemas de vácuo independentes, sendo 2 unidades para a preparação (desgaseificação, DEGAS) e 1 unidade para análise de amostras. Este equipamento está disponível no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC_3) do Departamento de Química e Energia (UNESP/FEG). O porta-amostra utilizado nos ensaios de porosimetria é composto por um tubo de borossilicato, uma haste de vidro (para preenchimento do espaço vazio) e uma tampa-válvula. Previamente aos ensaios, todas as amostras são acondicionadas na estufa por pelo menos 12 h para a retirada da umidade. Para as condições experimentais do DEGAS e análise, seguiu-se o procedimento descrito na literatura para calcários (ÁVILA et al., 2012). Para a preparação da amostra (DEGAS), aplica-se um aquecimento na amostra na taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $150\text{ }^\circ\text{C}$; inicia-se a evacuação (vácuo restrito) na taxa de $10\text{ mmHg}/\text{s}$ até 1 mmHg ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até $10\text{ }\mu\text{mHg}$, ficando nestas condições por 30 min; retorna-se ao aquecimento na taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $250\text{ }^\circ\text{C}$ (para amostra *in natura* e carbonatada) e $350\text{ }^\circ\text{C}$ (para amostra calcinada), permanecendo nesta condição por 4 h. Na etapa de análise, aplica-se uma evacuação da amostra (vácuo restrito) na taxa de $5\text{ mmHg}/\text{s}$ até 5 mmHg ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até atingir $10\text{ }\mu\text{mHg}$, fixando esta condição por 2 min. Aplica-se então uma programação para 37 pontos de P/Po - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do N_2 adsorvido (Po). Foram aplicados 26 pontos na adsorção e 11 pontos na dessorção.

Microscópio Eletrônico de Varredura por Espectrometria (MEV/EDS): as imagens morfológicas foram obtidas utilizando o MEV-EDS/EBDS da Zeiss EVO LS 15 equipado com

sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 para a microanálise de energia dispersiva, operando entre os valores de 0,2 e 30 kV de aceleração e utilizando detector de elétrons secundários Everhart - Thornley em 8,5 mm de distância de trabalho. Este equipamento está disponível do Laboratório de Imagens do Departamento de Materiais, FEG/UNESP. As amostras foram colocadas em uma fita de carbono sem metalização. Após prender a amostra na fita foi utilizado um soprador de limpeza com nitrogênio, assim, menor quantidade de amostra permaneceu na fita. Esse procedimento ocorreu para evitar que algum pó das amostras seja disperso no detector do equipamento.

Difração de Raios-X (DRX): na caracterização da estrutura cristalina dos sorventes, utilizou-se um difratômetro de raios-X D8 Advance Eco da marca Bruker, disponível no Departamento de Materiais da FEG/UNESP. As condições de operação foram: extensão (θ - 2θ): 5° a 90°, 0,01° e 0,015 s, anodo de cobre, comprimento de onda de 1,5 Å. A potência aplicada foi 40 kV e corrente de 25 mA. As amostras em forma de pós foram analisadas em um sistema rotacional de 15 rpm.

Fluorescência de Raios-X (FRX): foi utilizado um espectrômetro por fluorescência de raios-X da marca PANalytical, modelo MiniPaI4 da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

3.3 PROCESSO DE *CALCIUM LOOPING*

3.3.1 Estudo em Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo do processo CaL em análise termogravimétrica (TGA) foi executado no sistema simultâneo da TA Instruments, sendo utilizado cadinho de alumina por suportar altas temperaturas e possuir baixa reatividade (CRNKOVIC; MILIOLI; PAGLIUSO, 2006). Para a inserção de CO₂ no sistema experimental, utilizou-se um controlador de vazão da Aalborg de 100 mL/min acoplado na entrada lateral do sistema de análise térmica.

A etapa de calcinação do sorvente *in natura*, equação [2], foi avaliada em temperaturas entre 850 °C-950 °C (temperatura de estudo), com razão de aquecimento de 10 °C/min, a partir de 30 °C até a temperatura de estudo, em atmosfera de ar sintético (20% O₂+80% N₂) com vazão de 100 mL/min. Salienta-se que no primeiro processo de calcinação, a partir do calcário natural, o controle de temperatura iniciou em 30 °C. No estudo de ciclos calcinação/carbonatação, a temperatura de calcinação foi a partir de 500 °C.

Após a calcinação, procedeu-se a etapa de carbonatação, equação [1]. Esta etapa foi avaliada em temperaturas entre 500-760 °C (temperatura de estudo), utilizando-se atmosfera de CO₂ com concentrações entre 15% a 20% e ar sintético de balanço para completar 100%, sendo considerado 100% igual a 100 mL/min. Na aplicação do método de superfície de resposta para avaliar a carbonatação, procedeu-se a calcinação a partir de 500 °C.

Em todos os ensaios TGA foram utilizadas amostras de calcários com massa de (10 ± 0,5) mg. Condições experimentais diferentes das descritas anteriores foram aplicadas para estudos específicos, sendo detalhados nos resultados.

Na etapa da carbonatação faz-se o resfriamento na razão 20 °C/min até a temperatura de carbonatação e concentração de CO₂ de estudo. Utilizou-se uma isoterma de 5 min para calcinação e de 30-40 min na carbonatação. Esses parâmetros foram avaliados em testes isolados anteriores.

3.3.2 Estudo em reator tubular vertical (RTV)

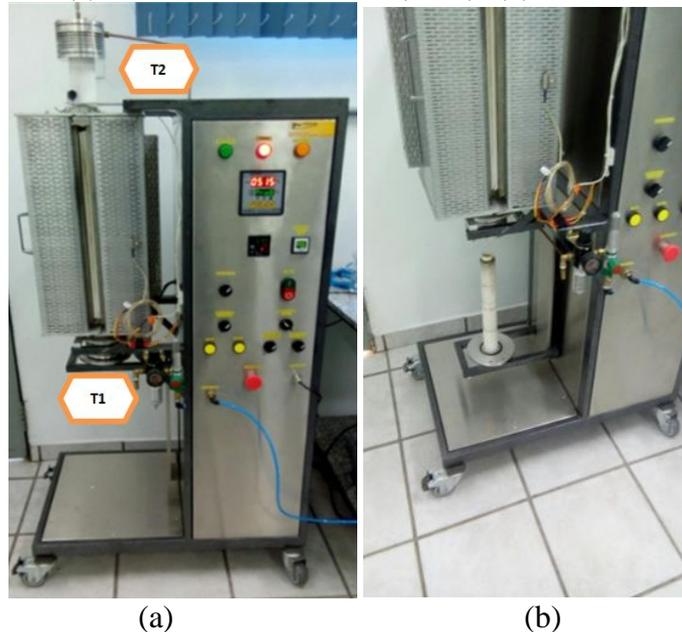
Foi utilizado um reator tubular vertical (RTV) da marca Fortlab (T – 1200/ V-1Z) a fim de obter quantidade suficiente de amostra para os testes de porosimetria (± 500 mg), em condições similares aquelas estudadas na TGA.

Para a aquisição dos dados utiliza-se o *software* Flexlab que possibilita a programação do reator e o controle de 2 termopares internos, sendo um de controle (T1) e o outro adicional para o monitoramento da temperatura (T2) no local onde se encontra a amostra (Figura 8a). O sistema possui um elevador mecânico para colocação e retirada das amostras (Figura 8b).

O termopar T1 foi utilizado para a programação da temperatura das análises, enquanto o termopar T2 mostra a variação de temperatura do processo. Nas variações nos testes um tempo de estabilização foi estudado. Nas temperaturas de processo utilizou-se 8 °C a mais na programação do RTV para estabilização e para conferir que os dois termopares finalizassem os testes com as temperaturas de calcinação/carbonatação corretas. Em relação à diferença de tempo da isoterma foi utilizado +12 min na etapa da calcinação e +20 min na etapa da carbonatação. Assim, para a realização dos testes as amostras foram submetidas a um aquecimento (10 °C/min) até a temperatura de calcinação estudada (+ 8 °C) e foi mantida a temperatura em uma isoterma de 17 min (5 min de estabilização + 5 min de isoterma). O resfriamento foi realizado após o término do processo, em que foi desligado o controlador de temperatura (sem sistema de controle), variando o tempo de resfriamento de 13 até 15 min. Subsequentemente ao resfriamento, a carbonatação foi realizada em 650 °C em uma isoterma

de 35 min (15 min de estabilização + 20 min de isoterma).

Figura 8 - (a) Forno tubular vertical (FTV); (b) elevador do forno

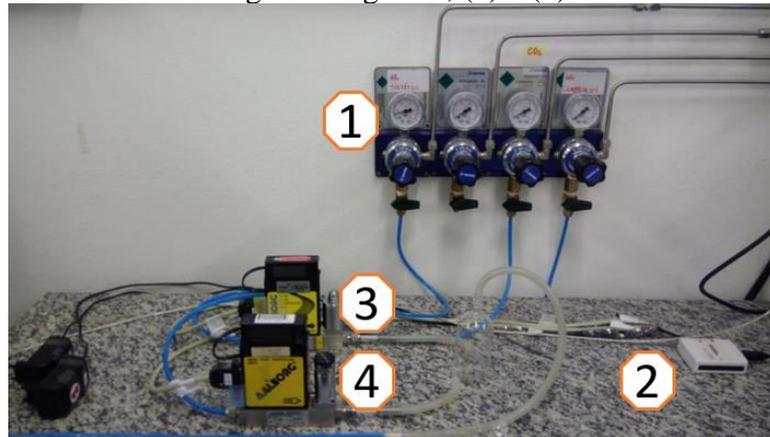


* T1- termopar de controle; T2 – termopar de temperatura. Fonte: Autoria própria.

Na inserção dos gases reativos no sistema (ar sintético e CO_2) foram utilizados 2 controladores de vazão da Aalborg e placa de controle da vazão de entrada dos gases da *National Instruments* USB-6009, (Figura 9). Na calcinação o ar sintético foi utilizado durante todo o processo. Já durante a carbonatação, para garantir que a corrente de CO_2 chegasse à amostra no tempo de isoterma correto foi aplicado o seguinte processo: manteve-se o fluxo de ar sintético em 100 mL/min no tempo de estabilização (primeiros 14 min) e posteriormente colocou-se a maior vazão possível que o controlador utilizado possibilitava (67 mL/min de CO_2), e foi desligado o fluxo contínuo de ar sintético. Após esse processo foi mantido a mistura de 80% de ar sintético e 20% de CO_2 (considerando 100% igual a 100 mL/min) na isoterma de carbonatação.

Figura 9 - Sistema de mistura de gases utilizado no RTV: (1) régua de controladores da pressão dos gases reativos para inserção no sistema (ar sintético, N_2 , CO_2 e ar comprimido);

(2) placa de controle da vazão dos gases reagentes; (3) e (4) controladores de vazão de gases



Fonte: Autoria própria.

3.4 CÁLCULO DE CONVERSÃO

3.4.1 Conversão na sorção de CO₂

Para avaliar a capacidade de sorção dos calcários é necessário realizar os cálculos de conversão, utilizando os dados obtidos na TGA. Esta metodologia foi descrita por (ÁVILA et al., 2013).

Considerando a etapa de carbonatação do processo de CaL, a conversão pode ser definida como a relação quantitativa entre o número de mols de uma espécie que reage e o número de mols da mesma espécie que foi alimentada no processo, equação [8].

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{número de mols da espécie que reage}}{\text{número de mols da espécie alimentada no processo}} \cdot 100 \quad [8]$$

Em um processo operando em regime estacionário, a quantidade de uma espécie *i* que reage é igual à diferença entre a quantidade de mols de *i* que entram no processo (n_e) e a quantidade de mols de *i* que saem (n_s). Assim, se tem a conversão como apresentado na equação [9]:

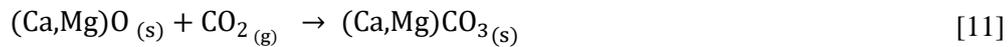
$$\text{Conversão(\%)} = \frac{n_e - n_s}{n_e} \cdot 100 \quad [9]$$

A conversão (X) de sorção de CO₂ pode ser definida como a quantidade molar de CO₂ sorvido por número de mols de elemento reativo na amostra de calcário (Ca + Mg). Em TGA a

conversão referente à sorção de CO₂ (X_{CO_2}) é calculada pela aplicação da equação [10], em que n é o número de mols de cada espécie (CO₂, Ca ou Mg).

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{Ca} + n_{Mg}} \cdot 100 \quad [10]$$

A injeção de CO₂ no sistema TGA promove a carbonatação do calcário calcinado (CaO ou MgO), considerando a formação de carbonatos de cálcio (CaCO₃) e de magnésio (MgCO₃), representada pela equação [11], ocorrendo um aumento de massa.



Para utilizar uma análise mássica utiliza-se a definição de número de mols, dada pela razão entre a massa de uma determinada espécie (M_i) e sua massa molar (W). A variação da massa da amostra que é convertida em carbonato a partir da calcinação de calcário é obtida pela subtração da massa de amostra calcinada (M_{calc}) da quantidade de massa que carbonatou (M_{carb}). Assim, o número de mols de CO₂ capturado (n_{CO_2}) é dada pela equação [12], sendo W_{CO_2} a massa molar de CO₂.

$$n_{CO_2} = \frac{M_{carb} - M_{calc}}{W_{CO_2}} \quad [12]$$

Usualmente, podemos apresentar as espécies em termos de base mássica (M), molar (W) ou em fração mássica (y), sendo que a relação entre eles é apresentada na equação [13].

$$M_{(Ca,Mg)} = n_{(Ca,Mg)} \cdot W_{(Ca,Mg)} = M_{total} \cdot y_{(Ca,Mg)} \quad [13]$$

A massa total (M_{total}), em que se encontram as espécies Ca e Mg, trata-se da massa inicial utilizada nos ensaios de TGA ($M_{inicial}$). Assim, o número de mols de Ca (n_{ca}) e Mg (n_{mg}) disponível na amostra inicial de calcário é dado pela equação [14].

$$n_{ca} + n_{mg} = M_{inicial} \left(\frac{y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \quad [14]$$

Substituindo a equação [12] e a equação [14] na equação [10], se obtém a conversão em condições termogravimétricas, conforme equação [15], sendo M_{inicial} , M_{Carb} e M_{Calc} os valores empíricos obtidos nas curvas termogravimétricas (TG).

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{\frac{M_{\text{Carb}} - M_{\text{Calc}}}{W_{\text{CO}_2}}}{M_{\text{inicial}} \left(\frac{y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right)} \cdot 100 \quad [15]$$

Alguns autores utilizam a equação [16] (LI et al., 2009, 2008b; WANG et al., 2014a; YIN et al., 2012; YUAN et al., 2018) para o cálculo de conversão, porém eles não consideram a reação do CO_2 com o Mg, mesmo quando utilizado calcário dolomítico. Na perspectiva de outros autores a capacidade de captura é calculada como a razão entre as massas convertidas nos estágios de CaL e a massa inicial, multiplicando pelo fator das respectivas massas molares de CaO, MgO e CO_2 , equação [17] (VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2015). Desse modo, analisar o cálculo mais adequado de conversão de CO_2 , abrangendo a inserção da reação com o Mg, deverá ser mais aprofundado nos próximos estudos.

$$X_n = \frac{M_{\text{Carb}} - M_{\text{Calc}}}{M_{\text{inicial}} \cdot \frac{y}{W}} \cdot \frac{W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CO}_2}} \quad [16]$$

$$X_n = \frac{M_{\text{Carb}} - M_{\text{Calc}}}{M_{\text{inicial}}} \cdot \frac{\left(\frac{1 + W_{\text{MgO}}}{W_{\text{CaO}}} \right) W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CO}_2}} \quad [17]$$

3.5 CONVERSÃO DOS CICLOS, RESIDUAL E COEFICIENTE DE DESATIVACÃO

As melhores condições obtidas no planejamento experimental, serão avaliadas em 10 ciclos, em análise TG, para gerar resultados de conversão de CO_2 no 1º ciclo (X_1) até o 10º ciclo (X_{10}) (equação [2]), do residual (X_r) e do coeficiente de desativação do material (K_d), equação [18], para que assim, os calcários brasileiros possam ser comparados com os calcários da literatura e gerar dados para outros estudos.

$$-\frac{da}{dN} = K_d \cdot a \quad [18]$$

sendo que a é a atividade do sorvente em N ciclos; N é o número de ciclos e K_d é o coeficiente de desativação do calcário.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.6.1 Planejamento Experimental pelo Método Composto Central Rotacional

Para minimizar o número de experimentos e determinar fatores que influenciam o processo, pode-se aplicar métodos de planejamento de experimentos (DOE). (KAFSHGARI et al., 2017).

O método de superfície de resposta (MSR) é um método de planejamento fatorial, com delineamento composto central rotacional (DCCR) de segunda ordem. Este método, foi aplicado nas etapas de calcinação e carbonatação com o objetivo de avaliar os fatores que influenciam cada uma das etapas, a fim de encontrar condições otimizadas, considerando as condições experimentais adotadas.

Um modelo mais simples do MSR, baseado em uma função linear em uma avaliação de efeitos de primeira ordem, equação [19], gera um plano que é utilizado na avaliação como matriz inicial para encontrar a superfície de resposta. Para a avaliação de efeitos de segunda ordem e da curvatura, um modelo de segunda ordem deve ser usado (BEZERRA et al., 2008). A equação [20] apresenta o modelo de superfície de resposta de segunda ordem (MYERS; MONTGOMERY, 1995).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad [19]$$

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad [20]$$

sendo, x_1 e x_2 variáveis independentes codificadas e b_i ($b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$) os coeficientes do modelo de regressão (BA; BOYACI, 2007). Os coeficientes são calculados utilizando a equação matricial representada pela equação [21] (MYERS; MONTGOMERY, 1995).

$$b = (X^tX)^{-1}X^ty \quad [21]$$

A forma mais confiável de avaliar a qualidade do modelo matemático é pela aplicação da Análise de Variância (ANOVA) (BEZERRA et al., 2008). Assim, é necessário realizar a

comparação entre os valores previstos pelo modelo e valores experimentais, considerando-se a influência dos fatores pela ANOVA.

Os fatores x_1 e x_2 são referentes aos fatores avaliados com diferentes níveis (Tabela 3), sendo que para a etapa de calcinação os fatores, respectivamente, são granulometria e temperatura. Nesta etapa não há a necessidade de um planejamento exploratório (Taguchi, L9), pois é possível avaliar a total perda de massa nos testes TGA, bem como as temperaturas em que ocorre a perda de massa total. Para a etapa de carbonatação, será feito um estudo exploratório a fim de avaliar mais de dois fatores que possam influenciar no processo. Para esta etapa específica será aplicado primeiramente o Método de Taguchi.

Tabela 3 - Fatores e níveis codificados do planejamento experimental do MSR

Fatores	Níveis (Codificados)				
	Axial Baixo	Baixo	Central	Alto	Axial Alto
x_1	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
x_2	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$

Fonte: Autoria própria.

Normalmente os níveis aplicados no planejamento DCCR são aqueles descritos na Tabela 3. Entretanto, em casos específicos é necessário ajustar os valores dos níveis em função dos fatores empregados, por eles possuírem limitação. Neste caso, é necessário interpolar os valores dos níveis de acordo com a limitação imposta pelo valor do fator.

No planejamento experimental considerando a matriz inicial, utilizam-se 5 níveis (axial baixo; baixo; central; alto; axial alto), sendo uma matriz 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 11 testes (Tabela 4).

A MSR consiste em duas etapas que se referem à modelagem e deslocamento (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010). No caso da calcinação aplicou-se a modelagem, considerando o modelo quadrático (matriz 2^2 e triplicata no modelo central), seguindo-se a matriz descrita na Tabela 4, uma vez que o processo era bastante conhecido pelo grupo de pesquisa do LC₃ e na literatura (ÁVILA et al., 2012; CRNKOVIC; MILIOLI; PAGLIUSO, 2006).

Tabela 4 - Matriz experimental codificada do MSR

Teste	Matriz Codificada	
	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1

4	1	1
5	$-\sqrt{2}$	0
6	0	$\sqrt{2}$
7	$\sqrt{2}$	0
8	0	$-\sqrt{2}$
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Fonte: Autoria própria.

Por se tratar do foco principal dessa pesquisa, na etapa de carbonatação aplicou-se o deslocamento, em que se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação determinado pelo modelo, sendo a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010).

Na etapa da matriz inicial, calcula-se se está próximo ou não a curvatura de otimização dos testes. Avaliando a média dos fatores (Y_F) e a média dos testes no ponto central (Y_C), é possível realizar o teste de curvatura. Se esses resultados forem iguais ou bem próximos, indica uma condição linear nas curvas de nível da resposta. Se, o resultado for relevantemente diferente, encontra-se próximo a curvatura da superfície de resposta, podendo assim, realizar o planejamento rotacional. Caso não se encontre dentro de uma curvatura, realiza-se a avaliação e aplica-se a equação [22], considerando os coeficientes do modelo de regressão gerado, para encontrar o deslocamento (Δ) do caminho de máxima inclinação, somando este valor de Δ ao ponto central inicial. Esta etapa deve ser repetida até encontrar o ponto de declínio. Com esta metodologia, espera-se encontrar o ponto de declínio da variável resposta, e assim, avaliando esses testes encontrar a maior variável resposta, considerando a maximização dos resultados. Nesse ponto, encontra-se o novo ponto central que gera o planejamento composto (estrela) que proporciona a avaliação da superfície resposta e encontro do ponto ótimo.

$$\Delta = \frac{b_1}{b_2} \quad [22]$$

Assim, considerando a matriz inicial, utilizam-se 5 níveis (axial baixo; baixo; central; alto; axial alto), com triplicata no ponto central, totalizando 5 testes (1, 2, 3, 4, 9, 10 e 11) (Tabela 4). Utilizando a matriz rotacional é inserido os pontos axiais baixo e alto ($-\sqrt{2}$ e $+\sqrt{2}$) (testes 5, 6, 7 e 8) (Tabela 4). Assim, andando na superfície de resposta, pretende-se obter o ponto de ótima conversão, escolhendo outros níveis para os fatores.

3.6.2 Planejamento Experimental pelo Método de Taguchi

Utiliza-se um planejamento exploratório, pela aplicação do Método de Taguchi, a fim de avaliar os fatores que apresentam significância ou relevância no processo, aplicando-se um arranjo ortogonal L9, consideraram-se até 3 fatores que influenciam na reação, denominados por A, B e C que são granulometria (ϕ), temperatura de carbonatação (T), concentração de CO₂ (C_{CO2}), conforme apresentado na Tabela 5. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 5 - Parâmetros com os respectivos níveis codificados de Taguchi

Fatores	Níveis		
	Baixo (1)	Médio (2)	Alto (3)
A - ϕ [μm]	A ₁	A ₂	A ₃
B - T [$^{\circ}\text{C}$]	B ₁	B ₂	B ₃
C - C _{CO2} [%]	C ₁	C ₂	C ₃

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente os valores de fatores para cada nível são escolhidos, considerando dados disponíveis na literatura. A partir da matriz L9 codificada, obtêm-se as variáveis respostas Y_i (Tabela 6). As variáveis respostas (Y_1 a Y_9) referem-se aos valores de conversão na captura de CO₂ pelo sorvente (calcário).

Para o cálculo dos efeitos dos fatores sobre a variável resposta utilizou-se a equação [23], sendo $M_{j,k}$ a média das variáveis respostas; j é fator (A, B, C) e k nível do fator (1, 2, 3). A variável n se refere ao número de repetições do nível k representado no fator j.

$$M_{j,k} = \frac{\sum(Y_i)}{n} \quad [23]$$

Tabela 6 - Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi

Teste	Fatores			Variável Resposta
	A	B	C	
1	1	1	1	Y_{i1}
2	1	2	2	Y_{i2}
3	1	3	3	Y_{i3}
4	2	1	2	Y_{i4}

5	2	2	3	Y _{i5}
6	2	3	1	Y _{i6}
7	3	1	3	Y _{i7}
8	3	2	1	Y _{i8}
9	3	3	2	Y _{i9}

Fonte: Autoria própria.

Após avaliação dos fatores, aplica-se os 2 fatores que apresentaram mais significância ou relevância para as próximas etapas. As condições de melhor ajuste de Taguchi são empregadas como ponto central na matriz inicial do MSR (DCCR de segunda ordem - 2²) para a carbonatação, sendo excluídos os fatores de menor efeito no MSR.

3.6.3 Análise da Variância (ANOVA)

Para analisar os fatores que apresentam influência significativa na dissolução pode-se realizar a Análise da Variância (ANOVA). No método de Taguchi os fatores que podem ser controlados são denominados de parâmetros e os fatores que não podem ser controlados de ruídos (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010). Para analisar a influência dos fatores sobre a razão sinal/ruído, considerando a condição “maior é melhor” utiliza-se a equação [24]. Para a construção da ANOVA é necessário calcular a soma total dos quadrados STQ, equação [25], a soma dos quadrados dos fatores SQ, equação [26], a soma dos quadrados do erro SQ_{erro}, equação [27], soma média quadrática SMQ, equação [28], o fator F, equação [29], coeficiente de determinação, equação [30], e o coeficiente de determinação ajustado, equação [31].

$$(S/N) = -10 \log \left(\frac{\sum (1/y^2)}{n} \right) \quad [24]$$

$$STQ = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad [25]$$

$$SQ = \sum (y_i * -\bar{y})^2 \quad [26]$$

$$SQ_{\text{erro}} = STQ - \sum SQ \quad [27]$$

$$gl = n - 1 \quad [28]$$

$$F = \frac{SMQ}{SMQ_{\text{resíduo}}} \quad [29]$$

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{\text{Resíduo}}}{SQ_{\text{total}}} \quad [30]$$

$$R^2_{aj.} = 1 - \frac{SMQ_{\text{Resíduo}}}{SMQ_{\text{total}}} \quad [31]$$

sendo, y_i a variáveis respostas considerando a quantidade de réplicas; “n” o número de réplicas; \bar{y} a média das variáveis respostas; \bar{y}_i é a média das respostas; GL é o grau de liberdade (cada fator consome n-1, sendo n o número de níveis da matriz).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

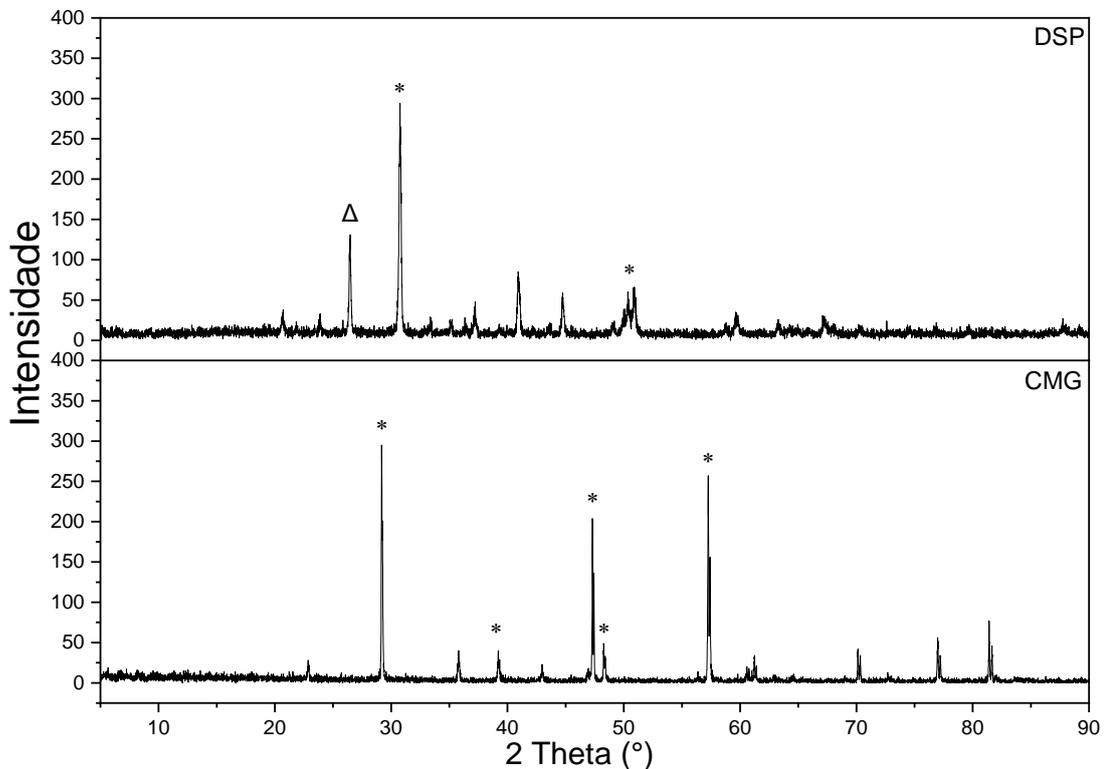
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

A fim de conhecer as características da matéria prima, nesta subseção são apresentados os resultados obtidos nas análises físico-químicas utilizadas para caracterizar as amostras dos calcários naturais *in natura*.

4.1.1 Difração de raios-X

Na Figura 10 são apresentados os difratogramas de DRX dos sorventes DSP e CMG. Observa-se que nas amostras *in natura* apresentam picos cristalográficos bastante evidenciados de material calcítico e dolomítico.

Figura 10 - Difratogramas de Difração de raios-X de amostras de calcários DSP e CMG *in natura*



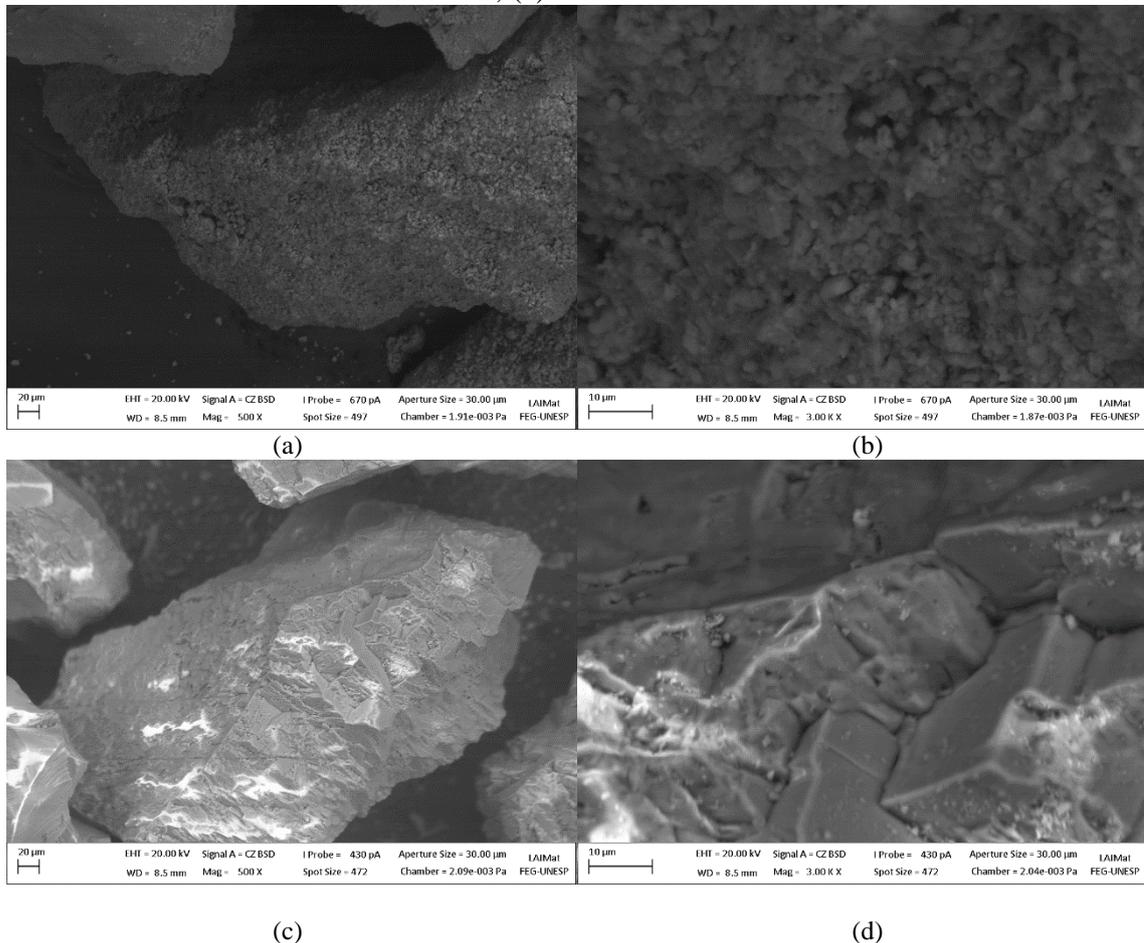
Nota: *CaCO₃ - ΔMgCO₃

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Análise Morfológica: MEV e Porosimetria

Foram realizadas análises de MEV de amostras *in natura* dos calcários avaliados (Figura 11). Para as amostras *in natura*, o calcário CMG apresenta maior compactação e menor rugosidade quando comparadas na condição *in natura* do calcário DSP. A rugosidade dos cristais, distribuição dos tipos de poros e compactação da estrutura deve se à parâmetros da formação dos calcários e idade geológica (DAM-JOHANSEN; ØSTERGAARD, 1991).

Figura 11 - Imagens obtidas no MEV de partículas dos sorventes calcários com granulometria média de 327,5 μm *in natura*, com aumentos de (a) 500x - DSP; (b) 3000x - DSP; (c) 500x - CMG; (e) 3000x - CMG



Fonte: Autoria própria.

A partir dos ensaios de porosimetria por adsorção de N_2 é possível obter dados de: área superficial específica BET (S_{BET}), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ($DP_{\text{Ads}}/DP_{\text{Ds}}$) e volume médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ($VP_{\text{Ads}}/VP_{\text{Ds}}$).

Foram aplicadas técnicas de porosimetria por adsorção de N_2 nos sorventes avaliados na forma *in natura*, calcinadas, carbonatadas e hidratadas conforme condições avaliadas nos ciclos

CaL. Observa-se que todas as amostras possuem isotermas com comportamentos semelhantes, como mostrado na Figura 12 e Figura 13.

O formato da isoterma de adsorção é classificado como tipo V, que podem aparecer com certos adsorventes porosos, com formação de histerese⁷ do tipo H1⁸ que é geralmente associada a materiais porosos, aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Nota-se que o valor máximo na calcinação é maior comparado com as isotermas dos sorvetes após os ciclos de carbonatação, ou seja, na calcinação o material adsorveu maior quantidade de N₂, tendo maior concentração de poros disponíveis.

Comparando os dois sorventes, o CMG apresentou uma área superficial específica por volta de 20% do valor da área referente ao sorvente DSP, Tabela 7.

Avaliando o sorvente DSP calcinado e carbonatado é possível observar que a amostra após o processo de calcinação possui uma área BET disponível maior. Depois da realização dos 5 ciclos de carbonatação, ocorreu a diminuição da área BET. Assim, verifica-se a ocorrência da reação de CO₂ com o CaO para a formação de CaCO₃, pois para o calcário *in natura* a área BET teve um valor menor após a calcinação. Comparando o sorvente CMG *in natura* e após a calcinação nota-se que ocorreu um grande aumento da área superficial.

Considerando os tratamentos, somente o material hidratado foi avaliado, pois a amostra final acidificada após calcinação era insuficiente para a quantidade necessária para os testes no porosímetro. Assim, optou-se em priorizar as amostras hidratadas, assim como, diminuir alguma alteração no equipamento utilizando amostras acidificadas nas análises.

As amostras hidratadas com água líquida exibem a maior área de superfície e porosidade (MATERIC et al., 2014), e como esperado, há uma redução na área superficial devido à sinterização após alguns ciclos (DURÁN-MARTÍN et al., 2020). Assim, o decaimento na conversão de CaO é geralmente atribuído à extensa sinterização e perda de área superficial que ocorrem em altas temperaturas (VALVERDE et al., 2013).

A fim de entender o processo de CaL e tratamento de hidratação, resultados preliminares de porosimetria de adsorção de N₂ dos sorventes (*in natura*, calcinado, carbonatado e hidratados) foram executados e são apresentados no Apêndice B.

⁷ Quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção.

⁸ Denominação IUPAC.

Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário DSP *in natura* calcinado, hidratado e carbonatado

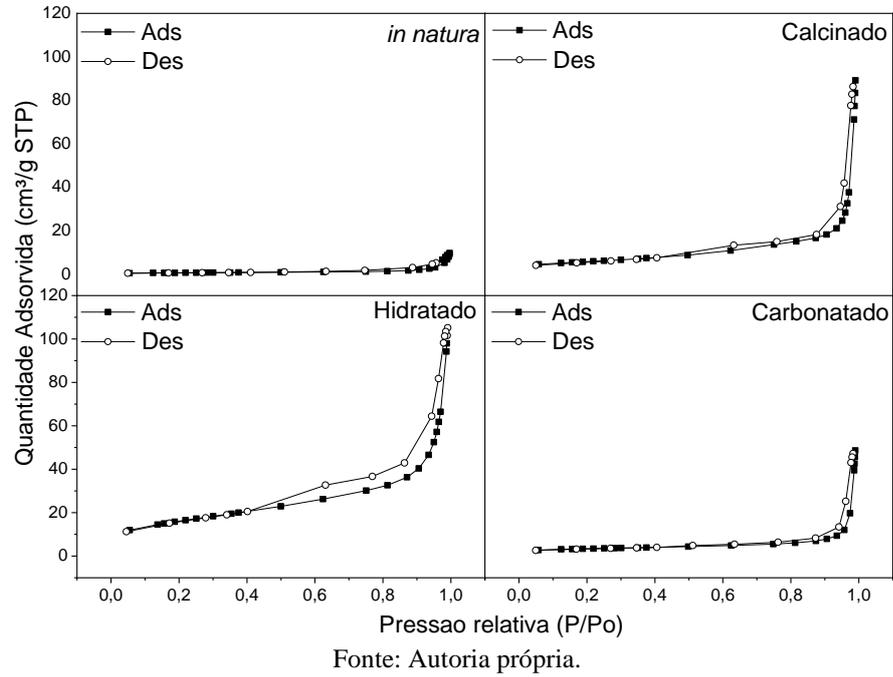


Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário CMG *in natura* calcinado, hidratado e carbonatado

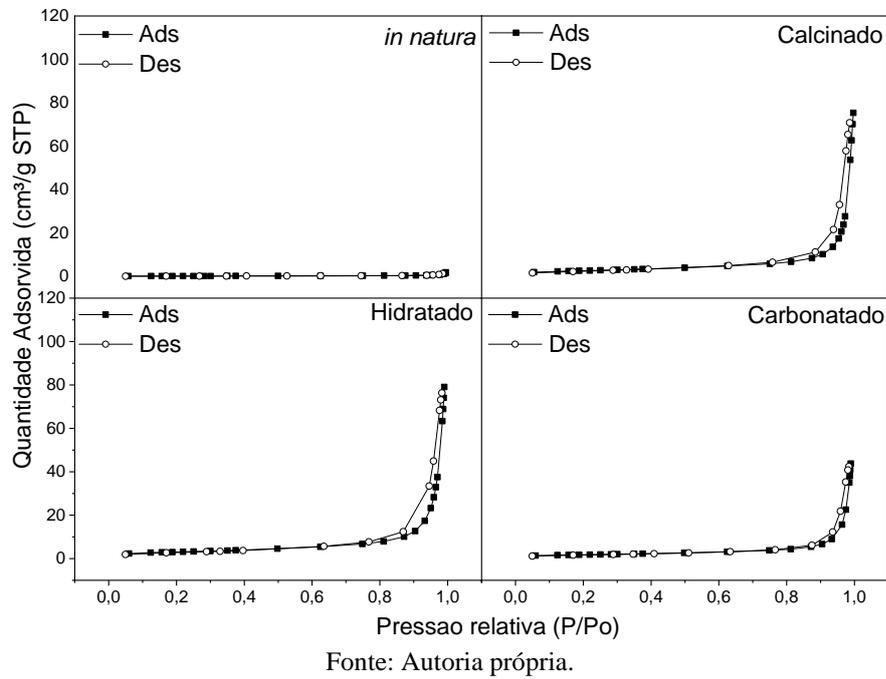


Tabela 7 - Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de Nitrogênio

Parâmetros	DSP											
	<i>in natura</i>				Calcinado	Hidratado	Carbonatado	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	4º ciclo	5º ciclo
Φ (μm)	82,5	327,5	550	49.				327,5				
Massa (g)	1,03	1,97	1,08	n.d.	0,49	0,87	0,98	0,51	0,51	0,5	0,51	0,52
S_{BET} (m^2/g)	3,31	1,81	1,54	n.d.	20,13	57,11	11,2	8,17	7,77	9,16	7,4	7,14
VP. _{Ads} (cm^3/g) BJH	0,02	0,01	0,01	n.d.	0,14	0,16	8,73	8,84	0,07	0,08	0,07	0,06
VP. _{Ds} (cm^3/g) BJH	0,02	0,01	0,01	n.d.	0,14	0,16	10,72	10,63	0,07	0,08	0,07	0,06
DP. _{Ads} (Å) BJH	243,56	299,48	287,06	n.d.	238,53	118,91	0,08	0,08	334,16	313,95	331,95	346,09
DP. _{Ds} (Å) BJH	176,51	181,37	154,23	n.d.	188,91	98,15	0,08	0,08	287,34	276,77	286,28	296,63
CMG												
Φ (μm)	82,5	327,5	550	49				49*				
Massa (g)	1,03	1	1,05	0,45	2,5	0,72	0,99	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S_{BET} (m^2/g)	0,61	0,39	0,3	22,48	0,56	10,79	5,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
VP. _{Ads} (cm^3/g) BJH	0,01	0	0	0,09	0	0,12	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
VP. _{Ds} (cm^3/g) BJH	0,01	0	0	0,09	0	0,12	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DP. _{Ads} (Å) BJH	380,04	212,64	183,39	114,02	204,43	377,9	402,53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DP. _{Ds} (Å) BJH	304,12	156,26	123,65	81,37	183,86	276,07	315,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Nota: n.d.: não determinado – reator tubular está em manutenção e não ficou pronto para finalizar esses testes.

Fonte: Autoria próprio.

4.1.3 Análise Composicional

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados da composição elementar dos sorventes calcários DSP (dolomítico do estado de São Paulo) e CMG (calcítico do estado de Minas Gerais) *in natura* avaliados para o processo de captura de carbono, os quais foram determinados por Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela 8 - Valores médios da composição elementar (% m/m) dos calcários DSP e CMG determinado por FRX

Elementos	DSP			CMG		
	82 μm	327,5 μm	550 μm	82 μm	327,5 μm	550 μm
Magnésio (Mg)	5,51	4,35	3,43	n.i.	n.i.	n.i.
Alumínio (Al)	n.i.	0,45	0,38	0,12	n.i.	n.i.
Silício (Si)	5,51	5,87	5,64	1,73	0,26	0,31
Enxofre (S)	0,27	0,21	0,22	n.i.	n.i.	n.i.
Potássio (K)	0,15	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Cálcio (Ca)	28,03	22,63	19,8	53,32	48,33	44,79
Titânio (Ti)	0,15	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Manganês (Mn)	0,56	0,62	0,45	n.i.	n.i.	n.i.
Ferro (Fe)	3,2	3,24	2,86	n.i.	n.i.	n.i.
Estrôncio (Sr)	0,16	0,11	0,11	0,3	0,31	0,31
Índio (In)	0,6	0,66	0,66	n.i.	n.i.	0,29

Nota - n.i.: não identificado – sem replicadas

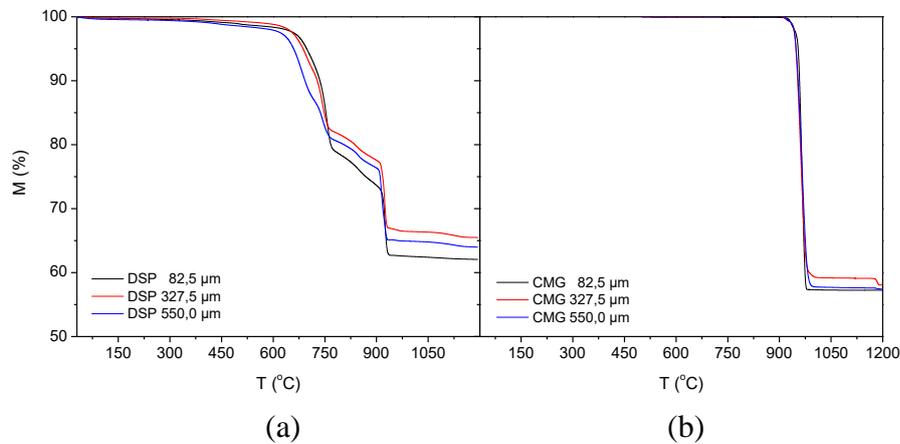
Fonte: Autoria própria.

Na presença de uma atmosfera rica de CO_2 é possível separar e quantificar as porcentagens de óxidos de Ca e Mg contidos nos calcários em testes de análise térmica. A dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] se decompõe em dois estágios se a pressão parcial de CO_2 estiver entre 3 e 260 Torr (DOLLIMORE et al., 1994), como mostrada nas equações [32] e [33].



Na Figura 14 são apresentadas as curvas TG, mostrando as decomposições em alta pressão de CO_2 (atmosfera de 100% de CO_2) dos sorventes DSP e CMG, respectivamente.

Figura 14 - Curvas TG: massa (M) em função da temperatura (T) de amostras DSP e CMG nas granulometrias de 82,5 μm , 327,5 μm e 550 μm , em atmosfera de 100 % de CO_2 e taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: Autoria própria.

Nota-se na Figura 14, para as 3 granulometrias médias avaliadas, dois eventos de perdas de massa para o calcário DSP, evidenciando a presença de Mg. O primeiro evento refere-se à decomposição térmica do MgCO_3 e formação do MgO (< 600 $^\circ\text{C}$) e a segunda está relacionada a decomposição do CaCO_3 e formação do CaO (por volta de 800 $^\circ\text{C}$), considerando a eliminação do CO_2 . Não foi considerada a perda de massa relacionada a quantidade de água contida nas amostras para os cálculos das porcentagens dos óxidos, uma vez que esses valores inferiores 0,5%. Para o calcário CMG observa-se apenas um evento de decomposição relacionado à formação do CaO . Verificaram-se nas duas maiores granulometrias (327,5 μm e 550 μm) a ocorrência do fenômeno de decrepitação⁹ em aproximadamente 400 $^\circ\text{C}$ para o calcário CMG e, assim, as curvas TG foram ajustadas em termos percentuais, considerando os dados após a ocorrência deste fenômeno (500 $^\circ\text{C}$).

A partir dos ensaios TGA foram determinados os teores de MgO e CaO por balanço de massa de acordo com as reações [32] e [33] de calcinação, sendo os resultados apresentados na Tabela 9 e os cálculos utilizados são detalhados no Apêndice C. As granulometrias referem-se àquelas utilizadas nos planejamentos experimentais, sendo que o resíduo foi calculado pela subtração dos óxidos formados da massa inicial.

Para o calcário CMG, os resultados encontrados nos cálculos de porcentagem de CaO são próximos aos valores encontrados nas análises de FRX, dado em porcentagem de óxidos. Entretanto, para o calcário DSP ocorre maior porcentagem de MgO nas análises TGA que nas

⁹ O fenômeno de decrepitação refere-se a pequenas explosões dentro das partículas de calcário, que faz com que parte da quantidade da amostra seja ejetada para fora do cadinho, sendo observado perdas de massas bruscas nas curvas termogravimétricas (CRNKOVIC, 2003).

análises de FRX. Considerando, as análises TGA em porcentagens de óxidos encontrados nos materiais, pode-se classificar o calcário DSP como dolomita calcítica (10,8 até 19,5 % de MgO), e o calcário CMG como calcário calcítico (0 até 1,1 % de MgO) conforme classificação dada por Pettijon (1957).

Tabela 9 - Teores de CaO e MgO determinados por TGA, teores calculados de CaO, MgO, MgCO₃ e CaCO₃, considerando as diferentes granulometrias

$\phi_{\text{média}}$ (μm)	Teor (%)								
	CaMg(CO ₃) ₂	MgO	CaO	CO _{2(g)}	Resíduo	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Resíduo
	DSP					CMG			
41,5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	90,89	50,93	39,96	49,07
49	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	86,90	48,69	38,21	51,31
58	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	88,54	49,61	38,93	50,39
69	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	89,65	50,23	39,42	49,77
82,5	78,07	18,33	22,26	37,48	41,94	97,31	54,52	42,78	45,48
98	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	90,72	50,83	39,89	49,17
275	77,18	17,88	22,29	37,01	42,34	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
327,5	71,74	15,74	21,75	34,25	45,44	93,09	52,16	40,93	47,84
390	77,53	18,73	21,49	37,31	42,92	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
462,5	72,45	16,94	20,73	34,77	46,05	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
550	74,10	16,73	21,91	35,46	44,17	96,75	54,21	42,54	45,79
655	79,46	17,98	23,45	38,03	40,17	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Média	75,79	17,48	21,98	36,33	43,29	91,73	51,40	40,33	48,60

n.i.: não identificado.

Fonte: Autoria própria.

4.2 CONVERSÃO NA CALCINAÇÃO

Na etapa de calcinação não ocorreu um planejamento exploratório e Taguchi, pois é possível avaliar a total perda de massa nos ensaios TGA e verificar a temperatura em que ocorre a perda de massa total, referente a eliminação do CO₂ do sorvente calcário, assim, calcular a quantidade de CaO e MgO disponível para a etapa de carbonatação.

Esta análise foi feita a fim de avaliar uma condição ótima de calcinação e verificar como a temperatura e granulometria afetam o processo. Aplicou-se o delineamento composto central rotacional (DCCR) apresentados na Tabela 10, na qual são apresentados os fatores codificados e numéricos utilizados.

Tabela 10 - Matriz DCCR com valores codificados e numéricos adotados e respostas obtidas: temperatura de calcinação final ($T_{C,final}$) e perda de massa final (PM_{final}) para os calcários CMG e DPS

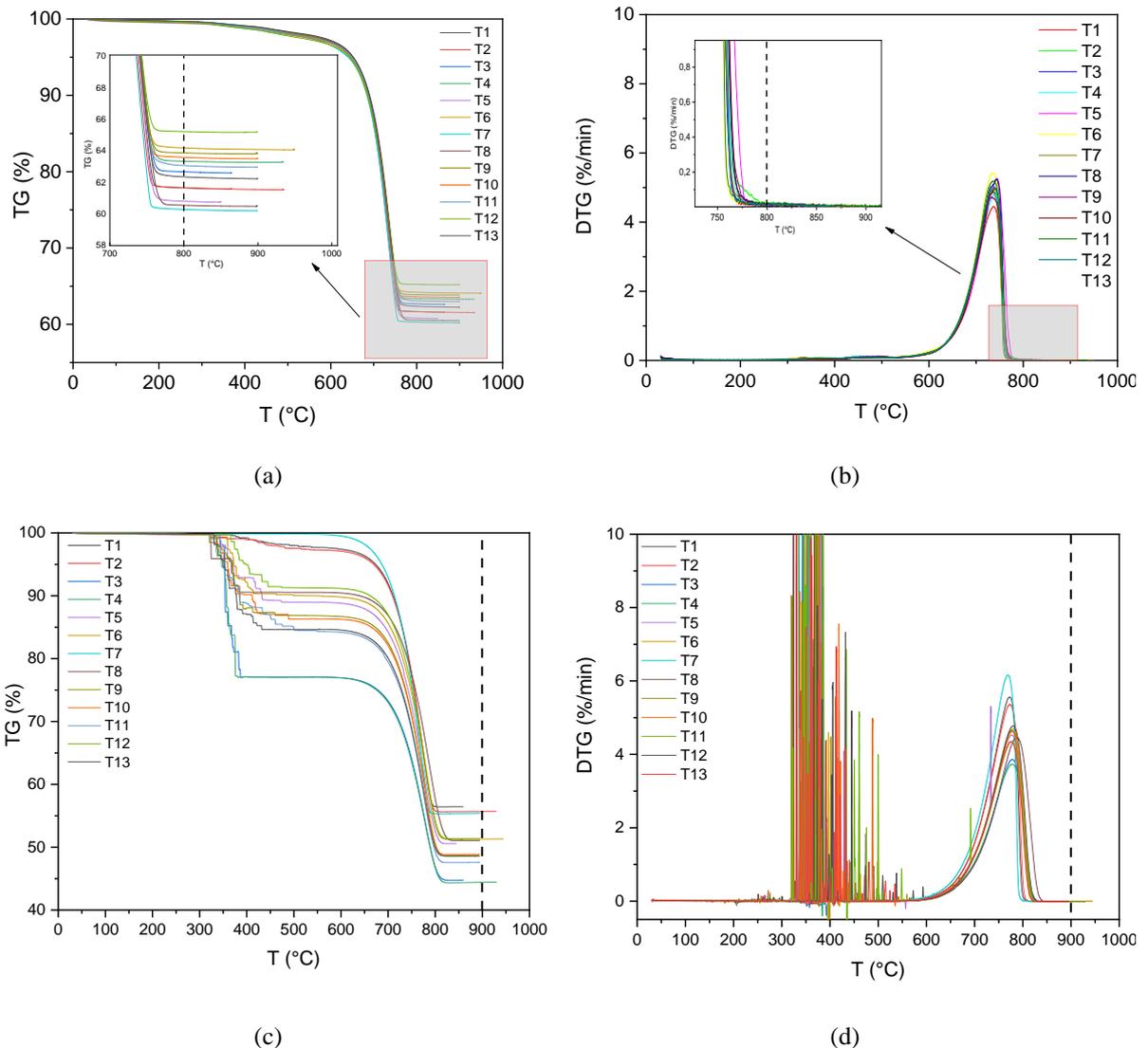
Teste	Fatores				Respostas			
	Codificados		Numéricos		DSP		CMG	
	x_1	x_2	T (°C)	ϕ (μm)	PM_{final} (%)	$T_{C,final}$ (°C)	PM_{final} (%)	$T_{C,final}$ (°C)
1	-0,990	-1,097	865	137,5	38,14	780	42,19	811
2	0,990	-1,097	935	137,5	38,21	773	42,73	819
3	-0,990	1	865	462,5	37,31	780	41,95	832
4	0,990	1	935	462,5	36,53	788	42,29	833
5	$-\sqrt{2}$	0	850	327,5	39,11	783	43,16	830
6	$\sqrt{2}$	0	950	327,5	35,87	793	42,93	830
7	0	$-\sqrt{2}$	900	82,5	39,48	775	44,46	810
8	0	1,648	900	550	39,38	783	43,57	851
9	0	0	900	327,5	35,97	788	44,03	834
10	0	0	900	327,5	36,27	776	43,35	827
11	0	0	900	327,5	36,72	796	43,55	835
12	0	0	900	327,5	34,56	780	43,66	835
13	0	0	900	327,5	37,64	790	42,48	824

Fonte: Autoria própria.

As curvas TGA/DTG obtidas a partir das temperaturas e granulometrias adotadas no estudo são apresentadas na Figura 15. Os testes foram realizados primeiramente para o calcário DSP e aplicou-se uma isoterma de 5 min. Foi observado que nas temperaturas de calcinação adotadas no planejamento, a amostra estava totalmente calcinada, como mostrado na ampliação das curvas TG/DTG (Figura 15).

No caso do calcário CMG optou-se para não incluir uma isoterma de 5 min na programação, sendo que foi observado o fenômeno da decrepitação para estas amostras nas maiores granulometrias. Verificou-se que este fenômeno ocorreu em temperaturas inferiores à 500 °C e, assim, para essas amostras a massa inicial foi considerada após a ocorrência da decrepitação. Ressalta-se que é necessário garantir a completa calcinação das amostras para cada condição da matriz do planejamento experimental.

Figura 15 - Curvas TG/DTG obtidas a partir do planejamento DCCR para os calcários DSP e CMG – massa de $(10 \pm 0,5)$ mg; atmosfera de ar sintético ($80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$); temperatura de 30°C até a temperatura de estudo na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 10, pequenas variações de perda de massa final (PM_{final}), entre 34,56-39,48% e 41,95-44,46% para os calcários CMG e DSP, respectivamente. Pequenas variações na temperatura de calcinação final ($T_{\text{C,final}}$) também foram observadas, entre $773\text{-}796^\circ\text{C}$ e $810\text{-}851^\circ\text{C}$, para as amostras DSP e CMG, respectivamente.

Os resultados apresentados mostraram que é necessária uma temperatura em torno de 800°C para garantir a completa calcinação para todas as condições experimentais aplicadas para DSP, e maior que 850°C para CMG.

Nas equações [34] e [35] são apresentados os modelos de segunda ordem ajustado a partir das condições experimentais estudadas e as respostas encontradas, conforme a equação [20],

para DSP e CMG, respectivamente.

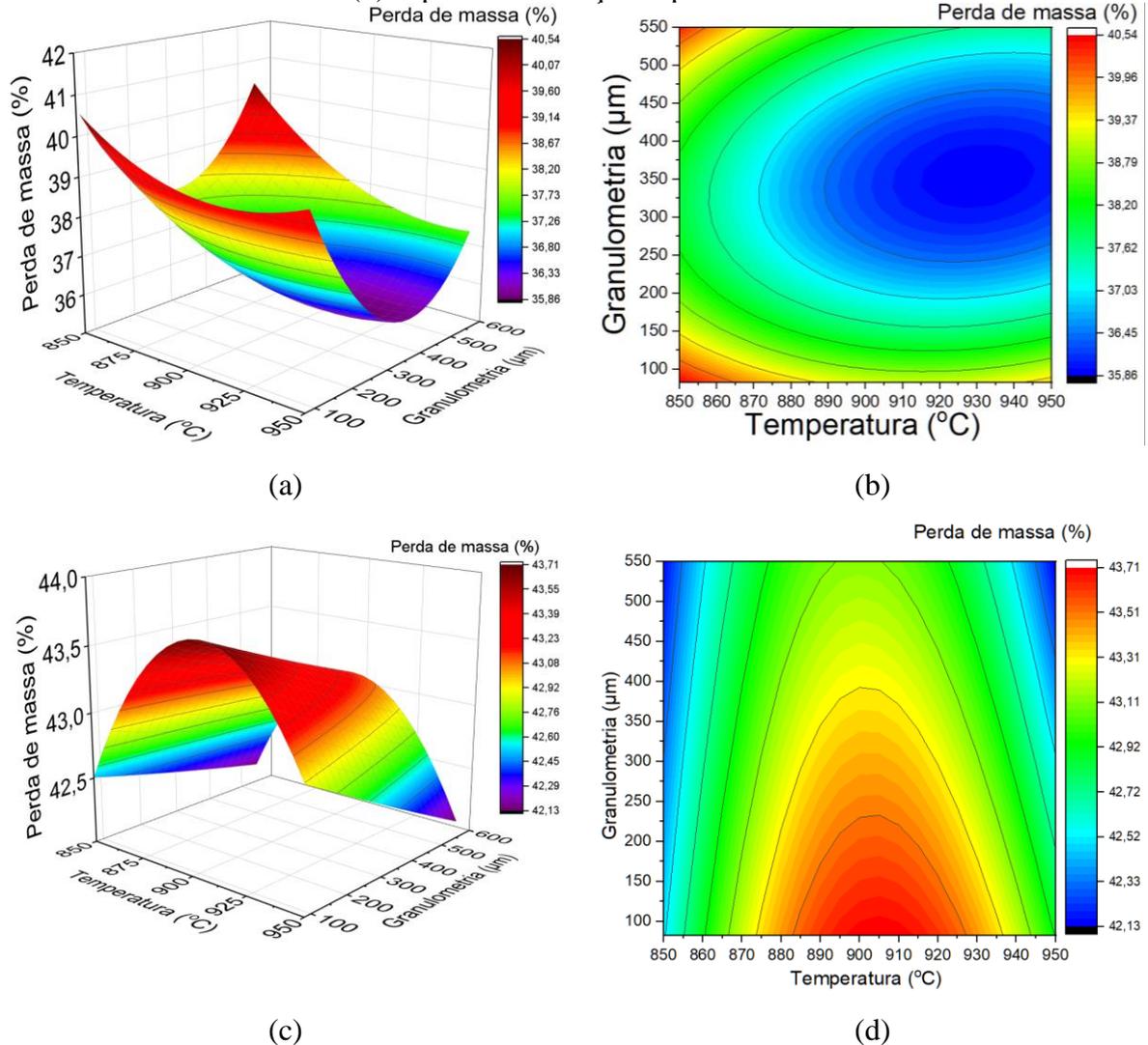
$$\hat{y} = 36,208 - 0,673x_1 - 0,377x_2 + 0,426x_1^2 + 1,221x_2^2 - 0,226x_1x_2 \quad [34]$$

$$\hat{y} = 43,403 + 0,068x_1 - 0,200x_2 - 0,494x_1^2 + 0,005x_2^2 - 0,053x_1x_2 \quad [35]$$

Na Figura 16 são apresentadas a superfície de resposta e as linhas de contorno referentes ao planejamento experimental realizado.

Figura 16 - Superfície resposta e curvas de contorno para calcinação: (a) curvas de contorno em função da temperatura e granulometria para o calcário DSP; (b) superfície de resposta para DSP; (a) curvas de contorno em função da temperatura e granulometria para o calcário CMG;

(b) superfície de resposta para CMG



Fonte: Autoria própria.

A superfície resposta encontrada no planejamento experimental utilizado apresenta um ponto crítico, que nesse caso específico é um ponto de mínimo. Para verificar o ponto crítico nas condições conforme variáveis empregadas no processo é necessário realizar o cálculo a partir do modelo gerado (Bezerra et al., 2008).

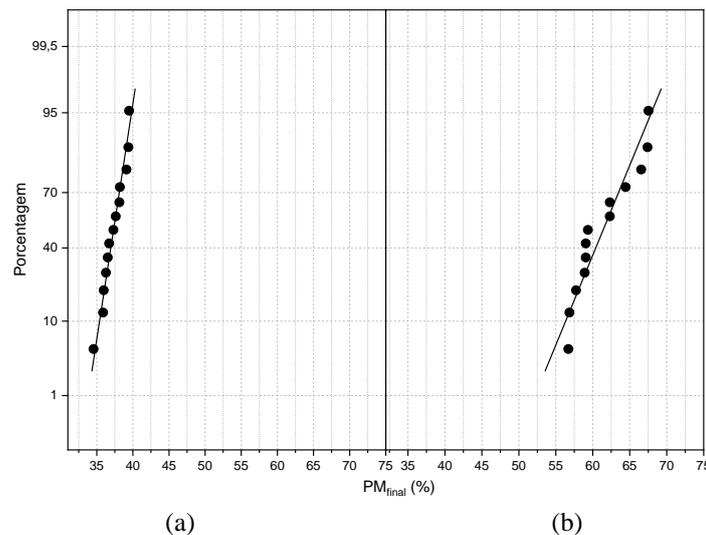
Foi realizada a primeira derivada do modelo, que descreve a superfície de resposta, e essa foi igualada a zero, para encontrar os valores dos fatores codificados x_1 (temperatura) e x_2 (granulometria), bem como, o valor de y (perda de massa) para posterior interpolação a partir dos valores dos parâmetros numéricos do planejamento experimental.

Para o calcário DSP foi encontrado o valor de temperatura igual a 930 °C (correspondente ao nível 0,862), o valor de granulometria igual a 359,5 μm (correspondente ao nível 0,237) e o valor de y igual a 36% para o ponto crítico (mínimo) da superfície de resposta.

Ressalta-se, que é observado que as temperaturas menores (por volta de 850 °C), bem como as granulometrias avaliadas nos extremos, maiores (550 μm) e menores (82,5 μm), apresentaram valores de máxima perda de massa (aproximadamente 41%).

Foi realizado o teste de *Ryan-Joiner* (similar ao *Shapiro-Wilk*) para avaliar a normalidade dos 13 resultados obtidos para cada calcário e realizar a análise de variância. Na Figura 17 apresentam-se os resultados de normalidade para a calcinação dos calcários. Nessa avaliação, a hipótese nula indica que os dados seguem uma distribuição normal, com $p\text{-valor} > 0,100$. Este é maior do que o nível de significância de 0,05, rejeitando a hipótese nula, assim, não é possível afirmar que os dados não seguem uma distribuição normal.

Figura 17 - Teste de normalidade (a) DSP; (b) CMG



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios TGA nas condições do ponto crítico foram realizados, entretanto, como o valor

das granulometrias se limita aos tamanhos de *mesh* das peneiras, conforme classificação ASTM, a granulometria utilizada foi de 390 μm ($355 \mu\text{m} < \phi < 425 \mu\text{m}$), que é a mais próxima do valor encontrado como ponto crítico. A perda de massa no teste foi de 36,5%, confirmando assim o valor encontrado pelo modelo.

Para o calcário CMG foi encontrado o valor de temperatura igual a 905 °C (correspondente ao nível 0,157), com o valor de granulometria igual a 82,5 μm (correspondente ao nível -1,414) e o valor de y igual a 44% para o ponto crítico (máximo) da superfície de resposta. Este valor de y é muito próximo do teste 7 (900 °C e 82,5 μm), sendo o melhor teste da matriz rotacional avaliada.

Na são Tabela 11 apresentadas as análises de variância (ANOVA) para o processo de calcinação do calcário DSP e CMG e a análise de regressão (R^2 e R^2_{aj}) para verificação da adequação do modelo encontrado.

Considerando os graus de liberdades, o F crítico tabelado é igual a 3,97 - $F_{0,05;5;7}$ (95% de confiança, GL do fator/modelo, GL do erro). O F crítico é encontrado na tabela de pontos de percentagem de distribuição F, 5% (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010). O modelo explica 69% de variação em torno da média, entretanto, a razão MQR/MQr (Média quadrática Regressão/Média Quadrática resíduo) mostra que o fator F é igual a 3,15, que é menor que o F crítico. Esse resultado corresponde que estatisticamente, não há significância para o modelo. Considerando as variáveis, a granulometria e temperatura também não apresentam significância devido ao fator F calculado ser também menor que o F crítico, como também, o fator p-valor ser maior que 0,05. Somente a interação do fator x_{22} apresentou F calculado $>$ F crítico e p-valor $<$ 0,05, assim, essa interação apresentou significância.

O modelo explica 30% de variação em torno da média para CMG, valor sem significância na explicação da variável independente pelas variáveis dependentes, uma vez que, a razão MQR/MQr (Média quadrática Regressão/Média Quadrática resíduo) que o fator F é igual a 3,15, que é menor que o F crítico. Esse resultado corresponde que estatisticamente, não há significância para o modelo, considerando também valores altos para o fator p-valor.

CMG										
Fonte de variação	DSP					CMG				
	GL	SQ	SMQ	F	P-valor	GL	SQ	SMQ	F	P-valor
x ₁	1	3,735	3,735	3,11	0,12	1	0,03	0,03	0	0,84
x ₂	1	0,075	0,075	0,06	0,81	1	0,35	0,35	0,5	0,5
x ₁₂	1	1,241	1,241	1,03	0,34	1	1,68	1,68	2,5	0,16
x ₂₂	1	14,23	14,23	11,9	0,01	1	0	0	0	0,99
x _{1x2}	1	0,22	0,22	0,18	0,68	1	0,01	0,01	0	0,9
Modelo	5	18,9	3,78	3,15	0,08	5	2,09	0,42	0,6	0,7
Total	12	27,31				12	6,88			
Erro	7	8,411	1,202			7	4,79	0,68		
Falta de ajuste	3	3,325	1,108	0,87	0,53	3	3,46	1,15	3,5	0,13
Erro puro	4	5,086	1,272			4	1,33	0,33		
Varição explicada (R ²)	69,20					30,37				
Varição ajustada explicada (R _{2aj})	47,20					0				

$F_{0,05;5;7} = 3,97$

Fonte: Autoria própria.

4.3 CARBONATAÇÃO

4.3.1 Ensaios exploratórios

O estudo da carbonatação dos calcários foi realizado em ensaios TGA, considerando a etapa de calcinação em atmosfera de ar sintético (80% N₂ + 20% O₂), desde a temperatura de 30 °C até a temperatura ideal (800-900 °C), aplicando-se a razão de aquecimento de 10 °C/min e uma isoterma de 5 min, em seguida ocorreu o resfriamento até a temperatura de carbonatação do estudo (550-760 °C), aplicando-se a razão de resfriamento de 20 °C/min e faz-se e uma isoterma de 30 min, utilizando como atmosfera do forno 85% de ar sintético e 15% de CO₂ pela entrada lateral controlado pelo AALBORG.

Ressalta-se que os estudos utilizando a matriz de Taguchi ocorrem de forma exploratória, a fim de avaliar os fatores que apresentam significância ou relevância no processo.

Os fatores e níveis aplicados nos testes experimentais são apresentados na matriz L₉ de Taguchi empregada nos testes de carbonatação, contendo a variável resposta conversão de CO₂ (%) é apresentada Tabela 12.

Tabela 12 - Planejamento experimental para L₉

Teste	Fatores Codificados			Fatores Numéricos			Variável resposta Xn (%)	
	A	B	C	ϕ_m (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	C_{CO_2} (%)	DSP	CMG
1	1	1	1	82,5	550	15	40 \pm 0,3	60 \pm 0,2
2	1	2	2	85,5	650	17,5	40 \pm 0,6	69 \pm 0,4
3	1	3	3	82,5	750	20	36 \pm 0,3	76 \pm 1,4
4	2	1	2	327,5	550	17,5	41 \pm 1,0	56 \pm 0,6
5	2	2	3	327,5	650	20	42 \pm 0,0	62 \pm 1,8
6	2	3	1	327,5	750	15	40 \pm 1,0	63 \pm 1,6
7	3	1	3	550	550	20	39 \pm 1,6	46 \pm 1,2
8	3	2	1	550	650	15	37 \pm 0,2	53 \pm 2,7
9	3	3	2	550	750	17,5	34 \pm 0,9	58 \pm 1,8

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que para o calcário DSP o melhor teste foi o teste 5 com 42% de conversão de CO_2 . Os melhores resultados foram apresentados para o calcário CMG com maior porcentagem de conversão para o teste 3 com 76%.

Conforme as condições de melhor ajuste (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), considerando os efeitos sobre cada fator sobre a média global (Figura 18), para DSP a condição de melhor ajuste não foi compreendida na matriz experimental. Entretanto, para o CMG o teste 3 ($A_1B_3C_3$) com maior porcentagem de conversão (76%), foi compreendido na matriz experimental avaliada.

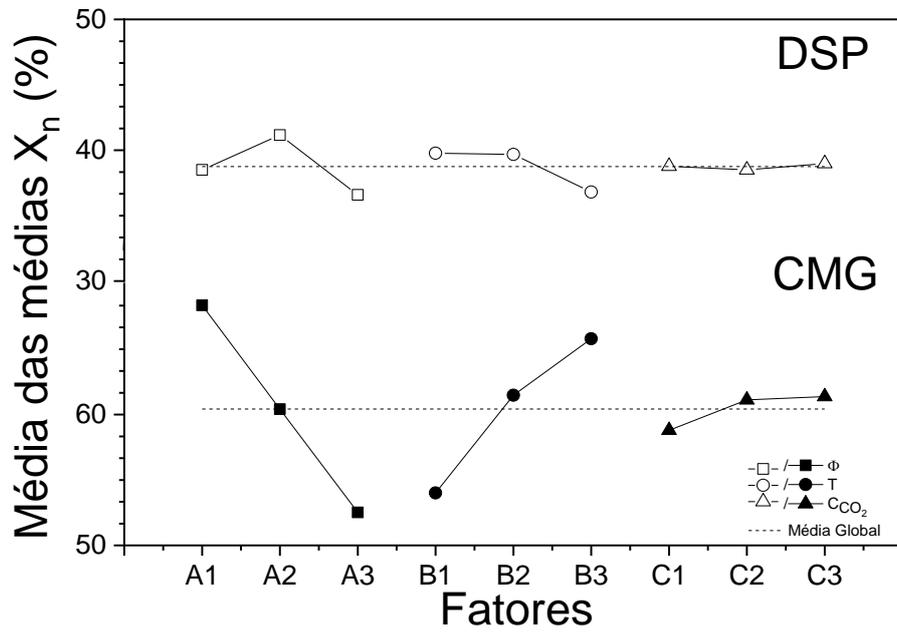
Tabela 13 - Melhor condição de ajuste

Teste	Fatores codificados			Fatores numéricos			
	A	B	C	ϕ (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	C_{CO_2} (%)	Y (%)
DSP							
n.a	2	1	3	327,5	550	20	n.a
CMG							
3	1	3	3	82,5	750	20	76

n.a.: não avaliado na matriz experimental

Fonte: Autoria própria.

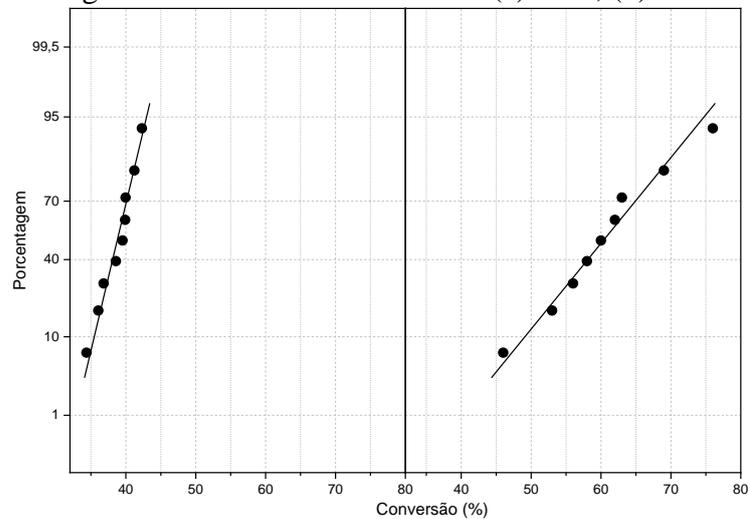
Figura 18 - Efeitos dos fatores sobre a média global



Fonte: Autoria própria.

Considerando o teste de Ryan-Joiner (similar ao Shapiro-Wilk) para avaliar se os dados obtidos no método de Taguchi apresentam uma distribuição normal, apresenta-se a Figura 19, onde a hipótese nula indica que os dados seguem uma distribuição normal, com p-valor de 0,735 e 0,985, para DSP e CMG, respectivamente, que é maior do que o nível de significância de 0,05, rejeitando a hipótese nula. Assim, não é possível concluir que os dados não seguem uma distribuição normal.

Figura 19 - Teste de normalidade (a) DSP; (b) CMG



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Na avaliação da ANOVA (Tabela 14) para DSP, nenhum fator apresentou significância, pois o F calculado é menor que o F crítico (19). Porém os fatores A e B apresentaram influência relevante pelo critério simplificado de *Phadke* ($F >$ ou igual a 2), para DSP. Para o calcário CMG, os fatores A e B apresentaram significância pelo teste F e P ($F > 19$ e $p < 0,05$), e o fator C apresenta influência relevante *Phadke* ($F >$ ou igual a 2).

Assim, a granulometria (A) e temperatura de carbonatação (B), foram considerados para o planejamento inicial. Uma vez que, a concentração de CO_2 não apresentou significância e nem relevância, foi fixada em 15% conforme a concentração de CO_2 nos gases de combustão de carvão.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) sobre a média para DSP

Fonte de variação	DSP					CMG				
	GL	SQ	SMQ	F	P-valor	GL	SQ	SMQ	F	P-valor
A	2	31,62	15,81	10,04	0,09	2	375,74	187,87	77,08	0,01
B	2	17,13	8,563	5,437	0,16	2	213,27	106,63	43,75	0,02
C	2	0,351	0,176	0,112	0,9	2	12,136	6,068	2,49	0,29
Total	6	52,24				6	601,14			
Erro	2	3,15	1,575			2	4,875	2,437		
STQ	52,24					606,01				

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Planejamento DCCR

Na definição dos níveis para o planejamento DCCR na carbonatação, a partir do planejamento exploratório de Taguchi, fez-se previamente a modelagem e deslocamento. Essa etapa está descrita no Apêndice D. Com este estudo foi possível definir o planejamento DCCR apresentado na Tabela 15.

Os modelos obtidos nos planejamentos são apresentados nas equações [36] e [37], e as superfícies geradas são apresentadas na Figura 20.

$$\hat{y} = 41,421 - 0,849x_1 - 0,612x_2 + 0,199x_1^2 - 0,585x_2^2 + 0,362x_1x_2 \quad [36]$$

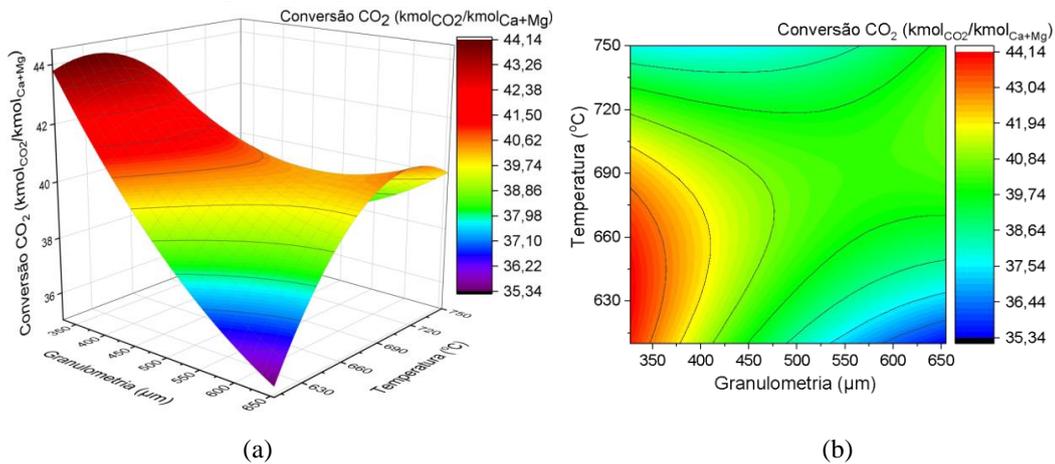
$$\hat{y} = 73,22 - 0,60x_1 + 0,49x_2 + 0,12x_1^2 - 0,13x_2^2 + 0,07x_1x_2 \quad [37]$$

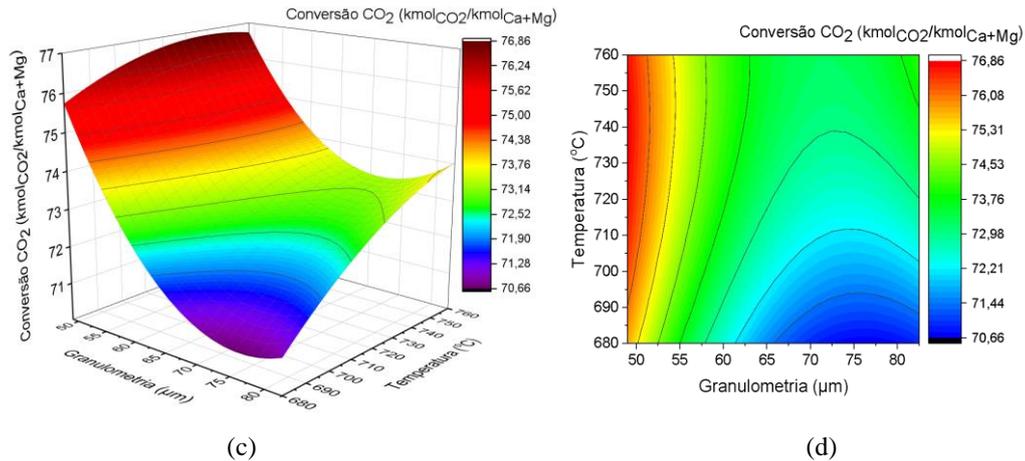
Tabela 15 - Matriz DCCR para o estudo da carbonatação para os calcários DSP e CMG

Teste	DSP					CMG				
	Fatores codificados		Fatores Numéricos		Variável resposta	Fatores codificados		Fatores Numéricos		Variável resposta
	x ₁	x ₂	ϕ (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	X _n (%)	x ₁	x ₂	ϕ (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	X _n (%)
1	-0,76	-1	390	630	42	-1	0,88	58	695	74
2	1	-1	550	630	38	1	0,88	82,5	695	75
3	-0,76	1	390	730	39	-1	0,88	58	745	76
4	1	1	550	730	38	1	0,88	82,5	745	77
5	-1,41	0	327,5	680	44	-1,82	0	49	720	78
6	2,2	0	655	680	42	2,148	0	98	720	71
7	0	-1,4	462,5	610	40	0	1,41	69	680	71
8	0	1,41	462,5	750	39	0	1,41	69	760	72
9	0	0	462,5	680	41	0	0	69	720	71
10	0	0	462,5	680	43	0	0	69	720	72
11	0	0	462,5	680	41	0	0	69	720	73

Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Superfície resposta e curvas de contorno em função da granulometria e temperatura para o calcário (a) e (b) DSP e (c) e (d) CMG





Fonte: Autoria própria.

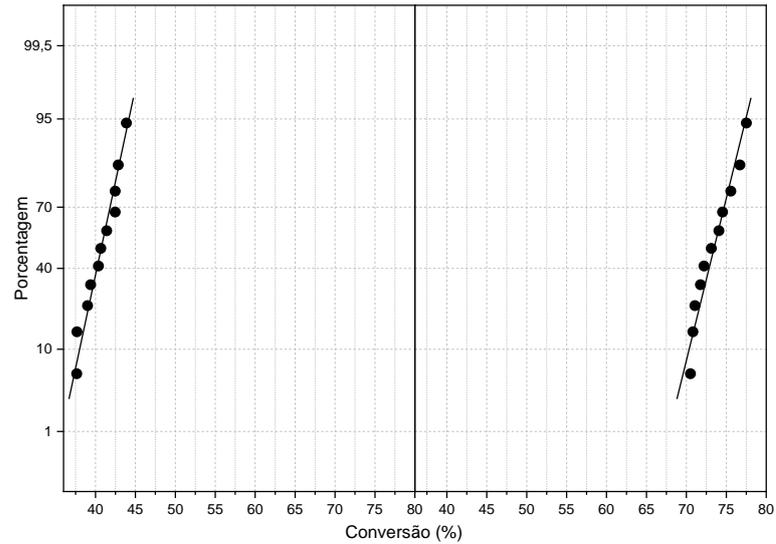
Considerando o teste de *Ryan-Joiner* (similar ao *Shapiro-Wilk*) para avaliar os dados da matriz DCCR (Tabela 15), verifica-se que a hipótese nula afirma que os dados seguem uma distribuição normal, com p-valor de 0,708, Figura 21.

Para DSP, a melhor condição ocorre em 327,5 µm e 643 °C com conversão prevista de 44%, conforme modelo da superfície de resposta. Porém, conclui-se que a melhor condição ocorre na granulometria de 327,5 µm e temperatura de 650 °C, assim, após TGA, confirmou-se a conversão maior e igual a 44%.

O fator A, a interação x_{22} e o modelo apresentam influência relevante pelo critério simplificado de *Phadke* ($F >$ ou igual a 2), Tabela 16.

Para CMG, a melhor condição ocorre em 32,2 µm e 748 °C com conversão prevista de 77%, conforme modelo da superfície de resposta. Porém, conclui-se que a melhor condição ocorre na granulometria de 48 µm e temperatura de 750 °C, assim, após termogravimetria, confirmou-se a conversão maior e igual a 77%. A menor granulometria utilizada deve-se ser próxima de 50 µm, pois tem menor interferência na avaliação do atrito em reatores de CaL.

Figura 21 - Testes de normalidade da Matriz Rotacional Inicial para os calcários DSP e CMG



Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 - Análise de Variância (ANOVA) para calcinação do DSP

Fonte de variação	DSP					CMG				
	GL	SQ	SMQ	F	P-valor	GL	SQ	SMQ	F	P-valor
x ₁	1	10,556	10,556	3,82	0,108	1	13,888	13,888	1,85	0,232
x ₂	1	3,493	3,493	1,26	0,312	1	3,538	3,538	0,47	0,523
x ₁₂	1	5,312	5,312	1,92	0,224	1	4,347	4,347	0,58	0,481
x ₂₂	1	7,128	7,128	2,58	0,169	1	0,31	0,31	0,04	0,847
x _{1x2}	1	2,679	2,679	0,97	0,37	1	0,116	0,116	0,02	0,906
Modelo	5	30,709	6,142	2,22	0,201	5	21,211	4,242	0,57	0,727
Total	10	44,52				10	58,745			
Erro	5	13,811	2,762			5	37,534	7,507		
Falta de ajuste	3	11,329	3,776	3,04	0,257	3	35,432	11,811	11,23	0,083
Erro puro	2	2,482	1,241			2	2,103	1,051		
Varição explicada (R ²)%	68,98					36,11				

Fonte: Autoria própria.

4.4 CICLOS CALCIUM LOOPING

A Figura 22 e a Figura 23 apresentam as curvas termogravimétricas completas dos testes muticiclos para os sorventes avaliados, DSP e CMG, respectivamente, em condições de análises das amostras naturais, hidratadas e acidificadas. Os ciclos foram realizados utilizando as condições finais considerando os resultados do planejamento experimental estudado. A principal implicação ocorreu na avaliação do tempo de carbonatação, sendo necessário passar de um tempo de 20-30 min, como nos primeiros testes estudados, para um tempo maior ou igual a 40 min. Isso implica em um tempo maior de carbonatação durante todos os testes, como também se considerando fins industriais.

A Figura 22a inclui um detalhe comparando-se o 1º ciclo com os seguintes, para a amostra natural de DSP, observam-se diferenças nas fases conduzidas por cinética e por difusão na carbonatação (Sun et al., 2012). A partir do 2º ciclo a fase de difusão é aparentemente mais dificultada, não apresentando um patamar de conversão, o que ocorre ao contrário para as amostras de CMG (Figura 22b), que conforme o aumento dos ciclos o patamar da fase da difusão na carbonatação aparece de forma mais pronunciada que no 1º ciclo.

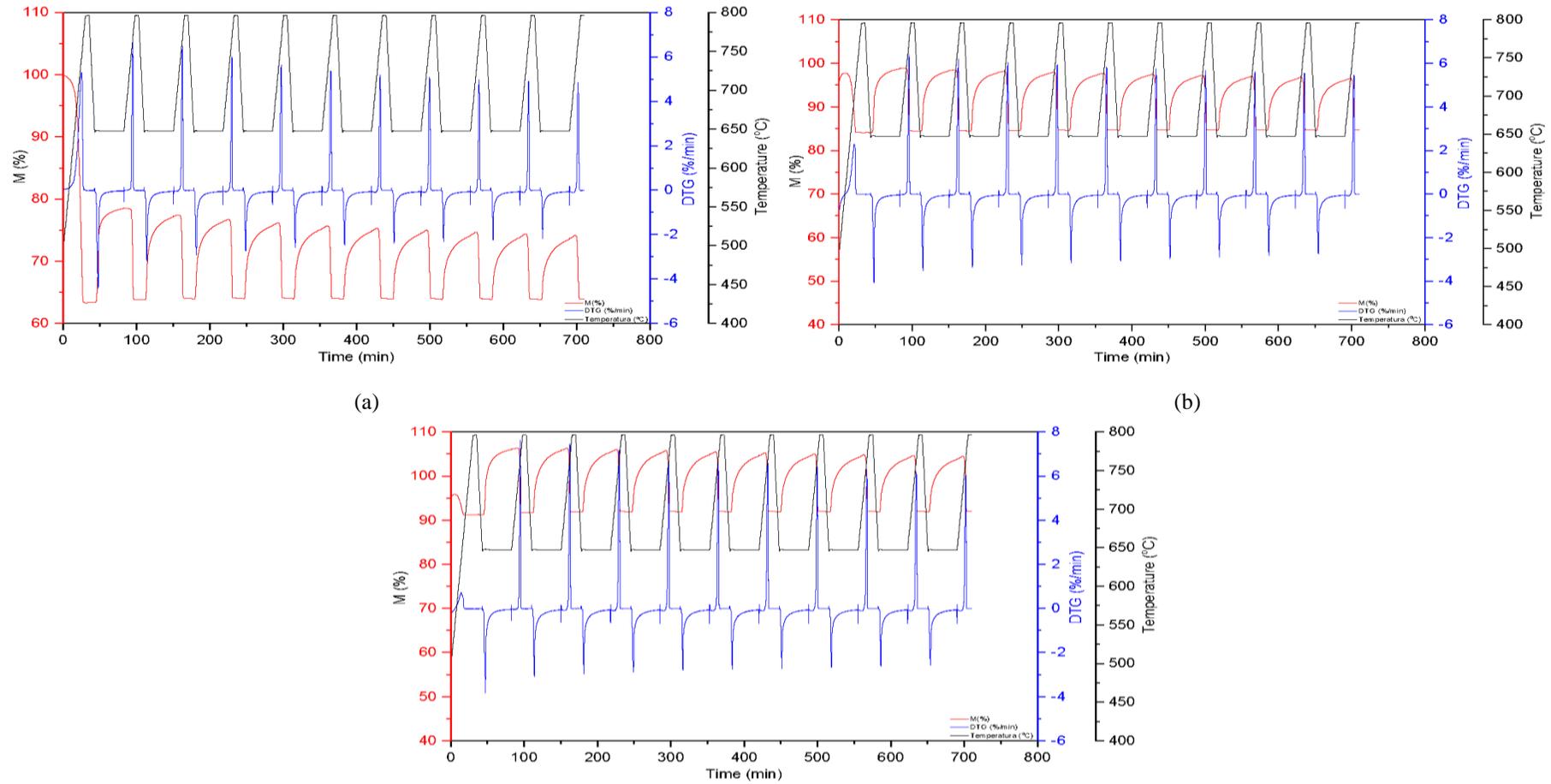
O comportamento das amostras pode ser relacionado com a reação rápida da primeira etapa da carbonatação, e a camada bloqueadora de CaCO_3 na etapa da difusão lenta da segunda etapa, que limita a reação adicional de CO_2 (Sun et al., 2012).

Utilizou-se 40 min de isoterma na carbonatação, pois com o uso da mistura de gases, o início da carbonatação obteve um atraso para completar o forno totalmente e começar a reação de carbonatação, aumentando-se de 30 min para 40 min de isoterma.

Observa-se na Figura 22b e na Figura 23b que, aparentemente, a carbonatação parece incompleta, podendo ainda haver uma maior conversão com um maior tempo de isoterma. A partir disso, foi elaborada a Figura 24 compreendendo 2 h de isoterma na carbonatação. Observa-se que o calcário DSP apresenta uma porcentagem de ganho de massa, 12,70% em 10,14 min, na primeira etapa de carbonatação (1) e apenas mais 3,01% em 96,7 min na segunda etapa (2). Para o CMG esses valores foram de 36,16% em 33,98 min e 4,6% em 62,54 min para as etapas (1) e (2), respectivamente. Assim, para DSP o aumento de massa pode ser considerado desprezível pelo aumento do tempo necessário em um aumento de porcentagem de carbonatação. Para o CMG não compensaria buscar a estabilização nessa etapa, pois o tempo para isso seria muito elevado, o que implicaria em um maior tempo de reação para os ciclos. Observa-se também, que para o DSP o tempo da etapa rápida cineticamente controlada é muito menor que para o CMG, apesar deste último apresentar melhores conversões para a captura de

CO₂. Isso pode significar que a camada de CaCO₃ é formada mais rápido para amostras de dolomita, podendo implicar em sua menor conversão durante os ciclos CaL. Informações sobre o tempo de residência no carbonatador são de grande relevância, obtidos na aferição de valores ótimos de parâmetros de operação e estudos da cinética da carbonatação (BENITEZ-GUERRERO et al., 2018)

Figura 22 - Curvas multiciclos da amostra DSP nas condições (a) natural; (b) hidratada e (c) acidificada



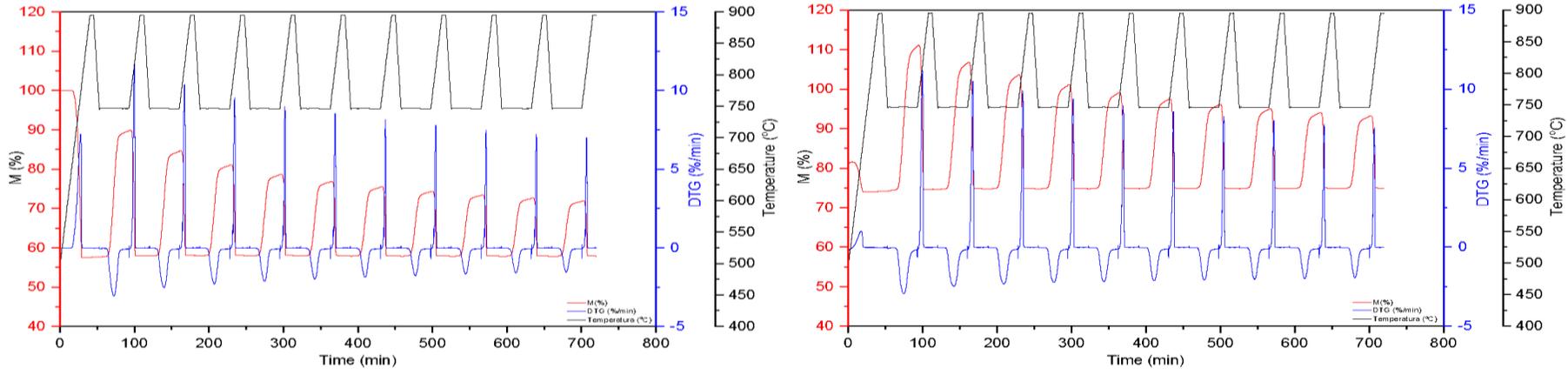
(a)

(b)

(c)

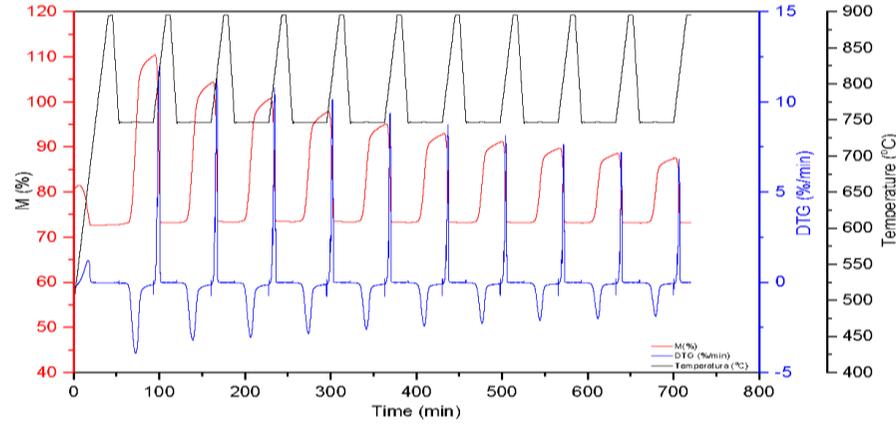
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Curvas multiciclos da amostra CMG nas condições (a) natural; (b) hidratada e (c) acidificada



(a)

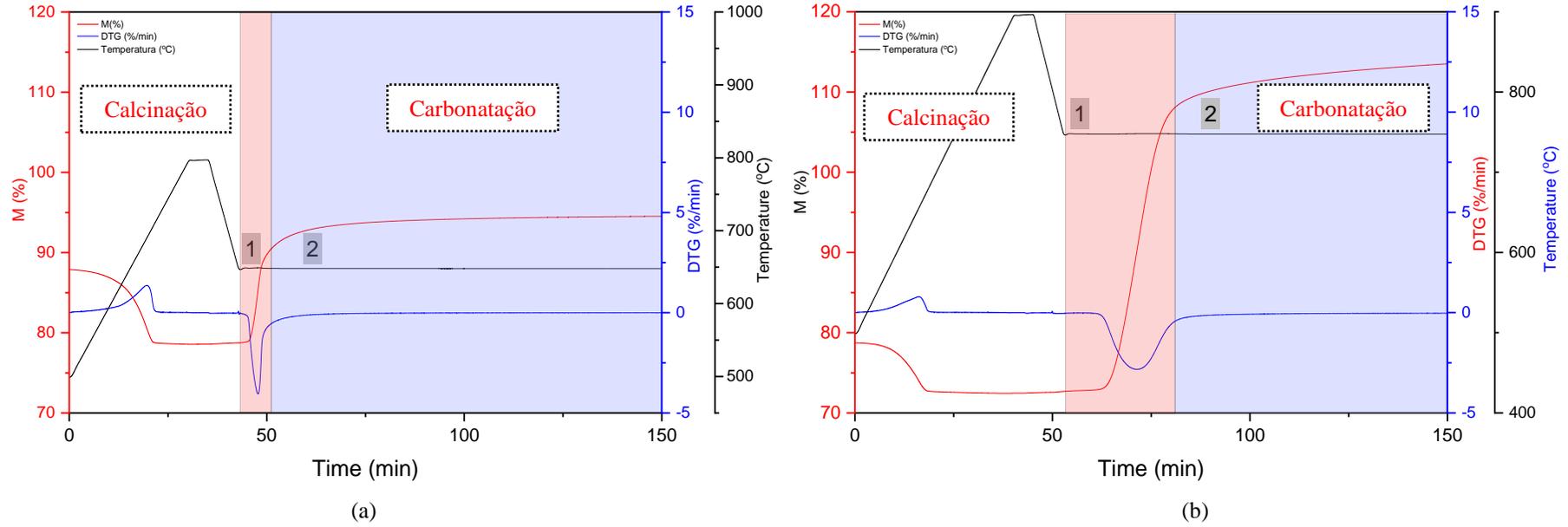
(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Curvas dos calcários hidratados com 2 h de carbonatação (a) DSP; (b) CMG



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 17 apresentam-se os valores de conversão dos ciclos (1° e 10 °), equação [17], conversão residual calculada, equações **Erro! Fonte de referência não encontrada. - Erro! Fonte de referência não encontrada.**, dos sorventes avaliados nas condições estudadas. Essa avaliação foi realizada, pois nas amostras acidificadas ocorreu a calcinação prévia em mufla, para posterior TGA, para que a acetona formada na reação fosse liberada antes de entrar em contato com o forno da balança nos ensaios para os ciclos. A amostra hidratada também passa por uma etapa de calcinação para hidratação. Assim, no 1° ciclo de calcinação das amostras, a calcinação apresenta uma conversão de CaO menor comparada com a amostra natural sem calcinação. Tem-se que a conversão do calcário CMG é muito maior que o calcário DSP, em todas as condições avaliadas. Para DSP e CMG, a hidratação foi a melhor condição de conversão, considerando todos os ciclos. Apesar de que a acidificação apresentou maior conversão para CMG, não seria algo muito relevante a medida que para aplicação de uma etapa utilizando ácidos, necessitaria de etapas adicionais, bem como reator próprios para acidificação, e em condições de hidratação as etapas e equipamentos seriam mais simples.

Na literatura, (YIN et al., 2012) obteve 80% de conversão utilizando o calcário calcítico hidratado em análises termogravimétricas, dados próximos de CMG. Na avaliação de 100 ciclos (RIDHA et al., 2013c) obtiveram para calcários calcíticos avaliados em ensaios TGA com a conversão de 42%.

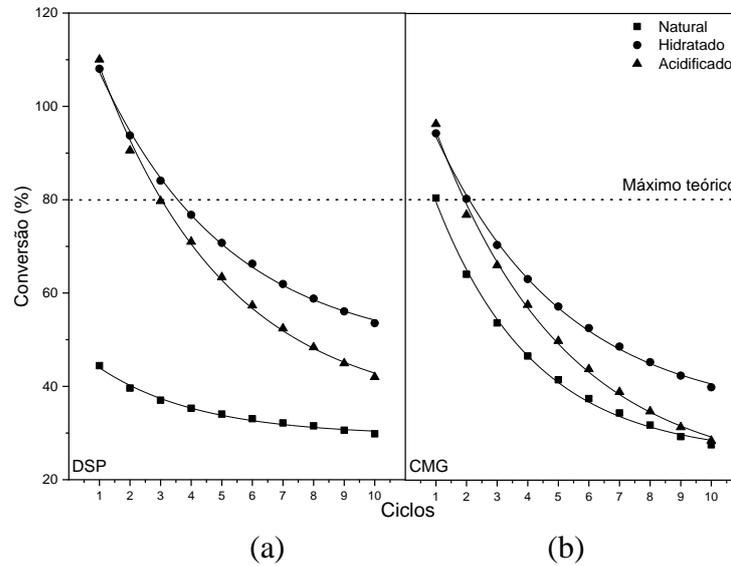
Tabela 17 - Valores de conversão X (%) para amostras de sorventes calcário

Amostra	DSP			CMG		
	Natural	Hidratado	Acidificado	Natural	Hidratado	Acidificado
X ₁	84	97	99	44	108	110
X ₁₀	37	48	38	30	53	45
X _r (ciclo)	19 (15)	76 (19)	94 (18)	66 (18)	68 (21)	84 (24)

Fonte: Autoria própria.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as curvas de conversão para os sorventes nas condições estudadas. É possível observar que apesar da amostra CMG apresentar melhor conversão, a amostra DSP apresenta melhor estabilidade durante os ciclos.

Figura 25 - Conversão (X) em função do número do ciclo (N) para testes de CaL nas condições natural, hidratado e acidificado. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes das Eq. (16) – (21) aos dados experimentais



(a) Fonte: Autoria própria.

$$X(N_{ciclos}) = 29,45 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{3,32}\right) + 19,66 \quad R^2_{adj} = 0,989 \quad [38]$$

$$X(N_{ciclos}) = 46,96 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{4,24}\right) + 76,41 \quad R^2_{adj} = 0,998 \quad [39]$$

$$X(N_{ciclos}) = 34,19 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{4,18}\right) + 94,51 \quad R^2_{adj} = 0,997 \quad [40]$$

$$X(N_{ciclos}) = 34,70 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{3,22}\right) + 66,87 \quad R^2_{adj} = 0,998 \quad [41]$$

$$X(N_{ciclos}) = 41,97 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{4,27}\right) + 68,64 \quad R^2_{adj} = 0,999 \quad [42]$$

$$X(N_{ciclos}) = 30,46 \cdot \exp\left(-\frac{N_{ciclos}}{4,20}\right) + 84,88 \quad R^2_{adj} = 0,997 \quad [43]$$

As conversões de CO₂ melhoram com os tratamentos utilizados neste estudo, assim, sorventes calcários naturais podem ser empregados para tecnologia CaL, com maiores conversões de CO₂, reduzindo o decaimento de sua reatividade por meio de alguns procedimentos simples, como o uso de CaO a partir de hidróxido do cálcio (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016) e a partir de acetato de cálcio (LI et al., 2011b). Considera-se

que ocorre a formação de hidróxido de magnésio e acetato de magnésio nos testes que utilizam o calcário dolomítico.

Analisando a processo de hidratação do CaO, se tem que o Ca(OH)_2 formado após a calcinação do CaCO_3 e posterior hidratação do CaO, quando aquecido em ar, desidrata em CaO novamente a cerca de 400 °C, em um mecanismo simples de desidratação para subsequente carbonatação (MATERIC; SMEDLEY, 2011). Materiais sorventes baseados em Ca(OH)_2 exibem alta absorção inicial de CO_2 , sendo superior a 50% em peso (CÉSAR DE CARVALHO PINTO et al., 2019). Neste estudo, as condições de hidratação ocorreram de forma branda, considerando uma umidificação, pouco tempo de contato e temperatura próxima da ambiental.

Considerando os melhores resultados encontrados para os ciclos com o material hidratado, essas condições foram relevantes para uma maior conversão de CO_2 . Entretanto, novos estudos devem ser realizados considerando os fatores que podem influenciar na reação de hidratação, como temperatura, tempo de reação e relação sólido/líquido. A avaliação mais aprofundada da etapa da calcinação do Ca(OH)_2 formado, também deve ser realizada, utilizando outras técnicas de aferição da quantidade de cálcio e/ou cálcio e magnésio para dolomita, na temperatura menor que 500 °C. Uma calcinação completa em mufla ou em reator tubular vertical, com liberação nula de CO_2 , deve ser confirmada avaliando mais profundamente a temperatura e ao tempo de isoterma.

A carbonatação direta do Ca(OH)_2 também pode ser avaliada, sendo que, ao invés de um atmosfera de ar, o material já entraria no processo em uma atmosfera de CO_2 , entretanto, esse processo parece ser mais complexo e de maior investigação na cinética da reação, mas é evidenciado que a água catalisa a reação de carbonatação e promove um maior absorção de CO_2 em materiais a base de CaO (MATERIC; SMEDLEY, 2011).

É possível que a acidificação e a decomposição térmica durante a preparação dos sorventes de acetado são as principais contribuições para as diferenças estruturais e, portanto, as diferenças de desempenho dos sorventes produzidos (HU et al., 2016d) comparados com os sorventes sem tratamento ácido. O método de acidificação é simples, econômico e escalável que requer apenas os minerais naturais e o ácido acético, para a produção de sorventes de CaO de alto desempenho, não requer o uso de equipamentos complexos, reagentes de baixo custo ou solventes com grande impacto ao meio ambiente (SÁNCHEZ JIMÉNEZ et al., 2019). Entretanto, o ácido acético também pode ser substituído pelos resíduos industriais com ácido acético e a acetona formada no processo pode ser recuperada do acetato de cálcio por destilação a seco (LI et al., 2011).

Considerando que em cada região pode ter disponível um material com composição e

condição específica, estudos com as matérias primas utilizadas neste estudo são de grande interesse na exploração industrial de materiais, levando a redução de custos de utilização (CHRISAFIS; DAGOUNAKI; PARASKEVOPOULOS, 2005).

A estabilidade cíclica da dolomita pode ser relacionada ao efeito na estrutura do material, que relaciona que o MgO não absorve CO₂ (CHRISAFIS; DAGOUNAKI; PARASKEVOPOULOS, 2005). Comparando a dolomita com o calcário sem MgO, ele exibe uma absorção inicial mais baixa e uma atividade residual mais alta (após 20 – 30 ciclos), ressaltando-se que o MgO não reage e preserva a porosidade, como um material inerte, diminuindo a sinterização devido sua temperatura de Tamman¹⁰ (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016) igual à 1290 °C, que é superior à temperatura do processo de calcinação (PHROMPRASIT; POWELL; ASSABUMRUNGRAT, 2016). A primeira calcinação suporta uma conversão de carbonatação máxima no primeiro ciclo entre 70 – 80% (VALENTIN; GUIOCHON, 1976).

Porém, óxidos alcalino-terrosos como o CaO e o MgO apresentam sítios básicos e o CO₂ como um gás ácido, aponta que esses óxidos tem boa capacidade de adsorção de CO₂ em altas temperaturas (YONG; MATA; RODRIGUES, 2002). Os minerais de cálcio são os mais abundantes na natureza entre os ácidos de metais alcalino-terrosos, em forma de carbonatos como o calcário e a dolomita (CHOI; DRESE; JONES, 2009).

A Figura 26 apresenta o coeficiente de desativação dos sorventes. O coeficiente de desativação pode ser considerado o grau esperado de redução do desempenho de conversão do CO₂ pelo sorvente por ciclo. Desse modo, valores mais baixos do coeficiente de desativação indicam melhor estabilidade cíclica e, portanto, uma melhor sorção do CO₂ (Yoon et al., 2021).

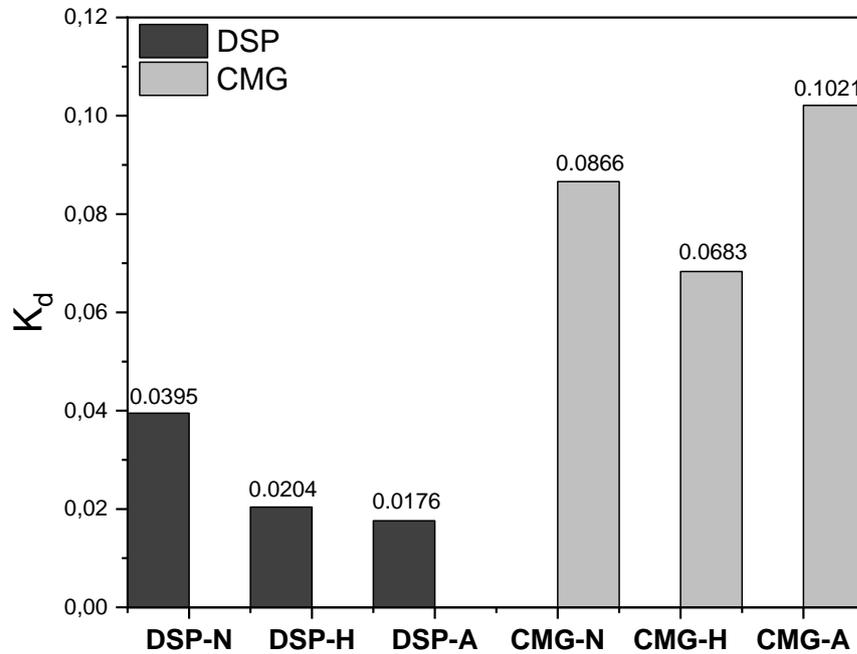
Comparando as amostras estudadas, para DSP a amostra acidificada apresenta melhor estabilidade (DSP-A) e para CMG, amostra hidratada apresenta melhor estabilidade (CMG-H), entretanto, não apresentam muita variação entre condições naturais, hidratadas e acidificadas, e sim, comparando um sorvente com o outro, como já discutido e apresentado nas curvas de conversão (Figura 13 e a Figura 14).

Em comparação, na avaliação do coeficiente de desativação (K_d), (Yoon et al., 2021) avaliaram o calcário calcítico em 10 ciclos com menor K_d igual a 0,09, e (Durán-Martín et al., 2020) obtiveram menor K_d de 0,29 em diferentes amostras estudadas na avaliação de partículas do calcário calcítico em 20 ciclos. Considerando, a amostra CMG em 10 ciclos obtém K_d

¹⁰ Temperatura de Tamman é a temperatura mínima na qual os íons, átomos ou moléculas de um sólido adquirem energia suficiente para a mobilidade em massa para participarem de reações de estado sólido e sinterização (BAKER, 1982).

próximo ao encontrado na literatura.

Figura 26 - Coeficientes de desativação (K_d) dos sorventes, obtidos ajustando os dados de sorção cíclica a um modelo de desativação



Fonte: Autoria própria.

As conversões de CO_2 melhoram com os tratamentos utilizados neste estudo, assim, sorventes calcários naturais podem ser empregados para tecnologia CaL, com maiores conversões de CO_2 , reduzindo o decaimento de sua reatividade por meio de alguns procedimentos simples, como o uso de CaO a partir de hidróxido do cálcio (ERANS; MANOVIC; ANTHONY, 2016) e a partir de acetato de cálcio (LI et al., 2011). Considera-se que ocorre a formação de hidróxido de magnésio e acetato de magnésio nos testes que utilizam o calcário dolomítico.

Analisando o processo de hidratação do CaO, se tem que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado após a calcinação do CaCO_3 e posterior hidratação do CaO, quando aquecido em ar, desidrata em CaO novamente a cerca de 400 °C, em um mecanismo simples de desidratação para subsequente carbonatação (MATERIC; SMEDLEY, 2011). Assim, se tem CaO a partir da hidratação do CaCO_3 calcinado. Materiais sorventes baseados em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ exibem alta absorção inicial de CO_2 (superior a 50% em peso) (CÉSAR DE CARVALHO PINTO et al., 2019). Neste estudo, as condições de hidratação ocorreram de forma branda, considerando uma umidificação, pouco tempo de contato e temperatura próxima da ambiente.

Considerando os melhores resultados encontrados para os ciclos com o material hidratado, essas condições foram relevantes para uma maior conversão de CO_2 . Entretanto,

novos estudos devem ser realizados considerando os fatores que podem influenciar na reação de hidratação, como temperatura, tempo de reação e relação sólido/líquido. A avaliação mais aprofundada da etapa da calcinação do Ca(OH)_2 formado, também deve ser realizada, utilizando outras técnicas de aferição da quantidade de cálcio e/ou cálcio e magnésio para dolomita, na temperatura menor que 500 °C. Uma calcinação completa em mufla ou em reator tubular vertical, com liberação nula de CO_2 , deve ser confirmada avaliando mais profundamente a temperatura e ao tempo de isoterma.

A carbonatação direta do Ca(OH)_2 também pode ser avaliada, sendo que, ao invés de um atmosfera de ar, o material já entraria no processo em uma atmosfera de CO_2 , entretanto, esse processo parece ser mais complexo e de maior investigação na cinética da reação, mas é evidenciado que a água catalisa a reação de carbonatação e promove um maior absorção de CO_2 em materiais a base de CaO (MATERIC; SMEDLEY, 2011).

Acredita-se que a acidificação e a decomposição térmica durante a preparação dos sorventes de acetado são as principais contribuições para as diferenças estruturais e, portanto, as diferenças de desempenho dos sorventes produzidos (HU et al., 2016d) comparados com os sorventes sem tratamento ácido. O método de acidificação é simples, econômico e escalável que requer apenas os minerais naturais e o ácido acético, para a produção de sorventes de CaO de alto desempenho, não requer o uso de equipamentos complexos, reagentes de baixo custo ou solventes com grande impacto ao meio ambiente (SÁNCHEZ JIMÉNEZ et al., 2019), entretanto, o ácido acético também pode ser substituído pelos resíduos industriais com ácido acético, e a acetona formada no processo pode ser recuperada do acetato de cálcio por destilação a seco (LI et al., 2011b).

Experimentalmente a sinterização de CaO ocorre principalmente pela fração de CaO não reagida que permanece no estágio da calcinação, e que aumenta progressivamente com o número de ciclos, e na medida que a conversão de CaO diminui, a fração de CaO também diminui progressivamente com o número de ciclos, assim, a sinterização é causada principalmente pela conversão incompleta do primeiro ciclo, que deixa uma fração de CaO pouco reativo para a próxima carbonatação nos ciclos CaL (MEDINA-CARRASCO; VALVERDE, 2022).

O CaCO_3 derivado do acetato de cálcio tem uma cristalinidade significativamente menor que o calcário natural, o que favorece a descarbonatação (MIRANDA-PIZARRO et al., 2017). Em ensaios termogravimétricos as amostras de calcário preparadas com base em acetato passam por três fases de perda de massa consecutivas (desidratação, decomposição térmica e descarbonatação), que proporciona uma quantificação de Ca e Mg na amostra (SÁNCHEZ

JIMÉNEZ et al., 2019), assim, estudos podem ser relevantes para melhorar os cálculos de conversão em calcários tratados. 100 ciclos demonstraram que os calcários naturais e modificados mantêm conversões de carbonatação estáveis após cerca de 60 ciclos (LI et al., 2011).

5 CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA

Esta pesquisa determinou condições experimentais para a conversão de CO₂ de dois calcários brasileiros em processos *Calcium Looping*. Foi realizado um planejamento exploratório utilizando o método de Taguchi considerando as variáveis de granulometria, temperatura e concentração de CO₂ para testes de calcinação e carbonatação. Após a análise foi realizada a metodologia de superfície de resposta, a fim de elaborar um planejamento composto central rotacional para a variável resposta conversão de CO₂.

As condições experimentais encontradas para os dois calcários foram diferentes, considerando suas características. O calcário dolomítico apresentou temperatura de calcinação e carbonatação menores em comparação com o calcítico. Avaliando a granulometria o calcário calcítico < 50 um apresentou melhores resultados de conversão, entretanto, essa menor granulometria implicaria em desvantagens na utilização de reatores CaL, pela implicação de condições de maior atrito.

Com o intuito de diminuir a sinterização após repetidos ciclos, o calcário natural passou por tratamentos de hidratação e a acidificação. Os sorventes hidratados foram o que apresentaram melhores conversões de CO₂, em comparação com o calcário natural e acidificado.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros em continuidade dessa pesquisa:

1. Estudos de modificação dos calcários naturais, como dopagem, inserção de materiais inertes e tratamentos para melhorar a conversão de CO₂;
2. Analisar a capacidade de resíduos na conversão de CO₂;
3. Realização de uma maior quantidade de ciclos e avaliação de fatores que interferem na sinterização a longo prazo;
4. Realização de planejamento experimental avaliando fatores que interferem nas etapas de hidratação, como temperatura e tempo de reação, como também, em processos de reativação por hidratação do calcário já estabilizado;
5. Estudo mais detalhado da primeira calcinação dos materiais hidratados e acidificados;

6. Investigar a influência de parâmetros nos ciclos CaL, que podem impactar na conversão e na desativação dos sorventes calcários;
7. Analisar os efeitos cinéticos e termodinâmicos de fatores que influenciam a capacidade de captura de CO₂;
8. Realizar a análise do ciclo de vida, análise econômica e energética do processo.

REFERÊNCIAS

- ABANADES, J. C. *et al.* Emerging CO₂ capture systems. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Netherlands, v. 40, p. 126–166, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.018>. Acesso em: 22 jan. 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Sumário mineral 2017 (ano base 2016). v. 37, 2017. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017/view Acesso em: 15 jan. 2022.
- ALOVISIO, A. *et al.* Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for thermochemical energy storage. **Energy Conversion and Management**, Oxford, Inglaterra, v. 136, p. 85–98, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.093>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters. **Applied Energy**, London, London, v. 156, p. 331–343, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.026>. Acesso em: 11 jan. 2020.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 141, p. 1324–1336, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.204>. Acesso em: 11 jan. 2018.
- ARIAS, B. *et al.* Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MW calcium looping pilot. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 18, p. 237–245, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.014>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- ARIAS, B. *et al.* Calcium looping performance under extreme oxy-fuel combustion conditions in the calciner. **Fuel**, v. 222, p. 711–717, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.163>. Acesso em: 22 jan. 2019.
- ARIAS, B.; ABANADES, J. C.; GRASA, G. S. An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 167, n. 1, p. 255–261, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.052>. Acesso em: 22 jan. 2019.
- ATSONIOS, K. *et al.* Integration of Calcium Looping technology in existing cement plant for CO₂ capture: Process modeling and technical considerations. **Fuel**, v. 153, p. 210–223, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.084>. Acesso em: 11 jan. 2019.
- ÁVILA, I. *et al.* Investigation of the pore blockage of a brazilian dolomite during the sulfation reaction. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 258, n. 8, p. 3532–3539, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.108>. Acesso em: 11 jan. 2019.
- ÁVILA, I. *et al.* The Calcium Looping cycle study for capturing carbon dioxide applied to the energy generation. **Revista de Engenharia Técnica**, Curitiba, v. 12, n. 2, p. 28, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5380/reterm.v12i2.62041>. Acesso em: 11 jan. 2017.

BA, D.; BOYACI, I. H. Modeling and optimization i: usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, Inglaterra, v. 78, n. 3, p. 836–845, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>. Acesso em: 22 jan. 2019.

BAKER, R. T. K. The relationship between particle motion on a graphite surface and Tammann temperature. **Journal of Catalysis**, New York, v. 78, n. 2, p. 473–476, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90332-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90332-3). Acesso em: 15 jan. 2018.

BARBOSA, R. C.; DAMASCENO, J. J. R.; HORI, C. E. The use of a high limestone content mining waste as a sorbent for CO₂ capture. Selected papers from the 20th Brazilian Congress of Chemical Engineering (COBEQ-2014), São Paulo, v. 33, n. 03, p. 599–606, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150111>. Acesso em: 15 jan. 2018.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; ROY EDWARD BRUNS. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BENITEZ-GUERRERO, M. *et al.* Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 334, p. 2343–2355, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.183>. Acesso em: 15 jan. 2019.

BEZERRA, M. A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, London, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>. Acesso em: 15 jan. 2018.

BLAMEY, J. *et al.* On steam hydration of CaO-based sorbent cycled for CO₂ capture. **Fuel**, v. 150, p. 269–277, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.026>. Acesso em: 22 jan. 2018.

BUI, M. *et al.* Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7EE02342A>. Acesso em: 10 jan. 2019.

CAMERON, K. Solubility of calcium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes. v. 643, 1901. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j150037a004>. Acesso em: 22 jan. 2020.

CÉSAR DE CARVALHO PINTO, P. *et al.* CO₂ capture performance and mechanical properties of Ca(OH)₂-based sorbent modified with MgO and (NH₄)₂HPO₄ for Calcium Looping cycle. **Fuel**, v. 256, p. 115924, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115924>. Acesso em: 15 jan. 2020.

CHACARTEGUI, R. *et al.* Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle. **Applied Energy**, London, v. 173, p. 589–605, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.053>. Acesso em: 15 jan. 2021.

CHAMPAGNE, S. *et al.* The effect of steam addition to the calciner in a calcium looping pilot plant. **Powder Technology**, Lausanne, v. 290, p. 114–123, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.039>. Acesso em: 15 jan. 2021.

CHEN, J.; DUAN, L.; SUN, Z. Review on the development of sorbents for Calcium Looping.

Energy and Fuels, Washington, v. 34, n. 7, p. 7806–7836, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00682>. Acesso em: 22 jan. 2021.

CHEN, Z. *et al.* Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. **Energy and Fuels**, Washington, v. 23, n. 3, p. 1437–1444, 2009. Disponível em: DOI:10.1021/ef800779k. Acesso em: 22 jan. 2018.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009. Disponível em: DOI:10.1002/cssc.200900036 Acesso em: 15 jan. 2018.

CHRISAFIS, K.; DAGOUNAKI, C.; PARASKEVOPOULOS, K. M. The effects of procedural variables on the maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of carbonate rocks. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 428, n. 1–2, p. 193–198, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.10.010> Acesso em: 15 jan. 2018.

COPPOLA, A. *et al.* Reactivation by water hydration of the CO₂ capture capacity of a calcium looping sorbent. **Fuel**, v. 127, p. 109–115, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.059> Acesso em: 22 jan. 2019.

COPPOLA, A. *et al.* The combined effect of H₂O and SO₂ on CO₂ uptake and sorbent attrition during fluidised bed calcium looping. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 4, p. 4379–4387, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.013> Acesso em: 15 jan. 2020.

COPPOLA, A. *et al.* Effect of exposure to SO₂ and H₂O during the carbonation stage of fluidised bed calcium looping on the performance of sorbents of different nature. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 377, n. December 2018, p. 120626, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.086> Acesso em: 22 jan. 2020.

COTTON, A.; PATCHIGOLLA, K.; OAKLEY, J. E. Engineering scale-up challenges, and effects of SO₂ on the calcium looping cycle for post combustion CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 63, n. 0, p. 6404–6412, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.675> Acesso em: 22 jan. 2018.

CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E.; PAGLIUSO, J. D. Kinetics study of the SO₂ sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 447, n. 2, p. 161–166, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.05.023> Acesso em: 11 jan. 2018.

DAM-JOHANSEN, K.; ØSTERGAARD, K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 46, n. 3, p. 827–837, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80189-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80189-6) Acesso em: 11 jan. 2018.

DEAN, C. C. *et al.* The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 89, n. 6, p. 836–855, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.013> Acesso em: 15 jan. 2018.

DEAN, C. C.; DUGWELL, D.; FENNELL, P. S. Investigation into potential synergy between

power generation, cement manufacture and CO₂ abatement using the calcium looping cycle. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2050–2053, 2011. Disponível em: DOI:10.1039/C1EE01282G Acesso em: 22 jan. 2018.

DIEGO, M. E.; ALONSO, M. Operational feasibility of biomass combustion with in situ CO₂ capture by CaO during 360 h in a 300 kWth calcium looping facility. **Fuel**, v. 181, p. 325–329, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.128> Acesso em: 10 jan. 2018.

DIEGO, M. E.; ARIAS, B. Impact of load changes on the carbonator reactor of a 1.7 MWth calcium looping pilot plant. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 200, n. December 2019, p. 106307, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106307> Acesso em: 22 jan. 2022.

DIEGO, M. E.; ARIAS, B.; ABANADES, J. C. Investigation of the dynamic evolution of the CO₂ carrying capacity of solids with time in La Pereda 1.7 MWth calcium looping pilot plant. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 92, n. May 2019, p. 102856, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102856> Acesso em: 22 jan. 2022.

DOLLIMORE, D. *et al.* The decrepitation of dolomite and limestone. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 237, n. 1, p. 125–131, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)85191-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85191-3) Acesso em: 22 jan. 2018.

DURÁN-MARTÍN, J. D. *et al.* Role of particle size on the multicycle calcium looping activity of limestone for thermochemical energy storage. **Journal of Advanced Research**, v. 22, p. 67–76, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2019.10.008> Acesso em: 22 jan. 2022.

EPE. Empresa de pesquisa energética, BEN 2022. **Relatório Síntese - Ano base 2021**. p. 1–73, 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_Síntese_2021_PT.pdf Acesso em: 15 jan. 2022.

ERANS, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Calcium looping sorbents for CO₂ capture. **Applied Energy**, London, v. 180, p. 722–742, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074> Acesso em: 10 jan. 2018.

FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO₃ particles through multiple CO₂ capture-and-release cycles. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 64, n. 2, p. 187–191, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.021> Acesso em: 15 jan. 2018.

GALINA, N. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: data analysis and relevance of the theme. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 142, n. July, p. 105879, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105879> Acesso em: 11 jan. 2020.

GIL, L.; ANDRADE, M. H.; COSTA, M. DO C. Os TRL como ferramenta na avaliação tecnológica. **Revista Ingenium**, n. 139, p. 94–96, 2014. Disponível em: <https://repositorio.Ineg.pt/handle/10400.9/2771#:~:text=Descreve%2Dse%20uma%20ferramenta%20de,Nacional%2C%20que%20funciona%20como%20caso> Acesso em: 11 jan. 2022.

HAAF, M. *et al.* Operation of a 1 MWth calcium looping pilot plant firing waste-derived fuels in the calciner. **Powder Technology**, Lausanne, v. 372, p. 267–274, 2020. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.074> Acesso em: 15 jan. 2022.

HALLACK, L. N.; SZKLO, A. Assessing the exploratory potential in Brazil by applying a creaming curve variant. **Energy Policy**, Guildford, v. 129, n. December 2018, p. 672–683, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.02.062> Acesso em: 22 jan. 2020.

HANAK, D.P.; BILYOK, C.; MANOVIC, V. Calcium looping with inherent energy storage for decarbonisation of coal-fired power plant. **Energy and Environmental Science**, v. 9, p. 971–983, 2016. Disponível em: DOI <https://doi.org/10.1039/C5EE02950C> Acesso em: 11 jan. 2018.

HANAK, D. P.; ANTHONY, E. J.; MANOVIC, V. Environmental Science A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO₂ capture from power generation systems. p. 2199–2249, 2020. Disponível em: DOI <https://doi.org/10.1039/C5EE01228G> Acesso em: 15 jan. 2022.

HILLS, T. *et al.* Carbon capture in the cement industry: technologies, progress, and retrofitting. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 50, n. 1, p. 368–377, 2016. Disponível em: DOI <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03508>. Acesso em: 22 jan. 2018.

HILZ, J. *et al.* Long-term pilot testing of the carbonate looping process in 1 MWth scale. **Fuel**, v. 210, n. September, p. 892–899, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.105> Acesso em: 22 jan. 2018.

HU, Y. *et al.* Structurally improved CaO-based sorbent by organic acids for high temperature CO₂ capture. **Fuel**, v. 167, p. 17–24, 2016d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.048> Acesso em: 15 jan. 2018.

IPCC. IPCC - Intergovernmental panel on climate change, 2005: **Special report on carbon dioxide capture and storage**. Cambridge, 2005. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf Acesso em: 11 jan. 2018.

KAFSHGARI, L. A. *et al.* Modeling and optimization of direct red 16 adsorption from aqueous solutions using nanocomposite of MnFe₂O₄/MWCNTs: RSM-CCRD model. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 233, p. 370–377, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.047> Acesso em: 15 jan. 2018.

KANNICHE, M. *et al.* Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 30, n. 1, p. 53–62, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005> Acesso em: 15 jan. 2018.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. Review of CO₂ capture and reuse technologies. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, n. January 2017, p. 3–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029> Acesso em: 22 jan. 2020.

LENA, E. *et al.* Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 82, n. October 2018, p. 244–260, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.01.005>

Acesso em: 11 jan. 2020.

LI, Y. *et al.* Modified CaO-based sorbent looping cycle for CO₂ mitigation. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 697–704, 2009. Disponível em: DOI:10.1016/j.fuel.2008.09.018 Acesso em: 15 jan. 2018.

LI, Y. *et al.* CO₂ capture efficiency and energy requirement analysis of power plant using modified calcium-based sorbent looping cycle. **Energy**, v. 36, n. 3, p. 1590–1598, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.072> Acesso em: 22 jan. 2019.

LI, Y. *et al.* CO₂ capture performance of synthetic sorbent prepared from carbide slag and aluminum nitrate hydrate by combustion synthesis. **Applied Energy**, London, v. 145, p. 60–68, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.061> Acesso em: 22 jan. 2018.

LI, Y. JIE *et al.* Cyclic calcination/carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 89, n. 12, p. 1461–1469, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.008> Acesso em: 15 jan. 2020.

LIU, W. *et al.* Structural evolution in synthetic, Ca-based sorbents for carbon capture. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 139, p. 15–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.09.016> Acesso em: 11 jan. 2018.

LUIS, P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: consequences and alternatives. **Desalination**, Amsterdam, v. 380, p. 93–99, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.004> Acesso em: 15 jan. 2018.

LUO, C. *et al.* Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture. **Chemical engineering journal**, Lausanne, v. 267, p. 111–116, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.005> Acesso em: 22 jan. 2018.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: application of chemical-looping combustion. v. 56, p. 3101–3113, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0) Acesso em: 15 jan. 2019.

LYSIKOV, A. I.; SALANOV, A. N.; OKUNEV, A. G. Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, n. 13, p. 4633–4638, 2007. Disponível em: DOI:10.1021/ie0702328 Acesso em: 11 jan. 2020.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Reactivation and remaking of calcium aluminate pellets for CO₂ capture. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 233–239, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.054> Acesso em: 15 jan. 20218.

MARTÍNEZ, I. *et al.* Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO₂ capture. **Energy and Fuels**, Washington, v. 26, n. 2, p. 1432–1440, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef201525k> Acesso em: 22 jan. 2018.

MARTÍNEZ, I. *et al.* Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO₂ capture applications. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 50, p. 271–304, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.04.002> Acesso em: 22 jan. 2018.

MATERIC, V. *et al.* High temperature carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: The effect of particle surface area and pore volume. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 8, p. 2994–3000, 2014. Disponível em: DOI:10.1021/ie403005s Acesso em: 22 jan. 2018.

MATERIC, V.; SMEDLEY, S. I. High temperature carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, n. 10, p. 5927–5932, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie403005s> Acesso em: 11 jan. 2018.

MCTI. Ministério da ciência, tecnologia e inovações. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**. 4 ed., Brasília, 2017a. Disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/estimativas-aneais-de-emissoes-gee/arquivos/estimativas_4ed.pdf Acesso em: 15 jan. 2018.

MCTI. Ministério da ciência, tecnologia e inovações. **Opções transversais para mitigação de emissões de gases de efeito estufa: captura, transporte e armazenamento de carbono**. Brasília, 2017b. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/cgcl/clima/arquivos/opcoes-de-mitigacao-de-emissoes-de-gee-em-setores-chave/opcoes-transversais-para-mitigacao-de-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-captura-transporte-e-armazenamento-de-carbono.pdf> Acesso em: 11 jan. 2018.

MCTI. Ministério da ciência, tecnologia e inovações. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**. 5ed., Brasília, 2020. Disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/estimativas-aneais-de-emissoes-gee/arquivos/livro_digital_5ed_estimativas_aneais.pdf Acesso em: 15 jan. 2022.

MEDINA-CARRASCO, S.; VALVERDE, J. M. The Calcium Looping process for energy storage: Insights from in situ XRD analysis. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 429, n. September 2021, p. 132244, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132244> Acesso em: 11 jan. 2022.

MIKULČIĆ, H. *et al.* Flexible carbon capture and utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO_2 . **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. July, p. 109338, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109338> Acesso em: 22 jan. 2020.

MIRANDA-PIZARRO, J. *et al.* CO_2 capture performance of Ca-Mg acetates at realistic Calcium Looping conditions. **Fuel**, v. 196, p. 497–507, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.119> Acesso em: 22 jan. 2018.

MOORE, C. C. S.; KULAY, L. Effect of the implementation of carbon capture systems on the environmental, energy and economic performance of the brazilian electricity matrix. **Energies**, Paris, v. 12, n. 2, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en12020331> Acesso em: 15 jan. 2020.

MORONA, L.; ERANS, M.; HANAK, D. P. Effect of seawater, aluminate cement, and alumina-rich spinel on pelletized CaO-based sorbents for Calcium Looping. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 58, n. 27, p. 11910–11919, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00944> Acesso em: 15 jan. 2020.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. John Wiley, 2016.

- NAEEM, M. A. *et al.* Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2018. Disponível em: DOI:10.1038/s41467-018-04794-5 Acesso em: 11 jan. 2020.
- NAWAR, A. *et al.* Effect of different activation processes on CaO/Fly ash mixture for CO₂ capture. **Energy and Fuels**, Washington, v. 34, n. 2, p. 2035–2044, 2020. Disponível em: DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03520 Acesso em: 11 jan. 2021.
- NETO, S.; SZKLO, A.; ROCHEDO, P. R. R. Calcium looping post-combustion CO₂ capture in sugarcane bagasse fuelled power plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 110, n. September 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103401> Acesso em: 22 jan. 2022.
- NOCITO, F.; DIBENEDETTO, A. Atmospheric CO₂ mitigation technologies: carbon capture utilization and storage (CCUS). **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.10.002> Acesso em: 22 jan. 2020.
- OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v. 109, p. 364–392, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.013> Acesso em: 15 jan. 2018.
- ORTIZ, C. *et al.* Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 149, p. 815–829, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.029> Acesso em: 11 jan. 2018.
- ORTIZ, C. *et al.* Carbonation of limestone derived CaO for thermochemical energy storage: from kinetics to process integration in concentrating solar plants. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6404–6417, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00199> Acesso em: 11 jan. 2020.
- PEREJÓN, A. *et al.* The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior. **Applied Energy**, London, v. 162, p. 787–807, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.121> Acesso em: 22 jan. 2018.
- PETTIJON, F. J. **Sedimentary rocks**. New York: Harper & Row, Publishers, 1957.
- PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; ASSABUMRUNGRAT, S. Metals (Mg, Sr and Al) modified CaO based sorbent for CO₂ sorption/desorption stability in fixed bed reactor for high temperature application. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 284, p. 1212–1223, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.038> Acesso em: 22 jan. 2018.
- RAZA, A. *et al.* Significant aspects of carbon capture and storage – A review. **Petroleum**, n. December 2018, p. 0–1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007> Acesso em: 11 jan. 2020.
- RIDHA, F. N. *et al.* Assessment of limestone treatment with organic acids for CO₂ capture in Ca-looping cycles. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 116, p. 284–291, 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.007> Acesso em: 15 jan. 2018.

RIDHA, F. N. *et al.* Pelletized CaO-based sorbents treated with organic acids for enhanced CO₂ capture in Ca-looping cycles. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 357–365, 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.05.009> Acesso em: 15 jan. 2018.

RIDHA, F. N. *et al.* The morphology of limestone-based pellets prepared with kaolin-based binders. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 138, n. 1, p. 78–85, 2013c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.007> Acesso em: 11 jan. 2018.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**. London: Academic Press, 1999.

SACIA, E. R. *et al.* Synthesis and regeneration of sustainable CaO sorbents from chicken eggshells for enhanced carbon dioxide capture. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 8, p. 903–909, 2013. Disponível em: DOI:10.1021/sc300150k Acesso em: 15 jan. 2018.

SALVADOR, C. *et al.* Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 96, n. 1–3, p. 187–195, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.08.011> Acesso em: 15 jan. 2018.

SÁNCHEZ JIMÉNEZ, P. E. *et al.* High-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants. **Applied Energy**, London, v. 235, n. October 2018, p. 543–552, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.131> Acesso em: 22 jan. 2020.

SCALTSOYIANNES, A. A.; LEMONIDOU, A. A. On the factors affecting the deactivation of limestone under calcium looping conditions: A new comprehensive model. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 243, p. 116797, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116797> Acesso em: 10 jan. 2022.

SEEG, Sistema de estimativas de emissões de gases de efeito estufa. **Emissões dos setores de energia, processos industriais e uso de produtos**, 2018. Disponível em: <http://energiaeambiente.org.br/wp-content/uploads/2018/01/Emissoes-dos-Setores-de-Energia-e-Processos-Industrias-Documento-de-Analise-2018.pdf> Acesso em: 15 jan. 2020.

SHIMIZU, T. *et al.* A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂. v. 77, n. January, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/026387699525882> Acesso em: 22 jan. 2018.

SIAGIAN, U. W. R. *et al.* Membrane-based carbon capture technologies: membrane gas separation vs. membrane contactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 67, n. April, p. 172–195, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.008> Acesso em: 22 jan. 2020.

SONG, C. *et al.* Cryogenic-based CO₂ capture technologies: state-of-the-art developments and current challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. October 2017, p. 265–278, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018> Acesso em: 11 jan. 2020.

SREEDHAR, I. *et al.* Carbon capture by absorption – path covered and ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March, p. 1080–1107, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.109> Acesso em: 15 jan. 2019.

- SUN, H. *et al.* Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO₂ capture—a review. **Materials Today Sustainability**, v. 1–2, p. 1–27, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2018.08.001> Acesso em: 15 jan. 2020.
- SUN, J. *et al.* Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 285, p. 293–303, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.026> Acesso em: 22 jan. 2018.
- SUN, J. *et al.* Reactivation mode investigation of spent CaO-based sorbent subjected to CO₂ looping cycles or sulfation. **Fuel**, v. 266, n. October 2019, p. 117056, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117056> Acesso em: 22 jan. 2021.
- SYMONDS, R. T. *et al.* CO₂ capture performance of CaO-based pellets in a 0.1 MWth pilot-scale calcium looping system. **Powder Technology**, Lausanne, v. 290, p. 124–131, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.08.044> Acesso em: 11 jan. 2018.
- VALENTIN, P.; GUIOCHON, G. Determination of gas-liquid and gas-solid equilibrium isotherms by chromatography - 1. theory of the step-and-pulse method. **Journal of Chromatographic Science**, Niles v. 14, n. 2, p. 56–63, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/chromsci/14.2.56> Acesso em: 22 jan. 2018.
- VALVERDE, J. M. *et al.* Role of looping-calcination conditions on self-reactivation of thermally pretreated CO₂ sorbents based on CaO. **Energy and Fuels**, Washington, v. 27, n. 6, p. 3373–3384, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef400480j> Acesso em: 15 jan. 2019.
- VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. Ca-looping for postcombustion CO₂ capture : a comparative analysis on the performances of dolomite and limestone. **Applied Energy**, London, v. 138, p. 202–215, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.087> Acesso em: 15 jan. 2018.
- VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, v. 84, n. 2, p. 523–538, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3> Acesso em: 15 jan. 2018.
- VÁSQUEZ HARO, H. A.; GOMES, M. S. DE P.; RODRIGUES, L. G. Numerical analysis of carbon dioxide injection into a high permeability layer for CO₂-EOR projects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v. 171, n. September 2017, p. 164–174, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.009> Acesso em: 22 jan. 2019.
- VIEIRA, K. R. M. Estudo da reação de dissolução de serpentinitos brasileiros para uso em processo de captura de carbono. Orientadora: Ivonete Ávila. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/137863> Acesso em: 22 de jan. 2018.
- WANG, K. *et al.* CO₂ capture of limestone modified by hydration-dehydration technology for carbonation/calcination looping. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 173, n. 1, p. 158–163, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.057> Acesso em: 22 jan. 2019.
- WANG, K. *et al.* High-temperature CO₂ capture cycles of hydrated limestone prepared with

aluminum (hydr)oxides derived from kaolin. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 86, p. 1147–1153, 2014a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.092> Acesso em: 15 jan. 2018.

WANG, W. *et al.* Effect of the presence of HCl on cyclic CO₂ capture of calcium-based sorbent in calcium looping process. **Applied Energy**, London, v. 125, p. 246–253, 2014b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.066> Acesso em: 11 jan. 2018.

YIN, J. *et al.* Reactivation of calcium-based sorbent by water hydration for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 198–199, p. 38–44, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.078> Acesso em: 22 jan. 2018.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature - A review. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 2–3, p. 195–205, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00165-4) Acesso em: 22 jan. 2018.

YOON, H. J.; MUN, S.; LEE, K. B. Facile reactivation of used CaO-based CO₂ sorbent via physical treatment: Critical relationship between particle size and CO₂ sorption performance. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 408, n. September 2020, p. 127234, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127234> Acesso em: 15 jan. 2021.

YUAN, Y. *et al.* CaO/Ca(OH)₂ thermochemical heat storage of carbide slag from calcium looping cycles for CO₂ capture. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 174, n. August, p. 8–19, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.021> Acesso em: 15 jan. 2019.

ZENG, D. *et al.* Enhanced hydrogen production performance through controllable redox exsolution within CoFeAlO: X spinel oxygen carrier materials. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 6, n. 24, p. 11306–11316, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8TA02477D> Acesso em: 22 jan. 2019.

ZHANG, C. *et al.* Analysis on H₂ production process integrated CaO/Ca(OH)₂ heat storage and sorption enhanced staged gasification using calcium looping. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 253, n. October 2021, p. 115169, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115169> Acesso em: 22 jan. 2022.

ZHANG, W. *et al.* Attrition behavior of calcium-based waste during CO₂ capture cycles using calcium looping in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 109, p. 806–815, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.04.003> Acesso em: 15 jan. 2018.

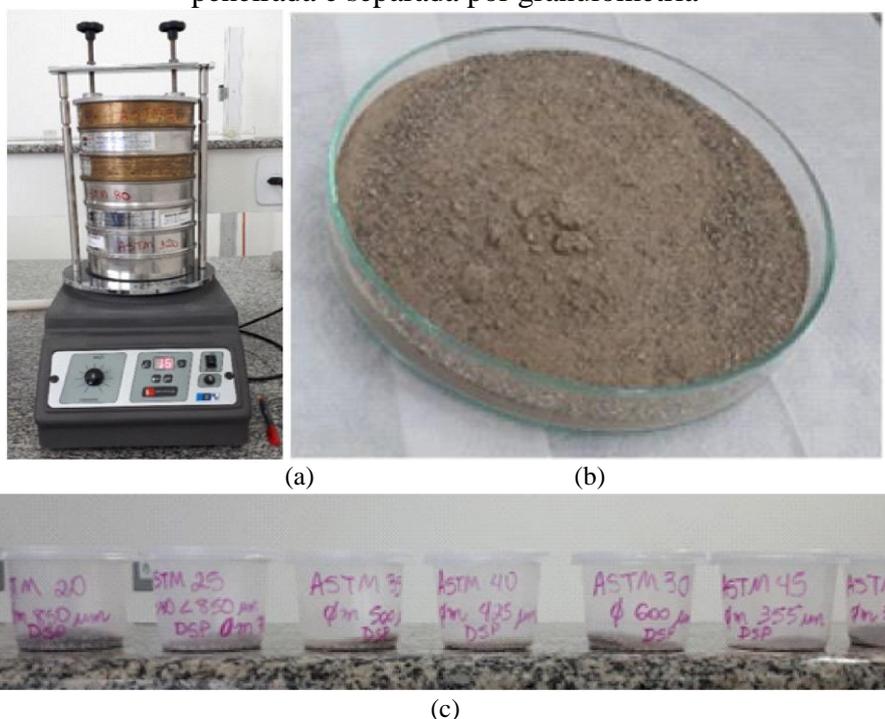
ZHAO, B.; SU, Y. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 121–132, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.054> Acesso em: 22 jan. 2018.

APÊNDICE A: Análise Granulométrica, Diâmetro Médio e Seleção das Granulometrias

A.1. Metodologia Adotada

No peneiramento (Figura 27) realizou-se a análise granulométrica, o diâmetro de Sauter e a separação de granulometrias, conforme metodologia aplicada em Vieira (2016).

Figura 27 - Peneiramento: (a) Agitador eletromagnético; (b) amostra in natura; (c) amostra peneirada e separada por granulometria



(c)
Fonte: Autoria própria.

Para as análises granulométricas das matérias primas, fez-se a secagem prévia na temperatura de 105 ± 5 °C por um período de mais de 24 h.

Inicialmente, faz-se a escolha das peneiras de forma a obter uma distribuição normal. O método se baseia no número máximo de peneiras que o equipamento permite (Exemplo: 7 peneiras + fundo) e nos diâmetros de abertura (D_P) das malhas das peneiras disponíveis. Foram utilizadas o conjunto completo de peneiras, padrão ASTM, com diâmetros entre 0,710 a 0,53 mm. Constrói-se uma tabela conforme a Tabela 18. Na primeira linha e primeira coluna da tabela coloca-se o D_P de todas as peneiras utilizadas. Em cada célula subtrai-se o valor do D_P da peneira da primeira coluna do valor do D_P da peneira da primeira linha.

Tabela 18 - Planilha parcial para a escolha das peneiras

D _P (mm)	D _P (mm)					
	0,053	0,063	0,075	0,090	0,106	0,125
0,053	0	0,01	0,022	0,037	0,053	0,072
0,063	-	0	0,012	0,027	0,043	0,062
0,075	-	-	0	0,015	0,031	0,05
0,090	-	-	-	0	0,016	0,035
0,106	-	-	-	-	0	0,019
0,125	-	-	-	-	-	0

Fonte: Ávila (2008).

A escolha das peneiras mais adequadas é feita como segue:

Fazendo-se uma análise visual do material a ser peneirado, escolheu-se a peneira de maior granulometria, definindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira.

Dividindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira pelo número de peneiras (7), foi obtido o fator de tabelamento;

Busca-se na primeira linha da planilha (Tabela 18) a primeira peneira escolhida. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a segunda peneira;

Novamente busca-se na primeira linha da planilha a segunda peneira. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a terceira peneira e assim sucessivamente até obter a última peneira.

Se uma partícula tem a forma esférica, o tamanho desta é claramente caracterizado por seu diâmetro, porém a maioria das partículas possui formas irregulares. Uma partícula não esférica pode ter sua forma quantificada pela esfericidade (ϕ), sendo definida como a razão entre a área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área superficial da partícula. De forma a simplificar os cálculos, estima-se o diâmetro médio da partícula (d_m), de uma mistura de partícula em uma determinada amostra definida como diâmetro médio, equação [44], desconsiderando-se a esfericidade (HOWARD, 1989).

$$d_m = \left[\sum \left(\frac{x_i}{d_i} \right) \right]^{-1} \quad [44]$$

Sendo x_i a fração mássica, definida na equação [45] e d_i o diâmetro médio entre duas peneiras (superior e inferior), definido na equação [46]

$$x_i = \frac{M_i}{\sum M_i} \quad [45]$$

$$d_i = \frac{1}{2}(D_{P_i} + D_{P_{i+1}}) \quad [46]$$

A partir da escolha das peneiras, obtém-se o diâmetro médio do material analisado, como segue:

Proceder ao peneiramento do material;

Pesar as peneiras antes de colocar o material para o peneiramento (M_p);

Pesar a massa final das peneiras com o material contido depois do tempo de peneiramento material (M_p + material peneirado (M_{mp});

Calcular a massa do material obtido em cada peneira (M_i) por diferença

($M_i = M_{mp} - M_p$);

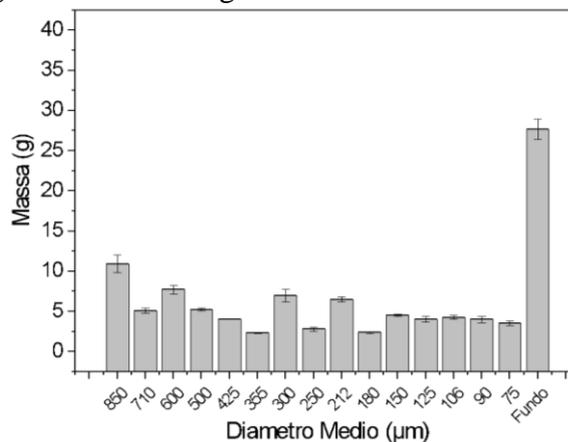
Calcular do d_m a partir da equação [44]

A.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA, DIÂMETRO MÉDIO E SELEÇÃO DE PARTÍCULAS

São apresentados os resultados de análise granulométrica, diâmetro médio e a seleção de partículas do calcário DSP e CMG. Todo o material foi seco por 24 h em uma temperatura de $105 \pm 2^\circ \text{C}$, com a finalidade de não ter aglomeração do material nas peneiras.

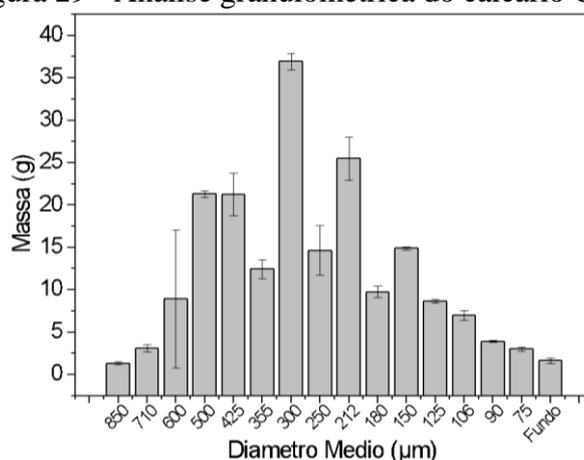
Os materiais foram recebidos em granulometria aberta já triturados. Na Figura 28 e na Figura 29 apresentam a análise granulométrica das amostras de calcário, foram utilizados aproximadamente 200 g de amostra inicial para o peneiramento. Foi avaliada a faixa granulométrica a partir de $850 \mu\text{m}$ (ASTM 20) até $< 75 \mu\text{m}$ (ASTM 200) na análise granulométrica. Essa faixa foi selecionada a fim de quantificar materiais na possível faixa granulométrica aplicada nos testes de *Calcium Looping*. Observa-se que o calcário DSP apresenta maior porcentagem de material mais fino $< 75 \mu\text{m}$ e o calcário CMG apresenta grande porcentagem da granulometria de $300 \mu\text{m}$.

Figura 28 - Análise granulométrica do calcário DSP



Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Análise granulométrica do calcário CMG



Fonte: Autoria própria.

Para a análise granulométrica calculou-se o fator de tabelamento (0,710 mm/7 peneiras) igual a 0,101 mm. A escolha das peneiras adequadas foi realizada com a Tabela 18 e o fator de tabelamento.

Após a análise granulométrica, realizou-se a análise para obter o diâmetro médio das amostras. Calculou-se o fator de tabelamento (0,850 mm/6 peneiras) igual a 0,1417 mm. A escolha das peneiras adequadas foi realizada com a Tabela 19 e o fator de tabelamento, para a obtenção das peneiras adequadas para o cálculo do diâmetro médio, conforme Tabela 20.

Tabela 19 - Tabela utilizado para o diâmetro médio

Ordem	Peneira (ASTM)	Diâmetro (μm)
1	20	0,85
2	25	0,71
3	30	0,6
4	40	0,425
5	50	0,3
6	100	0,15
Fundo		< 0,15

Fonte: Autoria própria.

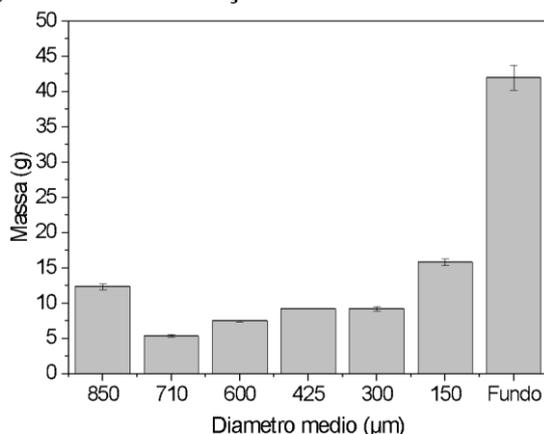
Tabela 20 - Planilha para escolha das peneiras adequadas para diâmetro médio

Maior índice da Peneira (mm): 0,850		Número de Peneiras: 6										Fator de tabelamento: 0,1417				
Diâmetro (mm)		0,075	0,090	0,106	0,125	0,150	0,180	0,212	0,250	0,300	0,355	0,425	0,500	0,600	0,710	0,850
0,075	0,000	0,015	0,031	0,050	0,075	0,105	0,137	0,175	0,225	0,280	0,350	0,425	0,525	0,635	0,775	
0,090	-	0,000	0,016	0,035	0,060	0,090	0,122	0,160	0,210	0,265	0,335	0,410	0,510	0,620	0,760	
0,106	-	-	0,000	0,019	0,044	0,074	0,106	0,144	0,194	0,249	0,319	0,394	0,494	0,604	0,744	
0,125	-	-	-	0,000	0,025	0,055	0,087	0,125	0,175	0,230	0,300	0,375	0,475	0,585	0,725	
0,150	-	-	-	-	0,000	0,030	0,062	0,100	0,150	0,205	0,275	0,350	0,450	0,560	0,700	
0,180	-	-	-	-	-	0,000	0,032	0,070	0,120	0,175	0,245	0,320	0,420	0,530	0,670	
0,212	-	-	-	-	-	-	0,000	0,038	0,088	0,143	0,213	0,288	0,388	0,498	0,638	
0,250	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,050	0,105	0,175	0,250	0,350	0,460	0,600	
0,300	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,055	0,125	0,200	0,300	0,410	0,550	
0,355	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,070	0,145	0,245	0,355	0,495	
0,425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,075	0,175	0,285	0,425	
0,500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,100	0,210	0,350	
0,600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,110	0,250	
0,710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	0,140	
0,850	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000	

Fonte: Autoria própria.

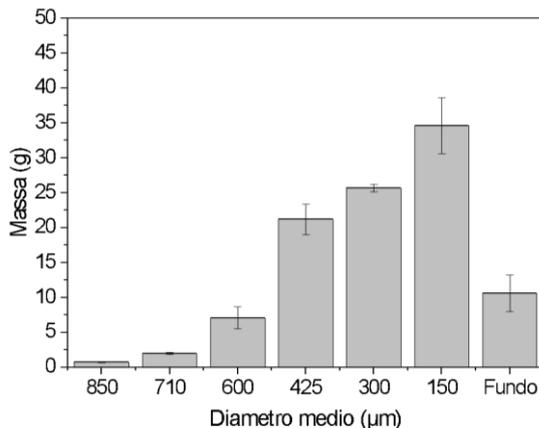
Após a escolha das procederam-se a realizar a análise do diâmetro médio por duplicata, com massa inicial de aproximadamente 100 g. Obteve-se a distribuição mássica apresentada na Figura 30 e na Figura 31. Observa-se que para a amostra CMG (Figura 31), a maior quantidade de amostra encontrada apresenta-se em menor granulometria ($< 150 \mu\text{m}$).

Figura 30 - Distribuição mássica da amostra DSP



Fonte: Autoria própria

Figura 31 - Distribuição mássica da amostra CMG



Fonte: Autoria própria

Depois de obter a distribuição mássica procedeu-se a fazer os cálculos do diâmetro médio, que para obtê-lo utilizou-se a metodologia descrita no ANEXO A. A Tabela 21 e a Tabela 22 apresentam a determinação do diâmetro médio e a partir delas foi possível calcular o diâmetro médio (d_m), equação [47]. Obteve-se $238 \mu\text{m}$ e $280 \mu\text{m}$ para as amostras DSP e CMG, respectivamente. Resultando assim amostras de calcários com granulometrias médias muito próximas.

$$d_m = \left[\sum \left(\frac{x_i}{d_i} \right) \right]^{-1} \quad [47]$$

Tabela 21 - Determinação do diâmetro médio para DSP

Nº das Peneiras	D_p das peneiras selecionadas	Faixa Granulométrica	M_i (g)	d_i (mm)	x_i	x_i/d_i (mm ⁻¹)
1	0,850	Acima de 0,850 mm	12,34	0,850	0,122	0,143
2	0,710	0,850-0,710 mm	5,41	0,780	0,053	0,068
3	0,600	0,710-0,600 mm	7,50	0,655	0,074	0,113
4	0,425	0,600-0,425 mm	9,25	0,513	0,091	0,178
5	0,300	0,425-0,300 mm	9,20	0,363	0,091	0,250
6	0,150	0,300-0,150 mm	15,85	0,225	0,156	0,694
7	Fundo	Abaixo de 0,150 mm	41,99	0,150	0,414	2,757
Total			101,54			4,202

Fonte: Autoria própria.

Tabela 22 - Determinação do diâmetro médio para CMG

Nº das Peneiras	D_p das peneiras selecionadas	Faixa Granulométrica	M_i (g)	d_i (mm)	x_i	x_i/d_i (mm ⁻¹)
1	0,850	Acima de 0,850 mm	0,70	0,850	0,007	0,008
2	0,710	0,850-0,710 mm	1,91	0,780	0,018	0,024
3	0,600	0,710-0,600 mm	5,98	0,655	0,058	0,088
4	0,425	0,600-0,425 mm	19,64	0,513	0,190	0,371
5	0,300	0,425-0,300 mm	25,28	0,363	0,244	0,674
6	0,150	0,300-0,150 mm	37,43	0,225	0,362	1,609
7	Fundo	Abaixo de 0,150 mm	12,46	0,150	0,121	0,803
Total			103,40			3,577

Fonte: Autoria própria.

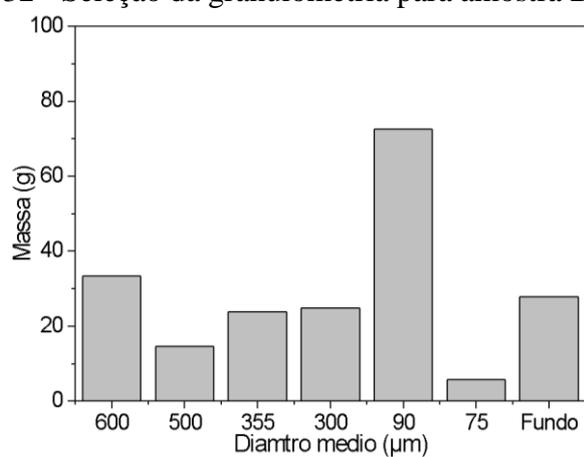
Após os processos de análise granulométrica e diâmetro médio procedeu-se para a separação da granulometria para a obtenção das amostras para a realização dos testes de *Calcium Looping*. Para os testes preliminares foram escolhidas granulometrias médias iguais 82,5-327,5 e 655 μm , que foram obtidas dos valores médios das peneiras de 75-90, 300-355 e 500-600 μm , respectivamente. Os testes foram realizados utilizando 6 peneiras mais o fundo com aproximadamente 200 g de material por peneiramento de 15 min (Tabela 23). Na Figura 32 e na Figura 33 apresentam-se os gráficos gerados a partir da seleção da granulometria.

Tabela 23 - Tabela utilizado para o diâmetro médio

Ordem	Peneira (ASTM)	Diâmetro (μm)	Diâmetro médio (μm)
1	30	600	> 600
2	35	500	550
3	45	355	427,5
4	50	300	327,5
5	170	90	195
6	200	75	82,5
Fundo			< 75

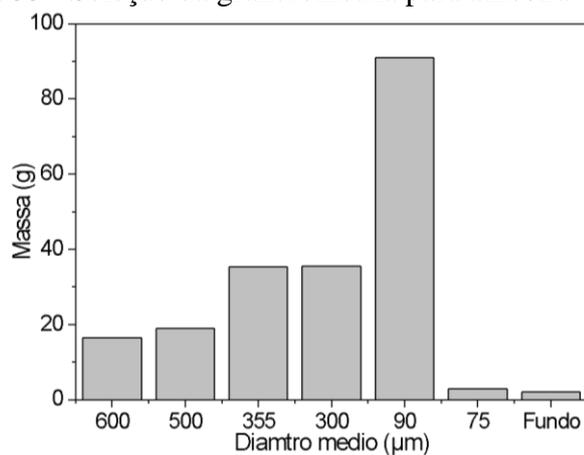
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Seleção da granulometria para amostra DSP



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Seleção da granulometria para amostra CMG



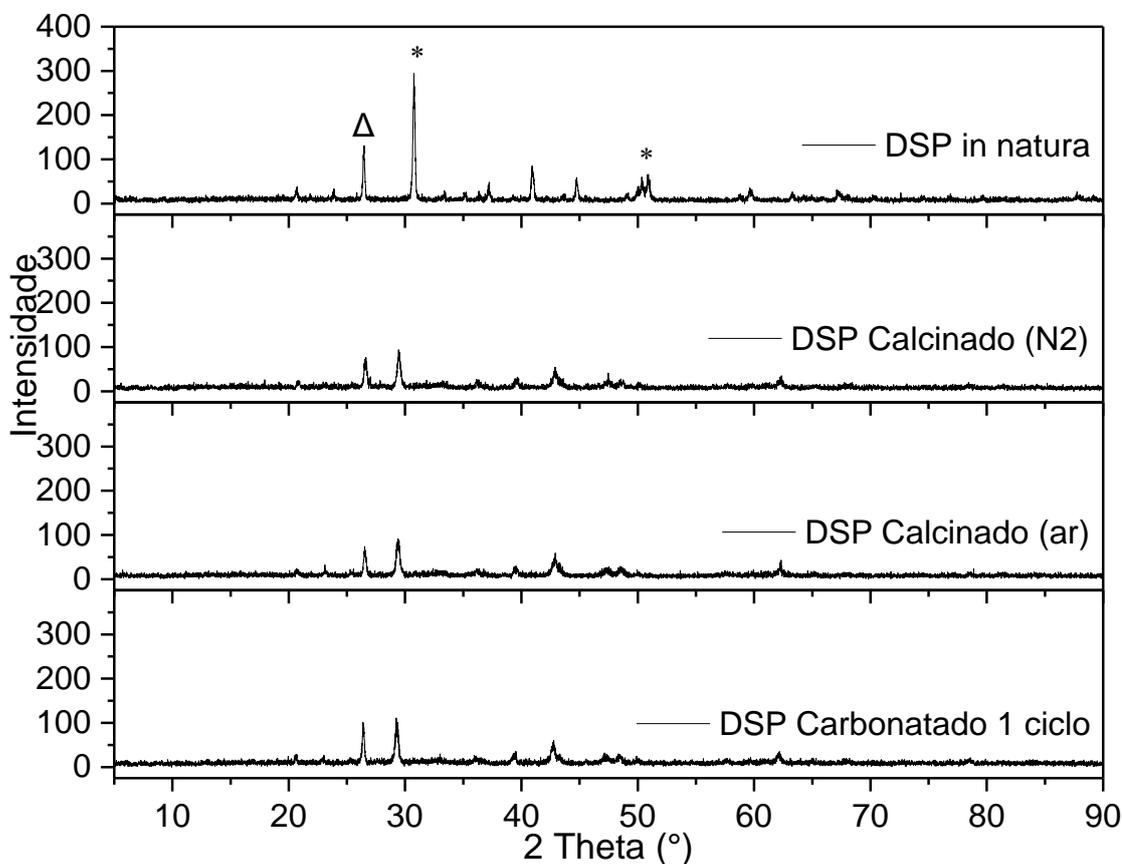
Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B: Caracterização das amostras geradas após os testes CaL preliminares

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas análises físico-químicas utilizadas para caracterizar as amostras geradas no estudo de CaL.

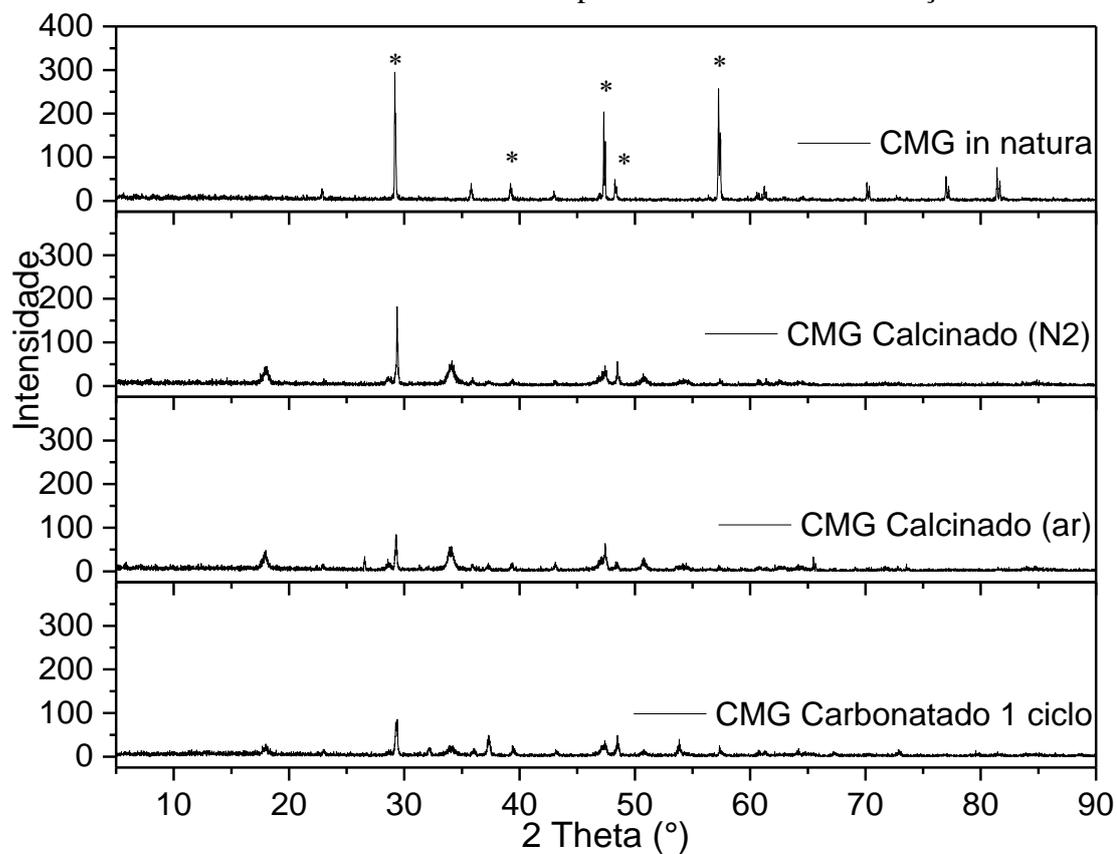
B.1 Difração de Raios-X (DRX)

Figura 34 - Difratogramas de raios-X do calcário DSP calcinado em atmosfera de N₂, calcinado em atmosfera de ar e após o 1º ciclo de carbonatação



Nota: *CaCO₃ - Δ MgCO₃
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Difratoformas de raios-X do calcário CMG calcinado em atmosfera de N₂, calcinado em atmosfera de ar e após o 1º ciclo de carbonatação

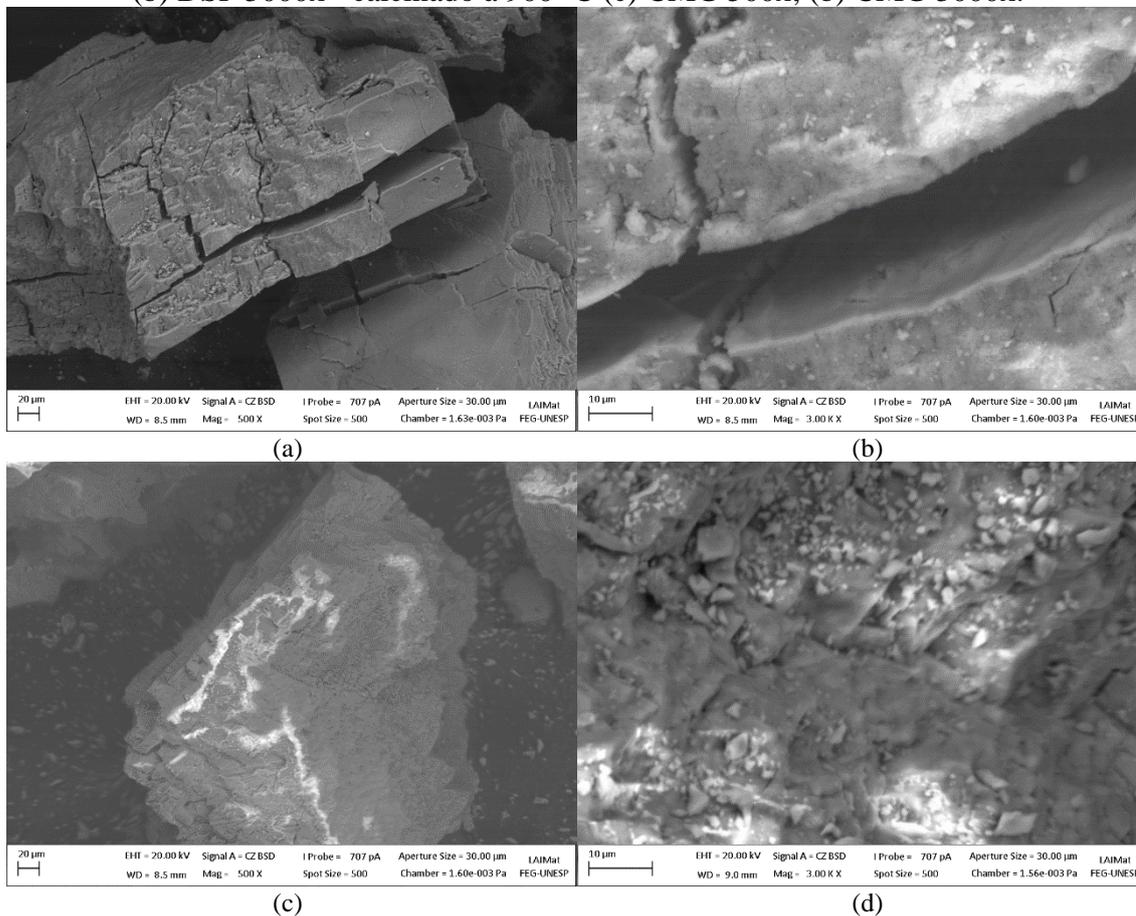


Fonte: Autoria própria.

*CaCO₃ - ΔMgCO₃

B.2 Análise Morfológica e Composicional

Figura 36 - Imagens obtidas no MEV de partículas com granulometria média de 327,5 μm após calcinação por 5 min em atmosfera de ar sintético - calcinado à 800 $^{\circ}\text{C}$: (a) DSP - 500x; (b) DSP 3000x - calcinado à 900 $^{\circ}\text{C}$ (c) CMG 500x; (b) CMG 3000x.



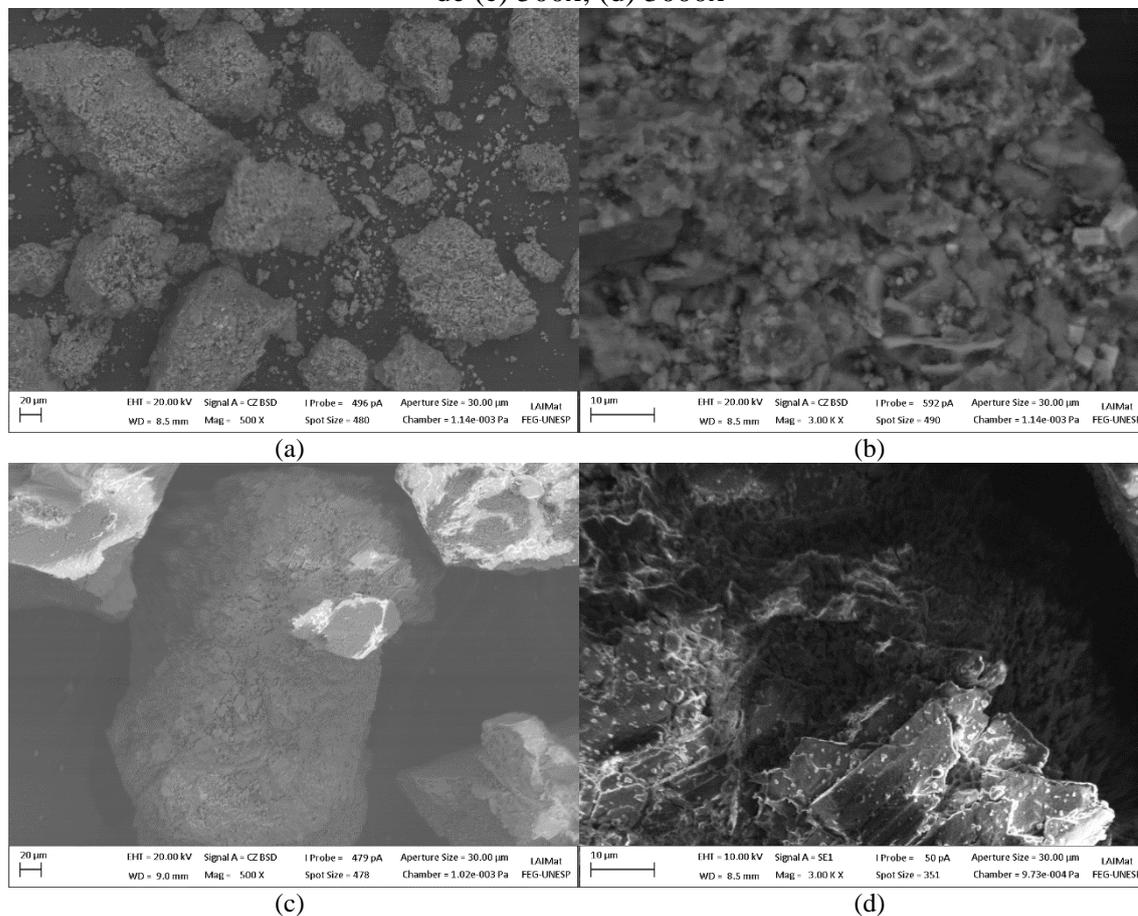
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - Imagens obtidas no MEV de partículas do CMG com granulometria média de 327,5 μm calcinado até 550 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar sintético: aumentos de (a) 500x; (b) 3000x.



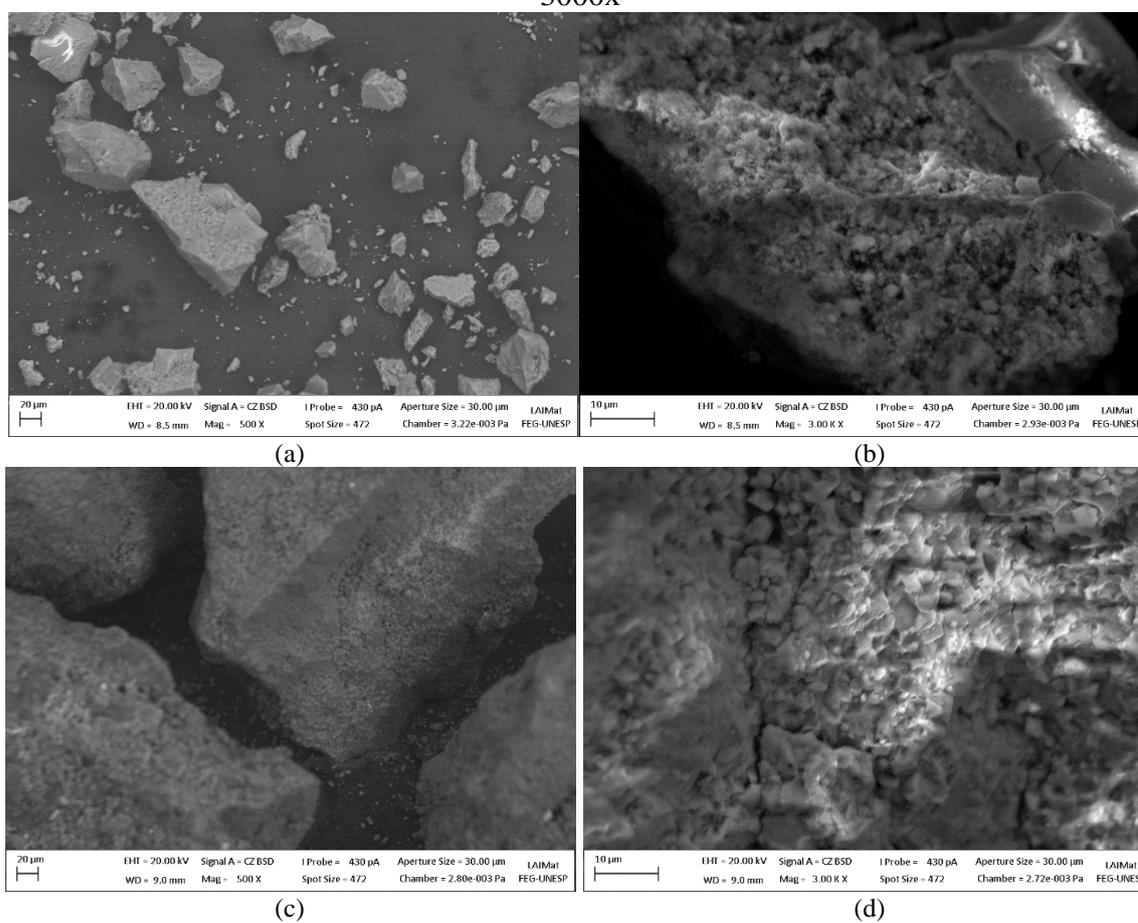
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - Imagens obtidas no MEV de partículas do CMG com granulometria média de 327,5 μm - após 1º ciclo de carbonatação (650 oC e isoterma de 20 min) em atmosfera de ar sintético com aumento de (a) 500x; (b) 3000x e após 5º. ciclo de carbonatação com aumento de (c) 500x; (d) 3000x



Fonte: Autoria própria.

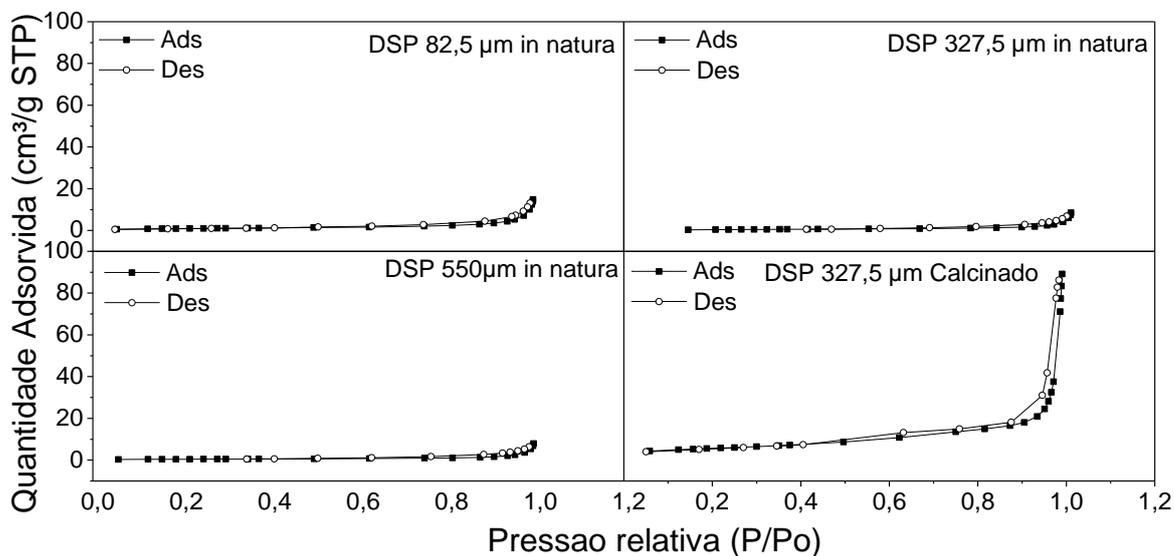
Figura 39 - Imagens obtidas no MEV de partículas dos calcários para após a hidratação para o DSP com aumentos de (a) 500x e (b) 3000x; e para o CMG com aumentos de (c) 500x; (d) 3000x



Fonte: Autoria própria.

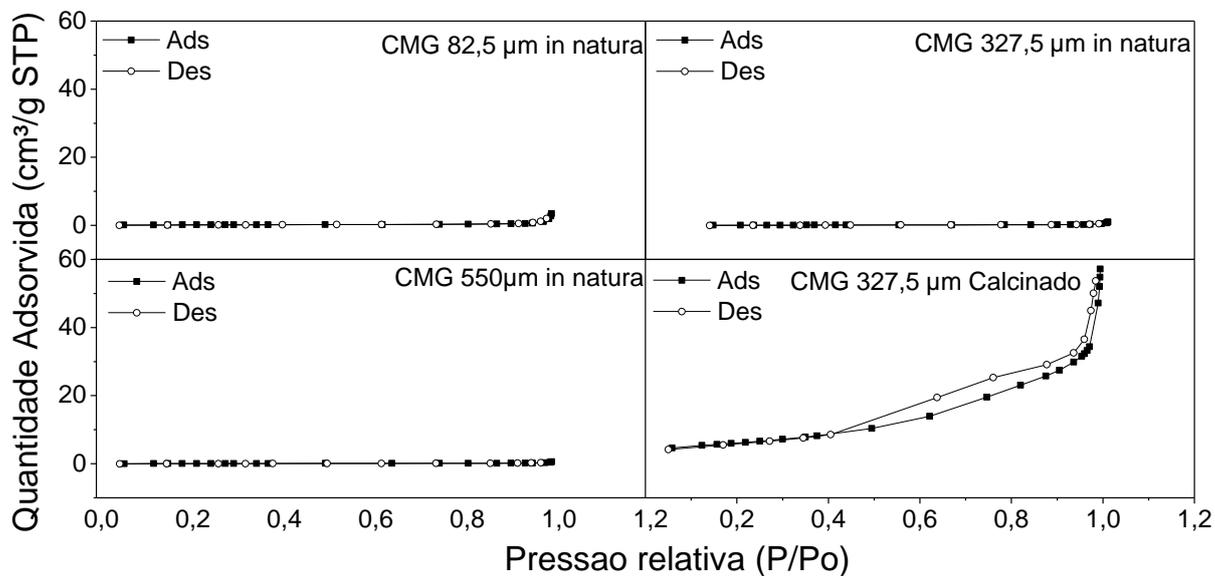
B.3 Análise de porosimetria por adsorção de nitrogênio

Figura 40 - Isotermas de adsorção/dessorção para o calcário DSP in natura nas granulometrias médias de 82,5 μm ; 327,5 μm e 550 μm ; DSP com granulometria média de 327,5 μm calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$.



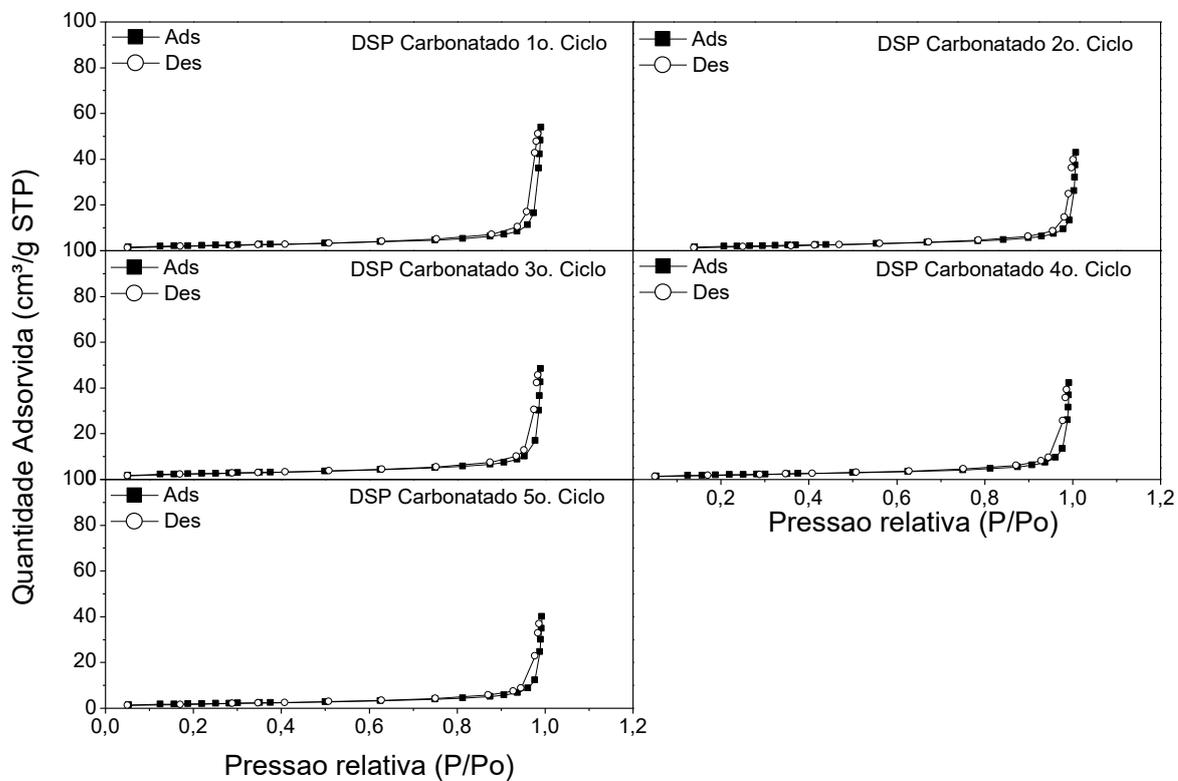
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Isotermas de adsorção/dessorção: CMG *in natura* 82,5 μm ; CMG *in natura* 327,5 μm ; CMG *in natura* 550 μm ; CMG 327,5 μm Calcinado 900 $^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 42 - Isotermas de adsorção/dessorção: DSP 327,5 μm calcinado; DSP após o 1º ciclo de carbonatação; DSP após o 2º ciclo de carbonatação; DSP após o 3º ciclo de carbonatação; DSP após o 4º ciclo de carbonatação; DSP após o 5º ciclo de carbonatação.



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C: Cálculo do percentual de óxidos de cálcio e magnésio formados na calcinação das amostras de calcário

A partir das curvas TG em atmosfera de 100% de CO₂ foram determinadas as perdas de massa em cada etapa da decomposição. As condições experimentais e algumas das curvas obtidas são indicadas na Figura 14. Os valores da massa atômica de cada elemento são indicados na Tabela 24.

Tabela 24 - Massas atômicas e molares (W) utilizada nos cálculos

Elementos	W (g/mol)	Compostos	W (g/mol)
Ca	40,078	CaMg(CO ₃) ₂	184,37
Mg	24,305	MgCO ₃	84,30
C	12,011	CaCO ₃	100,07
O	15,994	CO ₂	44,00
		MgO	40,30
		CaO	56,07

Fonte: Autoria própria.

Cada perda de massa está relacionada à liberação de CO₂ da amostra na calcinação, sendo calculados os valores de CaO e CaCO₃ a partir do balanço de massa conforme equações [32] e [33]. O resíduo foi obtido pela diferença entre a massa inicial e CaO formado. Os resultados para o calcário CMG (calcítico) são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Cálculo da composição de óxido formado na calcinação do calcário CMG

Φ (μm)	Massa (mg)					Teor (%)			
	Massa inicial	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Resíduo	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Resíduo
41,5	9,708	8,823	4,94	3,88	4,76	90,89	50,93	39,96	49,07
49	10,319	8,968	5,02	3,94	5,29	86,90	48,69	38,21	51,31
58	10,297	9,117	5,11	4,01	5,19	88,54	49,61	38,93	50,39
69	10,143	9,093	5,10	4,00	5,05	89,65	50,23	39,42	49,77
82,5	10,02	9,750	5,46	4,29	4,56	97,31	54,52	42,78	45,48
98	10,379	9,416	5,28	4,14	5,10	90,72	50,83	39,89	49,17
327,5	9,27	8,629	4,84	3,79	4,43	93,09	52,16	40,93	47,84
550	9,257	8,957	5,02	3,94	4,24	96,75	54,21	42,54	45,79

Fonte: Autoria própria.

No caso do calcário DSP, foram observadas duas perdas de massa relacionada à liberação de CO₂ para a formação de MgO (1ª. etapa) e de CaO (2ª. etapa). Os resultados para o calcário DSP (dolomítico) são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Cálculo da composição de óxidos formados (MgO e CaO) na calcinação do calcário CMG

Φ (μm)	Massa (mg)								Teor (%)				
	Massa inicial	MgCO ₃	MgO	CO ₂	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Resíduo	CaMg(CO ₃) ₂	MgO	CaO	CO ₂	Resíduo
82,5	10,114	3,8774	1,854	2,024	4,019	2,25	1,77	4,242	78,07	18,33	22,26	37,48	41,94
275	10,376	3,8805	1,855	2,025	4,127	2,31	1,81	4,393	77,18	17,88	22,29	37,01	42,34
327,5	10,532	3,4666	1,657	1,809	4,089	2,29	1,80	4,786	71,74	15,74	21,75	34,25	45,44
390	10,629	4,1645	1,991	2,174	4,076	2,28	1,79	4,562	77,53	18,73	21,49	37,31	42,92
462,5	9,939	3,5228	1,684	1,839	3,678	2,06	1,62	4,577	72,45	16,94	20,73	34,77	46,05
550	10,18	3,5634	1,703	1,860	3,980	2,23	1,75	4,496	74,10	16,73	21,91	35,46	44,17
655	10,127	3,8087	1,821	1,988	4,238	2,37	1,86	4,068	79,46	17,98	23,45	38,03	40,17

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D: Metodologia de Superfície de Resposta – caminhando na superfície

Na metodologia de superfície de resposta, depois de um estudo exploratório de Taguchi, considera-se os 2 fatores mais significantes. Mesmo que na avaliação do DSP, os fatores granulometria e temperatura não apresentaram significância, esses apresentaram maior relevância. Assim, utilizou-se para a matriz inicial para os fatores granulometria e temperatura, aplicando como ponto central a melhor condição de ajuste encontrada no planejamento exploratório de Taguchi, sendo a granulometria de 327,5 ϕ m, e a temperatura de 550 °C para o calcário DSP.

A unidade (espaçamento) de granulometria é empregada como sendo as médias encontradas no conjunto de peneiras anterior ou subsequente. A unidade de temperatura empregada é de 50 °C, como já utilizado no planejamento exploratório para DSP.

Considerando o calcário CMG, os mesmos fatores do calcário DSP foram empregados para a matriz inicial, ressalta-se que, para CMG esses fatores apresentaram significância. A granulometria e temperatura de carbonatação são avaliados tanto para CMG, como para DSP.

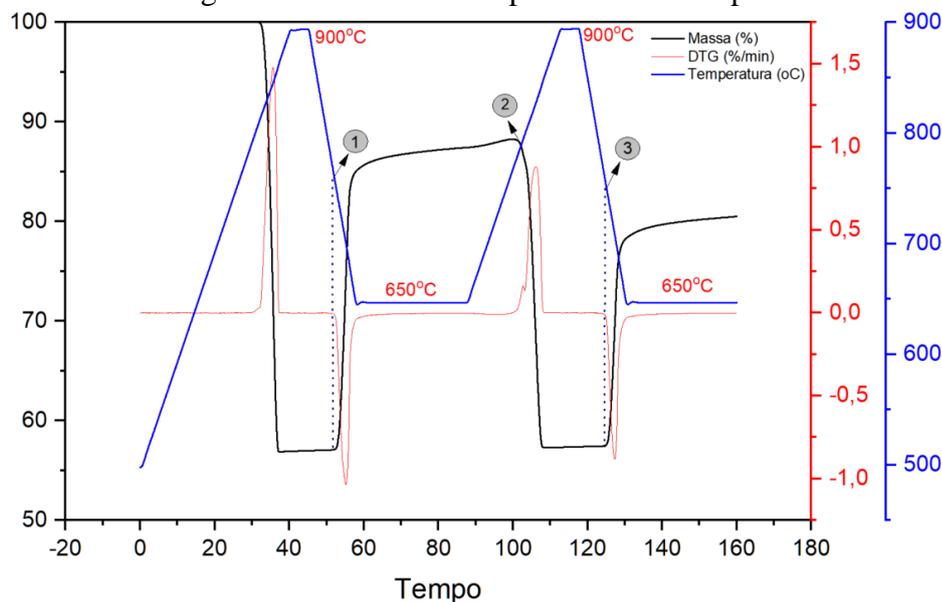
Para CMG a temperatura de carbonatação referente a melhor condição de ajuste encontrada no planejamento de Taguchi, foi igual a 750 °C. Assim, considerando a unidade de 50 °C para elaborar a matriz inicial no planejamento da superfície de resposta. O ponto alto em x_2 , referente a temperatura (+1), teria o valor de 800 °C. Entretanto, na temperatura de 800 °C não ocorre carbonatação, pois é uma temperatura de calcinação. Considerando essa condição, foi realizado um teste exploratório para avaliação da maior temperatura que poderia fazer parte do planejamento inicial.

No planejamento, definiu-se a temperatura inicial de calcinação do primeiro ciclo como 500 °C. Para verificar se ocorria diferença entre iniciar em 30 °C ou 500 °C, foram executados testes de confirmação. Foram executados testes em triplicatas e obtida uma diferença média de 0,19 mg na análise comparativa de perda de massa nas duas condições analisadas, com desvio padrão de 0,14 mg. Assim, optou-se em executar os testes a partir de 500 °C.

A Figura 43 apresenta 2 ciclos de CaL. A calcinação ocorreu em atmosfera de ar sintético (80% N₂ + 20% O₂), desde a temperatura de 500 °C até a temperatura ideal (800-900 °C), aplicando-se a razão de aquecimento de 10 °C/min e uma isoterma de 5 min, em seguida ocorreu o resfriamento até a temperatura de carbonatação do estudo (550-760 °C), aplicando-se a razão de resfriamento de 20 °C/min e faz-se e uma isoterma de 30 min, utilizando como atmosfera do

forno 85% de ar sintético e 15% de CO₂ pela entrada lateral controlado pelo AALBORG.

Figura 43 - Curva termogravimétrica do teste exploratório de temperatura de carbonatação



Fonte: Autoria própria.

A temperatura de calcinação foi de 900 °C e de carbonatação de 650 °C. Nessas condições, foi possível observar que a primeira carbonatação (1) se inicia em uma temperatura maior que 650 °C, que seria a isoterma de carbonatação. Ou seja, a condição de atmosfera contendo CO₂ proporcionaram uma carbonatação precoce na temperatura de 759°C (1). Ao fim da isoterma de carbonatação (30 min em 650 °C) essa etapa ainda se continuava até a temperatura de 773 °C (2) e, posteriormente, para o segundo o início da carbonatação ocorre em 756 °C (3). Então, optou-se pela avaliação de temperaturas de carbonatação de até 760 °C, ou seja, 10 °C a mais somente depois do ponto central avaliado.

A unidade granulometria é empregada como sendo as médias encontradas no conjunto de peneiras anterior ou subsequente. A unidade de temperatura empregada é de 50 °C, como utilizado no planejamento exploratório para DSP.

A partir dessa análise definiu-se as condições experimentais conforme mostrada na matriz 1 (Tabela 27) e as superfícies de respostas para os dois calcários são apresentadas na Figura 44.

Com os resultados da matriz 1 (Tabela 27), pode-se verificar que o YF era igual a 38 e o YC era igual a 37 para DSP, ou seja, a média das variáveis respostas considerando os fatores é muito próxima da média considerando o ponto central. Assim, pode-se verificar que ainda não é encontrada uma condição de superfície resposta, ou seja, o modelo encontrado é linear.

Tabela 27 - Matriz 1 para os calcários avaliados

Teste	DSP					CMG				
	x ₁	x ₂	φ _m (μm)	T (°C)	X _n (%)	x ₁	x ₂	φ _m (μm)	T (°C)	X _n (%)
1	-1,038	-1	275	500	37	-1,03	-1	69	740	75
2	1	-1	390	500	37	1	-1	98	740	74
3	-1,038	1	275	600	37	-1,03	1	69	760	74
4	1	1	390	600	38	1	1	98	760	74
5	0	0	327,5	550	36	0	0	82,5	750	76
6	0	0	327,5	550	38	0	0	82,2	750	76
7	0	0	327,5	550	38	0	0	82,5	750	75

Fonte: Autoria própria.

Os modelos lineares gerados foram obtidos, equações [48] e [49], sendo os planos apresentados na Figura 45.

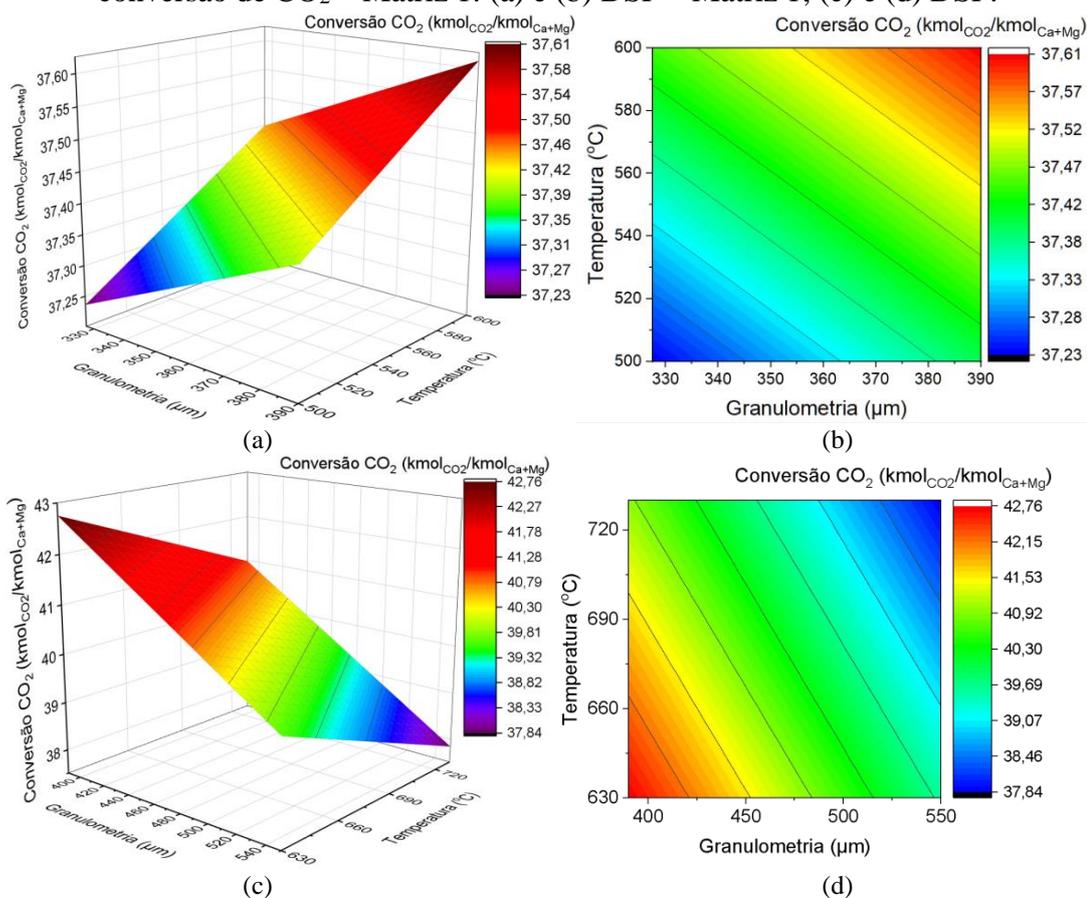
$$\hat{y} = 37,430 + 0,075x_1 + 0,142x_2 \quad [48]$$

$$\hat{y} = 40,640 - 2,15x_1 - 1,11x_2 \quad [49]$$

Observa-se na Figura 45 a e b que condições melhores ocorrem utilizando granulometrias maiores que 390 μm e temperaturas maiores que 600 °C.

Para o calcário DSP, a partir do modelo linear gerado, equação [48], e aplicando a proporção b_2/b_1 , obtém-se que cada unidade avançada no eixo x₁, deve-se avançar b_2/b_1 unidades em x₂. Assim, se cada unidade da granulometria avançada (próxima média entre as peneiras), avança-se 65 °C, para DSP, considerando que a unidade utilizada de temperatura é igual 50 °C. Avança-se para o caminho de máxima inclinação e chega-se mais perto do ponto máximo da superfície de resposta. A mesma análise foi feita para o CMG.

conversão de CO₂ – Matriz 1: (a) e (b) DSP – Matriz 1; (c) e (d) DSP.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 28 apresenta-se o caminho de máxima inclinação para definir a matriz 2, conforme dados apresentados em **negrito**. Ressalta-se que conforme os sinais negativos dos coeficientes do modelo, irá ocorrer o recuo dos valores de x_1 e x_2 , mesmo com o resultado positivo da proporção b_2/b_1 . A partir da determinação da máxima inclinação foi definida a matriz 2 (Tabela 29).

Tabela 28 - Caminho de máxima inclinação a partir dos testes definidos na matriz 1

Teste	DSP			CMG		
	ϕm (μm)	T ($^{\circ}C$)	Xn (%)	ϕm (μm)	T ($^{\circ}C$)	Xn (%)
1	390	615	38	69	717	74
2	462,5	680	41	58	684	57
3	550	745	34	49	651	73
4	-	-	-	41,5	618	68

Fonte: Autoria própria.

Tabela 29 - Matriz 2 para os calcários avaliados

Teste	DSP					CMG				
	x_1	x_2	ϕm (μm)	T ($^{\circ}C$)	Xn (%)	x_1	x_2	ϕm (μm)	T ($^{\circ}C$)	Xn (%)
1	-0,759	-1	390	630	42	-1,045	-1	58	695	74
2	1	-1	550	630	38	1	-1	82,5	695	75
3	-0,759	1	390	730	39	-1,045	1	58	745	76
4	1	1	550	730	38	1	1	82,5	745	77
5	0	0	462,5	680	41	0	0	69	720	71
6	0	0	462,5	680	43	0	0	69	720	72
7	0	0	462,5	680	41	0	0	69	720	73

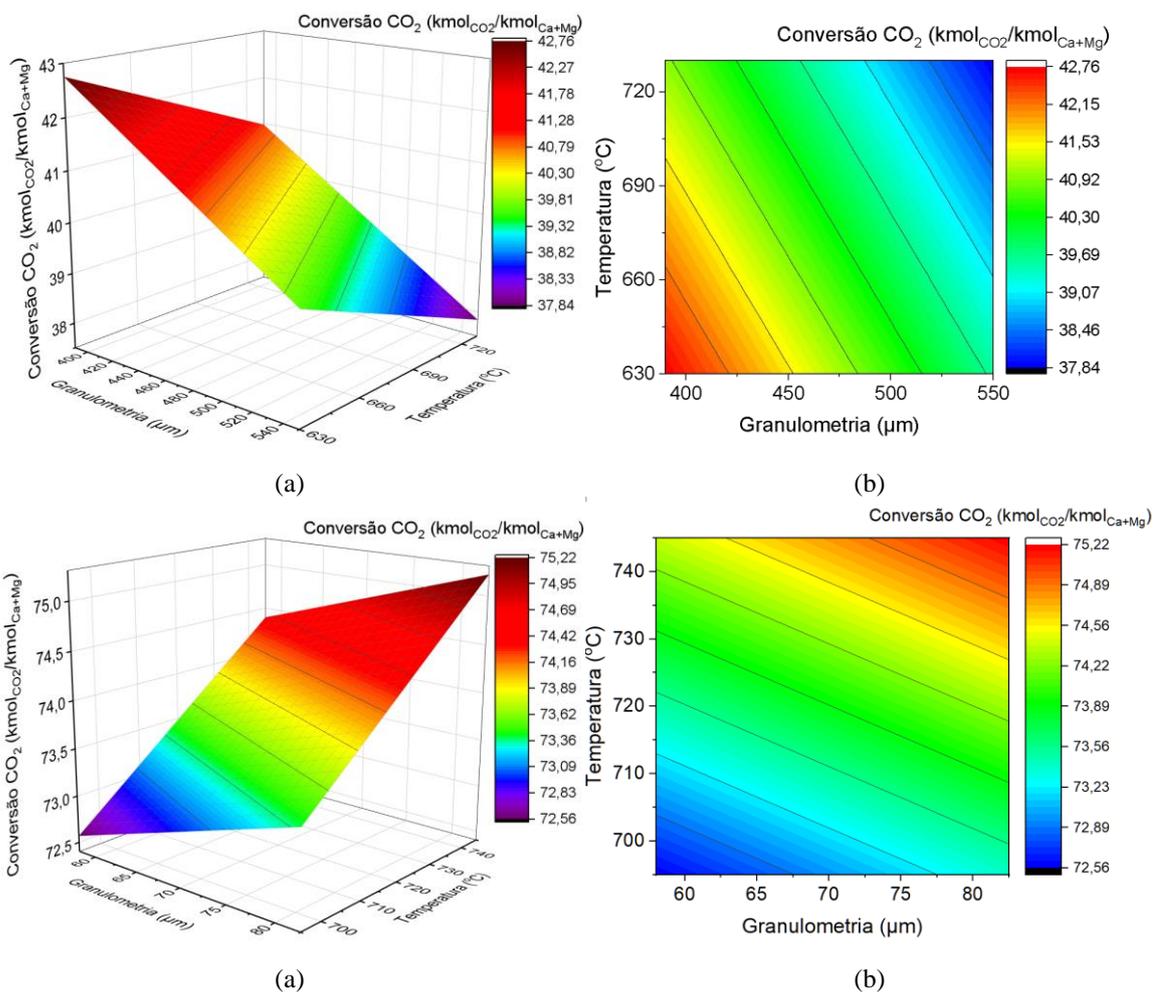
Fonte: Autoria própria.

Como os modelos lineares gerados, equação [50] e [51], é possível representar graficamente os planos e curvas de contornos para a etapa de carbonatação, conforme apresentados na Figura 45.

$$\hat{y} = 74,677 - 0,273x_1 - 0,197x_2 \quad [50]$$

$$\hat{y} = 73,914 + 0,36x_1 + 0,92x_2 \quad [51]$$

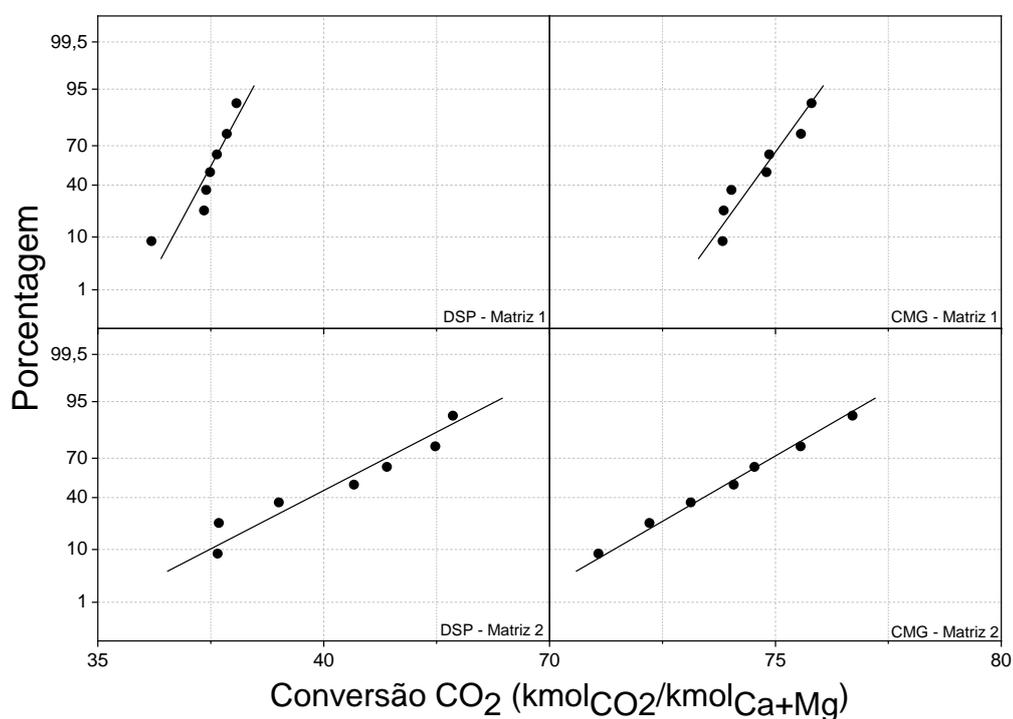
Figura 45 - Plano e curvas de contorno em função da granulometria e temperatura para conversão de CO₂ – Matriz 2: (a) e (b) DSP e (c) e (d) CMG



Fonte: Autoria própria.

Considerando o teste de Ryan-Joiner (similar ao Shapiro-Wilk) para avaliar se os dados obtidos na matriz 1 e matriz 2 apresentam uma distribuição normal, apresenta-se na Figura 46, onde a hipótese nula indica que os dados seguem uma distribuição normal, com p-valor menores que 0,05.

Figura 46 – Teste de normalidade referente à matriz 1 e 2 para amostras DSP e CMG



Fonte: Autoria própria.

Considerando os graus de liberdades, o F crítico tabelado é igual a 9,28 ($F_{0,05,3,3}$), sabendo que o F crítico é encontrado na tabela de pontos de porcentagem de distribuição F, 5% (BARROS NETO; SCARMINIO; ROY EDWARD BRUNS, 2010).

Considerando Tabela 30, o fator A da matriz 2 para o DSP apresenta influência relevante pelo critério simplificado de *Phadke* ($F >$ ou igual a 2). O modelo explica 7,13% de variação em torno da média, e a razão MQR/MQr (Média quadrática Regressão/Média Quadrática resíduo) é igual a 0,04, que é menor que o F crítico. Esse resultado corresponde que estatisticamente não existe significância para o calcário DSP na matriz1. Após os testes do caminho de máxima inclinação, o novo planejamento apresentou uma análise de regressão R^2 de 61,10%, um considerável aumento, comparado com a matriz inicial que apresentava R^2 igual a 7,13%.

Assim, as variáveis dependentes são explicadas pela variável dependente de uma maior forma. Para CMG modelo explica 15,08% para matriz1 e 17,81% para matriz 2, sem muita variação, e ainda, não apresenta nenhum fator com significância ou relevância significativa.

Tabela 30 - ANOVA para Matriz 1 e 2

Fonte de variação	Matriz 1					Matriz 2				
	GL	SQ	SMQ	F	P-valor	GL	SQ	SMQ	F	P-valor
DSP										
x ₁	1	0,025	0,025	0,04	0,861	1	11,195	11,195	3,07	0,178
x ₂	1	0,046	0,046	0,07	0,811	1	3,845	3,845	1,05	0,38
x ₁ x ₂	1	0,087	0,087	0,13	0,743	1	2,947	2,947	0,81	0,435
Modelo	3	0,156	0,052	0,08	0,968	3	17,183	5,728	1,57	0,36
Total	6	2,181				6	28,124			
Erro	3	2,026	0,675			3	2,482	1,241		
Falta de ajuste	1	0,089	0,089	0,09	0,791	1	8,459	8,459	6,82	0,121
Erro puro	2	1,937	0,969			2	2,482	1,241		
Varição explicada (R ₂)	7,13					61,10				
CMG										
x ₁	1	0,232	0,232	0,17	0,709	1	0,556	0,556	0,09	0,783
x ₂	1	0,25	0,25	0,18	0,699	1	3,349	3,349	0,54	0,514
x ₁ x ₂	1	0,25	0,25	0,18	0,699	1	0,119	0,119	0,02	0,898
Modelo	3	0,732	0,244	0,18	0,905	3	3,997	1,332	0,22	0,879
Total	6	4,857				6	22,446			
Erro	3	4,125	1,375			3	18,449	6,15		
Falta de ajuste	1	3,458	3,458	10,37	0,084	1	16,346	16,346	15,55	0,059
Erro puro	2	0,667	0,333			2	2,103	1,051		
Varição explicada (R ₂)	15,08					17,81				

Fonte: Autoria própria.