UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VERÔNICA ABRAHÃO SALIM

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA USANDO A TERMOGRAVIMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 EM SUBSTRATO SÓLIDO

NITERÓI
2005

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

VERÔNICA ABRAHÃO SALIM

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA USANDO A TERMOGRAVIMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 EM SUBSTRATO SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração. Química Analítica.

Orientador: **Prof^a. Dr^a. ANA MARIA TEIXEIRA**

Co-orientador: **Dr. MARCO ANTÔNIO GOMES TEIXEIRA**

NITERÓI
2005

VERÔNICA ABRAHÃO SALIM

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA USANDO A TERMOGRAVIMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 EM SUBSTRATO SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Química Analítica

Aprovada em setembro de 2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. ANA MARIA TEIXEIRA (orientador)
Pós-Graduação em Química/Universidade Federal fluminense

Dr. MARCO ANTONIO GOMES TEIXEIRA (co-orientador)
CENPES/Petrobrás

Prof. Dr. FERNANDO BENEDICTO MAINIER
Escola de Engenharia/Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK
Departamento de Geoquímica /Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA
Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro

NITERÓI
2005

A Deus, porque tudo em nossa vida tem uma finalidade e nada se realiza sem a sua vontade.

Aos meus pais e minha irmã por todos os momentos difíceis que enfrentei e eles sempre estiveram do meu lado me dando muito amor e incentivo para que continuasse caminhando com muita perseverança.

A Profª. Drª. Ana Maria, Dr. Marco Antônio e Drª. Maria Luisa por acreditarem na realização deste trabalho

Agradecimentos

Aos meus orientadores Profª. Drª Ana Maria Teixeira e Dr. Marco Antônio Teixeira, cuja total dedicação, confiança e incentivo possibilitou a execução deste trabalho.

A Profª. Drª Maria Luisa, pela amizade e palpites construtivos para o meu enriquecimento pessoal e da minha tese.

Aos meus amigos do laboratório: Kellen, Daniel, Damiana, Frederico e principalmente Deusa e Wildson que estiveram presentes durante a execução desta dissertação.

As minhas amigas Kellen, Natália e Ana Luisa, pela troca de conhecimento e apoio durante nossos estudos.

A minha amiga Álissa pela paciência e compreensão nos momentos difíceis.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha vida neste período.

A FAPERJ, pela concessão da bolsa de mestrado que foi de suma importância.

"Sem a convicção de uma harmonia íntima do universo, não poderia haver Ciência. Essa convicção é, e continuará a ser, a base de toda a criação científica. Em toda a extensão de nossos esforços, nas lutas dramáticas entre as velhas e as novas concepções, entrevemos a ânsia eterna de compreensão, a intuição inabalável da harmonia universal que se robustece na própria multiplicidade dos obstáculos que se oferecem ao nosso entendimento".

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO
DEDICATÓRIA
AGRADECIMENTOS
LISTA DE FIGURAS.
LISTA DE TABELAS
RESUMO
ABSTRACT
1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO.....16
1.1 OBJETIVO GERAL.....17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....17
2 INTRODUÇÃO.....18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....21
3.1 SOBRE A RETENÇÃO DE GÁS EM SUBSTRATO SÓLIDO.....21
3.2 SOBRE ANÁLISE TÉRMICA.....26
3.2.1 Breve histórico.....26
3.2.2 Definição.....27
3.2.3 Sobre a termogravimetria (TG).....29
3.2.4 Sobre a Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....30
3.2.5 Cinética química por técnica de análise térmica.....32
3.2.6 Causas da variabilidade de respostas experimentais em análise térmica.....35
3.3 BREVE REVISÃO SOBRE TRATAMENTO ESTATÍSTICO..... 36
4 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA.....38
4.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA TG/DSC.....38
4.2 QUANTOA S CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....41
4.3 OBTENÇÃO DO SUBSTRATO.....42
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO.....42
4.4.1 Caracterização térmica.....42
4.4.2 Caracterização microestrutural.....43
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO OBTIDO.....43

4.6 ESTUDO DA VARIABILIDADE DO EXPERIMENTO E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....43
4.7 ESTUDO CINÉTICO.....44
4.8 ASPECTOS ENERGÉTICOS DE REAÇÕES.....45
4.9 AVALIAÇÃO DO CICLO DE CARBONATAÇÃO PARA O $Ca(OH)_2$ COMERCIAL.....45
4.10 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS.....46
5 RESULTADOS EDISCUSSÃO.....47
5.1QUANTO A AMOSTRA UTILIZADA NO DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA 47
5.1.1 Condições de reação.....47
5.2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA OTIMIZADA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS.....54
5.2.1 Caracterização térmica do substrato.....54
5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO SUBSTRATO.....56
5.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO PRODUTO OBTIDO.....58
5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PRODUTO OBTIDO.....61
5.6 CICLO DE CARBONATAÇÃO 62
5.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS.....72
5.7.1 Quanto aos substratos de mesma espécie química, ou seja, de hidróxido de cálcio e com diferentes microestruturas.....72
5.7.2 Comportamento de diferentes hidróxidos de cálcio frente à retenção de CO_2.....80
5.7.3 Avaliação da retenção de CO_2 em substratos de diferentes espécies químicas.....83
6 CONCLUSÃO.....89
7 SUGESTÕES.....91
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....92
9 ANEXOS.....97

Lista de Figuras

Fig 1 Curva de DSC(1) e de DDSC (2) para o metal zinco em cadinho de alumina com massa de amostra de15mg em 10°C min^{-1}

Fig. 2 Curva de oxalato de cálcio obtida no equipamento Netzsch modelo STA- 409 Luxx

Fig. 3 Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 10mg, 2.5º$Cmin^{-1}$

Fig. 4 Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 10mg, 20º$Cmin^{-1}$

Fig. 5 Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 20mg e 2.5º$Cmin^{-1}$

Fig. 6 Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 20mg e 20º$Cmin^{-1}$

Fig. 7 Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 5º$Cmin^{-1}$

Fig. 8 Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 20º$Cmin^{-1}$

Fig. 9 Curvas de repetibilidade do $Ca(OH)_2$ comercial M1

Fig. 10 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10º$Cmin^{-1}$

Fig. 11 Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ comercial de marca M1

Fig. 12 Micrografia obtida para o $Ca(OH)_2$ comercial da marca M1

Fig. 13 Espectroscopia de Energia Dispersiva obtida para a partícula de $Ca(OH)_2$ comercial M1

Fig. 14 Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 10º$Cmin^{-1}$

Fig. 15 Curva de $CaCO_3$ obtido da reação entre o $Ca(OH)_2$ e o CO_2

Fig. 16 Curva de DSC entre a faixa de temperatura que ocorre a carbonatação do substrato $Ca(OH)_2$: 20mg, 10°cmin-1

Fig. 17 Difratograma do $CaCO_3$ experimental obtido a partir da reação hidróxido de cálcio com CO_2 nas condições usadas na termogravimetria

Fig. 18 Curva de TG para a reação o 1ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

Fig. 19 Curva de TG para a reação o 2ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

Fig. 20 Curva de TG para a reação o 3ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

Fig. 21 Sobreposição das curvas de TG para o cilclo de carbonatação do hidróxido de cálcio

Fig.22 Sobreposição das curvas de TG para o hidróxido de cálcio em isoterma

Fig. 23 Sobreposição das curvas de TG para a decomposição de $Ca(OH)_2$ (1) e para a retenção de CO_2 (2)

Fig. 24 Avaliação qualitativa das retas de isoconversão de acordo com o método de Friedman

Fig. 25 Avaliação qualitativa das retas de isoconversão de acordo com o método de model-free

Fig. 26 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a quente: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10ºCmin^1

Fig. 27 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10ºCmin^{-1}

Fig. 28 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação com álcool: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10ºCmin^{-1}

Fig. 29 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado: cadinho de Al_2O_3, 20 mg, 10ºCmin^{-1}

Fig. 30 Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado (Amostra 1)

Fig. 31 Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio (Amostra 2)

Fig. 32 Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação em meio de etanol (Amostra 3)

Fig. 33 Micrografia do $Ca(OH)_2$: (A) $CaOH)_2$ obtido em sistema fechado, (B) $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio, (C) $Ca(OH)_2$ por precipitação em etanol , (D) $Ca(OH)_2$ comercial

Fig. 34 Espectroscopia de Energia Dispersiva para a partícula de $Ca(OH)_2$: : (A) $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio, (B) $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado, (C) $Ca(OH)_2$ por precipitação alcoólica

Fig. 35 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação com álcool: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 36 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 37 Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 38 Sobreposição das curvas de TG das amostras $Ca(OH)_2$ obtido sob condições experimentais: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 39 Curva de TG para o CaO comercial em N2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig.40 Curva de TG da reação entre o CaO comercial em CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig.41 Curva de TG para o $Fe(OH)_3$ em N2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 42 Curva de TG para a reação entre o $Fe(OH)_3$ em CO2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 43 Curva de TG para o MgO sob N2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 44 Curva de TG para a reação do MgO com o CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 45 Curva de TG para o $CaSO_4$ em N2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 46 Curva de TG para a reação entre o $CaSO_4$ e o CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Fig. 47 Curva de TG para a lama de $Ca(OH)_2$ em isoterma em N_2

Fig. 48 Curva de TG para a lama de $Ca(OH)_2$ em isoterma em CO_2

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Temperatura de decomposição do oxalato de cálcio monohidratado

TABELA 2- Condições experimentais estudadas na reação entre o substrato e o CO_2

TABELA 3- Dados gerados a partir das curvas de termogravimetria para o $Ca(OH)_2$ comercial das marcas M1 e M2

TABELA 4- Valores de repetitividade das medidas do $Ca(OH)_2$ comercial

TABELA 5- Estatísticas da retenção de CO_2 por dois substratos comerciais em uma condição central do planejamento de experimentos

TABELA 6- Picos característicos do hidróxido de cálcio comercial

TABELA 7- Valores teórico e experimental dos picos presentes no difratograma do $CaCO_3$

TABELA 8- Valores dos parâmetros calculados

TABELA 9 - Valores experimentais dos picos referentes aos hidróxidos preparados em deferentes condições

TABELA 10- Densidade aparente dos diferentes substratos

Lista de Siglas

TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
ICTAC	*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ES	Elétrons secundários
GEE	Gases de efeito estufa
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*
ONU	Organização das Nações Unidas
MDL	Mecanismo de desenvolvimento limpo
CER	Certificados de emissões reduzidas

Resumo

Este trabalho teve o objetivo de desenvolver uma metodologia capaz de avaliar a retenção de um gás em um substrato sólido. A técnica utilizada para este estudo foi à análise térmica, uma técnica baseada em medidas simultâneas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando ser uma ferramenta adequada ao monitoramento desta reação. Na avaliação deste estudo foram usados CO_2 de alta pureza, hidróxidos de cálcio, outros materiais comerciais e hidróxidos sintetizados experimentalmente. Como índice de referência foi avaliada a capacidade de captura de CO_2 em $Ca(OH)_2$. O experimento de carbonatação foi realizado, sob diferentes condições experimentais, tais como: taxa de aquecimento e massa do substrato. Um parâmetro importante foi o tamanho das partículas dos hidróxidos avaliados, pois estas têm uma influência fundamental na eficiência da reação com o CO_2. Para uma exploração mais ampla sobre a microestrutura desses substratos foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).Os experimentos realizados mostraram que a metodologia proposta, mesmo possuindo variáveis que influenciam na eficiência da reação, foi capaz de gerar excelentes resultados. Através da técnica TG-DSC utilizada foi possível trabalhar com uma quantidade muito pequena de amostra, na faixa de miligramas e foi possível monitorar o tempo de reação utilizando uma taxa de aquecimento pré-determinada. Dados de energia relacionado à formação do produto gerado na reação entre o substrato e o CO_2 também foram obtidos. Por fim, a termogravimetria também gerou dados que permitiram calcular parâmetros cinéticos em modo isotérmico e dinâmico, com concordância aceitável entre si.

Palavras-chave: Retenção de CO_2. Absorção de gases em fase sólida. Leito Fluidizado. Análise térmica. Reações gás-sólido.

Abstract

The main objective of this work was to promote a methodology to evaluate gas retention in a solid substrate. The applied technique to this study was thermal analysis, which is based on thermogravimetric simultaneous measures (TG) and differential exploratory calorimetry (DSC) that shaved itself to be on adequate technique to monitor the reaction monitoring. Commercial calcium hydroxide, synthesized hydroxides, and CO_2 were used in the evaluating of this work. The capture capacity of CO_2 in $Ca(OH)_2$ was used as a reference index. The carbonatization experiment was realized under experimental different conditions, especially varying the heating rate and mass of substrate. The size of the particles of the evaluated hydroxides was an important parameter, due to the influence on the efficiency of the reaction with CO_2. X-Ray Diffraction (DRX) and Electronic Microscopy were used to a better explore the substrate microstructure. The results of this study showed the proposed methodology was adequate. Through TG-DSC, it was possible to work with small quantities of sample (milligrams) and control the reaction time using a pre-determined rate heating. Date of energy related to the formation of the product generated in the reaction between the substrate and CO_2 had been also gotten. Finally the thermogravimetric also generated dates that had allowed calculating kinetic parameters in isothermal and dynamic way, with acceptable agreement between itself.

Key words: CO_2 retention. Gas absorption. Fluidized Bed. Thermal analysis. Gas-solid reaction

1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVO DO TRABALHO

De acordo com a literatura pesquisada, os estudos de avaliação da retenção de um gás num substrato sólido são feitos em reatores de leito fluidizado, em sua maioria. Nestes experimentos tornam-se necessários um sistema contendo um reator e um sistema contendo o detector da resposta gerada. Observou-se na literatura que os aparatos montados consitiam de muitos componentes tornando-se um sistema complexo, de alto custo e de difícil acesso para estudos em escala laboratorial.

Por outro lado, um sistema de análise térmica consiste de um reator e um detector compactados num mesmo aparato. Além disso, requer uma pequena massa de amostra e permite o acesso fácil ao produto de reação.

Portanto, no caso de processos que ainda estão em fase de avaliação, ou seja, o comportamento das variáveis experimentais ainda está sendo avaliado e otimizado, técnicas de análise térmica se apresentam como ferramentas adequadas de trabalho. A termogravimetria, por exemplo, gera dados de massa inerente à reação sólido-gás e a calorimetria exploratória diferencial geram dados de energia.

Os trabalhos encontrados na literatura e relativos à aplicação termogravimétrica em reações de retenção de uma espécie gasosa se referem ao gás SO_2 e tiveram como objetivos a determinação de parâmetros cinéticos da reação.

O escopo do trabalho aqui apresentado se refere à aplicação de técnicas de análise térmica de forma mais ampla e se justifica pelo propósito de avaliar o uso da termogravimetria como ferramenta para *ranquiar* substratos sólidos quanto ao seu potencial de retenção de uma espécie em fase gasosa. Não foram encontrados na literatura trabalhos enfocando esta aplicabilidade da análise térmica, sendo esta a motivação do desenvolvimento deste trabalho.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi gerar um procedimento baseado na termogravimetria que possa ser aplicado na ordenação de materiais, de acordo com o seu potencial como retentor de uma espécie química presente numa corrente gasosa.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver e implementar um procedimento baseado numa técnica de termogravimetria com aumento de massa;
- ✓ Avaliar a retenção de CO_2 num substrato de hidróxido de cálcio gerando, neste caso, produtos que não representam um passivo ambiental num possível processo em escala industrial;
- ✓ Implementar uma metodologia que permita estabelecer um *ranking* de substratos quanto ao propósito de retenção de uma espécie química em contato com uma corrente gasosa.

2 INTRODUÇÃO

O uso de fase sólida para a retenção de espécies químicas, em fase de vapor, tem sido amplamente divulgado na literatura. Em geral a retenção da espécie gasosa ocorre devido uma reação química entre o material e a referida espécie e, portanto, acarreta numa variação de massa. Esta variação pode ser determinada e usada como um parâmetro de monitoramento da reação. Paralelamente, deve ser considerado que existe um compromisso entre a eficiência da reação e o gasto de energia quando se avalia a aptidão do material para retenção de uma espécie química.

As fases sólidas, ou seja, os materiais avaliados e escolhidos para a retenção de espécies químicas em correntes gasosas, apresentam algumas características peculiares que favorecem a reação entre o sólido e o gás. Os sólidos utilizados possuem estruturas cristalinas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação entre este e a espécie gasosa[1]. Dentre estes materiais os mais utilizados são: $Ca(OH)_2$, CaO, ferrita de cálcio, calcários calcíticos e dolomíticos, alguns óxido, carvões ativados, alumina ativada, zeólitos e solos sedimentados[1].

Estão sendo estudadas também a síntese e caracterização de novos materiais, cuja microporosidade e acidez podem ser controladas pelo método de preparação e que, por este motivo, se prevê que possam ter uma importância fundamental em processos de secagem,

separação e armazenamento de gases, em química fina e, de um modo geral, em catálise heterogênea.

Vários trabalhos baseados na retenção entre sólido e gás estão sendo feitos, principalmente para diminuição da liberação de gases que influenciam no ambiente causando o efeito estufa. O agravamento do efeito estufa, segundo previsões científicas acarretará no aumento da temperatura média da superfície terrestre e no aumento do nível médio do mar no decorrer do próximo século.

Entre os gases que existem naturalmente na atmosfera, aqueles que produzidos em excesso geram maiores problemas ambientais são: metano, óxido nitroso, ozônio, dióxido de enxofre e dióxido de carbono e, destes, o SO_2 e o CO_2 são os mais importantes, pois são emitidos a partir da queima de combustíveis fósseis, particularmente o carvão para a produção de energia. Carvões provenientes de minas brasileiras possuem teores de enxofre que variam de 1 a 6%, com isso na queima de carvão há liberação de óxidos de enxofre na forma de SO_2 e SO_3. Tem-se investido consideravelmente na absorção deste e vários outros gases, pois são os mais responsáveis pelos problemas causadores da poluição atmosférica[2].

Habitualmente considera-se que o controle da poluição atmosférica implica na utilização de equipamentos de remoção de poluentes, mas existe um conjunto de outras medidas, como o pré-tratamento ou a substituição de matérias-primas e combustíveis, a adição de tecnologias menos poluentes, que podem ser tomadas ao nível do processo com ganhos significativos para a qualidade do ar. As utilizações de energias alternativas, como a eólica ou a solar, são também medidas importantes, uma vez que permitem a obtenção de energia através da ação do vento e da luz solar sem ser necessário recorrer à queima de combustíveis fósseis[3].

Um dos responsáveis pelo Efeito Estufa é o gás carbônico, cujas emissões no Brasil, provenientes da utilização de diversos tipos de combustíveis, cresceram nos últimos 40 anos. É importante ressaltar que os países desenvolvidos são os que mais contribuem para o aumento dos gases do efeito estufa (GEE)[3].

A utilização do CO_2 produzido representa um importante aspecto no controle do efeito estufa e, conseqüentemente, no desenvolvimento sustentável de que tanto se fala nos meios acadêmicos e científicos. Existem aumentos em relação ao aquecimento global e, assim, há um grande interesse mundial para a redução de emissões que contribuem para o efeito estufa, particularmente do CO_2.

A indústria a cada dia vem trabalhando a questão das emissões gasosas e tem implementado várias tecnologias para a remoção de CO_2 e de outros gases da atmosfera. O CO_2 pode ser removido através de alguns métodos de adsorção e absorção por sorventes sólidos, como carbonato de potássio e de prata, óxido de cálcio, silicato de sódio e outros.

Uma estratégia para diminuir o teor de CO_2 na atmosfera e que se baseie em fontes de energia renováveis ou que visem o uso de combustíveis não fósseis seria de grande importância para o desenvolvimento sustentável do planeta. Entretanto, considerando-se o aspecto econômico mundial envolvido numa mudança radical de fonte de energia, tal estratégica não se viabilizará num curto prazo.

De modo a garantir um desenvolvimento sustentável e contribuir para a diminuição do teor de CO_2 na atmosfera, a retenção deste gás num substrato, seja líquido, sólido ou gasoso, é uma alternativa para a diminuição desta espécie. De acordo com a revisão da literatura apresentada, vários estudos estão sendo feitos na avaliação da retenção, principalmente de CO_2 e SO_2. Entretanto pesquisadores ainda não apresentaram uma técnica universal para retenção desses gases em fase sólida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SOBRE A RETENÇÃO DE GÁS EM SUBSTRATOS SÓLIDO

Atualmente tem sido bastante estudado a retenção de gases em sólidos para vários fins. A princípio, o interesse se aplicava na purificação de correntes gasosas. Por exemplo, alguns processos tinham o intuito de eliminar metais que contribuíam para a corrosão. O desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias contribuíram para o aumento do despejo de resíduos industriais nos recursos naturais[4,5]. A pesquisa e o desenvolvimento de processos tem entre seus objetivos minimizar os efeitos nocivos destes efluentes, em particular, contaminados com metais pesados no ambiente.

O processo de adsorção é muito influenciado pelas propriedades físicas do material adsorvedor, a natureza química da superfície e o tamanho dos poros. A adsorção terá um caráter mais forte na superfície porosa e se torna menor conforme a diminuição dos poros[6,7].

Durante a adsorção, os poluentes gasosos são removidos da corrente de gás aderindo-se na superfície de um sólido. As moléculas gasosas são chamadas de adsorvante e o sólido recebe o nome de adsorvedor. O sólido é poroso e o processo de adsorção ocorre em etapas como: passagem dos poluentes da corrente gasosa para a superfície externa da partícula adsorvedora; as moléculas dos poluentes migram para a superfície interna porosa, e com isto as moléculas aderem na superfície dos poros[7].

Este método possui algumas vantagens como: reaproveitamento do material adsorvedor; um controle totalmente automático é possível e a capacidade de remover

contaminantes gasosos presentes em correntes de processos até níveis extremamente baixos. Suas desvantagens são: diminuição progressiva da capacidade de adsorção, ou seja, vai decrescendodo progressivamente em função do número de ciclos do processo[7].

Atualmente, alguns adsorventes e absorventes são usados, em larga escala, em processos de secagem, como catalisadores ou suporte de catalisadores, na separação e purificação de gases e líquidos e também no controle da poluição quer em fase líquida ou sólida. As técnicas que envolvem adsorção têm contribuído para o conhecimento das propriedades como a área específica e o tipo de porosidade de materiais sólidos finamente divididos. A adsorção na fase sólida é usada também na remoção de contaminantes orgânicos de efluentes aquosos. Estas propriedades têm uma relação direta com as aplicações destes sólidos.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que propuseram uma metodologia avaliando a retenção de espécies gasosas em vários substratos sólidos, teve como objetivo a diminuição das emissões dos gases que causam inúmeros problemas ambientais. O processo de adsorção é muito influenciado pelas propriedades físicas do material adsorvedor, a natureza química da superfície e o tamanho dos poros.

Para melhores condições na retenção destes materiais que são prejudiciais ao meio ambiente, alguns trabalhos buscam uma alternativa à conversão energética, a partir da queima de carvão brasileiro. Silva[2] estudou a retenção de SO_2 por calcário e o processo foi realizado num reator de leito fluidizado, com diâmetro interno de 0,16 m e altura de 0,45 m. A velocidade do ar de fluidização foi ajustada para 0,40 milisegundos, e aquecido a temperaturas de 750°C a 900°C. Uma vazão constante de SO_2, injetado num misturador de gases, foi regulada para uma concentração de 940 ppm, medida na saída do ciclone do reator. Esta concentração equivale aproximadamente a emitida pela combustão de um carvão contendo 1% de enxofre. O calcário foi rapidamente injetado no leito fluidizado e os valores de concentração dos gases SO_2, O_2, CO e CO_2, temperatura e velocidade de fluidização foram monitorados durante todo o ensaio [2].

Um fator de grande importância nas reações feitas em leito fluidizado é o tamanho das partículas do material utilizado. A literatura cita que o aumento da granulometria das

partículas dos calcários, aumenta também a penetração dos gases para dentro da partícula. Portanto, é importante que as partículas tenham um tamanho que seja favorável a penetração dos gases, favorecendo sua retenção e conseqüentemente a diminuição de suas emissões para o ambiente [6].

Como nos últimos anos, a poluição atmosférica é, entre os problemas ambientais, um dos mais graves e complexos devido a sua forma de dispersão dos poluentes, podemos perceber que vários pesquisadores têm investido muito neste assunto. Vários processos estão sendo estudados e dentre eles o processo de adsorção em leito fluidizado tem encontrado bom potencial de aplicação, observando que sua fluidodinâmica favorece o contato gás-sólido e a mistura das partículas. Vários autores[8] também avaliaram processo de adsorção de SO_2 em argilas em sistemas de leito fluidizado. Neste sistema a eficiência da adsorção foi em função das características físicas e químicas do adsorvente e dos mecanismos de adsorção. Foi feita a caracterização física do adsorvente na qual foi obtida a área superficial como, porosidade, tamanho e distribuição dos poros e massa específica[8].

Pesquisa neste assunto estão sendo desenvolvidas há muitas décadas. Um processo desenvolvido para retenção de SO_2 e CO_2 foi o processo da queima de carvão em leito de partículas sólidas de pequena granulometria. Essa tecnologia permite a introdução de calcário como agente dessulfurizante, permitindo um resultado significativo das emissões sulfurosas para a atmosfera. Os calcários são materiais compostos de cálcio que atuam como sorventes do SO_2. A retenção do enxofre pelo calcário pode ser escrita através das seguintes reações[6]:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4$$

Como pode-se observar estão sendo feitos estudos da retenção de alguns gases em fase sólida. Um outro trabalho para captura de CO_2 foi feito em processo de leito fluidizado de CaO. Foram feitos experimentos para investigar a reação de carbonatação de óxido de cálcio para captura de CO_2 em altas temperaturas. Os resultados mostraram que eficiência

da captura de CO_2 é muito alta, sendo que esta eficiência vai diminuindo com o número de ciclos de carbonatação/calcinação. Através dos experimentos realizados foi concluído que o leito fluidizado contendo CaO foi satisfatório para alcançar efetiva eficiência na captura de CO_2[9]. Os sólidos podem ser usados em larga faixa de temperatura, rejeitos líquidos não são regenerados e os sólidos podem depositar sem inadequada precaução ambiental[10].

Alguns autores[11] também estudaram o desempenho para absorção cíclica de CO_2 através de alguns sólidos. Os materiais utilizados foram pedra calcária comercial e acetato de cálcio, sendo testados a capacidade que ambos tinham para suportar repetidos ciclos de carbonatação. A mudança estrutural desses materiais foi determinada por meio de um modelo para avaliação de áreas superficiais chamado de modelo B.E.T.[11].

Como a emissão de dióxido de carbono da queima de combustíveis fósseis é um dos principais contribuintes para o aquecimento global e mudanças climáticas, Oberziner, mostrou que o seqüestro de carbono em minas de carvão abandonadas é um dos métodos mais promissores das várias alternativas de seqüestro geológico atualmente investigado. O objetivo do trabalho foi avaliar a capacidade cinética de adsorção de CO_2 utilizando um carvão mineral, com aproximadamente 60% de cinzas, proveniente de mina abandonada de Santa Catarina. Foi determinada a isoterma de adsorção a temperatura ambiente através do método estático. A capacidade máxima de adsorção do carvão é cerca de 0,1mmol /g. Foram também realizados testes de adsorção em leito fixo contendo partículas de carvão e o modelo matemático da força motriz linear (LDF) foi utilizado para descrever a dinâmica da adsorção de CO_2. Os resultados mostraram que a cinética de adsorção é rápida[12].

Materiais sólidos estão sendo usados para a retenção de gases com diferentes finalidades. Na literatura[13] estão sendo apresentados vários estudos relativos à análise e descrição dos fluxos de sólido e gás, e as características predominantes de contato gás-sólido em unidades de fluidização. Existem várias possibilidades do modo de contato, dependendo do tamanho médio, densidade e formas das partículas e densidade, viscosidade e velocidade média do gás.

Considerando o aspecto econômico, a retenção de alguns gases, em especial do CO_2, é bastante importante, tendo em vista a possibilidade de financiamento internacional

com base nos princípios do Protocolo de Quioto. Cada proposta citada para a retenção de CO_2, diminuindo seu teor na atmosfera, tem vantagens e desvantagens. Uma alternativa pouco discutida é a retenção de CO_2 num substrato sólido, de modo que este possa ser reutilizado não acarretando nenhum impacto ambiental significativo. Neste caso a retenção de CO_2 ocorreria através da reação entre este gás e um sólido, o que envolveria condições reacionais peculiares devido à capacidade do gás. As condições experimentais como temperatura e tempo estariam intimamente ligados e a razão entre a massa de substrato e o volume de gás injetado, no meio reacional, estaria diretamente relacionada com a microestrutura do sólido, com a massa do substrato e a forma sob a qual ele apresenta. Alguns pesquisadores citam a retenção do CO_2 em substratos naturais [14,15].

As tecnologias de mitigação de CO_2 lidam como utilizar combustíveis fósseis, óleo e gás com emissões reduzidas de CO_2. A maioria dos desenvolvimentos enfatiza melhoria e eficiência na geração e utilização de energia e na remoção e recuperação de CO_2. Usualmente, os estudos que avaliam a eficiência de captura de CO_2 por um material sólido são feitos em reatores de leito fixo[15,16] e de leito fluidizado[17,18,19]. Tais experimentos envolvem uma grande quantidade de amostra, alto custo de energia e um sistema onde o reator é independente do detector. Uma opção de baixo custo e que gera resultados confiáveis para a avaliação da capacidade de retenção de um gás num sólido é a utilização de técnicas de análise térmica. Tais técnicas são amplamente usadas no estudo de reações nas quais ocorrem perdas de massa, entretanto, se mostram também adequadas para situações onde ocorrem aumentos de massa.

A análise térmica é uma técnica analítica que usa uma pequena quantidade de massa e uma taxa de aquecimento determinada. Através desta técnica obtém-se dados quantitativos referentes ao ganho de massa do substrato avaliado. Esses dados possibilitam investigar a estabilidade térmica e a pureza do substrato, além de monitorar o processo de obtenção do produto obtido através da reação com o CO_2. Além disto, dados de energia da reação também são gerados simultaneamente aos dados de perda ou ganho de massa.

3.2 SOBRE ANÁLISE TÉRMICA

3.2.1 Breve histórico

Os primeiros registros da utilização de métodos térmicos com propósitos analíticos foram os séculos XVI e XVII quando o domínio do maçarico permitiu a realização dos primeiros ensaios de redução sobre o carvão, auxiliando a descoberta de vários elementos metálicos.

No desenvolvimento dos métodos termoanalíticos existiram alguns problemas relacionados com a medição da temperatura, pois esta por muito tempo só podia ser sentida, não se dispondo de meios para medi-la. Em 1724, Fahrenheit inventou o termômetro a álcool e o de mercúrio. Celsius, em 1742, criou o termômetro de escala centesimal e, em 1748, Mortimer Johnson, visando o estudo da expansão térmica dos metais, desenvolveu os termômetros termoelétricos. Estes termômetros representaram um grande avanço para os métodos térmicos que eram restritos aos termômetros de vidro cuja temperatura máxima de trabalho era de cerca de 300°C[20].

Os primeiros métodos termoanalíticos começaram a ser aplicado por volta de 1800. A evolução desta técnica se deu lentamente e os trabalhos iniciais resultaram de esforços isolados de alguns grupos de pesquisadores, empregando instrumentos rudimentares[21].

Um outro aspecto importante na evolução dos métodos termoanalíticos foi o relacionado com sistemas que permitissem acompanhar a variação de massa sofrida pela amostra durante seu aquecimento. Para esse acompanhamento, em 1905, Brill acoplou um forno e balança para estudar a termodecomposição de carbonatos de alcalinos terrosos. Porém, a palavra termobalança foi introduzida na ciência por Kotaro Honda, em 1915. O equipamento construído foi empregado para estudar a curva de termodecomposição do $MnSO_4.4H_2O$. Com os dados obtidos publicou o primeiro trabalho sobre a termogravimetria. A utilização da termogravimetria para a obtenção de parâmetros cinéticos foi feita pela primeira vez por Kajirai e Akahira, em 1925, analisando a deterioração térmica de materiais de isolamento elétrico para predição de sua vida útil [22].

Em 1964, um método denominado Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) conseguiu melhorar, consideravelmente a utilidade da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) em análise quantitativa. Esse sistema tem o propósito de mede a diferença de energia necessária para manter a amostra à mesma temperatura do cadinho de referência durante o aquecimento linear de ambas.

3.2.2 Definição

Segundo a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) análise térmica é um termo utilizado para definir um grupo de técnicas em que a propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a um programa controlado de temperatura[23] .

Nos últimos anos, o desenvolvimento da instrumentação termoanalítica tem-se caracterizado pela combinação de métodos térmicos com outros métodos de análise, como: espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios-X, cromatografia em fase gasosa, espectrometria de massa e outros. Essas combinações resultaram em um aumento da informação fornecida pelos métodos em questão. A tendência atual em relação à instrumentação termoanalítica consiste em controlar, processar e registrar os dados através de microprocessadores adequadamente programados.

Atualmente, novas aparelhagens de análise térmica têm sido desenvolvidas permitindo a utilização de técnicas simultâneas como, por exemplo, TG e DSC, aplicadas à mesma amostra, avaliando variações de massa e aspectos energéticos. As medidas simultâneas são utilizadas, principalmente, para o estudo de materiais poliméricos e de estabilidade de produtos químicos [22,24].

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação dos teores de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação; diagrama de fases; determinação de calor específico e outras.

Uma grande vantagem é a pequena quantidade de amostra, ou seja, estas técnicas permitem que se trabalhe com unidades de miligramas de amostras. Possuem também uma

variedade de resultados em um único gráfico e pode ser aplicada em diversas áreas: alimentícia, farmacêuticas, petroquímica, polímeros, dentre outras.

Em um sistema de análise térmica genérico, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que conduz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é ampliado eletronicamente e aplicado ao dispositivo de leitura e registro[25].

As técnicas de análise térmica mais utilizadas são:

✓Termogravimetria (TG – *Thermogravimetry*), que mede a perda ou o ganho de massa de uma substância em função da temperatura.

✓ Calorimetria exploratória diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), que mede a quantidade de energia envolvida nos processos físicos ou químicos de uma amostra que é submetida a um programa de temperatura controlada juntamente com um material de referência termicamente inerte.

✓Análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), que mede a variação de temperatura de uma amostra em relação a uma referência quando esta é submetida a uma programação de aquecimento ou resfriamento controlado.

Os métodos tradicionais de análise térmica, como descrito anteriormente, são usados para estudar a variação da massa do composto e os efeitos de entalpia. No entanto, os gases libertados da decomposição térmica de um dado material não podem ser separados e nem tão pouco detectados diretamente por estes métodos.

3.2.3 Sobre termogravimetria (TG)

A técnica de análise termogravimétrica (TG) é basicamente quantitativa no que se refere à perda ou ganho de massa. Entretanto, a mudança de temperatura na qual ocorre o evento é qualitativa, pois dependerá do instrumento, das características da amostra e das condições em que foi analisada. Esta técnica mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada, enquanto a substância é submetida a uma programação de variação de temperatura. A amostra é colocada em um cadinho que fica em uma balança posicionada no interior de um forno, podendo trabalhar em condições de alto vácuo ou sob diferentes atmosferas. A variação de massa é registrada com precisão de 0,1μg e ocorre devido a fenômenos físicos e químicos como, por exemplo, a decomposição térmica, a retenção de gás, a dessorção de espécies previamente absorvidas ou adsorvidas[26].

No estudo de processos de adsorção, a termogravimetria é utilizada, também para determinação do equilíbrio sólido-fluido entre o adsorvente e o adsorvato. Para isso, são determinadas as isotermas de equilíbrio, ou seja, a variação da quantidade de adsorvato retida no sólido, em função da sua concentração no fluido em contato, a uma dada temperatura[27,28].

A exposição à temperatura elevada pode alterar a estrutura química, conseqüentemente as propriedades físicas do material. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil de resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura[29].

As curvas termogravimétricas apresentam informações sobre estabilidade térmica e a composição da amostra original, composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda a composição de resíduos, se houver. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processo térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais[30].

A termogravimetria como qualquer técnica experimental, tem algumas variáveis que afetam os resultados da temperatura na amostra, como:

- Taxa de aquecimento
- Natureza do gás de arraste e sua vazão
- A geometria e o material dos cadinhos
- A posição do termopar que mede a temperatura, a qual está sendo submetida à amostra
- Quantidade e tamanho das partículas da amostra
- Condutividade térmica das amostras

O tipo de atmosfera introduzida na termogravimetria dependerá do processo a ser investigado. Assim, na avaliação da decomposição térmica deve ser utilizado um gás inerte, para que somente efeitos da temperatura sobre a amostra sejam verificados. Já nos estudos de oxidação com a temperatura, a atmosfera deverá ser reativa, neste caso o oxigênio ou o ar são introduzidos no equipamento[25].

Quanto ao tamanho, as partículas menores alcançam o equilíbrio, a uma dada temperatura, de maneira mais satisfatória que as partículas maiores, ocasionando uma melhor extensão da decomposição das amostras pequenas. Partículas maiores interferem na difusão dos gases desprendidos, além de alterar a forma da curva e a taxa de reação[29].

3.2.4 Sobre a calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Esta técnica mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura[31]. Essas variações são devidas a processos físicos e químicos como, fusão, decomposição ou transição de uma fase cristalina para outra[30].

A calorimetria exploratória diferencial permite medidas da diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação

controlada de temperatura. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em relação a mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças de massa na capacidade calorífica[29].

Podemos citar algumas informações sobre caracterização e medidas específicas como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, estabilidade térmica, cinética de reação, etc.

De acordo com o método de medição utilizado, existem dois tipos de equipamentos de DSC:

- ✓ DSC-fluxo de calor
- ✓ DSC-compensação de potência

No primeiro tipo, a amostra e a referência são aquecidas por uma única fonte de calor e colocadas em cadinhos idênticos. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência e o fluxo de calor diferencial entre os dois cadinhos é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta forma, a curva calorimétrica é apresentada na forma de diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função do tempo ou da temperatura.

Já no DSC de compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas e resfriadas individualmente. Garante-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido à absorção ou perda de calor; a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma que restaure o equilíbrio.

Esta técnica experimental tem algumas vantagens como:

- Rápido tempo de análise
- Fácil preparo da amostra
- Pode ser aplicado para sólidos e líquidos
- Larga faixa de temperatura

- Medidas quantitativas

A escolha das condições para a análise dependerá da investigação que será feita. Na maioria das vezes a escolha da atmosfera deve ser compatível com o processo também. No caso de avaliação da decomposição térmica deve-se usar atmosfera inerte para que se observe apenas transição causada apenas pela ação da temperatura.

A curva resultante de uma análise de calorimetria exploratória diferencial permite calcular a variação de entalpia ocorrida em um processo pelo cálculo da área sob o pico obtido. A direção do pico indica o tipo de processo observado.Em um aparelho de DSC com compensação de potência, o pico endotérmico é representado por uma variação de linha base para cima, enquanto que um pico exotérmico apresenta uma variação de linha base para baixo. Para sistema com fluxo de calor, ocorre o inverso[31].

Alguns autores descreveram a operação de aparelhos de DSC para determinação da condutividade térmica de metais, condutividade elétrica de polímeros, de pontos de ebulição de substâncias orgânicas e água e das entalpias de vaporização e sublimação de compostos orgânicos[32]. O maior número de aplicações da técnica de DSC está concentrada no estudo de compostos poliméricos para determinação do calor específico, de cristalização e de fusão, e das entalpias de fusão, cristalização e de reação[33].

3.2.5 Cinética química por técnicas de análise térmica

Uma técnica muito usada para a determinação de parâmetros cinéticos é a termogravimetria, devido a uma série de informações que podem ser obtidas através de seus experimentos.

A estabilidade térmica de uma reação pode ser avaliada através de parâmetros cinéticos, como energia de ativação, a ordem de reação e a velocidade, podendo ser rápida ou lenta dependendo das condições em que tal reação ocorre.

A cinética química é o estudo das velocidades de reação e dos mecanismos de reação. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis como pressão, temperatura, presença de catalisadores e, em muitos casos, é possível conseguir melhores velocidades com a escolha apropriada das condições[34].

Para explicar os fatos experimentais observados em relação à velocidade das reações químicas, existe um modelo comumente aceito, chamado teoria das colisões de reação. Os principais postulados deste modelo são:

- ✓ Para que uma reação ocorra é necessário que haja colisão entre as partículas reagentes. Durante esta colisão as ligações dos reagentes são desfeitas, ocorre rearranjo dos átomos, o que leva a formação de outras espécies, ou seja, os produtos;
- ✓ Nem todas as colisões resultam em reação. As colisões que resultam em reações, chamadas colisões efetivas, devem envolver determinada quantidade de energia e ocorrer segundo uma orientação apropriada;
- ✓ A velocidade de reação é proporcional ao número de colisões efetivas por segundo entre as partículas reagentes.

A energia mínima necessária para que ocorram colisões efetivas é chamada energia de ativação. Quando a energia de ativação é grande, a reação é lenta, pois somente uma pequena fração das partículas possui energia suficiente para vencer a energia de ativação. Ao contrário, quando a energia de ativação é pequena, a reação é rápida[34]. No caso de uma reação de decomposição a energia de ativação não se refere a colisão entre átomos, íons ou moléculas. Refere-se, entretanto, ao rearranjo dos átomos e as novas ligações formadas.

Em relação a termogravimetria, são utilizados normalmente três métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos: termogravimetria isotérmica, onde a perda de massa é analisada em função do tempo a uma temperatura constante, termogravimetria semi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida em uma série de temperaturas diferentes e termogravimetria dinâmica, onde a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento em diferentes taxas.

A base de cálculo dos dados cinéticos de uma curva termogravimétrica vem da equação cinética formal (equação 1)

$-dX/dT = KX^n$, onde: (1)

X = a quantidade de amostra

n = ordem de reação

K = constante da taxa específica

Esta taxa específica é baseada na equação de Arrhenius:

$K = Ae^{-E/RT}$ (2)

Através da equação 2 encontram-se os valores dos parâmetros cinéticos:

A = fator pré-exponencial

E = energia de ativação

Assim, os parâmetros cinéticos, *A* e *E*, poderão ser determinados a partir de medidas de dX/dt, desde que se conheça a expressão da cinética da reação (*f(*X*)*). Por sua vez, a função *f(*X*)* deverá ser identificada a partir de dados experimentais, sendo que cada tipo de reação dá origem a um pico característico. A equação de Arrhenius permite a obtenção dos parâmetros cinéticos com o mínimo de três corridas isotérmicas[35].

O método tem duas desvantagens:

- ✓ As influências da temperatura e da conversão são estudadas simultaneamente, existindo uma clara interação entre elas, já que a velocidade da transformação é função da temperatura, do tempo e das conversões da amostra;
- ✓ Algumas vezes, transformações de sólidos, mesmo em reações aparentemente simples, devem ser escritas assumindo-se dois passos de controle na taxa de reação[35].

Entre os métodos mais comuns para o cálculo de parâmetros cinéticos em termogravimetria dinâmica, existem o de Friedman, que utilizam os valores das derivadas dX/dT diretamente estimados a partir das curvas experimentais, e os integrais, sendo o principal destes o método desenvolvido por Ozawa- Flynn e Wall, que permite a determinação de parâmetros cinéticos, com uma integração envolvendo uma aproximação por série. Os métodos propostos pelos autores não são isotérmicos e levam em consideração a cinética de primeira ordem[36,37]. Existe uma outra metodologia, comumente chamada

model-free, que determina apenas a energia de ativação, em compensação faz-se uma transformação de variáveis de modo que os valores não dependam de se supor uma ordem de reação[38]. A combinação de mais de uma técnica de estimativa de parâmetros cinéticos pode ser utilizada inclusive para se confirmar a ordem de reação, consolidando o modelo cinético, que após estabelecido descreve a dependência do tempo e temperatura das variações macroscópicas e é útil para o estudo da reatividade do material.

A Calorimetria Exploratória Diferencial tem sido muito usada para investigações das transformações físicas e reações químicas dos materiais. Estudos cinéticos de eventos físicos e químicos têm se tornado mais prático e efetivos com o uso de programas computacionais aliados às técnicas de análise térmica. Há inclusive métodos normatizados por instituições internacionais para cinética de reações por DSC [39].

Tais técnicas fornecem cálculos da ordem da reação, energia de ativação, fator pré-exponencial e taxa constante. Esses valores são usados em programas de tratamento de dados para fornecer uma série de curvas preditas.

3.2.6 Causas da variabilidade de respostas experimentais em análise térmica

Os erros que acompanham uma medida podem ser classificados em duas categorias: erros determinados ou sistemáticos e erros aleatórios. Quando se usam técnicas de análise térmica para gerar um conjunto de resultados, alguns dos erros que acompanham o conjunto de resultados são erros sistemáticos, que possuem fontes definidas e podem ser computados no resultado final. Em análise térmica, os erros mais comuns são aqueles devido a:

- ✓ Diferença de capacidade calorífica entre a amostra e a referência;
- ✓ Variação de capacidade calorífica do gás de arraste, se houver variação na composição;
- ✓ Flutuabilidade de cadinhos com o fluxo de gás e com a temperatura, condição que leva a variações até do empuxo percebido pela balança;
- ✓ Diferenças de calibração da balança com a temperatura;
- ✓ Posicionamento variável dos termopares;

- ✓ Mudança das propriedades físicas dos termopares em função das taxas de aquecimento praticadas de análise para análise
- ✓ Degradação dos termopares com o uso

Estes erros são corrigidos através de corridas com cadinhos vazios ou materiais de referência para ajuste matemático das respostas observadas. A estes procedimentos chama-se calibração de um sistema de análise térmica.

Mesmo na ausência ou com a adequada compensação de erros sistemáticos, o estudo de variabilidade de uma medida mostra pequenas variações nos resultados, ou seja, nota-se a ocorrência de erros aleatórios, os quais não podem ser localizados e corrigidos. Entretanto estes erros podem ser submetidos a um tratamento estatístico de modo a estabelecer o valor mais provável da grandeza que se quer efetivamente medir e a precisão de uma série de medidas, os quais são dois conceitos completamente distintos. Uma discussão a respeito está no item a seguir.

3.3 BREVE REVISÃO SOBRE TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS

Em relação tanto ao valor mais provável da grandeza que se quer efetivamente medir quanto em relação à precisão de uma série de medidas, para valia-los a ambos, considera-se que os erros indeterminados seguem a lei da distribuição normal, ou seja, a distribuição de Gauss.

Assim sendo, admite-se que os erros, em experimentos equilibrados, ou seja, não tendenciosos, estarão, justamente por serem os experimentos equilibrados, normalmente distribuídos em torno de zero, com um certo desvio padrão, que dependerá de quão controláveis possa ser a influência destas variáveis aleatórias.

Se não fosse a influência destes fatores aleatórios, no entanto, não haveria desvios em experimentos em que todas as variáveis de influência sistemática tenham sido

convenientemente consideradas e compensadas, o que significa, que todas as medidas levariam a um valor constante.

Neste raciocínio, considerando-se que foram adequadamente compensadas as possíveis influências determinadas, esta constante seria o valor correto ou absoluto da grandeza medida. Como se admite que, por mais controladas que estejam as variáveis sistemáticas, há sempre os fatores aleatórios, considera-se, portanto que as respostas dos experimentos para o valor daquela grandeza estarão normalmente distribuídos em torno do valor correto, com o mesmo desvio padrão que os erros aleatórios apresentem, uma vez que o valor lido será o valor absoluto que deveria ser encontrado mais o erro, que causa superestimações ou subestimações deste valor de experimento para experimento.

Como a moda da distribuição normal é estimada de forma não tendenciosa pela média dos experimentos, esta será também, a melhor forma de estimar tal valor correto ou absoluto. No entanto, como na vida prática o número de experimentos é relativamente pequeno, estes erros podem não, necessariamente, se anularem completamente, fazendo com que haja necessidade de se estabelecer uma faixa de valores, a partir do valor estimado pela média, em que o valor correto possa ser efetivamente encontrado. Isso é efetuado com o intervalo de confiança em relação à média.

Não obstante, o intervalo de confiança estabelecido para o valor da média não é uma faixa onde se encontrarão todos os valores experimentais. O que se preconiza é que, em experimentos equilibrados, a replicação leva a uma estimativa não tendenciosa da média, o que não significa que todas as respostas cairão nesse intervalo. Um ou mais experimentos individuais pode fornecer um valor mais afastado.

Neste caso, para se obter a faixa em que se verificarão estes valores experimentais, diante de uma certa probabilidade, utiliza-se um outro conceito, o do limite de tolerância. Todos estes conceitos podem ser encontrados em textos sobre estatística básica[40,41].

Neste trabalho houve uma grande preocupação com a variabilidade dos resultados porque a reação sólido/gás, com aumento de massa, é significativamente dependente da difusão do gás, o que lhe confere uma particularidade. Não é adequado, neste caso, considerar apenas os erros aleatórios inerentes às técnicas de análise térmica, mas, tem que ser levado em conta o quanto de aleatoridade existe na difusão de um gás num sólido, sob diferentes condições, dependendo da microestrutura do sólido.

4 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

A análise térmica foi utilizada como principal ferramenta no desenvolvimento deste trabalho. O monitoramento da reação entre os substratos e o CO_2, bem como, as caracterizações dos substratos e do produto obtido foram feitos por termogravimetria e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A variação de massa observada ao fim da reação entre o substrato e o CO_2 foi o dado usado para monitoramento da eficiência alcançada que se referiu, naturalmente, à formação de $CaCO_3$. Dados de energia, como por exemplo, os valores de entalpia de reação, também foram obtidos através de curvas de DSC. Portanto, a calibração do sistema foi a etapa inicial desta metodologia.

4.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE TG/DSC

Neste trabalho, o analisador térmico desempenhou duas funções simultâneas: foi utilizado como reator e como detector. A reação química envolvida nos experimentos é uma reação que envolve aumento de massa e, portanto, este aumento foi à resposta detectada e registrada pelo equipamento, entretanto não só medidas de massa foram feitas, mas também, medidas de energia. Foi utilizado um sistema da marca *NETZSCH,* modelo *LUXX* STA-PC 409, com sensores para análise simultânea de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC), o qual foi devidamente calibrado de modo a gerar dados de massa e de energia de forma confiável.

A precisão de medidas de temperatura em equipamentos de análise térmica pode ser afetada por ruídos causados por componentes eletrônicos ou pelo processo de envelhecimento dos termopares. Portanto, para a eliminação destes desvios foram feitos experimentos independentes, utilizando-se materiais de calibração para os quais as temperaturas de transformação são conhecidas.

No analisador térmico utilizado, que permite a obtenção de curvas simultâneas de termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial, a temperatura do sistema foi calibrada com padrões de metais de alta pureza, recomendados pelo ICTAC (*International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry*) cujas temperaturas de fusão e variações de entalpia são conhecidas. Estes apresentam ponto de fusão muito nítido e, conseqüentemente, sinais endotérmicos muito finos. A figura 1 apresenta, como exemplo, curvas de DSC e DDSC (derivada da curva de DSC) obtidas para uma amostra de 15mg do padrão de zinco.

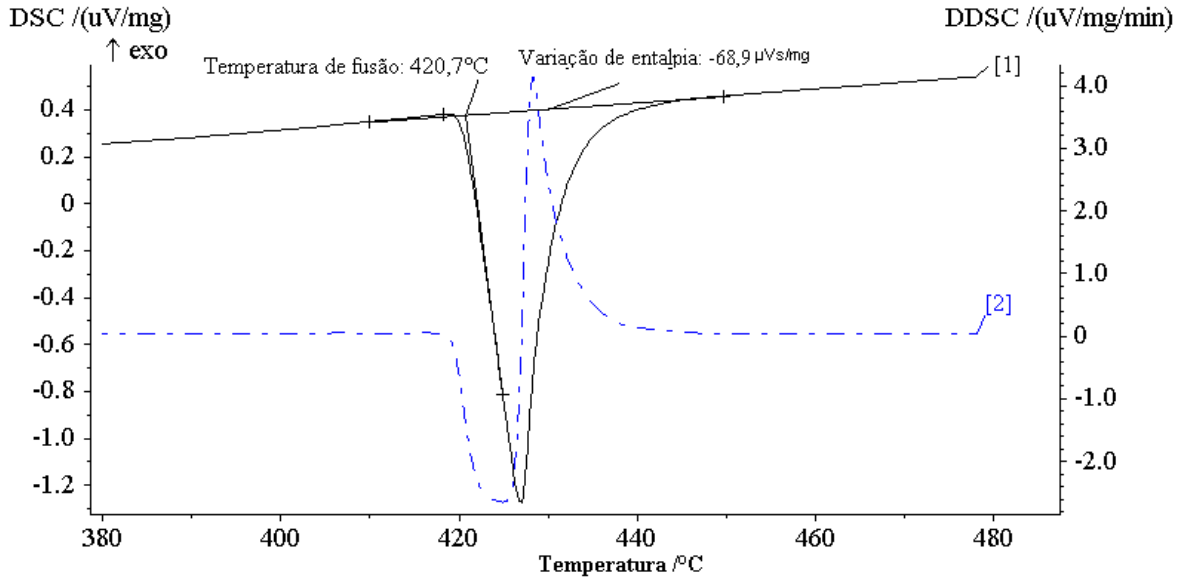


Figura 1: Curva de DSC (1) e de DDSC (2) para o metal zinco em cadinho de alumina com massa de amostra de15mg em 10°C min^{-1}

Outra maneira de fazer a calibração do sistema é usar sais inorgânicos, mas possuem a desvantagem de reter umidade durante sua estocagem. Tais sais só devem ser usados, como padrões de calibração, quando o material do cadinho a ser empregue na análise reage com metais puros. Por exemplo, o cadinho de platina forma liga com alguns

metais e, portanto, na calibração do DSC quando se deseja o uso de cadinho de platina, a escolha de alguns sais para a calibração é o mais apropriado. Devido às variabilidades já descritas no item 2.2.5 sobre as respostas de análise térmica, o equipamento dispõe de um *software* que faz uma curva de calibração da temperatura e da entalpia, ou seja, procura a correlação entre os valores verdadeiro e observado, permitindo a correção de eventuais desvios de temperatura e entalpia. Cadinho de alumina foi usado nos experimentos aqui desenvolvidos e, portanto, a calibração do sistema utilizado foi realizada com padrões de índio, estanho, zinco, alumínio e ouro.

Quanto à medida de massa, o sistema de termogravimetria foi avaliado com oxalato de cálcio hidratado, cuja curva é apresentada na Fig.2, onde se vê as perdas de massas características de sua decomposição. Os valores de perda de massa, quando comparados com os valores teóricos apresentam variações muito pequenas e foram, portanto, aceitos como válidos, indicando estar o sistema calibrado para a medida de massa (Tabela 1). Como parte dos experimentos, foram realizadas análises em branco, isto é, com cadinhos de alumina vazios, para cada condição analítica utilizada neste estudo. Esta etapa preliminar é necessária para a correção de interferências causadas pelo efeito de flutuabilidade dos cadinhos, que provoca um ganho de massa aparente.

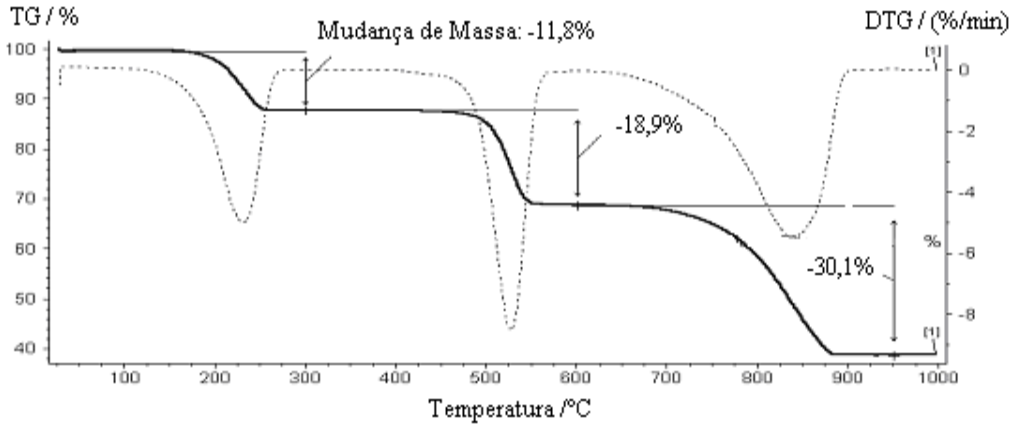


Figura 2: Curva de oxalato de cálcio obtida no equipamento Netzsch modelo STA- 409 Luxx

As equações 1,2 e 3 apresentam a decomposição do oxalato de cálcio hidratado referentes à figura 2:

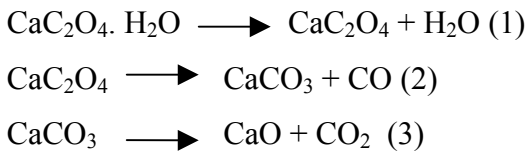


Tabela 1: Temperatura de decomposição do oxalato de cálcio monohidratado[30].

Temperatura (°C)	**Massa Perdida (%)**	
	Teórico [30]	Observado
125-300	12,3	11,8
425-575	19,2	18,9
650-900	30,1	30,1

4.2 QUANTO ÀS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

Nesta fase do trabalho foi seguido um planejamento de experimentos organizado de modo a avaliar as influências da massa de substrato e da taxa de aquecimento, no rendimento da reação. Sendo assim, foram realizados testes com estas variáveis, como apresentado na tabela 2.

Em caráter exploratório, a vazão do CO_2 foi testada em três níveis: 50 ml/min; 100 ml/min e 180 ml/min. Entretanto, os testes não mostraram resposta à influência da vazão de CO_2 e, portanto, a vazão foi fixada em 50 ml/min.

No planejamento apresentado na tabela 2, as variáveis foram experimentadas para duas marcas de hidróxido de cálcio comercial, M1 e M2.

Tabela 2: Condições experimentais estudadas na reação entre o substrato e CO_2

Vazão de CO_2 (ml min^{-1})						
50	**Massa do substrato (mg)**	5	10	20	30	50
	Taxa de aquecimento (°Cmin^{-1})	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
		5	5	5	5	5
		10	10	10	10	10
		20	20	20	20	20

4.3 OBTENÇÃO DO SUBSTRATO

Foram adquiridos hidróxidos de cálcio de duas marcas comerciais, as quais serão denominadas, neste trabalho, de M1 e M2.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

4.4.1 Caracterização térmica

De modo a conhecer, o seu comportamento térmico, o substrato foi avaliado por termogravimetria sob as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio, na vazão de 50ml min^{-1}, massa de 20 mg e taxa de aquecimento de 20°C min^{-1}.

4.4.2 Caracterização microestrutural

Como na reação entre um sólido e um gás, a morfologia e tamanho de partículas são parâmetros importantes, a caracterização microestrutural do substrato foi feita pelas técnicas de difração de raios-X, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela medida da densidade aparente.

Nestas caracterizações foi utilizado um difratômetro Philips, modelo XPERT-PRO cujas análises foram realizadas no laboratório do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), RJ. Para obter a micrografia de cada amostra usou-se o microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM 6460LV, sendo as amostras cobertas com ouro. Estas análises foram

realizadas no laboratório de microscopia da COPPE/UFRJ. A densidade aparente foi medida numa balança com kit de imersão, da marca Precisa, modelo 220 XT, no laboratório LAPAT/UFF

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO OBTIDO

Da mesma forma que o substrato, o produto obtido, segundo as condições definidas experimentalmente, foi caracterizado por termogravimetria e por difração de raios-X de modo a confirmar a formação do produto desejado, isto é, do carbonato de cálcio. A densidade aparente também foi determinada.

4.6 ESTUDO DA VARIABILIDADE DO EXPERIMENTO E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Mais de uma abordagem é possível quando se deseja avaliar a influência de uma variável nas respostas de um experimento. Os testes de igualdade de médias ou de independência estatística, por exemplo, podem ser utilizados com esta finalidade, mas implicam em replicações de experimentos variando-se o nível do parâmetro em questão. Tais abordagens acabam trazendo, como conseqüência, considerável aumento da carga experimental.

No presente trabalho, foi utilizada a abordagem do limite de tolerância. Utilizando-se uma condição central do planejamento de experimentos foram efetuadas replicações sucessivas. Daí foram estabelecidos o intervalo de confiança para a média e o limite de tolerância. De posse deste último, foram então comparadas às respostas obtidas com outras condições diferentes da condição central. As respostas que caíram fora do limite de tolerância foram consideradas, sob o ponto de vista estatísticos, distintos das respostas obtidas naquela condição central, e assim foi estabelecido que variáveis, ao terem seu nível no planejamento experimental alterado, influenciaram no resultado do experimento.

4.7 ESTUDO CINÉTICO

Foi utilizada primeiramente a abordagem de variação de taxas de aquecimento (termogravimetria dinâmica) com as taxas nos níveis citados na tabela 2. As metodologias de tratamento de dados escolhidas, Friedman e model-free, não implicam em cálculo numérico interativo para cálculo dos parâmetros. Assim, estas foram escolhidas para facilitar a manipulação dos dados em planilhas eletrônicas, de modo que a parte matemática fosse simplificada. Essa escolha descartou a necessidade de dependência de pacotes computacionais fechados de tratamento de dados de fornecedores de equipamentos.

Adicionalmente, foram efetuadas também corridas em condições isotérmicas, de maneira a possibilitar comparação entre os resultados para diferentes temperaturas. Em todos os casos, da temperatura ambiente até a temperatura de isoterma, o ambiente do meio reacional consistiu de nitrogênio de alta pureza. A injeção de CO_2 no meio só foi feita quando o sistema atingiu a temperatura desejada, mantendo-se assim até o final da reação.

4.8 ASPECTOS ENERGÉTICOS DE REAÇÕES

Um dos principais custos industriais é com energia. No entanto, na maior parte dos casos, o que se verifica é o fornecimento de energia ao processo para a obtenção dos produtos desejados, e não a retirada de energia juntamente com agregação de valor a produtos. Na indústria de processos químicos, portanto, é efetuada otimização energética de modo a reduzir o consumo desta utilidade. Assim, a caracterização dos aspectos energéticos de uma reação, ou seja, sua exo ou endotermicidade, são fatores cruciais para a sua avaliação. Desta forma, embora o parâmetro principal de desempenho dos materiais adotado aqui seja a capacidade mássica de retenção de CO_2, foi feita ainda a avaliação paralela da entalpia de reação como mais um critério relevante para classificação dos substratos para um possível processo industrial. Estes aspectos são avaliados com facilidade pela solução proposta no presente trabalho, da utilização de sistemas simultâneos de análise térmica. Ao mesmo tempo em que foram avaliados os ganhos de massa na reação, foram

contabilizados os conteúdos energéticos envolvidos. O critério para validação da abordagem foi um exame da variabilidade de resultados que a proposta geraria.

4.9 AVALIAÇÃO DO CICLO DE CARBONATAÇÃO

Neste estudo, o hidróxido de cálcio comercial foi submetido a ciclos de carbonatação. Os ciclos foram realizados no próprio analisador térmico que permite sequência contínua de carbonatação e descarbonatação sem a manipulação ou retirada da amostra do forno (reator). O aumento de massa referente a carbonatação e a perda de massa referente à decomposição do carbonato foram medidas de forma contínua.

4.10 AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS

O comportamento de outros substratos frente à reação com o CO_2 foi avaliado considerando-se dois aspectos: mesma espécie química com diferentes microestruturas e diferentes espécies químicas.

Como neste experimento teve-se como objetivo avaliar o efeito da microestrutura do substrato na retenção do CO_2, procurou-se preparar o hidróxido de cálcio sob diferentes condições, de modo a obtê-lo com partículas de diferentes tamanho, forma e porosidade. A partir de soluções de $CaCl_2$ e de NaOH, a precipitação foi feita em meio aquoso, a frio e a quente, segundo procedimento descrito na literatura[42]. Além disto, uma suspensão do hidróxido de cálcio comercial foi tratada em sistema fechado por 8 horas, numa temperatura de 120ºC, e resfriada lentamente. O precipitado obtido foi seco em estufa a 40ºC, por 1 hora, sendo aleatórias as escolhas do tempo e da temperatura. Com este tratamento hidrotérmico, as partículas de hidróxido de cálcio tendem a se reorganizar obtendo-se, assim, hidróxidos com partículas, morfologicamente, diferentes das demais.

Além disto, uma pasta de hidróxido de cálcio em água foi também avaliada de modo a se obter resultados sobre o efeito da umidade na retenção do CO_2.

Quanto aos substratos de diferentes espécies química, foram avaliados os óxidos de magnésio e de cálcio; sulfato de cálcio e hidróxido férrico. Todos os substratos foram adquiridos comercialmente, exceto o hidróxido férrico que foi preparado por método de rotina, segundo a literatura[42].

A escolha destes substratos envolveu dois aspectos:

- a viabilidade de ocorrer carbonatação em substratos a base de óxidos e de sulfatos, compostos facilmente encontrados na natureza e obtidos como sub-produtos de vários processos industriais;

- manter a mesma espécie química, ou seja, utilizar um hidróxido, e avaliar a formação de carbonato usando-se um elemento diferente do cálcio. Escolheu-se o magnésio por sua semelhança com o cálcio e o ferro por sua abundância na natureza.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 QUANTO A AMOSTRA UTILIZADA NO DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

5.1.1 Condições de reação

Nesta etapa, hidróxido de cálcio comercial foi utilizado como substrato. Através da técnica termogravimétrica foram feitos estudos exploratórios, onde o aumento de massa registrado para cada experimento foi o parâmetro de avaliação da eficiência de reação entre o substrato e o CO_2. O aumento de massa é um parâmetro fácil de ser avaliado pela técnica escolhida e é observado diretamente nas curvas de TG. Nestes testes exploratórios foram variadas a taxa de aquecimento e a massa de substrato, como visto nas figuras 3 a 6.

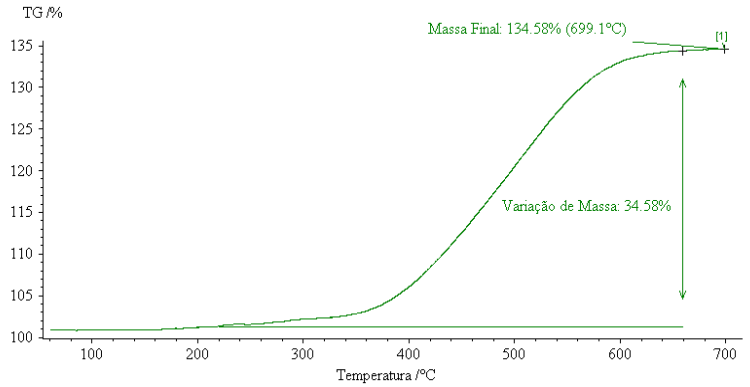


Figura 3: Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 10mg, 2.5ºCmin^{-1}

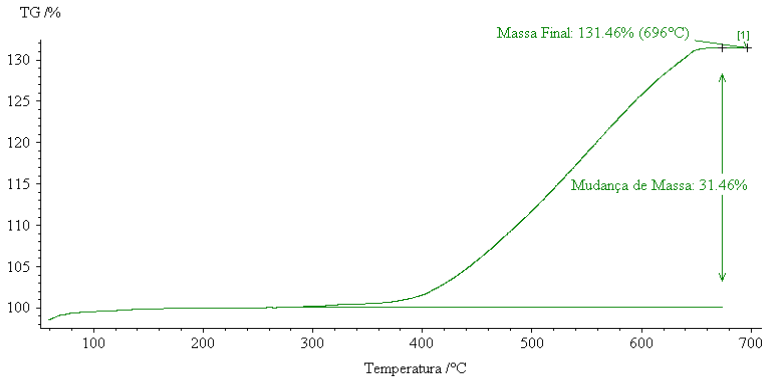


Figura 4: Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 10mg, 20ºCmin^{-1}

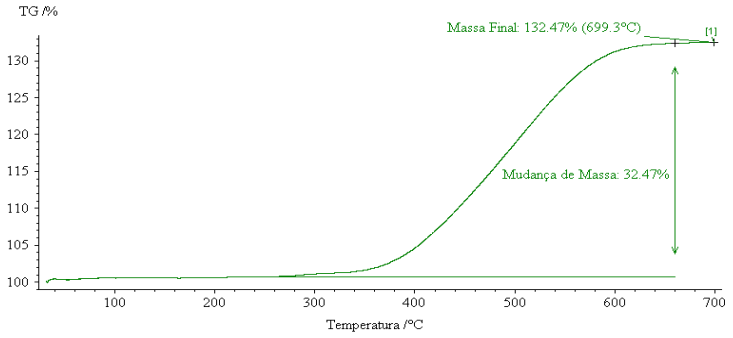


Figura 5: Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 20mg e 2.5ºCmin^{-1}

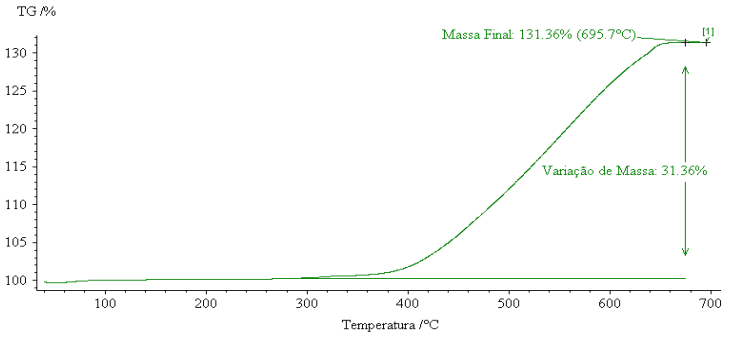


Figura 6: Curva de TG para a carbonatação do $Ca(OH)_2$ comercial: 20mg e 20ºCmin^{-1}

Os dados gerados com estes testes iniciais serviram para confirmar a viabilidade do uso da análise termogravimétrica, com aumento de massa, no monitoramento da reação

entre o hidróxido de cálcio e o CO_2. Além disto, indicaram também que as variáveis selecionadas podem influenciar nos resultados, pois o rendimento da reação foi diferente em cada caso. Sendo assim, de modo a cumprir o planejamento de experimento previsto na metodologia e avaliar a confiabilidade dos dados gerados, os testes foram aplicados a duas marcas comerciais de $Ca(OH)_2$, denominadas de M1 e M2, cujos resultados estão compilados na tabela 3.

Tabela 3: Dados gerados a partir das curvas de termogravimetria para o $Ca(OH)_2$ comercial das marcas M1 e M2.

Taxa de aquecimento (20°Cmin^{-1})					
Massa do substrato (mg)	5	10	20	30	50
Temperatura (°C)	695.8	696.3	695.7	695.6	695.6
Variação de massa para o hidróxido M1(%)	31,5	31,5	31,4	31,1	30,8
Variação de massa para o hidróxido M2 (%)	29,9	27,2	29,7	30,3	30,7
Taxa de aquecimento (10°Cmin^{-1})					
Massa do substrato (mg)	5	10	20	30	50
Temperatura (°C)	697.7	697.7	697.7	697.2	697.6
Variação de massa para o hidróxido M1 (%)	27,0	30,8	31,1	31,4	31,2
Variação de massa para o hidróxido M2 (%)	26,3	28,7	29,8	29,5	30,3
Taxa de aquecimento (5°Cmin^{-1})					
Massa do substrato (mg)	5	10	20	30	50
Temperatura (°C)	698.8	698.8	698.7	698.8	698.8
Variação de massa para o hidróxido M1 (%)	23,8	29,8	30,8	31,2	31,5
Variação de massa para o hidróxido M2(%)	27,1	26,6	29,0	30,4	29,9
Taxa de aquecimento (2,5°Cmin^{-1})					
Massa do substrato (mg)	5	10	20	30	50
Temperatura (°C)	699.3	699.1	699.3	699.3	699.3
Variação de massa para o hidróxido M1(%)	33,8	34,6	32,5	32,4	32,3
Variação de massa para o hidróxido M2(%)	28,6	30,8	30,5	29,4	30,4

Da tabela 3 se vê que foram testadas vinte condições diferentes de ensaio. Destas, em apenas uma observou-se uma inversão na tendência de M1 apresentar maiores

rendimentos que M2. Por isto, os materiais utilizados devem ser considerados materiais diferentes, com tendência de M1 ter maiores retenções que M2. Mostra-se assim que a matéria-prima é fator importante no desempenho de um eventual processo de sorção

Os dados gerados mostram que a taxa de aquecimento de 2,5º C/min, por ser muito baixa, deve ter favorecido o contato entre o gás e o sólido pois, os maiores valores de eficiência alcançados estão nesta condição. Entretanto, a eficiência alcançada não foi diferenciada para massas maiores que 10 mg, como mostrado na figura 7.

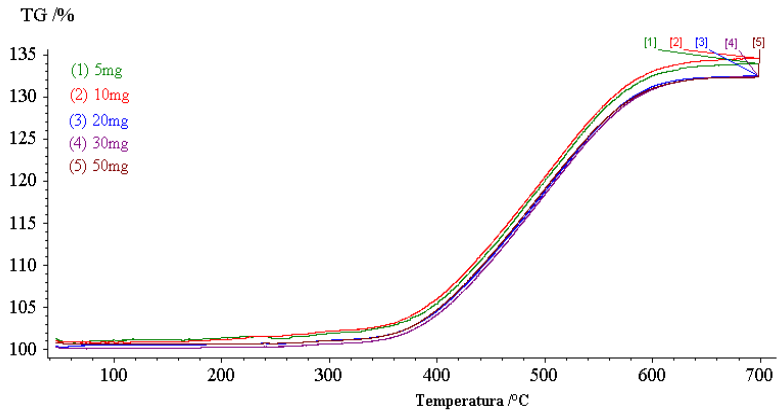


Figura 7: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 2, 5ºCmin^{-1}

Quando comparadas as eficiências alcançadas com massas de 5 e de 10 mg, imagina-se que no caso de 5 mg de hidróxido, a relação entre massa de substrato e volume de gás foi pequena o suficiente para fluidizar o sólido, de forma tal, que dificultou a difusão das moléculas do gás pelos poros das partículas. Neste caso, o tempo de contato não compensou a baixa razão entre os reagentes.

Sob taxa de aquecimento de 20ºC min^{-1}, a maior taxa avaliada neste trabalho, a energia fornecida foi de tal proporção que favoreceu a reação entre sólido e gás independente das massas de substrato, como visto na figura 8.

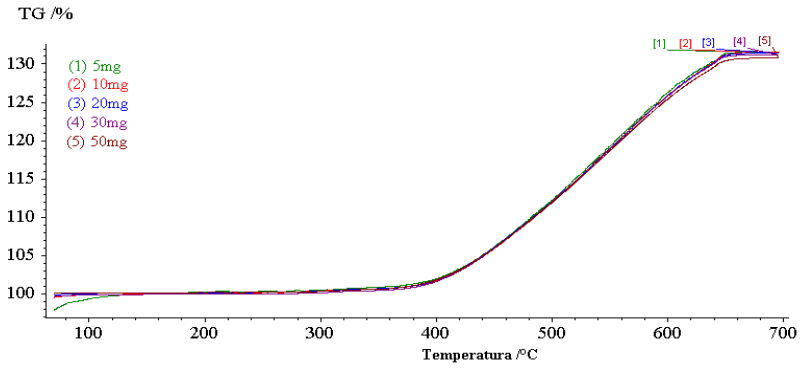


Figura 8: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 20ºCmin^{-1}

A tabela 3 juntamente com as curvas de termogravimetria apresentadas nas figuras 7 e 8 geraram dados que podem ser discutidos apenas qualitativamente. Para uma discussão confiável, foram efetuadas replicações de um experimento de modo a obter a variabilidade do procedimento. A condição experimental de 20 mg de massa de substrato e taxa de aquecimento de 10ºC min^{-1} foram às condições escolhidas, porque representam valores centrais dentre aqueles avaliados. As curvas de termogravimetria que monitoraram os experimentos de estudo de variabilidade foram sobrepostas e estão apresentadas na figura 9.

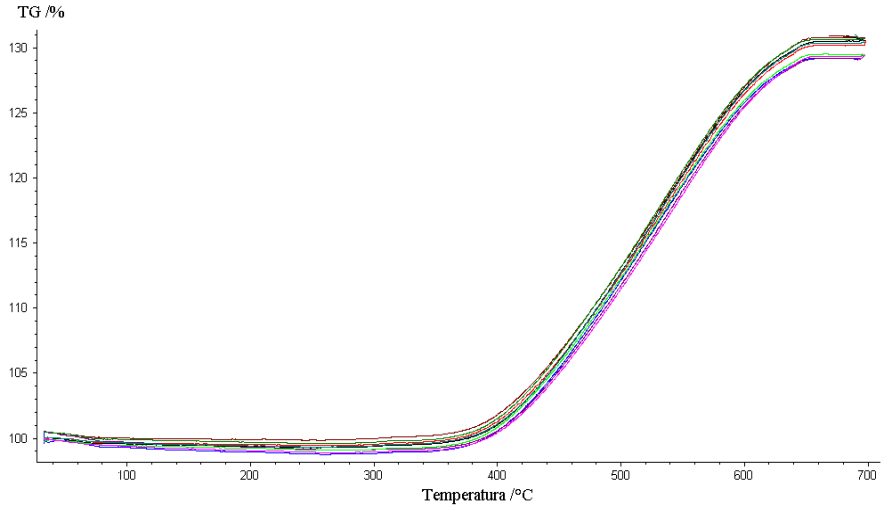


Figura 9: Curvas de repetibilidade do $Ca(OH)_2$ comercial M1

A variação de massa obtida e a eficiência alcançada em cada caso estão compiladas na tabela 4.

Tabela 4: Valores de repetitividade das medidas do $Ca(OH)_2$ comercial

Amostra $Ca(OH)_2$	**Variação do percentual de Massa (%)**	**Eficiência da reação (%)**
M1	30,64	87,54
	30,14	86,10
	29,12	83,20
	29,14	83,25
	30,74	87,93
	30,51	87,14
	29,46	84,17
	29,35	83,86
	30,34	86,69
M2	30.28	86,51
	30.18	86,23
	30.02	85,77
	29.65	84,71
	30.03	85,80
	29.86	85,31
	29.96	85,60
	29,80	85,14

Com base nestas replicações, foram geradas as estatísticas para avaliação dos dados da tabela 3. A tabela 5 a seguir mostra os valores encontrados.

Tabela 5: Estatísticas da retenção de CO_2 por dois substratos comerciais em uma condição central do planejamento de experimentos

	M1	**M2**
Média do %massa retida	30,05	29,97
Desvio padrão absoluto	0,73	0,20
Intervalo de 95% de confiança	0,56	0,19
Limite de tolerância para 99% dos resultados com 95% de confiança	3,31	1,12
Limite inferior	26,74	28,86
Limite superior	33,36	31,09

Reavaliando-se os dados da tabela 3, à luz dos limites estabelecidos na tabela 5, chega-se ao quadro de resultados abaixo. Os símbolos negativos (-) indicam as condições em que as respostas ficaram abaixo do limite inferior (ou seja, desempenho inferior ao verificado na condição central, em termos de quantidade de gás retido), e os positivos (+) as que ficaram acima do limite superior (desempenho superior ao na condição central). Neste quadro, os resultados que não diferiram estatisticamente estão com o símbolo I.

M1

Massa de amostra →

Taxa de aquecimento ↑

I	I	I	I	I
I	I	I	I	I
-	I	I	I	I
+	+	I	I	I

M2

I	-	I	I	I
-	-	I	I	I
-	-	I	I	I
-	I	I	I	I

Somente na condição de menor taxa de aquecimento, que significa, em relação a este experimento, maior tempo de contato entre o gás e o substrato, houve eventos de maior sorção que na condição central, e isso se verificou apenas para o M1. Como este material foi o que apresentou maior dispersão de resultados, é possível que outros efeitos das variáveis estudadas tenham sido encobertos pela variabilidade dos resultados. Para o M2, no entanto, foi observado que a variável taxa de aquecimento não influenciou tanto quanto a variável massa de amostra (que no presente experimento é relacionada com a fluidizabilidade do leito de substrato). Isso é entendido com sendo função de características dos hidróxidos. Embora estes pontos não tenham sido explorados posteriormente no presente trabalho, ficou claro que a metodologia é capaz de evidenciar esses aspectos.

De modo a justificar o não alcance de 100% de eficiência e a grande dispersão dos resultados deve ser considerado que a reação entre um sólido e um gás tem particularidades de modo que alguns aspectos relacionados com os experimentos aqui desenvolvidos devem ser levados em conta:

1 – os resultados de aumento de massa ocorreram no intervalo de 29,12 a 30,74% para o M1, ou seja, a eficiência da reação variou entre 83,28 e 89,06%, valores menores que 100%. Acredita-se que para o substrato em questão, o valor de 100% não foi alcançado devido a particularidades do próprio substrato, como por exemplo, tamanho e porosidade das partículas e pureza do hidróxido comercial usado;

2 – a formação do produto de reação diminui a porosidade do sólido e, portanto, é um fator limitante da reação e deve ser considerado quando se compara as eficiências teórica e experimental;

3 – quanto à dispersão dos valores: na reação entre o CO_2 e o substrato, há difusão do gás por entre as partículas do sólido e por dentro da microestrutura delas. Portanto, acredita-se que o processo de difusão seja responsável por alguma aleatoriedade que leva a dispersão dos resultados.

5.2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA OTIMIZADA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS

5.2.1 Caracterização térmica do substrato

Todos os substratos avaliados neste trabalho foram caracterizados por termogravimetria, sob atmosfera de nitrogênio.

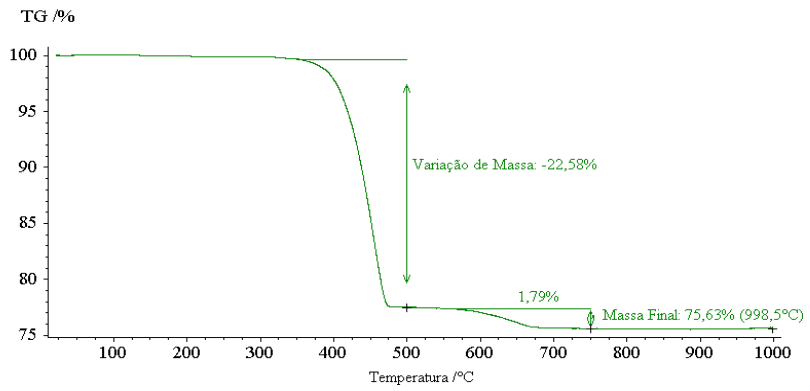


Figura 10: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10ºCmin^{-1}

A perda de massa ocorrida na faixa de temperatura entre 400-500ºC observada na figura 10 é relativa a decomposição térmica do $Ca(OH)_2$, segundo a equação abaixo.

$$\mathbf{Ca\,(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CaO + H_2O}$$

Teoricamente, a decomposição térmica ocorre com perda de um mol de água que corresponde a aproximadamente 24% do peso de um mol do $Ca(OH)_2$. No caso da amostra comercial analisada, houve perda de cerca de 22,58%, valor próximo do teórico. Já no intervalo de temperatura entre 550 e 675ºC ocorre outra perda de massa (1,79%) que, provavelmente, é oriunda de uma pequena quantidade de $CaCO_3$ presente na amostra analisada. O carbonato de cálcio perde CO_2 num intervalo de temperatura entre aproximadamente 600 e 800°C [42].

Embora, levemente contaminado com carbonato, decidiu-se usar o hidróxido de cálcio comercial de marca M1 porque que se mostrou apto aos experimentos, segundo as eficiências de retenção observadas, e o seu grau de pureza simula um produto industrial.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO SUBSTRATO

O difratograma obtido para o hidróxido de cálcio comercial de marca M1 é apresentado na figura 11.

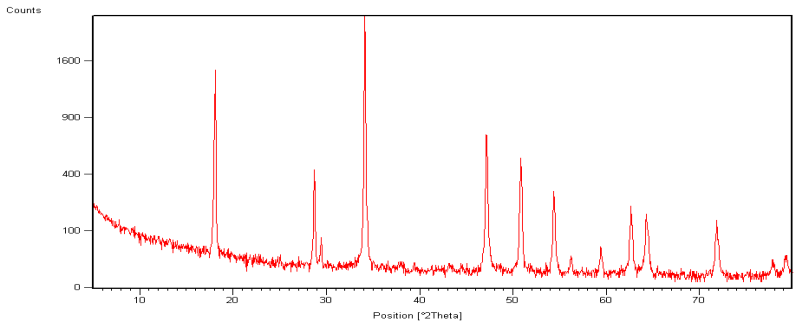


Figura 11: Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ comercial de marca M1

O hidróxido de cálcio comercial apresentou-se como um sólido cristalino, pois através do difratograma foi possível observar picos finos e bem definidos, o que é característico de um sólido predominantemente cristalino. A tabela 6 reúne os valores de intensidade e de 2θ dos picos observados.

Tabela 6: Picos característicos do hidróxido de cálcio comercial

Pico	**Intensidade (%)**	**2θ**
1	100	34,5
2	80	18
3	55	47,5
4	50	51
5	40	28,5

A contaminação por carbonato, sugerida pela termogravimetria, fica comprovada pelo aparecimento do pico na posição 2θ igual a 47. Posteriormente, será apresentado o difratograma do carbonato de cálcio onde este mesmo pico se apresenta como característico para esta substância.

A caracterização da microestrutura do substrato também foi feita pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite a obtenção de informações sobre a morfologia, tamanho e distribuição de tamanho das partículas.

A figura 12 apresenta a micrografia obtida para a partícula do hidróxido de cálcio comercial M1, mostrando aglomerados e partículas de tamanhos menores que 5 μm. A avaliação microscópica do hidróxido de cálcio mostrou partículas de uma forma geométrica regular, pequena em tamanho e com estreita distribuição de tamanho. A densidade aparente (medida experimentalmente) foi igual a 1,42 g/ml. Já a densidade teórica do hidróxido de cálcio, segundo a literatura [43], está numa faixa de 2,08 a 2,34 g/ml.

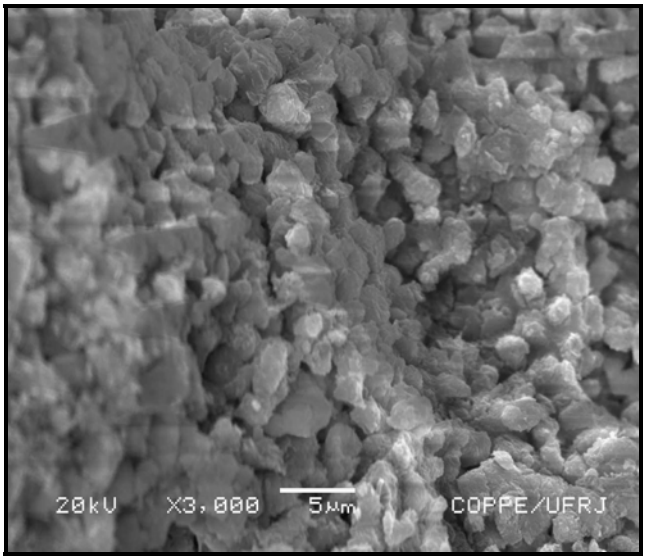


Figura 12: **Micrografia obtida para o $Ca(OH)_2$ comercial da marca M1**

A composição qualitativa do substrato foi avaliada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ao mesmo tempo em que sua morfologia era avaliada no microscópio eletrônico de varredura. O espectro de EDS obtido para o hidróxido de cálcio comercial (figura 13) mostra picos pouco significativos referentes à presença de magnésio e de alumínio que se apresentaram como contaminantes.

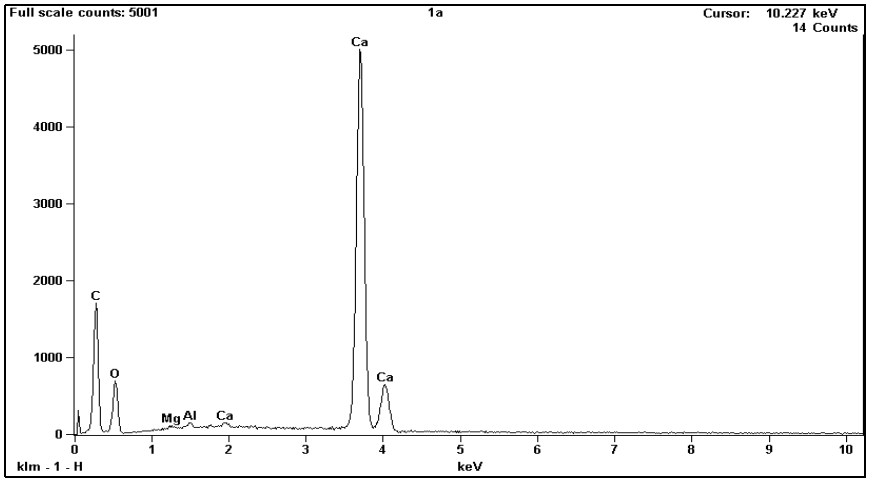


Figura 13: Espectroscopia de Energia Dispersiva obtida para a partícula de $Ca(OH)_2$ comercial M1

O pico de carbono observado deve ser referente ao suporte usado para colocar as amostras no MEV e/ou referente ao carbonato de cálcio presente na amostra, como contaminante. A presença deste e de outros contaminantes, embora em baixos teores, pode ser uma justificativa para o aumento de massa, na carbonatação, menor que 35%, valor teórico calculado.

5.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO PRODUTO OBTIDO

A curva de termogravimetria da figura 14 mostra o caminho de obtenção do produto obtido pela reação entre o $Ca(OH)_2$ e o CO_2, nas condições definidas anteriormente.A curva mostrou um aumento de massa de 31,1%, que corresponde a uma eficiência de reação igual a 88,9%.

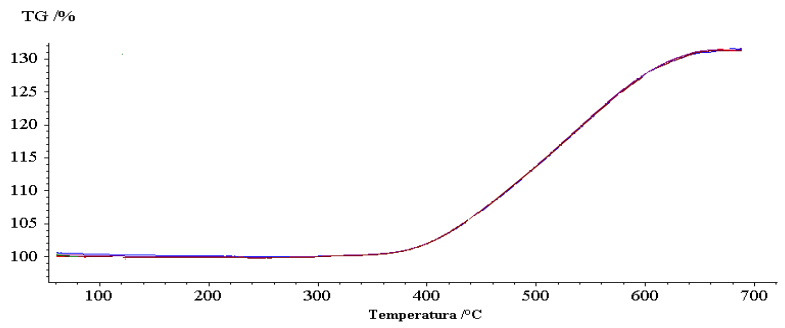


Figura 14: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 10ºCmin^{-1}

O produto obtido nesta reação foi tratado termicamente e sua curva de termogravimetria indicou que é um carbonato, pois a perda de massa iniciada em aproximadamente 625°C, sob atmosfera de N_2, é coerente com a decomposição do carbonato de cálcio, como mostrado na figura 15.

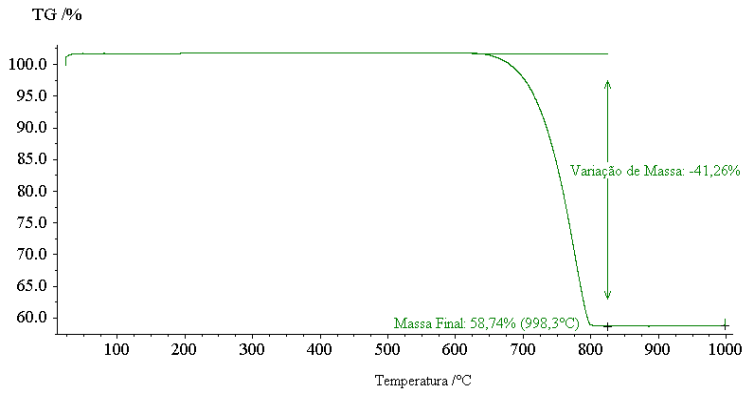


Figura 15: Curva de $CaCO_3$ obtido da reação entre o $Ca(OH)_2$ e o CO_2

Note que o valor esperado de perda de massa relativa à decomposição do carbonato, com eliminação de CO_2, é igual a 44% enquanto que o valor encontrado experimentalmente foi aproximadamente 41%. Esta concordância de resultados evidencia a obtenção do carbonato de cálcio.

Como o sistema de análise térmica utilizado era simultâneo, ao mesmo tempo em que era determinada a variação de massa por termogravimetria, era possível medir a energia envolvida na reação pela curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC). O experimento para determinação da entalpia de formação do carbonato a partir do hidróxido de cálcio foi replicado nove vezes. A sobreposição das curvas mostrou uma coincidência de valores e, portanto, apenas uma destas curvas é mostrada na figura 16.

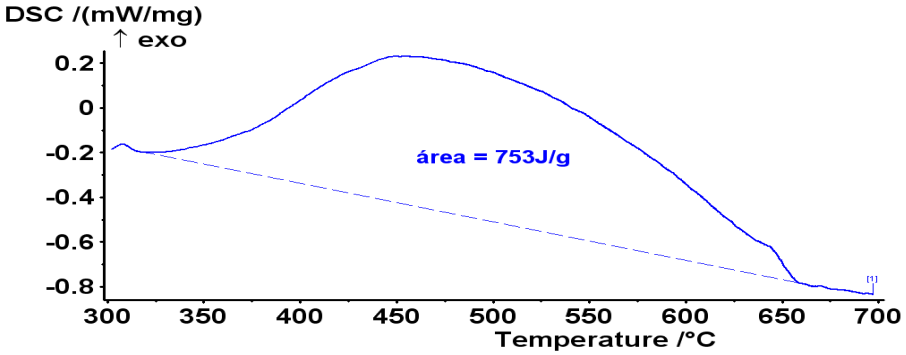


Figura 16: Curva de DSC entre a faixa de temperatura que ocorre a carbonatação do substrato $Ca(OH)_2$: 20mg, 10°cmin-1

No caso da reação do $Ca(OH)_2$ com CO_2, a termogravimetria mostrou uma reação exotérmica que libera cerca de 753J/g. Utilizando-se dados da literatura[44], o valor da entalpia da reação de interesse, ou seja, para o carbonato a partir de hidróxido de cálcio, foi calculado a partir dos calores padrão de formação das espécies químicas envolvidas, encontrando-se 886J/g. Se for considerado o rendimento médio em termos de aumento de massa nestas nove replicações (o valor médio encontrado foi de 29,94% de aumento de massa; em relação aos 35% teóricos, isso significa um rendimento médio de 85,5%), isso representaria 886 x 85,5% = 757J/g. A concordância consistente entre os resultados mostrou mais um aspecto de aplicabilidade da metodologia.

5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PRODUTO OBTIDO

A figura 17 apresenta o difratograma do produto obtido, onde é possível verificar com clareza os picos característicos do carbonato de cálcio.

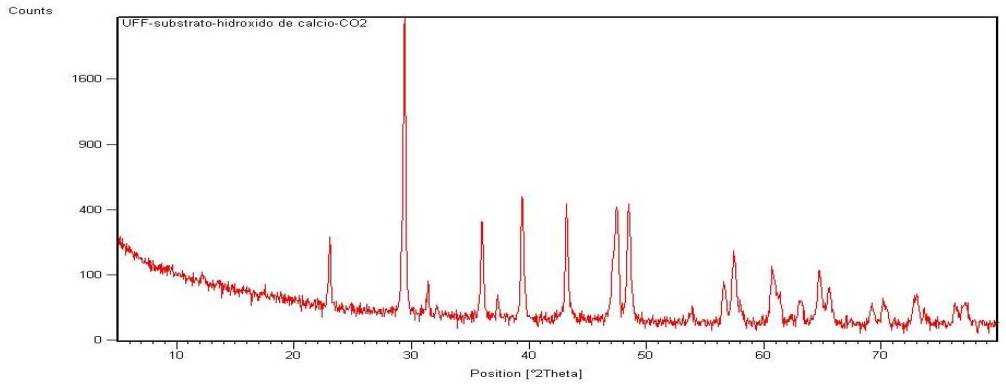


Figura 17: Difratograma do $CaCO_3$ experimental obtido a partir da reação hidróxido de cálcio com CO_2 nas condições usadas na termogravimetria

O perfil do difratograma revelou picos característicos de carbonato de cálcio, os quais são reportados na tabela 7.

Tabela 7: Valores teórico e experimental dos picos presentes no difratograma do $CaCO_3$ [45]

Dados da literatura						**Dados experimentais**	
Número do pico	Posição (2θ)	Intensidade (%)	h	k	l	Posição (2θ)	Intensidade (%)
1	23.022	12.0	0	1	2	23.061	8.9
2	29.406	100.0	1	0	4	29.415	100.0
3	31.418	3.0	0	0	6	31.437	2.6
4	35.966	14.0	1	1	0	36.015	12.9
5	39.402	18.0	1	1	3	37.372	1.3
6	47.490	17.0	0	1	8	47.515	15.3
7	48.514	17.0	1	1	6	48.500	17.0

Segundo a literatura[45], os três picos mais intensos e o maior valor de "d" são parâmetros usados para se conhecer qualitativamente uma amostra. Observou-se através da técnica de difração de raios-X que os dados experimentais estão muito próximos dos valores teóricos, como apresentados na tabela 6. Assim, confirma-se que o produto obtido através da reação entre o substrato sólido e o CO_2 é o $CaCO_3$, como sugerido pela curva gerada na análise térmica.

A densidade verdadeira do carbonato de cálcio foi calculada a partir do perfil do difratograma, através da equação[46]:

$D = 32M / na^3$, onde:

M = massa molecular

n = número de Avogadro

a = parâmetro de rede $(a = d\,(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2})$

No caso do carbonato de cálcio, os valores do parâmetro de rede e da densidade verdadeira citados na literatura [43,45] são 12,51Å e 2,71 g/cm^3, respectivamente. Com base nos difratograma obtido, ou seja, experimentalmente, os valores encontrados para estes parâmetros foram 12,520Å e 2,71 g/cm^3, respectivamente, o que indica uma significativa concordância com os dados da literatura e confirma a obtenção do carbonato de cálcio.

Por enquanto, a eficiência de reação alcançada, a caracterização do produto obtido na reação entre o hidróxido de cálcio e o CO_2, mostraram que o procedimento experimental proposto é bastante eficaz para proporcionar a reação de retenção do CO_2, para monitorar tal reação e para gerar dados de energia consistentes.

5.6 CICLO DE CARBONATAÇÃO

Neste trabalho o termo ciclo de carbonatação refere-se ao experimento realizado, independente da regeneração do hidróxido de cálcio que foi o substrato de partida. No primeiro experimento (figura 18) o substrato foi colocado em contato com o gás até uma

temperatura de 1000°C. Observou-se que houve variação de massa, ou seja, a formação do carbonato de cálcio na faixa de temperatura entre 380 e 675°C. A eficiência alcançada foi de 88,5% pois ocorreu um aumento de massa igual a 30,99%. O produto formado permaneceu estável durante um intervalo de tempo e, mesmo sob atmosfera de CO_2, em 870°C iniciou-se a decomposição.

Portanto, a curva de termogravimetria mostrou que na faixa de temperatura de 35 a 1000°C ocorreram os processos de formação do carbonato de cálcio e de sua decomposição, obtendo-se no final do experimento o óxido de cálcio, que neste caso é o produto da calcinação do carbonato formado.

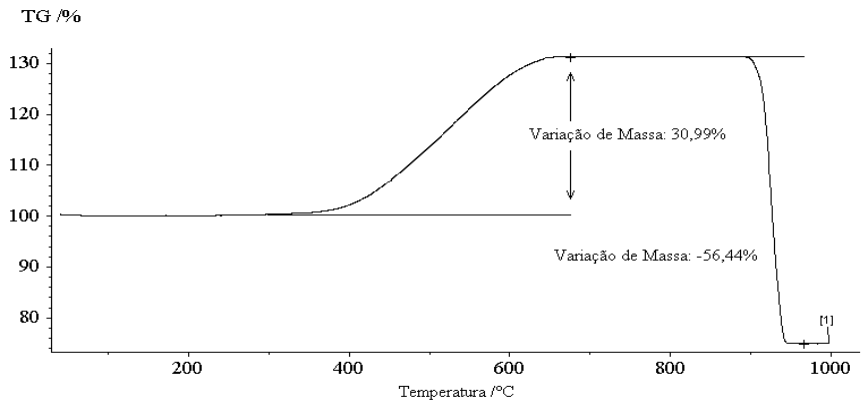


Figura 18: Curva de TG para a reação o 1ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

O óxido de cálcio formado no primeiro ciclo de carbonatação foi colocado em contato com o gás, sob as mesmas condições, observando-se um aumento de massa iniciado em torno de 650°C, correspondente a 9,58% da massa inicial (figura 19). Neste ciclo, a eficiência de reação foi em torno de 12%. A partir da temperatura de 870°C, o produto começou a se decompor regenerando o óxido de cálcio.

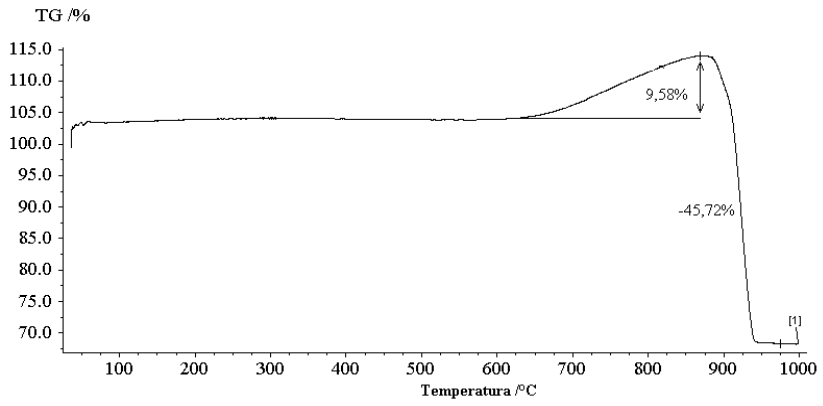


Figura 19: Curva de TG para a reação o 2ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

No terceiro ciclo realizado (figura 20), o óxido de cálcio reagiu novamente com o CO_2 iniciando-se em torno de 650°C um aumento de massa de 7,92%. Neste ciclo a eficiência de reação foi semelhante ao rendimento anterior.

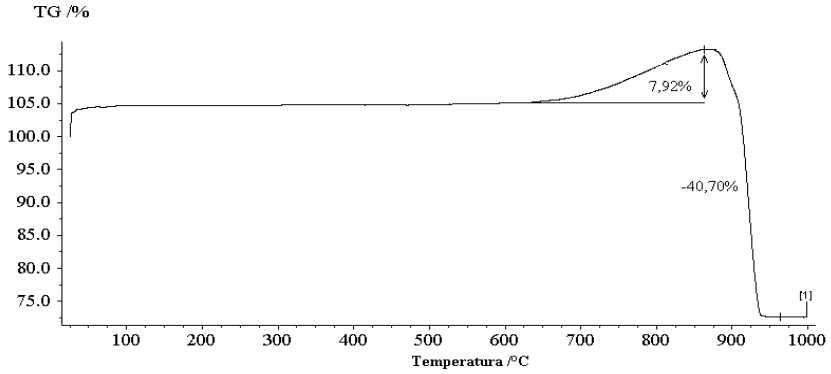


Figura 20: Curva de TG para a reação o 3ºciclo de $Ca(OH)_2$ em CO_2

Foram sobrepostas as curvas de termogravimetria relativas aos três ciclos de carbonatação (figura 21).

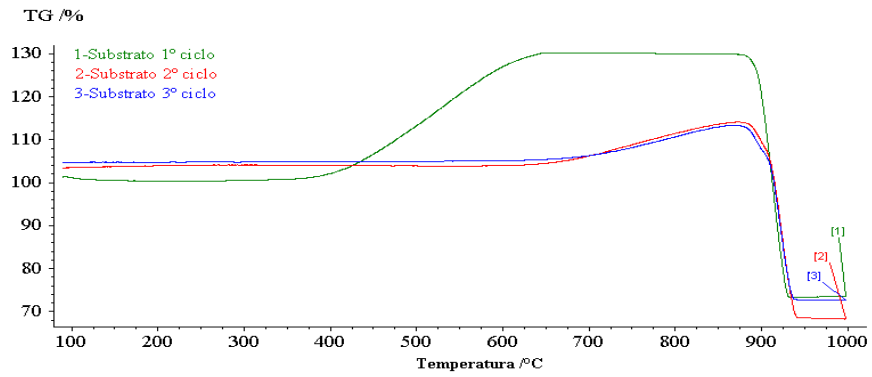


Figura 21: Sobreposição das curvas de TG para o cilclo de carbonatação do hidróxido de cálcio

Nota-se que no primeiro ciclo, a temperatura inicial de carbonatação esteve em torno de 380ºC, enquanto que no segundo e terceiro ciclo a temperatura inicial foi de 650ºC. Além disto, a eficiência de reação alcançada no segundo e terceiro ciclos foi pouco significativa. Portanto, quanto aos ciclos de carbonatação, os dados mostraram que a regeneração do substrato pode significar um aumento do consumo de energia de tal modo que a relação custo/benefício não seja favorável a tal recuperação.

Uma particularidade das reações em questão, ou seja, da reação entre um sólido e um gás é a influência da microestrutura do material. É, naturalmente, esperado que a ocorrência de uma reação química entre um sólido e um gás seja dependente de dois fatores:

-a reação química propriamente dita, onde as ligações se reorganizam e uma molécula do gás é introduzida na molécula do sólido e ocorre, mais facilmente, na superfície do substrato;

-a difusão do gás por entre as partículas do sólido e por entre a microestrutura do sólido, se este for um corpo sinterizado, ou por entre a microestrutura das partículas deste sólido.

É esperado que a velocidade de reação vá diminuindo a medida em que a difusão do gás pela microestrutura do sólido passa a ser uma etapa limitante da reação. Quando se compara o caminho de formação de carbonato apresentado pelas curvas da figura 21, observa-se que tanto a superfície quanto à microestrutura do sólido estavam disponíveis para a carbonatação, no primeiro ciclo, pois a velocidade de formação do produto foi muito

maior e a temperatura inicial de carbonatação foi bem menor. Entretanto, na etapa de regeneração do sólido a temperatura atingida foi suficiente para diminuir a porosidade, ou seja, provavelmente, ocorreu uma sinterização do material diminuindo a velocidade de difusão do gás e, conseqüentemente, o rendimento de reação. Por outro lado, pode ter ocorrido que, o produto do primeiro ciclo, ou seja, o óxido de cálcio tenha se cristalizado numa estrutura desfavorável a carbonatação.

Sendo assim, as curvas de segundo e terceiro ciclos são semelhantes entre si e acredita-se que, ao longo de vários ciclos, o rendimento da reação será constante porque apenas a camada superficial do sólido estará disponível para a reação, pois, a microestrutura do material estará completamente sinterizada e, neste caso, o grau de porosidade deverá permanecer constante.

A literatura [47,48,49] relata vários trabalhos com enfoque no estudo da microestrutura do óxido de cálcio visando uma correlação com o rendimento da reação. Sendo assim, estudos sobre a reação entre hidróxido de cálcio e SO_2 têm priorizado baixas temperaturas de modo a evitar a sinterização do material. No caso deste trabalho, a influência da temperatura foi observada através das isotermas na faixa entre 500 e 700^{0}C.

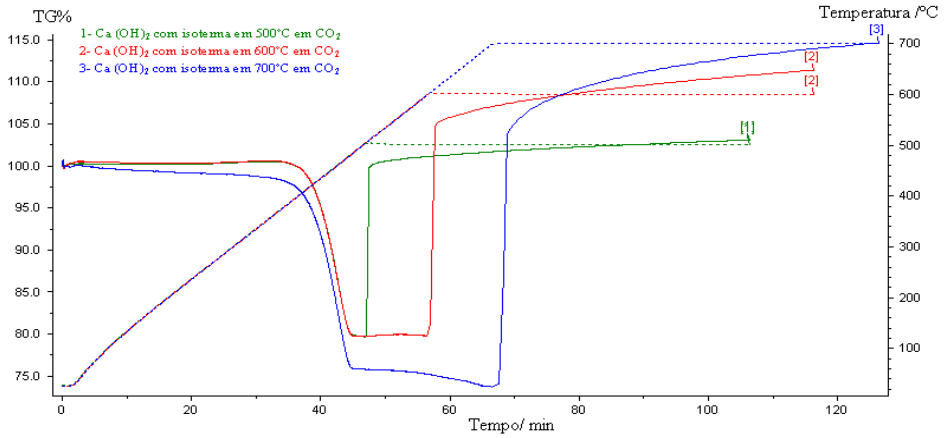


Figura 22: Sobreposição das curvas de TG para do hidróxido de cálcio em isoterma

As curvas de termogravimetria a temperatura constante (figura 22) mostram que no início da reação, a velocidade é maior e ocorre um aumento linear da carbonatação com o tempo. Este comportamento da curva é justificado pela facilidade com que a reação química ocorre, ou seja, a carbonatação superficial do sólido é favorecida e o filme de carbonato formado ainda não é suficiente para funcionar como barreira a difusão do gás pelos poros das partículas. Sendo assim, a medida em que a reação se passa, o carbonato de cálcio formado dificulta o processo de difusão do gás, a qual passa a ser uma etapa limitante do processo. A literatura [10,19] mostrou isotermas para a retenção de SO_2 em óxido de cálcio, na faixa de 550 a 850^{0}C, e, é possível notar que, o aumento da conversão, em função da difusão do gás, não foi significativo em relação ao aumento de temperatura do meio reacional.

A escolha do hidróxido de cálcio como retentor de CO_2 não foi baseada na literatura porque os trabalhos que foram possíveis de recuperação não se referiram a este substrato, mas, sim, ao óxido de cálcio que alcança uma eficiência de reação muito pequena, em torno de 10%. Este baixo rendimento levou alguns autores[50,51] a usarem este óxido como suporte para outras espécies. Na literatura[47], o uso de hidróxido de cálcio foi relatado para retenção de SO_2.

Comparando-se os dados obtidos neste trabalho com aqueles da literatura para o óxido de cálcio, pode-se observar um aumento de eficiência de reação em torno de 8 vezes quando se usa o hidróxido de cálcio. De acordo com a literatura[47] referente à retenção de SO_2, a hidratação favorece o processo e, além disto, as partículas de óxido de cálcio geradas a partir do respectivo hidróxido possuem uma grande área superficial, o que também é uma vantagem. Tais observações estão em acordo com o que aqui foi observado porque, experimentalmente, foi possível verificar uma eficiência de retenção de CO_2 no hidróxido cálcio muito maior que aquele relatado na literatura[47] para o óxido.

Por outro lado, o estudo de ciclo de carbonatação realizado neste trabalho indicou que a regeneração do hidróxido de cálcio comercial não é recomendada, com o intuito de usar o mesmo substrato num segundo ciclo, porque ocorre a sinterização de suas partículas, impondo resistência à difusão do gás, quando submetido a um segundo ciclo de operação. A sinterização é um processo favorecido quando o sólido se apresenta com partículas muito pequenas, ou seja, com grande área superficial, o que vem concordar com o relato da

literatura sobre a grande área superficial das partículas do óxido obtido a partir do hidróxido. Entretanto, este óxido, finamente dividido, favorece a retenção do CO_2.

Observou-se, neste trabalho, que pela sobreposição de algumas curvas de termogravimetria os processos de desidratação do hidróxido e de carbonatação do produto formado na desidratação, ou seja, a carbonatação do óxido ocorre concomitantemente (figura 23), ou seja, na mesma temperatura.

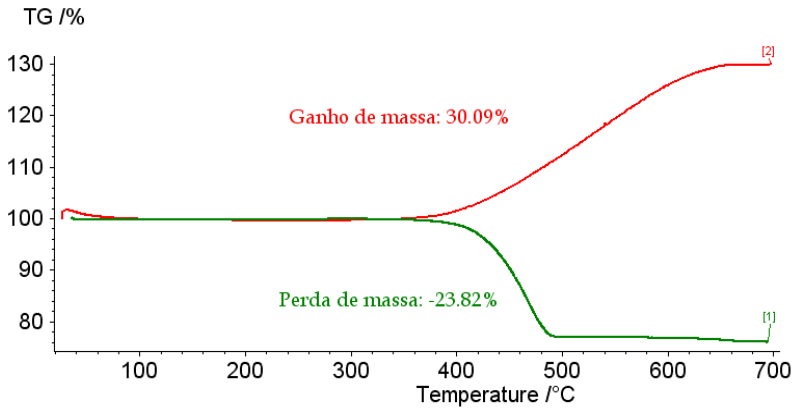


Figura 23: Sobreposição das curvas de TG para a decomposição de $Ca(OH)_2$ (1) e para a retenção de CO_2 (2)

A observação deste fato leva a considerar que o óxido seria o retentor do CO_2, mas o uso do hidróxido como material de partida lhe confere particularidades que o diferencia de seus similares.

O uso do hidróxido, como substrato para retenção de CO_2, quando comparado ao uso do óxido, requer uma etapa a mais, que é o processo de desidratação, o qual é endotérmico. Se o material de partida for o óxido, a reação com CO_2 é exotérmica. Entretanto, considerando-se a reação total, ou seja, partindo-se do hidróxido até obter o carbonato, a reação ainda é exotérmica. Sendo assim, a escolha do hidróxido de cálcio como material retentor de CO_2 é bastante adequada porque não só em relação à eficiência de reação, mas também, em relação ao gasto de energia, o hidróxido é favorecido.

Com base nos dados gerados até esta etapa do trabalho foram calculados parâmetros cinéticos, como abordado na metodologia. Utilizando-se o método da termogravimetria dinâmica, os parâmetros foram calculados em função da conversão, uma vez que, como mencionado, anteriormente, há uma interação entre conversão e velocidade de reação. É

conhecido da literatura[34] que os parâmetros aparentes obtidos oscilam em função do grau de avanço em que a reação se encontra. Assim, usualmente a avaliação de parâmetros cinéticos é feita em várias conversões.

Os cálculos com as curvas de termogravimetria dinâmica utilizaram-se dos métodos de Friedman, que com a suposição de primeira ordem, fornece ambos os parâmetros de interesse e do cálculo *model-free*, que fornece apenas energia de ativação, mas não depende de pré-suposição de ordem de reação. A tabela 8 mostra para várias conversões os valores obtidos.

Tabela 8: Valores dos parâmetros calculados

Conversão	Método de Friedman		Model free
(% massa)	lnKo	-E/R	-E/R
2	60,5	$-4,3 \times 10^4$	$-4,3 \times 10^4$
5	49,4	$-3,6 \times 10^4$	$-3,7 \times 10^4$
10	44,8	$-3,4 \times 10^4$	$-3,5 \times 10^4$
15	42,4	$-3,2 \times 10^4$	$-3,4 \times 10^4$
20	40,6	$-3,2 \times 10^4$	$-3,3 \times 10^4$
30	37,2	$-3,0 \times 10^4$	$-3,1 \times 10^4$
40	34,4	$-2,8 \times 10^4$	$-2,9 \times 10^4$
50	33,5	$-2,8 \times 10^4$	$-2,9 \times 10^4$
60	32,4	$-2,8 \times 10^4$	$-2,8 \times 10^4$
70	32,1	$-2,8 \times 10^4$	$-2,8 \times 10^4$
80	33,3	$-3,0 \times 10^4$	$-2,9 \times 10^4$
90	38,2	$-3,4 \times 10^4$	$-3,1 \times 10^4$
95	50,9	$-4,6 \times 10^4$	$-3,7 \times 10^4$
99	Não determinado	Não determinado	$-8,6 \times 10^4$

Os dados mostraram a compatibilidade entre os resultados de energia de ativação obtidos, segundo as duas formas de cálculo, até cerca de 90% de conversão, quando os

valores passaram a tomar tendências divergentes. Na verdade, não foi sequer possível calcular a energia de ativação pelo método de Friedman, numa conversão quase final.

A qualidade das estimativas de parâmetros cinéticos é normalmente avaliada, de forma qualitativa, pelo paralelismo das retas de cálculo mostradas nas figuras 24 e 25, o que se verificou no presente caso, exceto nas mais altas conversões. O gráfico 24 é apresentado com a disposição dos eixos convencional.

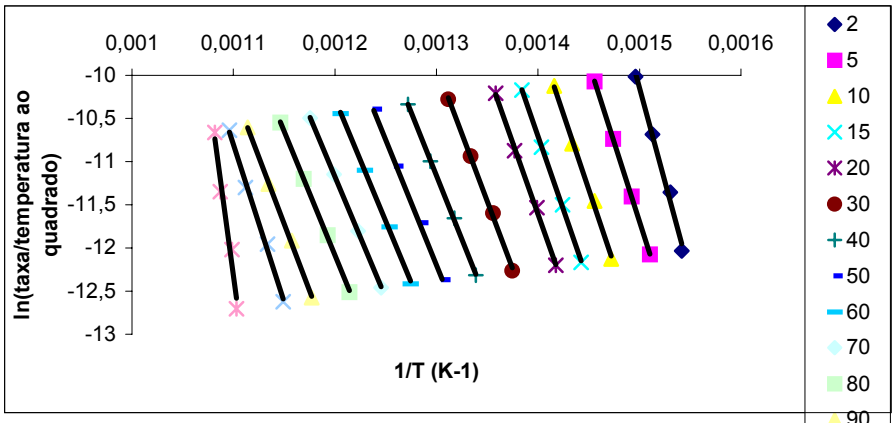


Figura 24: Avaliação qualitativa das retas de isoconversão de acordo com o método de Friedman

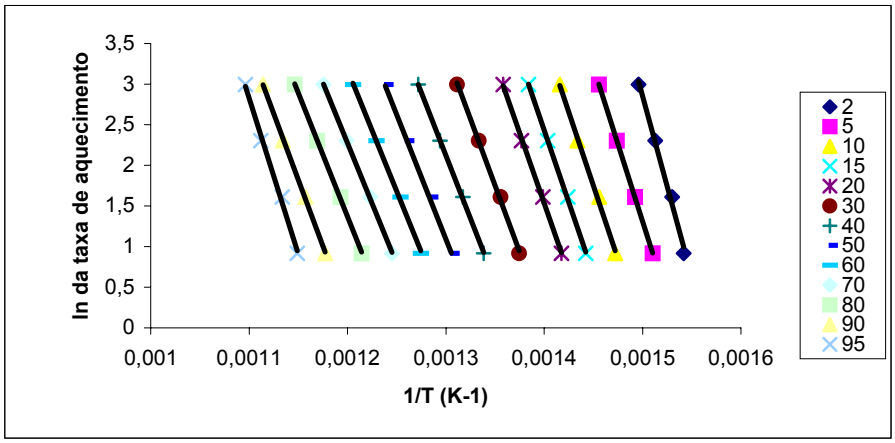


Figura 25: Avaliação qualitativa das retas de isoconversão de acordo com o método de model-free

As utilidades destes métodos dinâmicas puderam ser muito adequadamente observadas em estudos isotérmicos aqui realizados. Variando-se de 100 em 100^0C,

verificou que até 500^0C a reação foi muitíssimo lenta, o que impedia que as conversões observadas fossem significativas para se trabalhar de forma isotérmica. A partir de 500^0C, ocorreu que a reação era praticamente instantânea com a entrada do CO_2, de modo que também não era possível se obter parâmetros cinéticos consistentes. Na temperatura de 500^0C foi possível se obter uma conversão em função do tempo com dados bem resolvidos, de forma que se pode calcular a constante cinética em modo isotérmico naquela temperatura.

O dado encontrado em modo isotérmico foi uma constante de $5,2 \times 10^{-2}$ min^{-1}, enquanto que o valor calculado da média dos dados dinâmicos foi de $4,0 \times 10^{-2}$ min^{-1}, ou seja, com concordância aceitável. A diferença se deve provavelmente ao fato de que um valor médio dos experimentos dinâmicos não dá os devidos pesos às contribuições distintas que ocorrem no início da conversão (região na qual a área superficial determina o transcorrer da reação) e nem, as que ocorrem no final da conversão, quando a difusividade controla o processo. As especificidades de cada condição de temperatura, e, portanto de patamar energético, vão trazer balanços diferentes e uma diferença na velocidade da reação.

No entanto, o valor obtido foi considerado consistente e capaz de fornecer, pelo menos em ordem de magnitude, as predições necessárias. A metodologia de cálculo de parâmetros cinéticos em modo dinâmico ainda mostrou ser capaz de fornecer, com excelente qualidade, estimativas de quais condições de temperatura seriam necessárias para se obter maiores observações.

Finalmente, cabe salientar que, além de excelentes resultados de monitoramento de retenção de CO_2 tanto em relação a dados de massa quanto a dados de energia, o uso do sistema de análise térmica, como proposto neste trabalho, é muito versátil mostrando ainda a possibilidade de se efetuar experimentos em temperaturas pré-determinadas, alternar taxas, ou mesmo variações entre aquecimento e momentos isotérmicos, utilizando-se o mesmo aparato.

5.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CO_2 POR DIFERENTES SUBSTRATOS

Como apresentado na descrição da metodologia, o procedimento experimental otimizado foi aplicado a outros substratos que foram escolhidos segundo sua microestrutura e segundo suas espécies químicas.

5.7.1 Quanto aos substratos de mesma espécie química, ou seja, de hidróxido de cálcio e com microestrutura diferente entre si.

Os substratos de hidróxido de cálcio preparados por diferentes procedimentos foram caracterizados por termogravimetria e submetidos à reação com CO_2. Através destas curvas observou-se o comportamento térmico dos substratos sob atmosfera de nitrogênio (26 a 29).

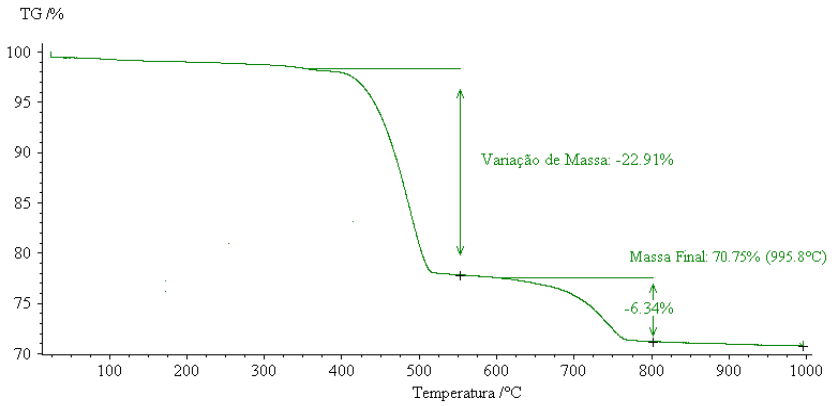


Figura 26: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a quente: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10°Cmin^{1}

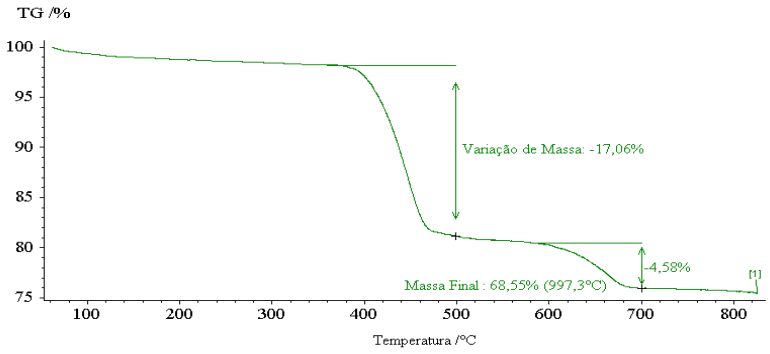


Figura 27: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10ºCmin^{-1}

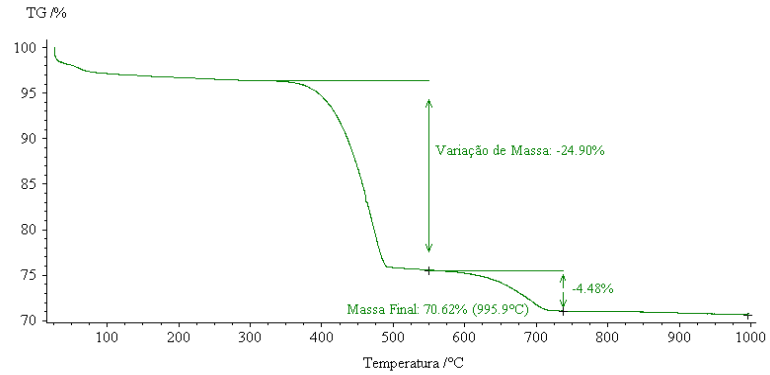


Figura 28: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação com álcool: cadinho de Al_2O_3, 20mg , 10ºCmin^{-1}

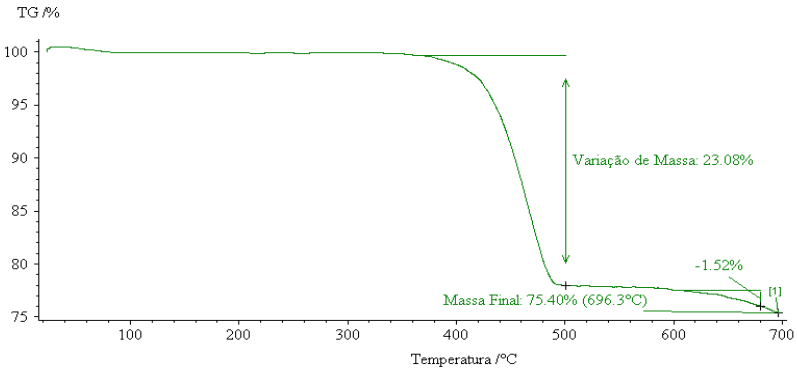


Figura 29: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado: cadinho de Al_2O_3, 20 mg, 10ºCmin^{-1}

As curvas de termogravimetria obtidas para os diferentes hidróxidos, exceto para o que foi preparado a quente, em sistema fechado, sinalizaram que todas as amostras sintetizadas no laboratório apresentaram teores elevados de carbonato. Isto se deve ao fato de que o experimento não foi feito sob condições inertes, isto é, em ambiente livre de CO_2.

Inicialmente, algumas tentativas foram feitas para amenizar a contaminação do hidróxido de cálcio pelo CO_2 da atmosfera. Entretanto, operacionalmente, ficou muito difícil a manipulação de reagentes e vidraria num ambiente fechado, livre de contato com o ambiente. Baseado no fato de que o hidróxido comercial fora adquirido já com um certo grau de contaminação de carbonato e este fato não acarretou numa baixa eficiência de retenção, decidiu-se em avaliar o comportamento dos substratos mesmo com certo grau de contaminação de modo a se obter um procedimento de menor custo possível. Caso as eficiências de reação fossem muito baixa, substratos de pureza maior teriam sido buscados. Entretanto, o hidróxido de cálcio preparado a quente, em sistema aberto, foi abandonado porque apresentou um grau de carbonatação muito maior que aquele encontrado no hidróxido disponível comercialmente.

Uma segunda técnica utilizada para a caracterização dos substratos aqui preparados foi à difração de raios-X. As figuras 30, 31 e 32 mostram os difratogramas dos precipitados de Ca $(OH)_2$ obtidos sob condições diferentes.

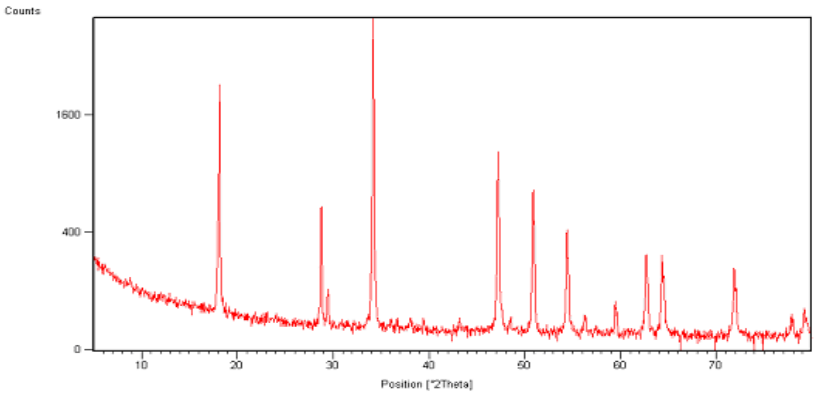


Figura 30: Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado (Amostra 1)

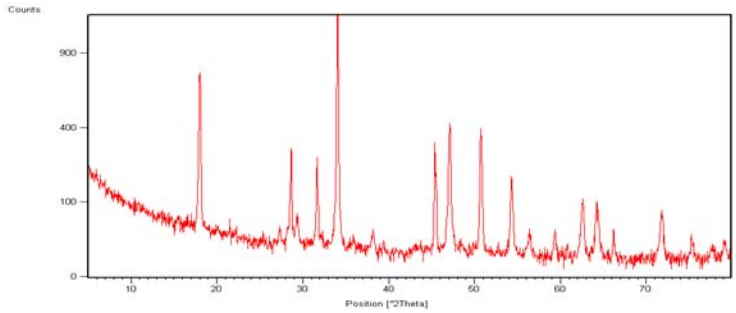


Figura 31: Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio (Amostra 2)

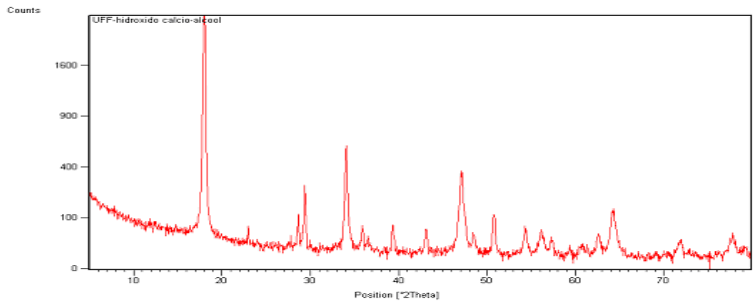


Figura 32: Difratograma obtido para o substrato de $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação em meio de etanol (Amostra 3)

Tabela 9: Valores experimentais dos picos referentes aos hidróxidos preparados em deferentes condições

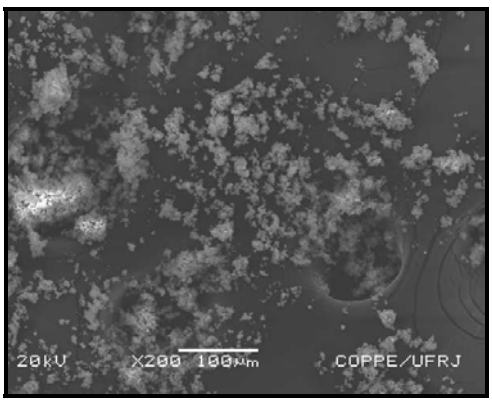
	Número do pico	**Posição (2θ)**	**Intensidade (%)**
Amostra 1	1	18	73
	2	28,5	37
	3	34,5	100
	4	47,5	57
	5	51	45
	6	54,5	33
Amostra 2	1	18	68
	2	28,5	34
	3	34	100
	4	45,5	46
	5	47,5	55
	6	51	54
Amostra 3	1	18	100
	2	29	27
	3	34	40
	4	47,5	34

Os difratogramas mostraram perfis típicos de um sólido cristalino com picos finos e bem definidos. Observa-se que os valores de intensidade dos picos e os de 2θ estão em acordo com aqueles observados para o hidróxido de cálcio comercial que foi considerado como uma referência (tabela 6).

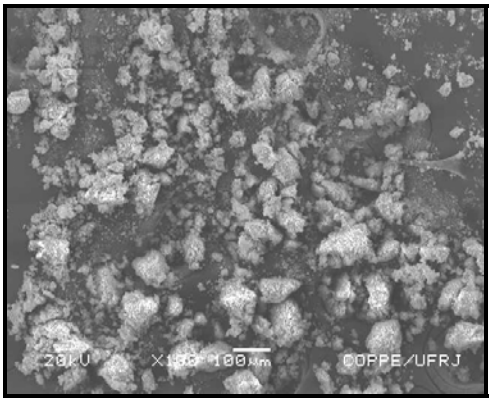
Segundo a literatura [52], o conjunto dos três picos mais intensos de um difratograma juntamente com suas posições, ou seja, com os respectivos valores de 2θ é um parâmetro que qualifica uma substância. Esta regra se aplica perfeitamente ao hidróxido comercial e àqueles preparados a frio e em sistema fechado. Observa-se, entretanto, que no caso do hidróxido preparado em meio alcoólico, o pico de maior intensidade foi deslocado de 2θ igual a 34,5 para 18, o que poderia sugerir a formação de um hidróxido solvatado, pois a presença do solvente na estrutura cristalina pode levar a célula a se expandir ou contrair, e até mesmo a se reorganizar sob uma outra forma cristalina, entretanto, não deixa de caracterizar a obtenção do hidróxido de cálcio. Há de se considerar que a curva de termogravimetria para este hidróxido (figura 28), mostrou uma pequena perda de massa entre a temperatura ambiente e 140^0C, região de baixa temperatura, o que indica perda de espécie de fácil volatilização. É aceitável que esta espécie seja o etanol usado como meio reacional e, além disto, a referida perda de massa não foi sinalizada nas curvas de termogravimetria dos demais substratos. Portanto, de acordo com as técnicas de termogravimetria e de difração de raios-X, existe grande probabilidade do hidróxido de cálcio preparado em meio de etanol ser um solvato, mas como já observado não deixa de ser um hidróxido de cálcio.

Quanto à pureza dos substratos preparados no laboratório, o pico de 2θ = 47,5 veio confirmar a presença de carbonato em todos os precipitados de hidróxido de cálcio. Portanto, os difratogramas de raios-X comprovaram a informação que já havia sido sinalizada pela termogravimetria , ou seja, a contaminação do hidróxido pelo carbonato de cálcio.

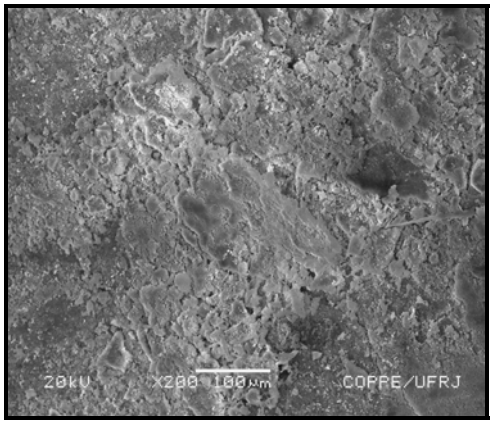
A morfologia das partículas de cada substrato foi avaliada e é apresentada nas micrografias, segundo a figura 33.



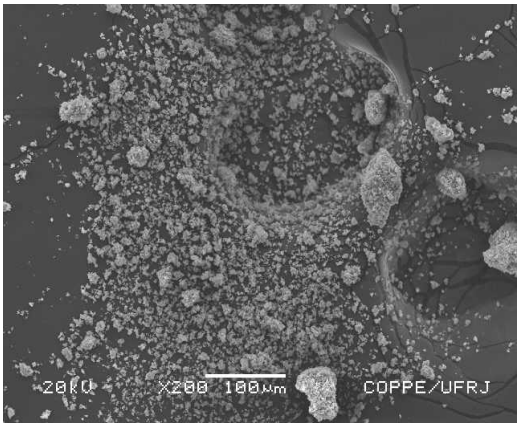
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 33: Micrografia do $Ca(OH)_2$: (A) $CaOH)_2$ obtido em sistema fechado, (B) $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio, (C) $Ca(OH)_2$ por precipitação em etanol , (D) $Ca(OH)_2$ comercial

No caso do substrato preparado a frio, as partículas são bem maiores que 100 µm predominando tantos aglomerados que fica difícil observar o tamanho das partículas. No caso a micrografia do hidróxido obtido em sistema fechado, nota-se a predominância de aglomerados muito disperso e muito menores que 100 µm, indicando que as partículas formadas são muito pequenas, menores ainda que as partículas do hidróxido comercial, ao contrário do hidróxido preparado em meio alcoólico. O etanol adicionado favoreceu um alto grau de aglomeração das partículas, o que ocorreu provavelmente, devido à formação de solvato, como sugerido pelo perfil do difratograma de raios-X.

Na figura 34, o espectro de espectroscopia de energia dispersiva que se refere ao hidróxido de cálcio obtido num sistema fechado mostra semelhança com aquele obtido para

o hidróxido de cálcio comercial, mostrando algumas impurezas num teor pouquíssimo significativo. Note que neste caso, a contaminação se dá pela presença de magnésio, cátion que vem associado ao cálcio do material de partida. Em relação aos outros espectros, observa-se que o procedimento empregado não conseguiu eliminar todas as impurezas, pois picos referentes aos elementos usados como reagentes foram detectados.

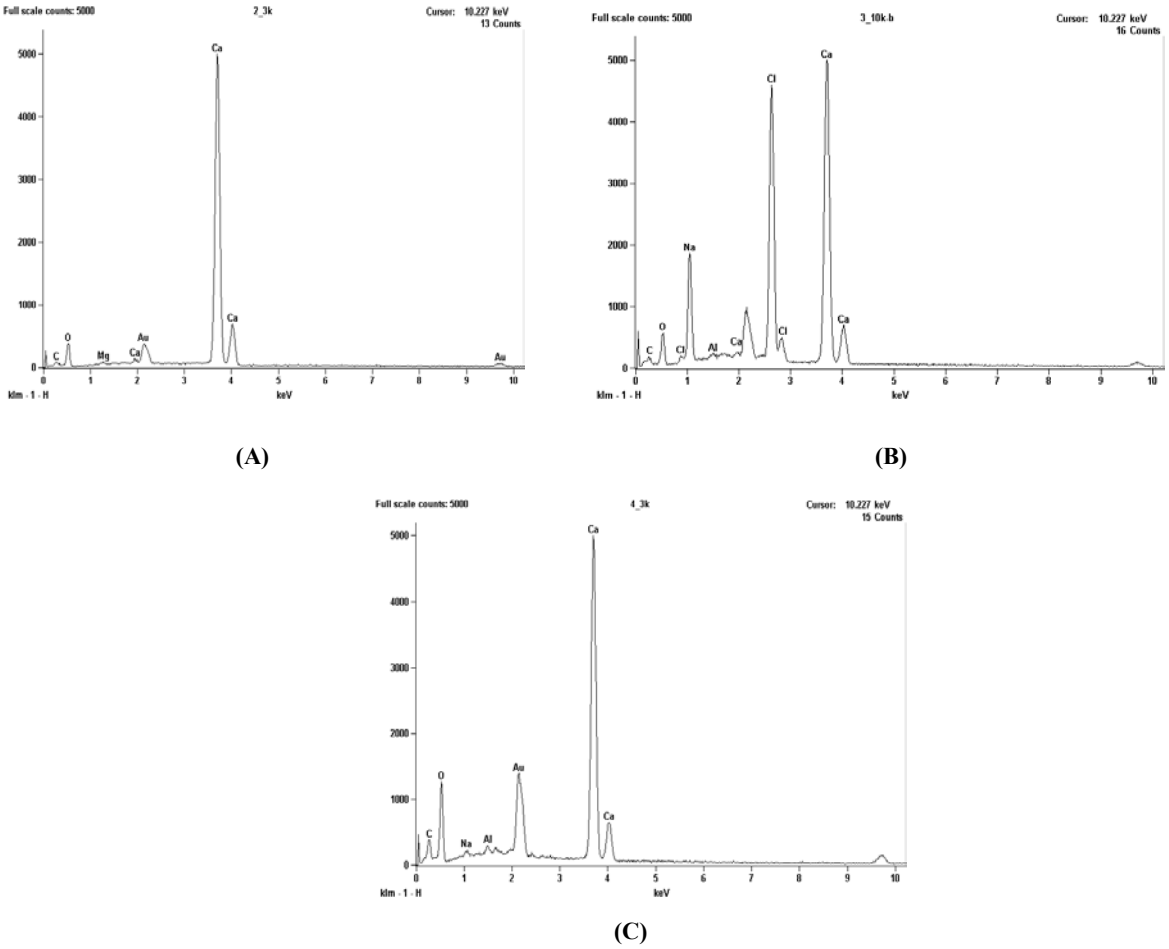


Figura 34: Espectroscopia de Energia Dispersiva para a partícula de $Ca(OH)_2$: : (A) $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio, (B) $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado, (C) $Ca(OH)_2$ por precipitação alcoólica

Ainda fazendo parte da caracterização da microestrutura do substrato foi medida a densidade aparente dos diferentes substratos e os valores estão representados na tabela 10.

Tabela 10: Densidade aparente dos diferentes substratos

Amostra	**Densidade (g/mL)**
$Ca(OH)_2$ obtido com álcool	0,80
$Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio	1,10
$Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado	1,89

A densidade aparente medida sugere que no caso da precipitação a frio e em meio de etanol, as microestruturas das partículas obtidas se assemelham em relação ao tamanho e em relação à porosidade, pois pode ser considerado que massas iguais de cada substrato ocupam o mesmo volume. Foi observado que a densidade do hidróxido obtido em sistema fechado foi maior que os demais valores calculados e, inclusive, maior que a densidade determinada para o hidróxido comercial (1,42 g/ml). Sendo assim, este fato vem caracterizar as partículas do hidróxido preparado no reator, como tendo dimensões muito menores, de pouca porosidade e de forma regular, pois apresentaram uma tendência ao empacotamento. Na verdade, estas observações quanto ao tamanho das partículas vindas dos valores de densidade vêm confirmar o que foi sugerido pelas micrografias.

5.7.2 Comportamento de diferentes hidróxidos de cálcio frente à retenção de CO_2

A figura 35 mostra a curva de TG referente à reação entre o CO_2 e $Ca(OH)_2$ precipitado em álcool. Observou-se que da mesma forma que o $Ca(OH)_2$ comercial ocorre um aumento de massa de 23,68% entre 260 e 500°C.

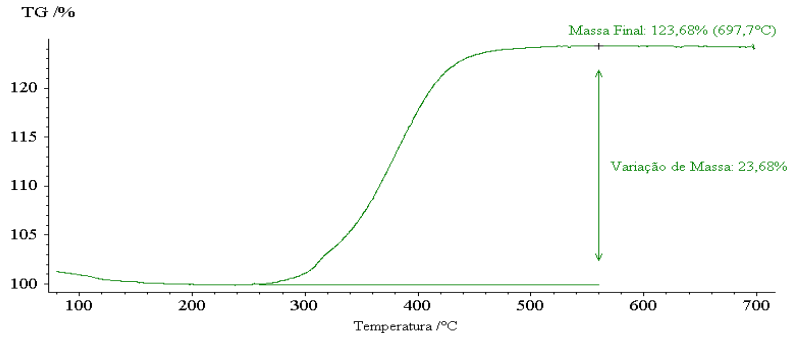


Figura 35:Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação com álcool: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

A figura 36 mostrou a eficiência da reação para o uso do $Ca(OH)_2$ obtido através de precipitação a frio. Pode-se observar um aumento de massa de aproximadamente 25% em uma temperatura de 290°C.

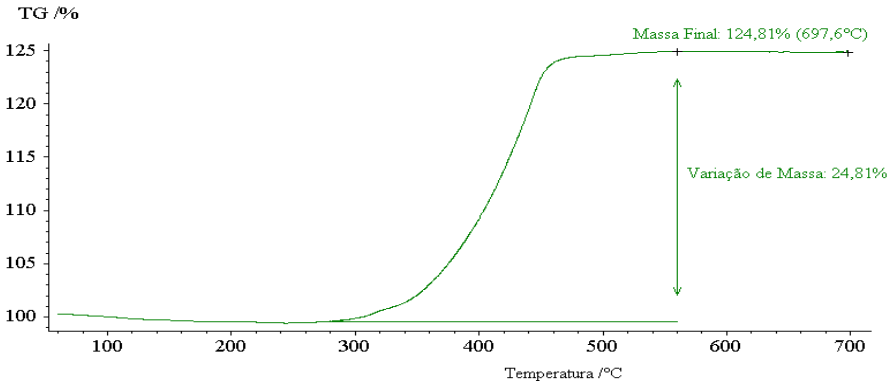


Figura 36: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido por precipitação a frio: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Na figura 37, observa-se a curva de termogravimetria para a reação entre o $Ca(OH)_2$ obtido sob em sistema fechado e o CO_2. O aumento de massa foi de aproximadamente 28%, iniciando-se numa temperatura de 380°C.

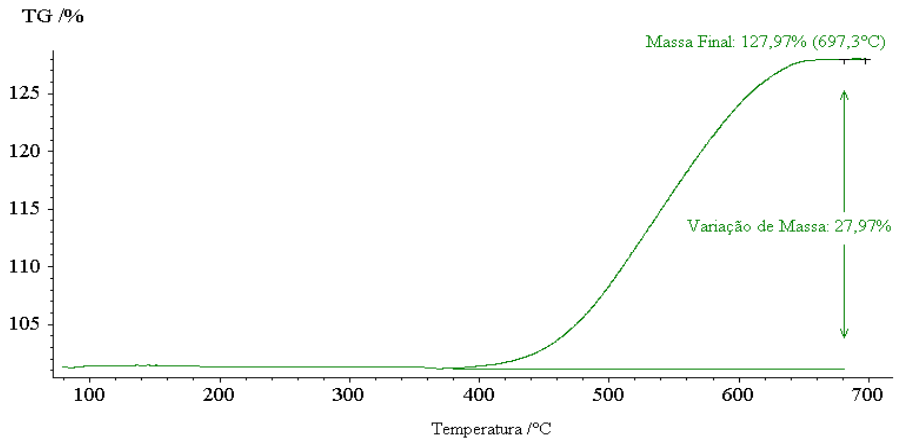


Figura 37: Curva de TG da amostra $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

De modo a favorecer uma avaliação qualitativa, as curvas referentes à reação dos três substratos com o CO_2 foram sobrepostas e são mostradas na figura 38.

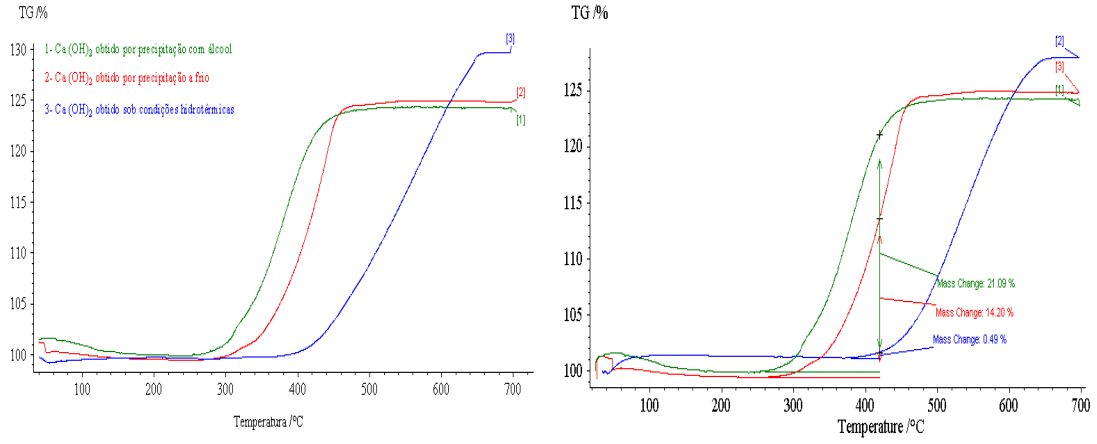


Figura 38: Sobreposição das curvas de TG das amostras $Ca(OH)_2$ obtido sob condições experimentais: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Em relação ao comportamento dos três precipitados de hidróxido de cálcio, observa-se com nitidez que a retenção do gás começou e terminou em temperaturas diferentes. Observou-se que nos substratos preparados a frio e em meio de etanol (figuras 35 e 36), a temperatura inicial para a carbonatação, em ambos os casos, foi 260°C. Os rendimentos "finais" podem ser considerados iguais, isto é, 24 e 25%, entretanto, o caminho de reação

foi diferente para ambos os casos: a velocidade de carbonatação foi maior para o substrato preparado em meio de etanol. Se considerarmos a reação, por exemplo, na temperatura de 400°C, o rendimento para o hidróxido de cálcio em meio de etanol foi praticamente o dobro daquele observado para o hidróxido precipitado a frio e quase dez vezes mais que o valor determinado para o substrato preparado a quente e em sistema fechado. Provavelmente, um dos aspectos responsáveis pela diferença de retenção do gás foi o tamanho e a forma das partículas que são diferentes características de cada substrato avaliado. A maior velocidade de reação foi observada para o substrato de partículas maiores com aglomerados bem dispersos, morfologia que dificulta o empacotamento e favorece a difusão do gás no sólido. É interessante notar que para o hidróxido preparado em sistema fechado, o tamanho e a forma das partículas favoreceram um empacotamento, o que acarretou numa pequena velocidade de reação para valores de temperatura menores. O aumento de massa somente foi significativo quando a energia fornecida as moléculas do gás foi suficiente para vencer o empacotamento das partículas do sólido. A partir deste momento, o tamanho das partículas foi responsável pela boa difusão do gás acarretando no maior rendimento de reação quando comparadas as três situações.

Ainda em relação ao comportamento dos hidróxidos em questão, vale observar que o gasto de energia associado a um mesmo rendimento, se avaliado pela velocidade de reação, deverá ser muito maior para o hidróxido obtido em sistema fechado que para os demais.

Os resultados gerados no estudo de retenção de CO_2 por diferentes substratos de hidróxido de cálcio mostraram que a metodologia proposta é capaz de diferenciar substratos quanto ao seu potencial de retenção de CO_2, embora sendo de mesma natureza química.

5.7.3 Avaliação da retenção de CO_2 em substratos de diferentes espécies químicas

Analogamente aos demais experimentos, a eficiência de retenção dos diferentes substratos escolhidos também foi monitorada por análise termogravimétrica. Entretanto,

previamente aos ensaios de retenção de CO_2, a curva de termogravimetria de cada substrato foi obtida, de modo a se conhecer o seu comportamento térmico.

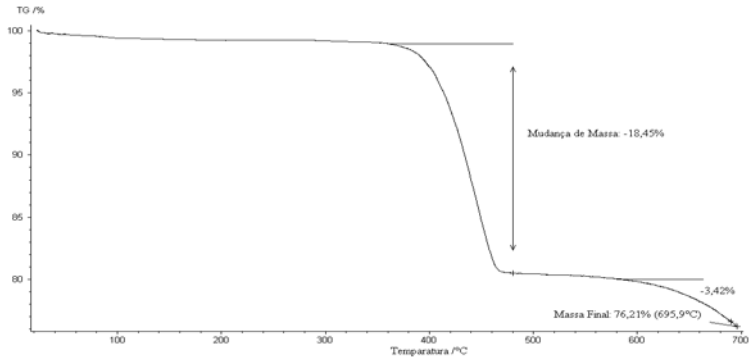


Figura 39: Curva de TG para a reação entre o CaO comercial em N_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

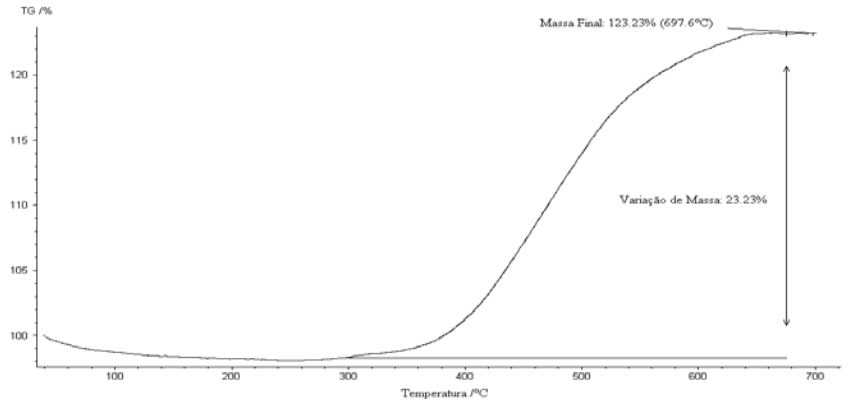


Figura 40: Curva de TG da reação entre o CaO comercial em CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

A curva de termogravimetria do óxido de cálcio sob atmosfera de nitrogênio apresentou uma perda de 19%, em torno de 350°C, referente à eliminação de água. Na temperatura de aproximadamente 550°C a perda de massa foi de 6%, mostrando que além do óxido de cálcio apresentar água de hidratação, estava contaminado com carbonato de cálcio. O monitoramento da reação entre o CO_2 e o CaO (figura 40) mostrou um aumento de massa de 23%, que se iniciou na temperatura de 300°C**.** Teoricamente, o ganho de massa relativo à formação de carbonato a partir do óxido de cálcio deveria ser de 78%. O valor experimental aqui obtido está bem abaixo do esperado, embora seja maior que aquele relatado na literatura[44].A curva de termogravimetria em nitrogênio justifica o rendimento

encontrado ser maior que o da literatura, pois o óxido de cálcio usado estava muito hidratado, o que favoreceu a reação com CO_2.

O $Fe(OH)_3$ (figura 41) apresentou uma perda de massa (8,7%), sob nitrogênio, da temperatura ambiente até o final do tratamento térmico.

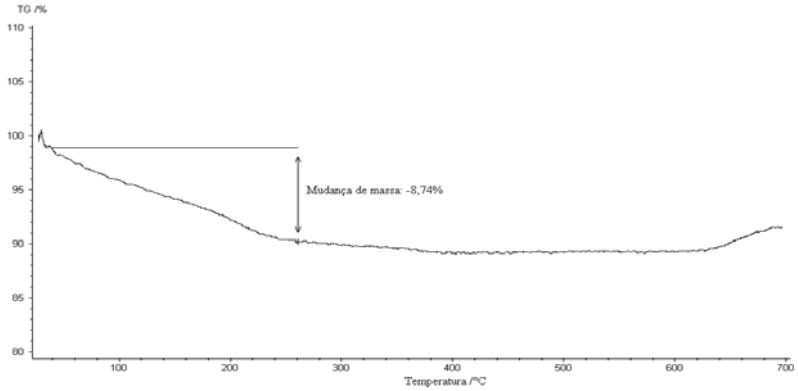


Figura 41: Curva de TG para a reação entre o $Fe(OH)_3$ em N_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

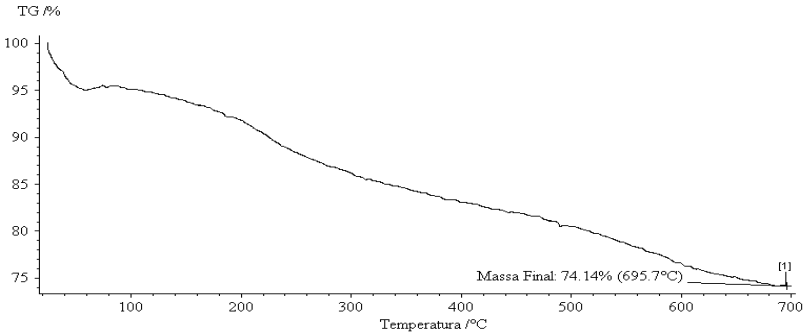


Figura 42: Curva de TG para a reação entre o $Fe(OH)_3$ em CO2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

O hidróxido de ferro mostrou perdas de massa relativas à desidratação do hidróxido e parece que o óxido de ferro começa a se formar a partir de 620^0C. Em relação ao comportamento do hidróxido de ferro em meio de CO_2, observou-se apenas perda de massa devido à eliminação de água e nenhum aumento de massa foi detectado na temperatura considerada. O hidróxido de ferro não mostrou tendência à retenção de CO_2, nas condições experimentais utilizadas.

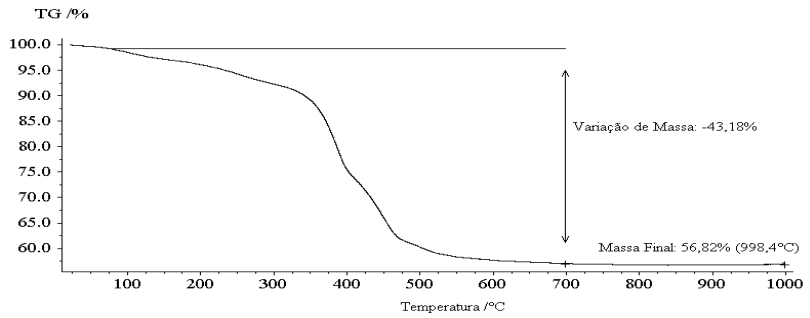


Figura 43: Curva de TG para a reação entre o MgO sob N_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

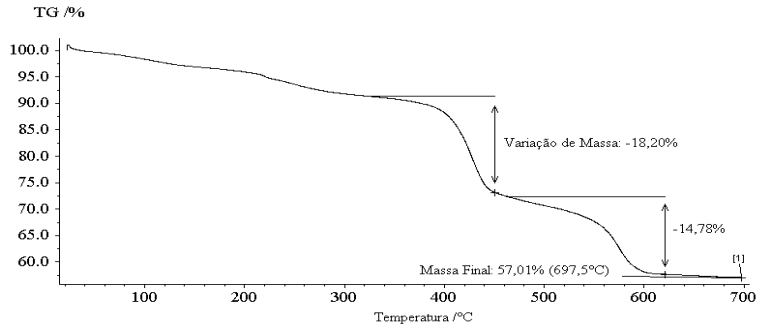


Figura 44: Curva de TG para a reação do MgO com o CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

Nenhum aumento de massa foi observado na reação entre o MgO e o CO_2. Tanto sob nitrogênio quanto sob CO_2, houve perda de massa, o que provavelmente se deve à contaminação por água e por carbonato. No caso do sulfato de cálcio, observa-se que o substrato estava hidratado, mas não foi notada a presença de carbonato. Entretanto, nenhuma retenção de CO_2 foi observada.

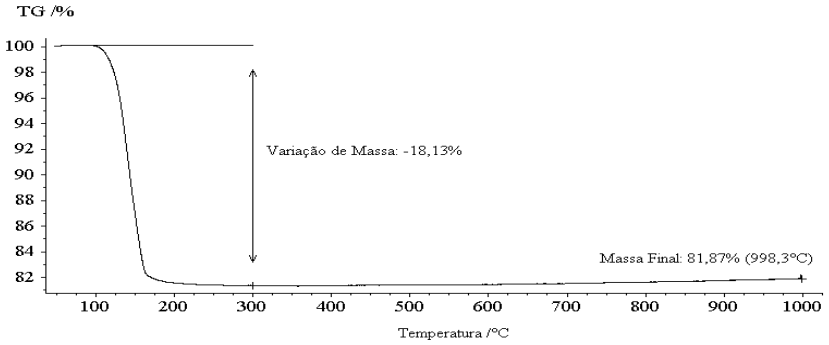


Figura 45: Curva de TG para a reação entre o $CaSO_4$ em N_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

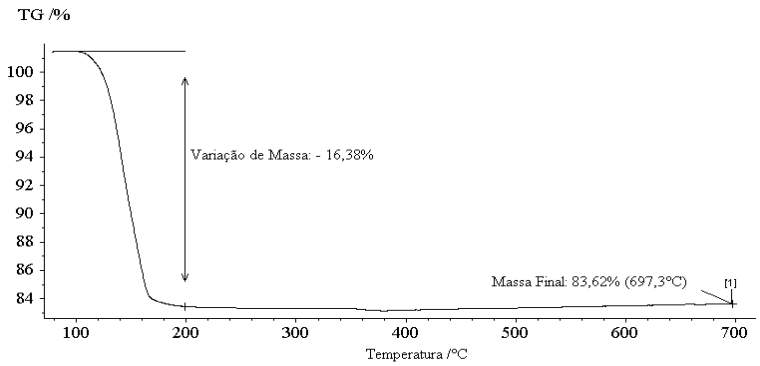


Figura 46: Curva de TG para a reação entre o $CaSO_4$ e o CO_2: cadinho de Al_2O_3, 20mg, 10°Cmin^{-1}

A literatura cita a influência da água de hidratação na retenção de CO_2 [11,48,53] e o fato foi confirmado experimentalmente neste trabalho. Com intuito de explorar mais um pouco a influência da água, preparou-se uma lama de hidróxido de cálcio a qual foi submetida a um tratamento isotérmico a 80^0C. Nitrogênio foi introduzido no sistema até que a temperatura atingisse o valor desejado e, então, CO_2 foi introduzido. As curvas de termogravimetria são apresentadas nas figuras 47 e 48.

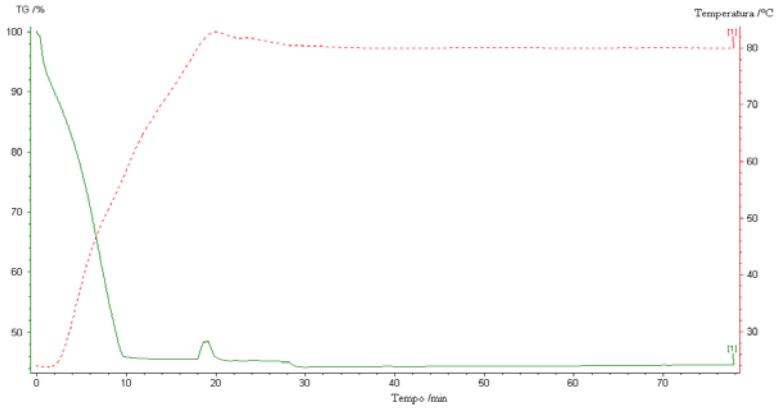


Figura 47: Curva de TG para a lama de $Ca(OH)_2$ em isoterma em N_2

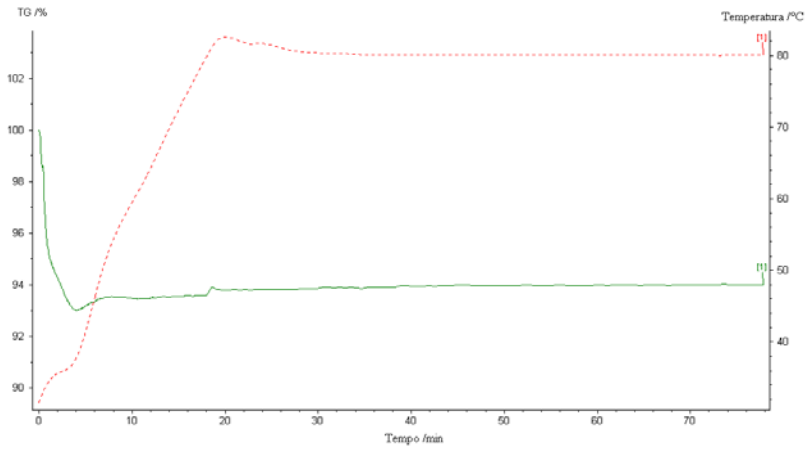


Figura 48: Curva de TG para a lama de $Ca(OH)_2$ em isoterma em CO_2

A curva de termogravimetria para a lama pode ser comparada com a curva do hidróxido de cálcio que não sofreu adição de água e foi submetido ao mesmo tratamento térmico. Observa-se uma perda de massa relativa à água de umidade e após esta secagem, em ambos os casos, o hidróxido permanece estável e nenhuma retenção de CO_2 ocorre. Como a água de hidratação favorece a retenção de CO_2 poder-se-ia imaginar que para um determinado teor de água, o favorecimento seria tal que a temperatura de reação seria diminuída sensivelmente. Entretanto, nenhuma vantagem foi observada quanto ao experimento realizado. Por outro lado deve-se considerar que a influência da água de umidade não foi devidamente explorada experimentalmente, pois apenas um teste foi realizado e o resultado gerado deve ter caráter apenas informativo.

Dentre os substratos de diferente espécie química, a termogravimetria mostrou que no intervalo de temperatura avaliado não há retenção significativa de CO_2, exceto para o caso do óxido de cálcio, se estiver hidratado.

6 CONCLUSÃO

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada, pode ser observado que não existe uma técnica universal para a retenção de gases em fase sólida.

Neste trabalho, a metodologia proposta que consiste na aplicação de técnicas simultâneas de análise térmica, mostrou-se muito eficaz na eficiência de retenção de CO_2 através dos hidróxidos utilizados. Esta técnica permite que medida direta de quantidade de massa da amostra, taxa de aquecimento, energia que ocorre a reação e fluxo do gás em questão possam ser avaliados rapidamente. A termogravimetria é um método de análise promissor, pois permite a determinação de vários parâmetros importantes.

Através dos experimentos realizados pela termogravimetria e das análises feitas pela difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que um dos fatores importantes na avaliação da reação é a microestrutura dos substratos avaliados. Estas técnicas permitiram uma avaliação inicial do comportamento da reação entre um gás e um sólido com tamanhos de partículas diferentes. Mesmo se tratando de substratos com a mesma composição química foi observado que a difusividade entre o gás e os materiais avaliados tiveram um comportamento diferente. Portanto, a granulometria é um parâmetro importante para a adequação dos experimentos termogravimétricos.

Nas curvas de TG realizadas para os substratos sintetizados observou-se claramente através da microscopia eletrônica de varredura diferentes tamanhos de partículas.O tamanho das partículas do $Ca(OH)_2$ obtido em sistema fechado foi menor, isto é reduzindo o tamanho dos poros e dificultando a passagem do gás. Neste caso, o gás foi retido em um

tempo maior de reação, ou seja, quando a energia fornecida foi suficiente para vencer o empacotamento das partículas do sólido.

Foi possível avaliar a influência da microestrutura do substrato através do estudo do ciclo de carbonatação. O ciclo teve como objetivo mostrar a regeneração do substrato e quanto este é capaz de reter o CO_2. Através da análise térmica percebeu-se que a partir do segundo ciclo o contato entre o gás e o sólido é mais difícil, diminuindo a difusividade entre as espécies, conseqüentemente decaindo a eficiência da reação.

Um outro parâmetro relevante no trabalho desenvolvido foi a escolha do substrato de partida. O hidróxido de cálcio quando comparado com o óxido de cálcio geralmente usado é mais eficiente, pois sua água de hidratação favorece o processo de retenção.

O trabalho desenvolvido trouxe a contribuição de uma nova metodologia através da termogravimetria para retenção de gás utilizando o $Ca(OH)_2$ comercial. Mediante aos resultados obtidos, concluiu-se que o método proposto foi capaz de ordenar substratos embora sendo de mesma espécie química. A eficiência de reação alcançada e a caracterização do produto obtido foram bastante eficazes para proporcionar a retenção do CO_2 através do hidróxido de cálcio gerando dados de energia consistentes.

7 SUGESTÕES

A metodologia desenvolvida durante este trabalho pode ser ainda otimizada e utilizada na avaliação de outros sólidos, por exemplo, hidróxido de bário e magnésio. A continuação desta linha de pesquisa possibilitará, certamente, novas dissertações e teses de doutorado e resultados muito úteis para aplicações industriais.

Quanto à utilização da técnica termogravimétrica pode ser feita uma avaliação entre os demais sólidos, comparando quem tem o maior potencial de absorção frente ao dióxido de carbono. Além do gás utilizado nesta dissertação podem ser usados também outros gases que interferem no meio ambiente. É possível também aplicar a metodologia desenvolvida acoplada a outras técnicas analíticas como cromatografia a gás, espectrometria de massas espectrometria de infravermelho, permitindo a identificação dos compostos durante a reação.

Uma outra sugestão seria o desenvolvimento de um equipamento de análise térmica que permita o resfriamento mais rápido, com isso haveria uma redução no tempo e custo da aplicação de outras metodologias desenvolvidas na análise térmica.

8 REFERÊCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- VASCONSELOS, V.; SCHVARTZMAN, M.; REIS, C. W. et al. Validação experimental de modelos de leitos adsorvedores com zeólitas 5A. *Cerâmica*. v.43, p.281-282, 1997

2- SILVA, F.F.; PAGLIUSO, J.D. Absorption of SO_2 by limestones particles in a fluidized bed reactor. Escola de Engenharia São Carlos. São Paulo. *Resumos*... EESC. Disponível em: <http://www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/ficha799.htm. Acesso em: 4 janeiro. 2005

3- MEIRELES, Elza J. Leite. *Intensificação do efeito estufa associada ao aumento das*

Concentrações dos gases CH_4, N_2O e CO_2. Viçosa, 1993. 120 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Universidade Federal de Viçosa

4- MARELLA, M.S.F., SILVA, M.G.C. Processo de adsorção de cádmio em zeólita.

In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA,6., 2005, Campinas. *Resumos*... Campinas/FEQ, 2005. Disponível em: <http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/programa.html>Acesso em: 28 julho. 2005

5- SANTOS, R.M.; SILVA, M.G.C. Adsorção de cádmio e chumbo em argilas em leito fixo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO, 6., 2005, Campinas. *Resumos*...Campinas/FEQ, 2005. Disponível em: http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/programa.html Acesso em: 28 julho. 2005

6- CRNKOVIC, P.M.; PILOTO, W.L; MILIOLI, F.E. O efeito da garnulometria na decreptação durante a decomposição térmica dos calcários e carvão. *Química Nova*, vol.27,n. 1, p.58-61, 2004

7- ALVAREZ, D.,ABANADES, J.C.; Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. American Chemical Society, *Energy Fuels*, v.19 (1), p.270-278, 2005

8- OLIVEIRA, M.M.F.; SILVA, M.G.C. Processo de adsorção de SO_2 em argilas em sistema de leito fluidizado. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 12.;2004, Campinas. *Resumos*...Campinas: FEC, 2004. Disponível em: <http://www.prp.unicamp.br/pibic/xiicongresso/cdrom/html/area5.html>.Acesso em: 24 janeiro. 2005

9- ABANADES, J.C.; ANTHONY, E.J.; SALVADOR, C. et al. Capture of CO_2 from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *Environmental and Energy Engineering*, v.90, p.303-306, 2003

10- HARRISON, D.P.; *The role of solids in CO_2 capture*: A mini review. Department of Chemical Engineering, Louisiana State University. Disponível em: <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/nonpeer/441.pdf>.Acesso em : 11 nov. 2004

11- SUN, P.; LIM,C.J.; GRACE, J.R. et al. *On sorbent performance for cyclic absorption of CO_2*. University of British Columbia. Disponível em: <http://uregina.ca/ghg7/PDF/papers/poster/313.pdf >. Acesso em: 11 nov.2004

12- OBERZINER, A.L.B.; SOARES, J.L.; MOREIRA, R.F.P.M. Seqüestro de CO_2 em carvão mineral catarinense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA,6., 2005, Campinas. *Resumos*... Campinas/FEQ, 2005. Disponível em: <http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/programa.html>Acesso em: 28 julho. 2005

13- SANTOS, M.A.; CAMPOS, A.F.P.; MARQUES, F.C.; et al. Efeito da área livre do distribuidor de ar na expansão do leito fluidizado gás-partícula. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA,6., 2005, Campinas. *Resumos*... Campinas/FEQ, 2005. Disponível em: <http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/programa.html>Acesso em: 28 julho. 2005

14- SONG, C. CO_2 conversion and utilization: an overview. In: Song, C.; Gaffney, A.M.; Fujimoto, K. (Ed.). *CO_2 conversion and utilization*. Washington: American Chemical Society, 2002. p. 2-30

15- STEINBERG, M. CO_2 mitigation and fuel production. In: Song, C.; Gaffney, A.M.; Fujimoto, K. (Ed.). *CO_2 conversion and utilization*. Washington: American Chemical Society, 2002. p. 31-38

16- HOFFMAN, J.S.; PENNLINE, H.W.; Study of regenerable sorbents for CO_2 capture. *Journal of Energy and Environmental Research*. v. 1, n. 1,2001

17- CRNKOVIC, P.M.; SILVA, C.G.; PAGLIUSO, J.D.; et al. Estudos de absorção de SO_2 por calcários em analisador termogravimétrico. Escola de Engenharia São Carlos. São Paulo. *Resumos*... EESC. Disponível em: <http://www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/html>Acesso em: 4 janeiro.2005.

18- GHARDASHKHANI, S.; COOPER, D.A. A thermogravimetric study of the reaction between sulfur dioxide and calcium oxide. *Thermochimica Acta*, Elsevier Science, v.161, p.327-337, 1990

19- SHAABAN, A.F. Determination of the kinetic parameters of the rection between SO_2 and CaO using the thermogravimetric technique. *Thermochimica Acta*, Elsevier Science, v. 180, p. 9-21, 1991

20- PINTO, R. R. C.; *Desenvolvimento de Metodologia, Utilizando Técnicas de TG-DSC, Para a Caracterização da Acidez de Sólidos Meso e Microporosos: Catalisadores e Adsorventes*. Rio de Janeiro 2001. 119f. Dissertação de Tese (Centro de Tecnologia- Escola de Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro

21- GIOLITO, I., IONASHIRO, M.; *Cerâmica*, 34, 225 (1988) 163

22- OZAWA, T.; *Thermichimica Acta*, 355 (2000) 35

23- MACKENZIE, R. C.; *Thermichimica Acta*, 73 (1984) 251

24-CHENG, S. Z. D., LI, C. Y., CALHOUN, B. H., ZHU, L., ZHOU, W. W.; *Thermochimica Acta*, 355 (2000) 59

25- MALEIXO, M.L.; *Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro*. São Paulo, 2002. 169f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP,2002

26- DANIELS, T.; *Thermal Analysis*, Kogan Page, New York, 1973

27- BELLAT, J. P.; *Zeolites*, 15 (1995) 124

28- TAREK, M.; *Zeolites*, 15 (1995) 67

29- MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: ieditora, 2002. 300 p.

30- WENDLANDT, Wesley W. *Thermal Analysis*. Texas: University of Houston, 1964. 460 p.

31- POPE, M. I., JUDD, M. D.; *Differential thermal analysis, a guide to the technique and its applications*. Heyden, London, 1977

32- McNAUGHTON, J. L., MORTIMER, C. T.; IRS: *Physical Chemistry* Series 2- v.10, Butterwoths, London, 1975

33- TURI, E. A.; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press Inc, Florida, 1981

34- ATKINS, P.W.; *Físico-Química*. 6 ed. Universidade de Oxford, 1978. v.3, cap.2, p.32-38

35- PIMENTEM, A.S.; ARBILLA, G.; Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. *Química Nova*, v.21,n. 3, p.263-266, 1998

36- YUE, C.; WATKINSON, A.P. Pyrolysis of pitch. *Fuel*, v. 77, n. 7, p. 695-711, 1998

37- SLOVÁK, V.; SUSAK, P.; Pitch pyrolysis kinetics from single TG curves. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.72, p. 249-252, 2004

38-FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S.; MADRUGA, M.E. et al. Model-free kinetics to regeneration of coked alumina. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p.63-69, 2002

39- *America Standards for Testing and Matiriaus*- ASTM, standards, number E-698

40- STEINER, Erich. *Chemistry maths book*. Oxford science publications,1996, cap. 21, p. 477-503

41-WALPOLE, R.E.; MYERS, R.H.; *Probability and statistics for engineers and scientists*. 3ed. USA: Macmillan Publishing Company, 1985, cap. 7, p.213-254

42- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Analytical Chemistry an Introduction*. 6 ed., 1994, cap.6, p. 96-117

43- LIDE, D.R.; *Handbook of Chemistry and Physics*. Ed.75. Editor-in-Chief,1913.

44- CASTELLAN, G.W. *Físico-Química*.Rio de Janeiro: GB, 1973.929p. Tradução de: Luis Carlos Guimarães

45- ICPDS. *International Centre for Diffraction data*. 2 ed. USA, 1979

46- TEIXEIRA, A. M. R. F.; *Síntese Hidrotérmica da Ferrita de Cobalto e Zinco*. Rio de Janeiro, 1998. 132f. Tese de Doutorado (COPPE)- Universidade Federal do Rio de Janeiro

47- FERNÁNDEZ, I.; GAREA, A.; IRABIEN, A.; SO_2 reaction with $Ca(OH)_2$ at medium temperatures (300-425ºC):kinetic behaviour.*Chemical EngineeringScience*, v. 53, n. 10, p.1869-1881,1998

48- ALVAREZ, D.; ABANADES, C. Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO_2. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 44, p. 5608-5615, 2005

49- ZHOU, J.; CHENG, J.; CAO, X. et al. Experimental research on two-stage desulfurization technology in traveling grate boilers. *Energy*. V. 26, p. 759-774, 2001

50- ROESCH, A.; REDDY, E.; SMIRNIOTIS, P.G. Parametric study of Cs/CaO sorbents with respect to simulated flue gas at high temperatures. *Industrial Engineering Chemistry*. v.44, p. 6485-6490, 2005

51- REDDY, E.; SMIRNIOTIS, P.G. High-temperature sorbents for CO_2 made of alkali metals doped on CaO supports. *Journal Physical Chemistry* v. 108, p. 7794-9800, 2004

52- CULLITY, B.D. Element of X-ray diffraction. England: Addison-Wesley publishing

Company, 1959. cap.14, p.379-387

53- BAE, Y.; LEE, C. Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure. *Carbon*. v. 43, p. 95-107, 2005

54- BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Efeito estufa e a convenção sobre mudanças do clima. *C&T Brasil*, 1999. Disponível em:<http://www.mtc.gov.br/clima/quioto/pdf/bndes.pdf>. Acesso em: 15 novembro. 2003

55- SILVA, L.C.M. *Atividades técnicas e de pesquisa*. Disponível em:<http:geocities.yahoo.com.br/saladefisica 5/leituras/estufa.htm> Acesso em: 20 dezembro.2003

56- SILVA, V.L. *Seqüestro de carbono: uma estratégia para diminuir a*

concentração de CO_2 atmosférico. Rio de Janeiro, 2003. 53f. Monografia (especialização em Química Ambiental)- Universidade do Estado do Rio de Janeiro

57- KRUPA, S.V. Global climate change: processes and products- an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.46, p.73-78, 1997

58- ROCHA, M.T. *Aquecimento global e o mercado de carbono*: uma aplicação do modelo CERT. São Paulo, 2003. 214f. Tese (Doutorado em Economia Aplicada)- Universidade São Paulo

9 ANEXOS

ANEXO 1

Curvas de TG da reação entre o $Ca(OH)_2$ e o CO_2 geradas a partir da tabela 3 do item 5.1.1

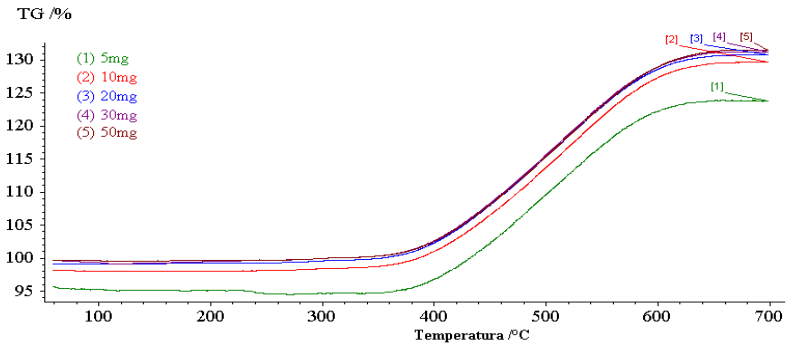


Figura 49: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 5ºCmin^{-1}

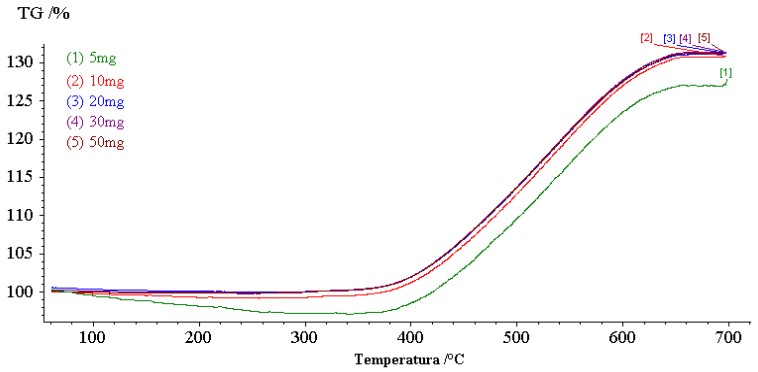


Figura 50: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M1: cadinho de Al_2O_3, 10ºCmin^{-1}

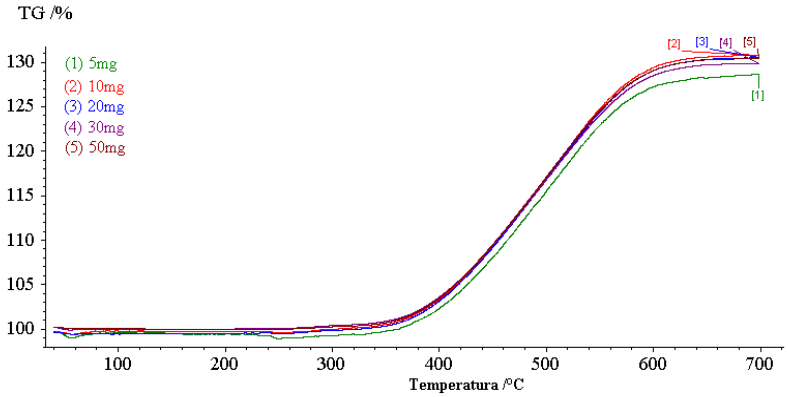


Figura 51: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M2: cadinho de Al_2O_3, 2,5ºCmin^{-1}

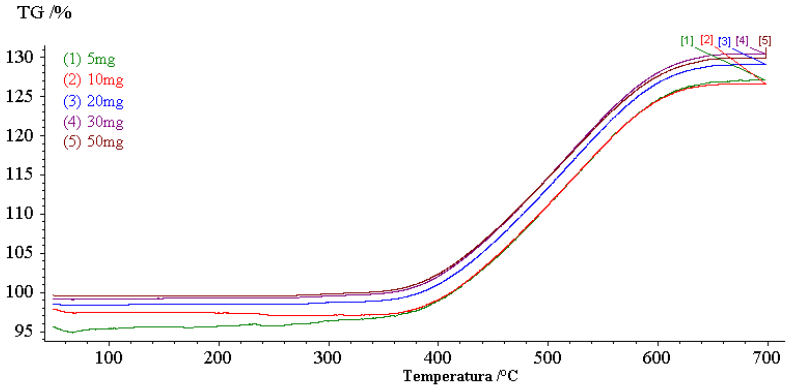


Figura 52: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M2: cadinho de Al_2O_3, 5ºCmin^{-1}

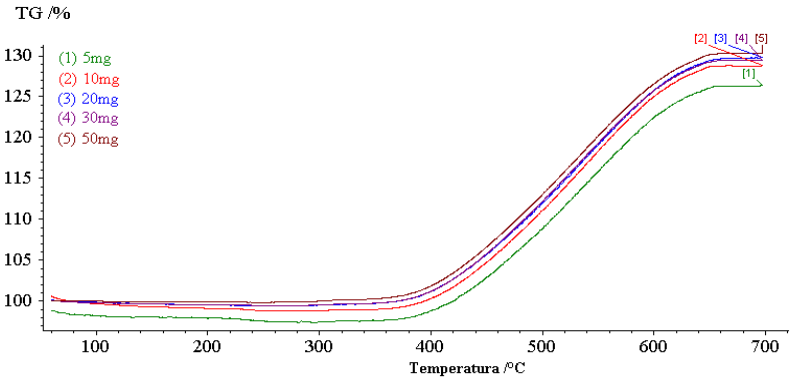


Figura 53: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M2: cadinho de Al_2O_3, 10ºCmin^{-1}

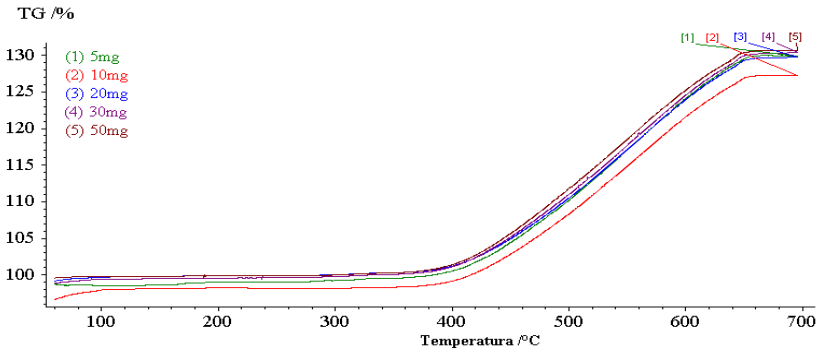


Figura 54: Curvas de TG da amostra $Ca(OH)_2$ comercial M2: cadinho de Al_2O_3, 20ºCmin^{-1}

ANEXO 2

Uma breve introdução sobre os problemas ambientais gerados pelo gás analisado no presente trabalho

Efeito Estufa

I- Introdução

O aumento das atividades econômicas e industriais tem provocado alterações na biosfera e está causando a deterioração da qualidade ambiental. Um grande fator dessa deterioração é o aumento da concentração de gases de efeito estufa, principalmente CO_2, CH_4 e N_2O na atmosfera. O agravamento do efeito estufa, segundo previsões científicas, acarretará no aumento da temperatura média da superfície terrestre e no aumento do nível médio do mar no decorrer do próximo século.

Um dos principais Gases de Efeito Estufa (GEE) é o gás carbônico, cujas emissões no Brasil, provenientes da utilização de diversos tipos de combustíveis, cresceram nos últimos 40 anos. É muito importante ressaltar que os países desenvolvidos são os que mais contribuem para o aumento da concentração dos GEE

A utilização do CO_2 produzido representa um importante aspecto no controle do efeito estufa e conseqüentemente, no desenvolvimento sustentável de que tanto se fala nos meios acadêmicos e científicos. Existem aumentos em relação ao aquecimento global e assim, há um grande interesse mundial para a redução de emissões que contribuam para o efeito estufa, particularmente de CO_2.

O gás carbônico ocorre na natureza e serve como fonte de carbono para fotossíntese de plantas e colheitas. O volume de suas emissões para a atmosfera representa em torno de 55% do total das emissões de gases de efeito estufa e o tempo de sua permanência na atmosfera, é pelo menos de 10 décadas.

As atividades do homem, denominadas antrópicas estão resultando em contribuições adicionais de gases de efeito estufa, aumentando a concentração dos mesmos na atmosfera. As emissões antrópicas de CO_2, o gás que mais contribui para o aumento do efeito estufa, ocorrem principalmente devido a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), devido as atividades das usinas termoelétrica e diversas indústrias, a veículos em circulação e a sistemas domésticos de aquecimento[54].

I.1- Efeito Estufa

Efeito estufa é o nome dado à retenção de calor na terra causada pela concentração de gases de diversos tipos. A intensificação desse fenômeno ocorre com a emissão de alguns poluentes e é responsável pelo aumento da temperatura média do planeta, o que pode causar sérios problemas ambientais.

A cobertura de nuvens da Terra reflete cerca de um quarto da radiação proveniente do Sol, devolvendo-a ao espaço, de maneira que esta radiação não participa do aquecimento do nosso planeta. Parte da radiação recebida é refletida por moléculas de gás da atmosfera e parte por materiais da superfície da Terra. Superfícies líquidas, rochas, solo, vegetais e especialmente neve e gelo refletem a energia solar.

Já que a Terra está em equilíbrio radiante, toda a energia absorvida é devolvida ao espaço na mesma proporção. Se assim não fosse, a Terra não poderia manter uma temperatura aproximadamente constante[55].

Os GEE, de origem natural e artificial, são: vapor d'água (H_2O), ozônio (O_3), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), clorofluorcarbonos (CFC_S),

hidroclorofluorcarbonos (HFC_S), perfluorcarbonos (PFC_S) e hexafluoreto de enxofre (SF_6).Assim os GEE (que impedem a dispersão dos raios solares) de maior concentração na terra são o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). A maioria deles é proveniente da queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e derivados), de florestas e pastagens. Na tabela 11 são apresentados dados que ilustram o aumento destes três principais GEE na atmosfera do período pré-industrial e o ano 2000, e na tabela 12 estão relacionadas as suas principais fontes antrópicas[56].

Tabela 11: Concentração na atmosfera dos principais GEE em partes por milhão em volume (ppmv)[56].

GEE	Período de 1000 a 1750	Ano de 2000	% de aumento
CO_2	280	368	31
CH_4	0,70	1,75	150
N_2O	0,27	0,32	17

Tabela 12: Principais fontes de gases causadores do efeito estufa[56].

GEE	Fontes
CO_2	- Queimadas em áreas florestais - Exploração, manipulação, transporte e queima de combustíveis fósseis
CH_4	- Decomposição anaeróbica ou queima incompleta de substâncias orgânicas - Alteração no uso do solo - Extração e transportes de gás natural
N_2O	- Fabricação e uso de fertilizantes - Desnitrificação anaeróbica em solos ou sedimentos

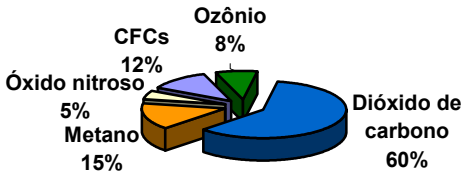


Figura 55: Contribuição relativa de gases provenientes de atividades antrópicas ao efeito estufa[57].

Conseqüências do Efeito Estufa [55].

- ✓ O aquecimento da terra vai tornar seus fenômenos climáticos mais intensos.
- ✓ A destruição de florestas e outros ambientes naturais provoca alterações no ecossistema. Com isto, muitas espécies podem vir a ser extinta devido às dificuldades de mobilidade e adaptação.
- ✓ Haverá menos chuva. Os desertos irão aumentar e os fluxos dos rios diminuirão, faltando água para uso doméstico e nos canais de irrigação.
- ✓ A redução de geleiras aumentará o nível do mar.

I.2-Fontes de emissões de CO_2.

As fontes de emissões de CO_2 se classificam em fontes estacionárias, móveis e naturais (exemplificadas na tabela 13). As emissões antropogênicas incluem aquelas provenientes da utilização de energia em fontes estacionárias e móveis, excluindo as naturais[14].

Tabela 13: Fontes de emissões de dióxido de carbono[14].

Fontes estacionárias	Fontes móveis	Fontes Naturais
Casas de força elétrica com combustível fóssil	Carros	Humanos
Produtores de força independente	Caminhões e ônibus	Animais
Manufaturas	Aeronaves	Decomposição animal e vegetal
Edifícios comerciais e residenciais	Trens e navios	Emissão natural
Luz de gás no campo	Veículos de construção	Vulcão
Instalações governamentais e militares	Veículos militares e aparelhos	Terremoto

Fontes de maior concentração de CO_2 incluem fábricas de manufatura de cimento, calcário, hidrogênio e amônia, tanto quanto processos de fermentação e processos de oxidação química.

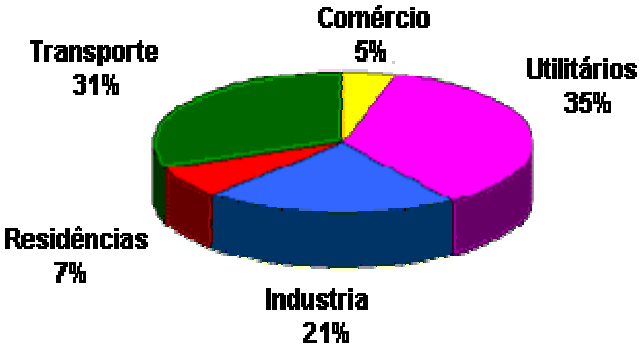


Figura 56: Algumas emissões antrópicas responsáveis pelo efeito estufa[55].

I.3- Aquecimento Global e Mudanças Climáticas

O aumento das emissões antropogênicas de GEE, tem sido apontada como a maior causa do aquecimento global, ou seja, do aumento da temperatura média da Terra.

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC) a alteração da concentração dos GEE poderá desencadear um aumento da temperatura média do planeta entre 1,4 e 5,8ºC nos próximos cem anos. Este aumento de temperatura ocorrerá devido ao bloqueio da saída da radiação solar causado por estes gases. Segundo o IPCC, os impactos econômicos, sociais e ambientais decorrentes do aquecimento global afetarão os continentes, cada um de uma forma diferente (tabela 14)[58].

Tabela 14: Possíveis impactos decorrentes do aquecimento global.

Região	Possíveis impactos
África	- Diminuição da produção agrícola - Diminuição da disponibilidade de água na região do Mediterrâneo e em países do Sul - Aumento de diversas doenças - Extinção de animais e plantas
Ásia	- Diminuição da produção agrícola - Diminuição da disponibilidade de água nas regiões semi-árida e árida - Aumento do nível do mar deverá deslocar milhões de pessoas
Austrália e Nova Zelândia	- Diminuição da disponibilidade de água na - Extinção de animais e plantas
Europa	- Desaparecimento de geleiras nos Alpes - Aumento da produção agrícola em algumas regiões - Impactos no turismo
América Latina	- Diminuição da produção agrícola - Aumento de diversas doenças - Extinção de animais e plantas
América do Norte	- Aumento da produção agrícola em algumas regiões - Aumento de diversas doenças
Pequenas Ilhas	- Aumento do nível do mar deverá deslocar milhões de pessoas - Diminuição da disponibilidade de água

	- Diminuição da atividade pesqueira - Diminuição no turismo

Esta tabela mostra que os possíveis impactos irão trazer grandes prejuízos para a humanidade. Para tentar solucionar este problema ambiental, a Organização das Nações Unidas (ONU) vem debatendo o tema em conferências internacionais. Como resultado desses debates, alguns instrumentos de mercado foram propostos para auxiliar os países industrializados a reduzirem suas emissões de GEE.

A Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas foi o primeiro tratado sobre o assunto, assinada por toda Comunidade Européia e por mais de 154 países, incluindo o Brasil e foi realizada no Rio de Janeiro, em junho de 1992 (RIO/92). A convenção estabeleceu que os países desenvolvidos deveriam tomar a liderança no combate ao aquecimento global e retornar suas emissões antrópicas de gases de efeito estufa, por volta do ano 2000, aos níveis anteriores de 1990. Esta Convenção foi dividida em dois grupos: o primeiro grupo foi composto pelos países listados em seu Anexo I, conhecido como Partes/Países Anexo I e o segundo grupo composto por todos os demais países. O Anexo I é integrado pelos países responsáveis pelas emissões de GEE (tabela 15)[56,58].Os valores apresentados na tabela 15 mostram que os Estados Unidos é o maior emissor de gás carbônico. Diante deste fato é de grande importância que este país assuma compromissos voluntários de redução das emissões de GEE.

Tabela 15: Total de emissões de CO_2 das Partes do Anexo I em 1990[56].

Países do Anexo I	**Emissão (Gg)**	**Porcentagem**
Alemanha	1.012.443	7,4
Austrália	288.965	2,1
Áustria	59.200	0,4
Bélgica	113.405	0,8
Bulgária	82.990	0,6
Canadá	457.441	3,3
Dinamarca	52.100	0,4
Eslováquia	58.278	0,4
Espanha	260.654	1,9
Estados Unidos da América	4.957.022	36,1
Estônia	37.797	0,3
Federação Russa	2.388.720	17,4
Finlândia	53.900	0,4
França	366.536	2,7
Grécia	82.100	0,6

Hungria	71.673	0,5
Irlanda	30.719	0,2
Islândia	2.172	0,0
Itália	428.941	3,1
Japão	1.173.360	8,5
Letônia	22.976	0,2
Liechtenstein	208	0,0
Luxemburgo	11.343	0,1
Mônaco	71	0,0
Noruega	35.533	0,3
Nova Zelândia	25.530	0,2
Países Baixos	167.600	1,2
Polônia	414.930	3,0
Portugal	42.148	0,3
Reino Unido e Grã-Bretanha Irlanda do Norte	584.078	4,3
República Checa	169.514	1,2
Romênia	171.103	1,2
Suécia	61.256	0,4
Suíça	43.600	0,3
Total	**13.728.306**	**100,0**

Como os países desenvolvidos são os mais responsáveis pelas emissões de CO_2 na atmosfera, estes assumiram alguns compromissos adicionais. Os mais importantes são[15]:

- ✓ Adotar políticas destinadas a limitar suas emissões de gases de efeito estufa, proteger e aumentar seus "sumidouros" e "reservatórios" de gases de efeito estufa. Eles se comprometeram a retornar suas emissões aos níveis de 1990 até o final desta década. A Conferência das Partes revisou a implementação geral e a adequação desse compromisso pelo menos duas vezes durante a década de 90.
- ✓ Transferir recursos tecnológicos e financeiros para países em desenvolvimento, e apoiar os esforços desses países no cumprimento de suas obrigações sob a Convenção.
- ✓ Ajudar países em desenvolvimento que sejam particularmente vulneráveis aos efeitos adversos da mudança do clima para fazer frente aos custos de adaptação.

A mudança do clima é um problema de enormes proporções. Solucionar esse problema requer o envolvimento de pessoas de todos os lugares, de acordo com suas "respectivas capacidades"[15].

Em 1997 foi realizada em Kyoto, a Conferência das Partes com destacada importância, uma vez que durante sua realização foi estabelecido um acordo definindo algumas metas para a redução da emissão de Gases do Efeito Estufa. Este acordo ficou conhecido como Protocolo de Kyoto[58].

I.4- Protocolo de Kyoto

O Protocolo de Kyoto é um acordo internacional para redução das emissões dos GEE dos países industrializados. Este documento estabeleceu que tais países devem reduzir suas emissões em 5,2% em relação aos níveis observados em 1990 [58].

O Protocolo estimula os países a cooperarem entre si, através de algumas ações básicas, como [56]:

- ✓ Promover o uso de fontes energéticas renováveis
- ✓ Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos
- ✓ Reformar os setores de energia e transportes
- ✓ Proteger florestas e outros sumidouros de carbono

Além da redução das emissões de gases, o Protocolo de Kyoto estabeleceu outras medidas, como o estímulo à substituição do uso dos derivados de petróleo pelo da energia elétrica e do gás natural.

O Protocolo de Kyoto criou o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). A idéia do MDL consiste em que cada tonelada de CO_2 deixada de ser emitida ou retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento, poderá ser negociada no mercado mundial através de Certificados de Emissões Reduzidas (CER).

Conforme estabelecido o Protocolo de Kyoto só entra em vigor depois que pelo menos 55 países que tomaram parte na Convenção Quadro das Nações Unidas o tiverem ratificado, incluindo um soma de países do Anexo I que contribuíram com no mínimo 50% das emissões totais de CO_2 em 1990 [56].

O Brasil assinou a carta de ratificação do Protocolo de Kyoto em 23/08/02, onde este é responsável pela produção de 250 milhões de toneladas de carbono por ano. Infelizmente, os Estados Unidos, o principal emissor de GEE, se recusa a ratificar o Protocolo [56].

I.5 – Formas de seqüestro de carbono

Para atender aos compromissos do Protocolo de Kyoto, os países industrializados têm o compromisso de adotar políticas e ações que levem a diminuição da emissão líquida de GEE, principalmente de CO_2, mas sem impedir o seu crescimento econômico. Foram adotadas diferentes estratégias para a diminuição das emissões antropogênicas de CO_2, tais como [56].

- ✓ Uso mais eficiente da energia, de modo a reduzir a queima de combustíveis fósseis
- ✓ Implementação de soluções energéticas que façam uso de combustíveis não-fósseis e fontes de energia renováveis, como célula de H_2, biomassa, energia solar, energia eólica e hidroelétrica
- ✓ Captura e estocagem de CO_2 emitido

O seqüestro de carbono pode ser definido como a captura e estocagem de CO_2. Na literatura foram propostas as opções utilizadas nos diferentes processos de seqüestro de carbono, sendo agrupadas em dois tipos de mecanismos, denominados: seqüestro de carbono indireto e direto. No primeiro, o CO_2 atmosférico é capturado e fixado estimulando-se a habilidade dos ecossistemas terrestres e marinhos em absorvê-lo e estocá-lo na biomassa, através de atividades de florestamento e de fertilizante dos oceanos. Já o seqüestro de carbono direto envolve a captura do CO_2 oriundo da queima de combustíveis fósseis antes que ele alcance a atmosfera. Para que o transporte e seqüestro de CO_2 no processo direto seja economicamente viável, a captura de carbono precisa ser realizada a partir de uma corrente relativamente pura de gás. Os processos mais utilizados para a separação de CO_2 incluem [56].

- ✓ Absorção física e química
- ✓ Adsorção física e química
- ✓ Destilação a baixas temperaturas
- ✓ Membranas para separação de gás

Segundo o relatório do Departamento de Energia dos EUA, os processos mais expressivos para o seqüestro de carbono são [56]:

- Seqüestro de carbono em oceanos
- Seqüestro de carbono terrestre (solos e vegetação)
- Seqüestro de carbono em formações geológicas

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo