



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

SUÉLEN MARIA DE AMORIM

**CAPTURE DE CO₂ EM ALTAS TEMPERATURAS POR MEIO
DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSSILICATO DE
LÍTIO (Li₄SiO₄)**

**Florianópolis
2013**

Suélen Maria de Amorim

**CAPTURA DE CO₂ EM ALTAS TEMPERATURAS POR MEIO
DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSSILICATO DE
LÍTIO (Li₄SiO₄)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Regina F. P. M. Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Tirzhá Lins Porto Dantas

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Amorim, Suélen Maria de

Captura de CO₂ em Altas Temperaturas Por Meio da Reação de Carbonatação do Ortossilicato de Lítio (Li₄SiO₄) / Suélen Maria de Amorim; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-orientadora, Tirzhá Lins Porto Dantas. - Florianópolis, SC, 2012.

107 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Captura de dióxido de carbono em altas temperaturas. 3. Carbonatação de ortossilicato de lítio. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Dantas, Tirzhá Lins Porto. III. Universidade Federal De Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Captura de CO₂ em Altas Temperaturas por Meio da Reação de Carbonatação do Ortossilicato de Lítio (Li₄SiO₄)

por

Suélen Maria de Amorim

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
orientadora

Prof^a Dr^a Thirzá Lins Porto Dantas
coorientadora

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof^a Dr^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Florianópolis, 20 de fevereiro de 2013.

Este trabalho é dedicado aos que eu amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela vida, saúde e por ter me dado força e persistência para alcançar todos os meus objetivos.

A professora e orientadora Dra Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, que sempre esteve pronta para me ajudar com toda a sua sabedoria e pela confiança e credibilidade empregada.

A professora e coorientadora Dra Tirzhá Lins Porto Dantas por todos os ensinamentos.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade de realização deste mestrado.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC que contribuíram para a minha formação acadêmica. Em especial, ao professor Dr. Humberto Jorge José, pelo apoio durante essa jornada.

Aos meus amigos e colegas de trabalho no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) que se tornaram a minha segunda família durante o período de pós-graduação.

As minhas amigas Gabriela, Luciane e Michele por todas as conversas, risadas e momentos vividos.

A minha amiga Thais por toda a disponibilidade e paciência.

Ao meu irmão do coração, que foi fundamental durante esse período.

A minha amiga de longa data Tamara, por ser uma grande amiga nas horas boas e também nas difíceis.

A toda a minha família, principalmente meus pais Adélio e Zilda e meu namorado, Fabrício, pelo carinho, cuidado e incentivo dedicados a mim.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro prestado.

Por fim, a todos que colaboraram de algum modo para a concretização deste trabalho. À todas as pessoas que durante a minha vida contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

Uma das mais promissoras técnicas de captura de dióxido de carbono consiste na sua separação através da reação reversível com um sólido inorgânico. Neste trabalho, foi estudada a captura de dióxido de carbono em altas temperaturas por meio da reação de carbonatação do ortossilicato de lítio (Li_4SiO_4) comercial. O sólido comercial foi caracterizado quanto à área superficial específica BET, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. A presença de compostos diferentes do Li_4SiO_4 comercial mostrou a necessidade de se realizar um pré-tratamento antes de cada experimento. A análise dinâmica do Li_4SiO_4 com CO_2 puro mostrou que a faixa de temperatura na qual ocorre a reação de carbonatação é de 500-734°C. A partir das análises sob diferentes condições de operação, verificou-se que, na faixa estudada, a cinética da reação de carbonatação é influenciada pela vazão volumétrica, pela temperatura do pré-tratamento e pelo tempo que o sólido permanece na temperatura de pré-tratamento. O sólido completamente carbonatado apresentou somente os produtos cristalinos da reação de carbonatação em altas temperaturas, Li_2SiO_3 e Li_2CO_3 . O efeito da temperatura na cinética de carbonatação foi avaliado e verificou-se que o aumento desse parâmetro provoca uma aceleração da reação com o aumento da quantidade capturada durante o tempo analisado. Em altas temperaturas (700 e 730°C) a quantidade de CO_2 capturada no equilíbrio foi de aproximadamente 35% um valor muito próximo da capacidade máxima teórica, 36,7%. A cinética de carbonatação foi estudada e somente o modelo semi-empírico duplo exponencial se ajustou aos dados experimentais. A reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação foi avaliada e durante os oito primeiros ciclos o sólido manteve-se estável (34-35% em massa de CO_2) diminuindo a capacidade máxima de carbonatação nos dois últimos (31% em massa de CO_2).

Palavras-chave: captura de CO_2 em altas temperaturas, carbonatação de ortossilicato de lítio.

ABSTRACT

One of the most promising techniques for capturing carbon dioxide is its separation by reversible reaction with an inorganic solid. In this study, the capture of carbon dioxide was studied at high temperatures by carbonation reaction of commercial lithium orthosilicate. The solid was characterized by BET specific surface area, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetry analysis. The presence of the impurities in the Li_4SiO_4 structure showed the necessity of performing a previous treatment before each experiment. The dynamic analysis of Li_4SiO_4 with pure CO_2 showed that the temperature range in which the reaction occurs carbonation is 500-734 °C. From the analysis under different operating conditions, it was found that the reaction kinetics of carbonation is influenced by the volumetric flow, the temperature of the previous treatment and by the time that the solid remains in the final treatment temperature. The complete carbonated solid showed only the crystalline products of carbonation reaction at high temperatures, Li_2SiO_3 and Li_2CO_3 . The effect of temperature on the kinetics of carbonation was evaluated and it was found that the increase of this parameter causes an increase in the reaction rate by increasing the amount of CO_2 captured during the experiment. At high temperatures (700 to 730 ° C) the amount of CO_2 captured in the equilibrium was approximately 35%. The carbonation kinetics was studied and only the semi-empirical double exponential model fit to the experimental data. The reversibility of the reactions of carbonation / decarbonation was assessed and during the first eight cycles the solid was stable (34-35 wt% CO_2), reducing the maximum carbonation in the last two cycles (31 wt% CO_2).

Keywords: CO_2 capture at high temperatures, lithium orthosilicate carbonation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparação entre a capacidade máxima de captura de CO ₂ teórica de diferentes cerâmicas a base de lítio.....	33
Figura 2.2 - Mecanismo dupla camada com a difusão do CO ₂ como etapa controladora.	37
Figura 2.3 – Mecanismo com a difusão do lítio como etapa controladora.	37
Figura 2.4 – Mecanismo da dupla camada para um composto de lítio..	39
Figura 3.1 – Unidade principal do analisador termogravimétrico.....	45
Figura 3.2 – Esquema da entrada e saída dos gases na unidade principal do analisador termogravimétrico.....	46
Figura 3.3 – Pastilha de Li ₄ SiO ₄ com diâmetro de (a) 13 mm e (b) 5 mm.	52
Figura 4.1 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K do Li ₄ SiO ₄ .	58
Figura 4.2 – Imagens da análise de MEV do Li ₄ SiO ₄ com ampliação de (a) 100x e (b) 7000x.	58
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do Li ₄ SiO ₄ comercial.....	59
Figura 4.4 – Análise térmica dinâmica do Li ₄ SiO ₄ em atmosfera de nitrogênio.	60
Figura 4.5 – Análise térmica dinâmica do Li ₄ SiO ₄ em atmosfera de dióxido de carbono puro (Q = 100 mL. min ⁻¹ e r _c = 10°C.min ⁻¹).	62
Figura 4.6 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes massas de Li ₄ SiO ₄ (Q = 100 mL.min ⁻¹ , T _{PT} = 900°C, t _{PT} = 60 min e r _{PT} = 5°C.min ⁻¹).	63
Figura 4.7 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes fluxos (m _{amostra} = 10 mg, T _{PT} = 900°C, t _{PT} = 60 min e r _{PT} = 5°C.min ⁻¹).	64
Figura 4.8 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes temperaturas de pré-tratamento (m _{amostra} = 10 mg, Q = 200 mL.min ⁻¹ , t _{PT} = 60 min e r _{PT} = 5°C.min ⁻¹).	65
Figura 4.9 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes tempos de pré-tratamento (m _{amostra} = 10 mg, Q = 200 mL.min ⁻¹ , T _{PT} = 750°C e r _{PT} = 5°C.min ⁻¹).	66
Figura 4.10 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes taxas de aquecimento (m _{amostra} = 10 mg, Q = 200 mL.min ⁻¹ , T _{PT} = 750°C e t _{PT} = 0 min).	67
Figura 4.11 – Ortossilicato de lítio (a) em pó e (b) carbonatado a 700°C.	67
Figura 4.12 – Ortossilicato de lítio (a) carbonatado a 650°C, (b) carbonatado e regenerado a 550°C e (c) carbonatado e regenerado a 730°C.	68

Figura 4.13 – Imagens de MEV do Li_4SiO_4 (a) sem pré-tratamento, (b) carbonatado 730°C e (c) carbonatado e regenerado a 650°C	69
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 pré-tratado ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{PT}} = 750^\circ\text{C}$, $t_{\text{PT}} = 0 \text{ min}$ e $r_{\text{PT}} = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).	70
Figura 4.15 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 parcialmente carbonatado a 650°C ($t_c = 300 \text{ min}$).	71
Figura 4.16 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 completamente carbonatado a 700°C ($t_c = 300 \text{ min}$).	72
Figura 4.17 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 regenerado a 650°C e 700°C ($t_c = t_D = 300 \text{ min}$).	72
Figura 4.18 – Mecanismo de dupla camada para o ortossilicato de lítio.	74
Figura 4.19 – Mecanismo de difusão do lítio para o ortossilicato de lítio.	74
Figura 4.20 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C da pastilha de ortossilicato de lítio ($m_{\text{pastilha}} \approx 70 \text{ mg}$ e $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	75
Figura 4.21 – Imagens de MEV para a (a) pastilha pré-tratada e a (b) pastilha carbonatada durante 60 minutos a 730°C com ampliação de $75\times$	76
Figura 4.22 – Imagens de MEV (a) da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (b) do centro e (c) da superfície que ficou em contato com o cadinho para pastilha pré-tratada com ampliação de $5000\times$	77
Figura 4.23 – Imagens de MEV (a) da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (b) do centro e (c) da superfície que ficou em contato com o cadinho para pastilha carbonatada durante 60 minutos com ampliação de $5000\times$	78
Figura 4.24 – Imagens de MEV (a) da borda esquerda (b) do ponto entre a borda esquerda e o centro (c) do centro (d) do ponto entre o centro e a borda direita da pastilha e (e) da borda direita da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa da pastilha carbonatada durante 10 minutos com ampliação de $5000\times$	80
Figura 4.25 – Imagens de MEV da parte central da pastilha carbonatada durante 10 minutos que ficou em contato com a atmosfera gasosa com ampliação de (a) $300\times$, (b) $1000\times$ para superfície rugosa e (c) $1000\times$ para superfície lisa.	81
Figura 4.26 – Imagens de MEV da parte inferior da pastilha carbonatada durante 10 minutos: (a) borda esquerda e (b) borda direita com ampliação de $5000\times$	82

Figura 4.27 – Cinética da reação de carbonatação em diferentes temperaturas ($m_{\text{amostra}} = 10\text{mg}$ e $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	83
Figura 4.28 – Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas.....	85
Figura 4.29 – Ajuste do modelo duplo exponencial aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas.....	87
Figura 4.30 – Gráfico de Arrhenius para as constantes k_1 e k_2	89
Figura 4.31 – Análise térmica dinâmica de descarbonatação em N_2 ($Q = 200 \text{ mL}/\text{min}$ e $r_D = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	90
Figura 4.32 – Cinética da reação de descarbonatação do Li_4SiO_4 em nitrogênio ($Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	91
Figura 4.33 – Múltiplos ciclos de carbonatação/descarbonatação do Li_4SiO_4 a 700°C ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $t_c = t_D = 60 \text{ min}$).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do ortossilicato de lítio conforme a ficha técnica do fornecedor.	43
Tabela 3.2 – Etapas da análise termogravimétrica dinâmica.....	48
Tabela 3.3 – Etapas da análise termogravimétrica isotérmica.....	49
Tabela 3.4 – Experimentos realizados para o estudo do efeito da variação dos parâmetros operacionais na reação de carbonatação.	51
Tabela 4.1 – Dados referentes a análise de decomposição térmica do Li_4SiO_4	61
Tabela 4.2 – Reações entre Li_4SiO_4 e CO_2 a diferentes temperaturas. ..	62
Tabela 4.3 – Parâmetro de ajuste e coeficiente de determinação para cada temperatura.	85
Tabela 4.4 – Parâmetros de ajuste do modelo duplo exponencial.....	87
Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da Equação de Arrhenius.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

FACT – Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics

JCPDS – Joint Committee Powder Diffraction Standard

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PSA – Pressure Swing Adsorption

SQE – Soma dos Quadrados dos Erros

TGA – Análise Termogravimétrica

TSA – Temperature Swing Adsorption

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
<i>A</i>	fator pré-exponencial que representa o intervalo onde a reação química controla o processo de captura	
<i>B</i>	fator pré-exponencial que representa o intervalo onde a reação química é limitada por processos difusivos	
<i>C</i>	parâmetro que indica o ponto onde a curva intercepta o eixo y	
<i>C_{A0}</i>	concentração molar de CO ₂ no Li ₄ SiO ₄ em equilíbrio com a fase gasosa	mol.cm ⁻³
<i>D_{ef}</i>	difusividade do CO ₂ no Li ₂ CO ₃	cm ² .s ⁻¹
<i>E</i>	energia de ativação	kJ.mol ⁻¹
<i>k</i>	velocidade específica da reação	s ⁻¹
<i>k₀</i>	fator pré-exponencial	s ⁻¹
<i>k₁</i>	fator exponencial que representa a reação química	s ⁻¹
<i>k₂</i>	fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos	s ⁻¹
<i>M_{CO2}</i>	massa molar do CO ₂	g.mol ⁻¹
<i>m_{amostra}</i>	massa inicial da amostra em pó do Li ₄ SiO ₄ comercial	mg
<i>m</i>	massa de sólido no tempo analisado	mg
<i>m_{CO2}</i>	massa de CO ₂ capturado durante a carbonatação	mg CO ₂
<i>m_{ic}</i>	massa de Li ₄ SiO ₄ no início do processo de carbonatação	mg Li ₄ SiO ₄
<i>m_{iD}</i>	massa do sólido no início do processo de decarbonatação	mg
<i>m_{pastilha}</i>	massa inicial da pastilha de Li ₄ SiO ₄ comercial	mg
<i>N_T</i>	taxa de transferência de massa do CO ₂	
<i>Q</i>	vazão volumétrica dos gases durante a análise termogravimétrica	ml.min ⁻¹

q	quantidade de CO ₂ capturada por massa de Li ₄ SiO ₄	mg CO ₂ . (mg Li ₄ SiO ₄ ⁻¹)
$q_{máx}$	quantidade máxima teórica de CO ₂ por massa de Li ₄ SiO ₄	mg CO ₂ . (mg Li ₄ SiO ₄ ⁻¹)
R	constante universal dos gases	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R_p	raio da partícula	cm
r_c	taxa de aquecimento durante o processo de carbonatação não-isotérmico	°C.min ⁻¹
r_D	taxa de aquecimento durante o processo de descarbonatação não-isotérmico	°C.min ⁻¹
r_{PT}	taxa de aquecimento durante o pré-tratamento	°C.min ⁻¹
T	temperatura absoluta	K
T_{PT}	temperatura de pré-tratamento	°C
t	tempo	min
t_c	tempo de carbonatação do Li ₄ SiO ₄	min
t_D	tempo de descarbonatação do sólido	min
t_{PT}	tempo de pré-tratamento do sólido	min
X	conversão do Li ₄ SiO ₄ durante o processo de carbonatação	
y	porcentagem de CO ₂ capturada por massa de Li ₄ SiO ₄	%
\hat{y}	porcentagem de CO ₂ capturada por massa de Li ₄ SiO ₄ simulada pelo modelo matemático	%
Letras gregas		
α	constante cinética	
ρ	densidade molar do Li ₂ CO ₃	mol.cm ⁻³
ρ_0	densidade mássica do Li ₄ SiO ₄	g.cm ⁻³

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivo Geral.....	26
1.1.2	Objetivos Específicos.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	27
2.2	TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E CAPTURA DE CO ₂	28
2.3	CARBONATAÇÃO DE SÓLIDOS INORGÂNICOS.....	31
2.3.1	Mecanismo da reação de carbonatação.....	36
2.3.2	Cinética da reação de carbonatação.....	38
2.3.2.1	Modelo do núcleo não reagido.....	38
2.3.2.2	Modelo duplo exponencial.....	41
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO.....	43
3.1.1	Caracterização textural.....	43
3.1.2	Análise morfológica.....	44
3.1.3	Difração de raios X.....	44
3.1.4	Análise termogravimétrica.....	44
3.2	PROCESSO DE CARBONATAÇÃO/ DESCARBONATAÇÃO.....	45
3.2.1	Curvas típicas de TGA.....	47
3.2.2	Equilíbrio termodinâmico.....	49
3.2.3	Carbonatação em diferentes condições operacionais.....	50
3.2.4	Modificações na estrutura e na composição do sólido.....	51
3.2.5	Estudo do mecanismo da reação de carbonatação.....	52
3.2.6	Efeito da temperatura na cinética da reação de carbonatação.....	52
3.2.7	Efeito da temperatura na reação de descarbonatação.....	55
3.2.8	Avaliação da reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO.....	57
4.1.1	Caracterização textural.....	57
4.1.2	Caracterização morfológica.....	58

4.1.3	Difração de raios X.....	59
4.1.4	Análise termogravimétrica	60
4.2	PROCESSO DE	
	CARBONATAÇÃO/DESCARBONATAÇÃO	61
4.2.1	Equilíbrio termodinâmico.....	61
4.2.2	Carbonatação em diferentes condições operacionais	62
4.2.3	Modificações na estrutura e na composição do sólido.....	67
4.2.4	Estudo do mecanismo da reação de carbonatação	73
4.2.5	Efeito da temperatura na cinética da reação de	
	carbonatação	82
4.2.5.1	Modelo do núcleo não reagido.....	84
4.2.5.2	Modelo duplo exponencial.....	86
4.2.6	Efeito da temperatura na reação de descarbonatação	89
4.2.7	Avaliação da reversibilidade das reações de	
	carbonatação/descarbonatação.....	92
5	CONCLUSÕES.....	95
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A evolução científica, econômica e social que a sociedade viveu no último século supera em muitos aspectos os cenários mais otimistas. Essa evolução iniciada com a revolução industrial resultou em enorme crescimento do número de indústrias, que para se tornarem competitivas no mercado precisam investir constantemente no desenvolvimento dos processos visando aumentar a eficiência de sua produção.

Um dos procedimentos aplicados na indústria química para melhorar a eficiência da produção baseia-se no princípio de *Le Chatelier* em que a remoção seletiva de um dos produtos da reação a partir da zona reacional desloca o equilíbrio aumentando a conversão de reagentes para produtos. A remoção de um ou mais produtos da reação também é aplicada com a finalidade de atender os requisitos de pureza do produto final e, neste caso, essa separação pode ser feita após a reação.

No setor de energia, essas melhorias de eficiência estão essencialmente relacionadas com a redução de emissões de CO₂. Processos como a reforma a vapor do metano e a gaseificação de carvão mineral, realizados em altas temperaturas (700-900°C), tem como produto o dióxido de carbono e a sua retirada além de aumentar a concentração dos produtos gasosos desejados ainda melhora a eficiência dos processos de produção.

Existem várias tecnologias que podem ser aplicadas para a remoção de CO₂, no entanto muitas ainda possuem limitações econômicas e operacionais. Um dos fatores limitantes é a alta temperatura na qual o CO₂ é gerado, portanto, o desenvolvimento de tecnologias para remoção desse produto em altas temperaturas sem a necessidade de resfriar a corrente gasosa é desejável.

A técnica de separação de CO₂ em altas temperaturas através da reação reversível com um sólido inorgânico é uma das formas mais promissoras de capturar CO₂. Até agora, vários materiais, tais como hidrotalcitas e óxidos de metais têm sido propostos, entretanto são as cerâmicas a base de lítio que tem recebido especial atenção devido o seu grande potencial para a captura do CO₂ através da reação de carbonatação que acontece em uma ampla faixa de temperatura (da temperatura ambiente até 650-710°C). O ortossilicato de lítio se destaca por possuir uma capacidade de captura de CO₂ de 400 vezes em proporção de volume que foi confirmada experimentalmente por Nakagawa *et al.* (2003).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos na busca de um método adequado para a síntese do ortossilicato de lítio (PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998; CHANG, WANG e KUMTA, 2001; BRETADO *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2011). No entanto, ainda são escassos na literatura estudos sobre o mecanismo de carbonatação do ortossilicato de lítio, e dados cinéticos para a carbonatação deste sólido comercial. Uma vez comprovada a capacidade de captura do CO₂ no ortossilicato de lítio comercial, este sólido torna-se uma alternativa para aplicação do processo de separação em larga escala.

1.1 OBJETIVOS

Neste tópico serão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos propostos neste trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar a captura de dióxido de carbono em altas temperaturas através da reação de carbonatação do ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar a faixa de temperatura teórica e experimental na qual ocorrem as reações de carbonatação na presença de CO₂ puro.
- Avaliar a cinética da reação de carbonatação em diferentes condições operacionais.
- Avaliar as modificações estruturais e de composição do sólido após o pré-tratamento, após a reação de carbonatação e após a reação de descarbonatação.
- Estudar o mecanismo da reação de carbonatação do Li₄SiO₄.
- Avaliar o efeito da temperatura na cinética da reação de carbonatação e propor modelos cinéticos para a carbonatação do Li₄SiO₄.
- Caracterizar a reação de descarbonatação na presença de N₂ puro.
- Avaliar o efeito da temperatura na reação de descarbonatação e a reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma revisão sobre os aspectos mais importantes da separação e captura de dióxido de carbono, tendo como enfoque o método de captura por meio da carbonatação de sólidos inorgânicos. Inicialmente são apresentadas as tecnologias aplicadas na separação e captura de CO₂, em seguida um breve resumo dos principais sólidos inorgânicos utilizados na carbonatação, e por último descreve-se o mecanismo e a cinética da reação de carbonatação em compostos de lítio.

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica o dióxido de carbono é um gás incolor, inodoro, e possui uma densidade 1,5 vezes maior que o ar. Está presente na atmosfera em baixas concentrações (370 ppmv ou 0,037%) e é um componente fundamental no ciclo de vida de plantas e animais (IPCC, 2005).

É eliminado pelo ser humano através da respiração, na qual ocorre a inspiração de O₂ e a expiração de CO₂. Em contrapartida durante a fotossíntese as plantas assimilam o CO₂ e liberam o O₂.

Embora seja um constituinte do ar, inofensivo em pequenas quantidades, a exposição a altas concentrações de CO₂ (acima de 1,5%) pode causar asfixia e intoxicação (IPCC, 2005). Os efeitos gerados pela exposição a altas concentrações de CO₂ são o aumento da frequência respiratória e do ritmo cardíaco gerando o aumento da pressão sanguínea que pode levar a inconsciência, danos cerebrais ou morte (TEBODIN, 2013).

Além da forma natural, o CO₂ é um subproduto de inúmeros processos industriais. Dentre as atividades industriais que geram grandes quantidades de dióxido de carbono estão a produção de amônia e produção de hidrogênio a partir do gás natural, carvão e outros hidrocarbonetos. A retirada do dióxido de carbono de alguns desses processos, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, pode deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, aumentando assim a conversão dos reagentes em produtos e gerando uma corrente mais pura e concentrada dos produtos desejados.

O dióxido de carbono capturado, dependendo do processo de captura utilizado, pode ser reaproveitado em outros processos industriais. Este gás é geralmente utilizado como uma matéria-prima na carbonatação de bebidas, na fabricação de uréia (fertilizante), de

carbonatos inorgânicos, de metanol e de poliuretanos. Também é utilizado no tratamento de efluentes alcalinos, em extintores de incêndio para o controle do fogo e como fluido criogênico em refrigeração ou congelamento dos produtos alimentares durante o transporte.

2.2 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO E CAPTURA DE CO₂

Diferentes processos podem ser utilizados para separar e capturar CO₂ de sua fonte de emissão: absorção, destilação a baixas temperaturas, separação por membranas, adsorção e carbonatação de sólidos inorgânicos.

Os processos de absorção, largamente aplicados comercialmente, são divididos em duas categorias: absorção química onde o solvente reage quimicamente com o gás carbônico e a absorção física onde o solvente somente interage fisicamente com o CO₂.

A absorção química baseia-se na natureza reversível das reações químicas de um solvente alcalino em meio aquoso, geralmente uma amina, com um gás ácido, neste caso o CO₂. Nesse processo a corrente gasosa entra em contato com o absorvente dentro do absorvedor a uma temperatura de 40-60°C. Após passar pela câmara de absorção a solução rica em CO₂ é transferida para outra coluna onde a temperatura é elevada a valores entre 100 e 140°C. Nessa câmara a solução é regenerada e o CO₂ recuperado. Podem ser utilizados nesse processo os solventes alcalinos monoetanolamina (MEA), metildietilamina (MDEA) ou *Sulfinol* (uma mistura de 1,1-dióxido tetrahidrotiofeno – *Sulfolane* – com uma alcanoamina e água) e *Benfield* (carbonato de potássio) (DANTAS, 2009).

A absorção química permite reduzir a concentração de CO₂ nos gases de saída para valores muito baixos. Na prática obtêm-se remoções entre 80 e 95% (IPCC, 2005), no entanto o fornecimento de energia para a regeneração do absorvente e a necessidade de grandes torres absorvedoras são pontos economicamente negativos.

A absorção física consiste na dissolução do CO₂ em um solvente sob alta pressão. Neste caso, o emprego de energia mecânica é necessário para compressão e o gás carbônico pode ser recuperado através de uma rápida despressurização do sistema. A vantagem é a baixa quantidade de energia requerida no processo, porém esse método somente pode ser aplicado a correntes gasosas com alta pressão parcial de CO₂. Os principais solventes físicos que podem ser usados para captura de CO₂ são o metanol frio (no Processo *Rectisol*), o dimetiléter de polietileno glicol (no Processo *Selexol*) e o carbonato de propileno

(no Processo Flúor) (DAVISON e THAMBIMUTHU, 2004; KARGARI e RAVANCHI, 2012).

Outra forma de separação é a destilação a baixas temperaturas, ou separação criogênica. Nesta técnica são alteradas as condições de pressão e temperatura da corrente gasosa para que ocorra uma mudança de estado. Em seguida através de uma destilação fracionada do líquido os componentes da corrente gasosa são separados. A vantagem deste processo é a produção de CO₂ líquido que pode ser facilmente transportado, porém a quantidade de energia utilizada no resfriamento (até aproximadamente -185°C), particularmente em correntes gasosas diluídas, significa um gasto energético muito grande. Outra desvantagem é a necessidade de remover gases tais como água e hidrocarbonetos pesados que tendem a congelar e bloquear os trocadores de calor.

Essa tecnologia ainda é incipiente, uma vez que sua aplicação é limitada a correntes gasosas com altas concentrações de CO₂ (mais que 50% em volume), preferencialmente concentrações acima de 90% (KARGARI e RAVANCHI, 2012).

A separação por membranas tem sido avaliada como uma alternativa para remoção de CO₂. As membranas são finas barreiras semipermeáveis utilizadas para separar seletivamente alguns compostos dos outros quando submetidos a uma diferença de pressão. Essa separação é realizada pela difusão de um dos componentes da corrente gasosa através da barreira, seja através dos poros existentes na membrana ou pela solubilidade dos componentes no material ou nos materiais, que compõe a membrana.

A separação de substâncias por este processo já se verifica em alguns processos industriais, como a remoção de CO₂ do gás natural a altas pressões e elevada concentração de CO₂ e a remoção de CO₂ de processos de produção de amina (IPCC, 2005; KARGARI e RAVANCHI, 2012).

Vários tipos de membranas estão disponíveis e são classificadas quanto a sua porosidade como porosa, não porosa (densa) e assimétrica. Na membrana porosa, geralmente fabricada de cerâmica, materiais carbonosos ou metais, os gases são separados de acordo com o tamanho das moléculas que precisam difundir através dos poros. As membranas não porosas são normalmente formadas por materiais poliméricos e a separação ocorre por meio da dissolução na membrana seguida pela difusão através da mesma. As membranas assimétricas possuem características das membranas porosas e também das membranas não porosas.

Essas membranas normalmente não atingem elevados graus de separação, neste caso é possível utilizar um sistema com múltiplas membranas ou um sistema com reciclo dos fluxos (DAVISON e THAMBIMUTHU, 2004). No entanto, esses sistemas possuem maior complexidade, consomem mais energia e são mais caros. Além disso, várias membranas com diferentes características podem ser necessárias para separar CO₂ com alta pureza.

A separação por membranas possui as seguintes vantagens: não é necessário um agente de separação, os sistemas são compactos, é permitida operação multiestágio e há um baixo custo de manutenção. Entretanto as desvantagens associadas com essa tecnologia são a baixa capacidade e as limitadas propriedades térmicas das membranas comerciais (KARGARI E RAVANCHI, 2012).

O processo de adsorção consiste na alimentação da corrente gasosa por um leito sólido que adsorve o CO₂ e permite a passagem dos outros gases. Quando o leito está completamente saturado de CO₂ o gás passa a ser alimentado em outro leito de adsorvente limpo para que o adsorvente saturado possa ser regenerado. Esse processo pode ser realizado com alternância de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*) com alternância de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*) ou uma combinação dos dois PSA/TSA. Quanto às interações entre o sólido adsorvente e o adsorbato, podem ser químicas ou físicas.

A adsorção física envolve forças relativamente fracas, sendo principalmente interações de *Van der Waals* (dipolos induzidos e dipolos permanentes), e comporta-se de forma semelhante a um fenômeno de condensação onde a energia é pequena. Esse tipo de adsorção não provoca nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas.

A adsorção química ou quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorbato, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. O processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito a primeira camada superficial do adsorvente. A quimissorção é localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas na superfície do adsorvente. É um processo usualmente irreversível.

A cinética e a capacidade dependem do tamanho do poro do material adsorvente, da distribuição do tamanho de poros, da área superficial e da seletividade na adsorção de gases. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

Uma vantagem da utilização de adsorventes, em detrimento de absorventes, é que estes sólidos permitem o contato com correntes gasosas de temperaturas mais elevadas ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). Entretanto, ainda não foi atingido um estágio comercial de recuperação dióxido de carbono a partir de processos industriais, uma vez que a grande quantidade de efluente gasoso nas unidades industriais obriga a utilização de leitos com uma grande área de contato para uma remoção eficaz. Sendo assim, o consumo energético dos equipamentos de grandes dimensões, aliado à energia necessária para a regeneração do adsorvente, representa uma relevante quantidade da energia consumida no processo.

A carbonatação se baseia na reatividade dos sólidos inorgânicos regeneráveis, geralmente óxidos de metais, com o CO_2 em altas temperaturas. Esse processo possui desvantagens como a necessidade de uma grande área de contato entre o sólido e a corrente gasosa para que a reação ocorra e a energia requerida na etapa de regeneração do sólido, realizada através da elevação da temperatura. No entanto, como o processo de separação já é conduzido em altas temperaturas a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura durante a regeneração é bem menor se comparado com outros processos.

Essa técnica é promissora para separação de CO_2 em altas temperaturas e a pesquisa de novas substâncias é uma área emergente que objetiva a investigação de novos compostos mais eficientes e capazes de ultrapassar as limitações dos atuais.

2.3 CARBONATAÇÃO DE SÓLIDOS INORGÂNICOS

Há uma divergência na literatura sobre a terminologia utilizada para denominar esse processo, alguns autores o consideram como sendo uma sorção (adsorção associada com a absorção gasosa) (VENEGAS *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012) outros consideram que ocorre simplesmente o processo de adsorção, mais especificamente quimissorção (LEE *et al.*, 2008; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012). No entanto, devido a falta de informações concretas sobre o real mecanismo da reação nos sólidos inorgânicos, neste trabalho, esse processo será tratado como carbonatação de sólidos inorgânicos.

A carbonatação de sólidos inorgânicos é a técnica de remoção de CO_2 mais promissora (NAIR *et al.*, 2009). Neste caso, o desenvolvimento de sólidos com capacidade de captura de CO_2 em altas temperaturas e que sejam regeneráveis tem recebido uma crescente atenção (SHAN *et al.*, 2012). O sólido deve ter alta seletividade, boa capacidade de captura de CO_2 , estabilidade química durante repetidos

ciclos de carbonatação/descarbonatação e adequada cinética de carbonatação/ descarbonatação.

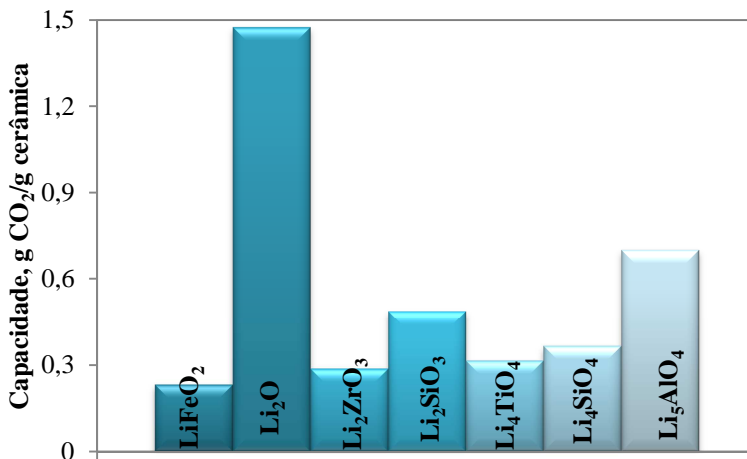
Muitos compostos, como óxidos de metais, exibem reações de carbonatação e descarbonatação sobre específicas condições operacionais. Diversos sólidos naturais e sintéticos têm sido estudados na literatura. Sólidos naturais tais como CaCO_3 , NaHCO_3 ou MgCO_3 apresentam rápida cinética de reação, baixo custo e estão amplamente disponíveis (LARA *et al.*, 2009). Por outro lado, os compostos sintéticos como Li_2ZrO_3 e Li_4SiO_4 , apresentam um alto custo de produção compensado pela maior durabilidade (LARA *et al.*, 2009)

Sólidos tais como os óxidos de metais (CaO) podem capturar uma considerável quantidade de CO_2 em altas temperaturas, entretanto eles apresentam baixa estabilidade porque sua capacidade diminui significativamente após vários ciclos e por último necessitam de alta energia para sua regeneração (YIN *et al.*, 2010).

Nakagawa *et al.* (2003) propôs outros aceptores a base de lítio tais como LiFeO_2 , LiNiO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 que podem ser potencialmente utilizados na captura de CO_2 . Estes compostos são cerâmicas a base de lítio com uma boa reatividade em uma larga gama de temperaturas ($< 700^\circ\text{C}$), além de uma rápida regeneração, grande capacidade de captura e durabilidade na repetição dos ciclos carbonatação/descarbonatação.

As cerâmicas a base de lítio então tem sido estudadas como possíveis sólidos na captura de CO_2 , devido a sua capacidade de reagir reversivelmente em altas temperaturas (NAIR *et al.*, 2009; VENEGAS *et al.*, 2007; GAUER, 2006). Os compostos cerâmicos a base de lítio mais estudados são o óxido de lítio (Li_2O), o zirconato de lítio (Li_2ZrO_3), os silicatos de lítio (Li_4SiO_4 e Li_2SiO_3), o aluminato de lítio (Li_5AlO_4), a ferrita de lítio (LiFeO_2), e o titanato de lítio (Li_4TiO_4) (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012). Uma comparação entre as capacidades máximas teóricas de captura de CO_2 para cada um dos compostos citados é feita na Figura 2.1. Os valores foram obtidos assumindo a conversão do composto de lítio para Li_2CO_3 sem levar em conta as interações entre os produtos gerados pela reação principal e o dióxido de carbono.

Figura 2.1 - Comparação entre a capacidade máxima de captura de CO₂ teórica de diferentes cerâmicas a base de lítio.



O Li₂O apresenta uma alta capacidade se comparado com as outras cerâmicas de lítio, porém suas características de alta reatividade e corrosão tornam-se desvantagens no processo de captura (ÁVALOS-RENDÓN, CASA-MADRID e PFEIFFER, 2009). O Li₅AlO₄ também se destaca pela alta capacidade de captura e o estudo desenvolvido por Ávalos-Rendón, Casa-Madrid e Pfeiffer (2009) mostrou que apesar da ampla faixa de temperatura na qual ele reage com CO₂ (200-700°C) existe o efeito de sinterização, responsável por diminuir a área superficial com o aumento da temperatura, e consequentemente diminuindo a capacidade de reação do sólido.

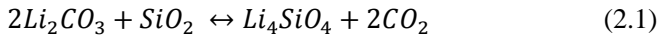
A alta capacidade do Li₂SiO₃ não o torna competitivo para captura em altas temperaturas, pois a temperatura de equilíbrio da reação com CO₂ é de 260°C (NAKAGAWA *et al.*, 2003). O Li₄TiO₄, o LiFeO₂ e o Li₂ZrO₃ possuem as menores capacidades teóricas de captura. Nakagawa *et al.* (2003) reportaram que a temperatura de equilíbrio da reação do LiFeO₂ é relativamente baixa, 510°C, se comparada com a de outras cerâmicas de lítio como Li₂ZrO₃ (715°C) e Li₄SiO₄ (720°C).

Kato, Yoshikawa e Nakagawa (2002) verificaram que o Li₄SiO₄ apresenta uma cinética de carbonatação (500 °C) trinta vezes mais rápida que o Li₂ZrO₃. Segundo dados experimentais apresentados pelos autores em baixas pressões parciais de CO₂ a reação de carbonatação do Li₂ZrO₃ é muito lenta e, portanto, ineficiente. O ortossilicato de lítio

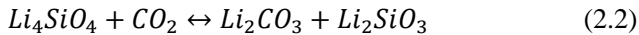
também apresentou uma cinética de carbonatação mais rápida em temperatura ambiente do que o metassilicato de lítio.

Dentre os compostos a base de lítio, o ortossilicato de lítio se destaca como um material promissor nesta aplicação, pois apresenta as características necessárias como uma boa capacidade de captura e estabilidade durante vários ciclos de carbonatação/descarbonatação (SEGGIANI, PUCCINI e VITOLO, 2011; NAKAGAWA *et al.*, 2003).

Ortossilicato de lítio é uma cerâmica de cor branca que pode ser facilmente sintetizada pelo tratamento térmico de uma mistura de dióxido de silício e carbonato de lítio (KATO *et al.*, 2005). A reação que ocorre no estado sólido durante esse método de síntese é a seguinte (SHAN *et al.*, 2012):

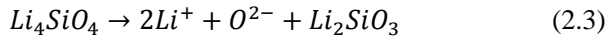


A reação gás-sólido entre o ortossilicato de lítio e o dióxido de carbono em altas temperaturas forma carbonato de lítio, Li_2CO_3 , e metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 de acordo com a Reação (2.2).

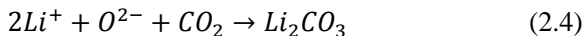


A quantidade máxima teórica de captura de dióxido de carbono é de um mol de CO_2 para um mol de Li_4SiO_4 , o que corresponde a uma capacidade máxima teórica de 36,7% em massa. Na faixa de temperatura em que ocorre a reação do Li_4SiO_4 com o CO_2 não é provável a reação do produto Li_2SiO_3 com o CO_2 presente na atmosfera, devido a baixa temperatura de equilíbrio (ORTIZ-LANDEROS, GOMES-YÁÑES e PFEIFFER, 2011).

Do ponto de vista cinético, a Reação (2.2) ocorre em duas etapas (PANNOCCHIA *et al.*, 2007). Primeiro o ortossilicato de lítio decompõe de acordo com a seguinte reação:



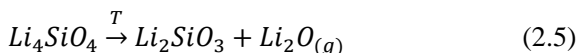
Então o CO_2 reage com os íons de lítio e oxigênio para produzir o Li_2CO_3 :



O Li_4SiO_4 é conhecido por ser um condutor iônico (KATO *et al.*, 2005; ADNAN e MOHAMED, 2012). Esse composto cristalino tem uma estrutura versátil por onde os íons de lítio se movem muito rapidamente através do salto de sítio para sítio. O Li_4SiO_4 ordenado contém seis sítios para átomos de lítio cristalograficamente diferentes, neste composto todos esses sítios de lítio são parcialmente ocupados com fatores de ocupação que variam de 1/3 para 2/3 (KATO *et al.*, 2005; TANG e LUO, 2010). A condutividade deste material aumenta linearmente com o aumento na temperatura (ADNAM e MOHAMED, 2012).

Pfeiffer, Bosch e Bulbulian (1998) estudaram diferentes métodos de síntese do Li_4SiO_4 , sendo o método de síntese no estado sólido o que apresentou melhor resultado. Diferentes materiais precursores foram testados por Seggiani, Puccini e Vitolo (2011) para sintetizar o Li_4SiO_4 , como resultado os autores obtiveram que diferentes tipos de sílica (SiO_2) não afetam a capacidade de carbonatação do ortossilicato de lítio sintetizado. No entanto, os autores confirmaram que a adição de K_2CO_3 no ortossilicato de lítio (adição mecânica) aumenta em 80% a capacidade de captura devido a formação de uma camada de carbonato de lítio fundida na temperatura de 580°C . O carbonato de potássio é um material fundente que diminui o ponto de fusão do carbonato de lítio de aproximadamente 720°C para uma faixa entre 500 e 600°C , de acordo com a quantidade de K_2CO_3 presente na mistura.

A estabilidade térmica do ortossilicato de lítio foi avaliada para temperaturas acima de 900°C (CRUZ *et al.*, 2006). O lítio sublima na forma de Li_2O , de acordo com a reação:



Esse efeito ocorre quando o ortossilicato de lítio é exposto a altas temperaturas durante longos tempos (CRUZ *et al.*, 2006).

A influência do tamanho das partículas de Li_4SiO_4 foi avaliada por Venegas *et al.* (2007). Os autores verificaram que quanto menor o tamanho das partículas mais rapidamente a reação de carbonatação atinge o equilíbrio.

Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer (2010) provaram experimentalmente que a reação de carbonatação depende da vazão volumétrica do CO_2 alimentado. A faixa de carbonatação controlada pela difusão externa foi identificada por esses autores em vazões volumétricas menores que $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

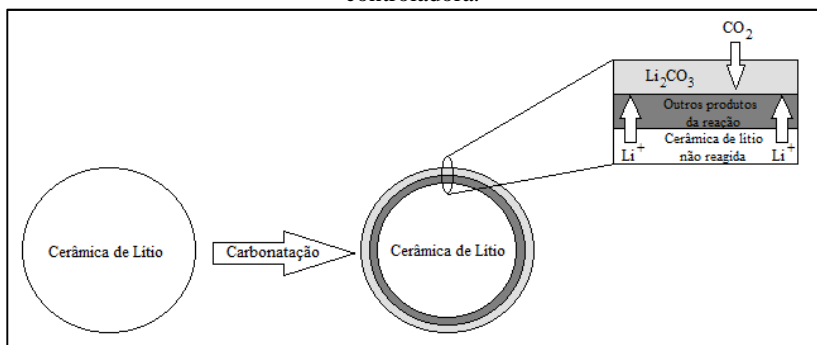
A carbonatação de pellets de ortossilicato de lítio na forma esférica foi testada por Essaki e Kato (2005). Como resultado eles obtiveram uma alta capacidade de carbonatação, característica do sólido em pó, com limitações provocadas pela temperatura e pela concentração de CO₂ na mistura gasosa.

2.3.1 Mecanismo da reação de carbonatação

O mecanismo para captura de CO₂ nos compostos de lítio parece acontecer em duas etapas. Inicialmente o CO₂ reage na superfície das partículas até a completa formação da camada externa de produtos composta por carbonato de lítio e um segundo composto de lítio. Neste ponto, a reação de carbonatação passa a ser controlada por processos difusivos. Entretanto, não há um acordo na literatura sobre a forma como ocorrem os processos difusivos. Alguns artigos sugerem que a carbonatação é controlada pela difusão do lítio através dos produtos da reação (ESSAKI e KATO, 2005; MEJÍA-TREJO, FREGOSO-ISRAEL e PFEIFFER, 2008; ÁVALOS-RENDON, CASA-MADRID e PFEIFFER, 2009; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA e PFEIFFER, 2010; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012) e outros sugerem que a difusão do CO₂ pela camada de carbonato é a etapa limitante (IDA e LIN, 2003; IDA, XIONG e LIN, 2004).

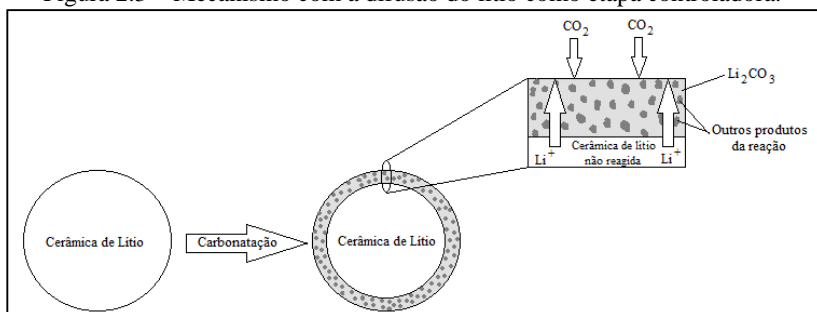
No mecanismo da dupla camada são formadas duas camadas de produto ao redor da cerâmica de lítio não reagida, uma camada externa de carbonato de lítio e uma camada intermediária composta por outro produto da reação de carbonatação, Figura 2.2. O mecanismo de dupla camada considera a difusão do CO₂ pela camada de carbonato de lítio como etapa limitante e é justificado na literatura pela diferença de tamanho entre os íons de lítio e oxigênio e a molécula de dióxido de carbono. Como a molécula de dióxido de carbono é muito maior que os íons de lítio e oxigênio a difusão da molécula de CO₂ pela camada de carbonato é a etapa limitante (IDA e LIN, 2003; NAIR *et al.*, 2009). Além disso, estudos subsequentes comprovaram que a adição de carbonato de potássio na cerâmica de lítio promove a formação da camada de carbonato de lítio na forma líquida em temperaturas dentro da faixa de carbonatação das cerâmicas de lítio. A camada de carbonato de lítio líquida faz com que a difusão do dióxido de carbono seja muito mais rápida (IDA, XIONG e LIN, 2004; PANNOCCHIA *et al.*, 2007) e portanto, a etapa de difusão dos íons de lítio pela camada dos outros produtos da reação passa a ser a etapa controladora.

Figura 2.2 - Mecanismo dupla camada com a difusão do CO_2 como etapa controladora.



O mecanismo que leva em consideração a difusão dos íons de lítio como etapa limitante tem uma única camada de produtos formada ao redor da cerâmica de lítio composta por uma mistura dos produtos da reação (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012), Figura 2.3.

Figura 2.3 – Mecanismo com a difusão do lítio como etapa controladora.



O estudo realizado por Ortiz-Landeros *et al.* (2012) mostra que dentre os vários fatores que podem limitar a carbonatação das cerâmicas de lítio a difusão do lítio é o componente chave do mecanismo de reação. Segundo os autores a composição do composto de lítio (por exemplo, Li_2O , Li_2ZrO_3 ou Li_4SiO_4) controla a etapa inicial com o CO_2 , mas após a formação da camada externa de lítio o processo passa a ser controlado pela difusão. Dependendo dos produtos formados durante a reação de carbonatação a difusão do lítio na camada externa pode ser melhorada ou não, conforme a Figura 2.3.

A difusão dos íons de lítio e oxigênio através da camada de produtos é possível uma vez que compostos de lítio apresentam alta condutividade atribuída ao salto dos íons de lítio através dos sítios de lítio normalmente livres nos compostos desse metal.

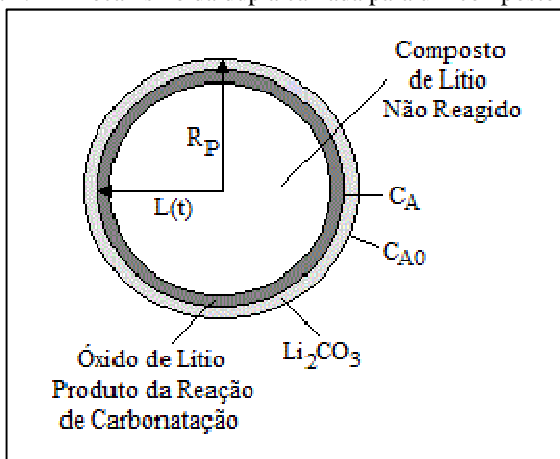
2.3.2 Cinética da reação de carbonatação

Dois modelos matemáticos têm sido utilizados para ajustar os dados cinéticos de carbonatação dos compostos de lítio: o modelo do núcleo não reagido e o modelo semi-empírico duplo exponencial.

2.3.2.1 Modelo do núcleo não reagido

A cinética de carbonatação de alguns compostos de lítio puros tem sido descrita pelo modelo do núcleo não reagido, deduzido por Ida, Xiong e Lin (2004) com base no mecanismo de dupla camada, Figura 2.4. O mecanismo da dupla camada sugere que durante o processo de carbonatação as moléculas de CO_2 reagem com o composto de lítio para formar uma camada externa de carbonato de lítio e uma camada intermediária de um óxido de lítio correspondente à reação. Após a formação da camada de carbonato e do óxido de lítio correspondente a carbonatação continua com o transporte do CO_2 pela camada de Li_2CO_3 , e a difusão dos íons de Li^+ e O^{2-} pela camada intermediária. Como os íons de Li^+ e O^{2-} são muito menores do que a molécula de CO_2 , a difusão do CO_2 é considerada a etapa controladora do processo.

Figura 2.4 – Mecanismo da dupla camada para um composto de lítio.



Fonte: Ida, Xiong e Lin (2004).

Considerando uma partícula do composto de lítio no formato esférico para dedução do modelo (Figura 2.4), a Equação 2.6 representa a difusão do CO_2 na camada externa de Li_2CO_3 :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

Onde D_{ef} representa a difusividade do CO_2 na camada de Li_2CO_3 . Considerando um estado quase estacionário a Equação (2.6) pode ser simplificada:

$$D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.7)$$

As condições de contorno para o processo de difusão do CO_2 através da camada de Li_2CO_3 são:

- 1) $C_A = C_{A0}$ em $r = R_P$
- 2) $C_A = 0$ em $r = L(t)$ (reação na superfície rápida)

Onde C_{A0} é a concentração de CO_2 no composto de lítio em equilíbrio com a fase gasosa e $L(t)$ é a distância instantânea do centro para a superfície interior da camada de Li_2CO_3 .

Integrando a Equação (2.7) e aplicando as condições de contorno obtém-se a taxa de transferência de massa do CO_2 :

$$(N_r)_{r=R_p} = \left(-D_{ef} \frac{\partial C_A}{\partial r}\right)_{r=R_p} = -\frac{D_{ef} C_{A0}}{R_p} \times \frac{\frac{L}{R_p}}{1-\frac{L}{R_p}} \quad (2.8)$$

Substituindo $\frac{L}{R_p}$ por um parâmetro z :

$$(N_r)_{r=R_p} = \left(-D_{ef} \frac{\partial C_A}{\partial r}\right)_{r=R_p} = -\frac{D_{ef} C_{A0}}{R_p} \times \frac{z}{1-z} \quad (2.9)$$

O balanço de massa em $r = R_p$ é dado por:

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{R_p^2 D_{ef}}{\rho L^2} \times \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.10)$$

Onde ρ e R_p são a densidade molar do Li_2CO_3 e o raio da partícula respectivamente,

Substituindo a Equação (2.8) na Equação (2.10) do balanço de massa:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D_{ef} C_{A0}}{\rho R_p} \times \frac{1}{z-z^2} \quad (2.11)$$

Integrando a Equação (2.11) e aplicando a condição no tempo inicial onde $C_A = 0$ e $L = R$ obtém-se a seguinte solução analítica:

$$z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{3D_{ef}C_{A0}}{\rho R_p} t + \frac{1}{2} = 0 \quad (2.12)$$

A variação da massa do composto de lítio pode ser expressa por:

$$\frac{\Delta m}{m_{ic}} = \int_0^t \frac{(N_r)_{r=R_p} \times 4\pi R_p^2 \times M_{CO_2}}{m_{ic}} dt \quad (2.13)$$

Onde M_{CO_2} a massa molar do dióxido de carbono (44 g.mol^{-1}) e m_{ic} a massa inicial do composto de lítio.

Substituindo a Equação (2.8) e integrando em termos de z obtém-se a Equação (2.14).

$$X = 44 \frac{\rho}{\rho_0} (1 - z^3) \quad (2.14)$$

Sendo ρ a densidade molar do carbonato de lítio, ρ_0 a densidade mássica do composto de lítio e X a conversão do composto de lítio.

Isolando z e substituindo na Equação (2.12) obtém-se a equação do modelo do núcleo não reagido para uma cerâmica de lítio com a etapa de difusão do CO_2 através da camada de carbonato como controladora:

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = \frac{t}{\alpha} \quad (2.15)$$

Sendo X a conversão do composto de lítio definida pela Equação (2.16), t o tempo e α a constante cinética dada pela Equação (2.17).

$$X = q/q_{m\acute{a}x} \quad (2.16)$$

Onde q é a quantidade de CO_2 capturada por massa de composto de lítio e $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima teórica de CO_2 por massa de composto de lítio.

$$\alpha = \frac{\rho R_p^2}{D_{ef} C_{A0}} \quad (2.17)$$

O ρ é a densidade molar do Li_2CO_3 , R_p é o raio das partículas do composto de lítio, D_{ef} é a difusividade do CO_2 na camada de Li_2CO_3 e C_{A0} é a concentração molar de CO_2 no composto de lítio em equilíbrio com a fase gasosa.

2.3.2.2 Modelo duplo exponencial

O modelo semi-empírico duplo exponencial (VENEGAS *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, 2010; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012) é expresso pela Equação (2.18).

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (2.18)$$

Sendo y a porcentagem em massa de CO_2 capturado pelo composto de lítio, t o tempo, k_1 é o fator exponencial que representa a reação química de carbonatação, k_2 é o fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos, A e B são os intervalos em que cada processo controla a captura de CO_2 e C é o

parâmetro que somado a A e B no tempo igual a zero indica o ponto onde a curva intercepta o eixo y (MOSQUEDA, 2011; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Será apresentada neste capítulo a metodologia experimental adotada para estudar a captura de CO₂ por meio da reação de carbonatação do ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO

O ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄) utilizado neste estudo é de origem comercial e apresenta-se na forma de um pó cristalino com uma pureza de aproximadamente 97,5 %. As propriedades físico-químicas disponibilizadas pelo fornecedor podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do ortossilicato de lítio conforme a ficha técnica do fornecedor.

Composto	Li ₄ SiO ₄
Densidade (g.cm ⁻³) (20 °C)	2,4
Solubilidade	Insolúvel em H ₂ O a 20 °C
Díâmetro da partícula (µm)	350
Análise química	
Li ₄ SiO ₄ (%)	97,5
Na (%)	0,2
K (%)	0,4
CO ₂ (%)	0,5
SO ₄ (%)	0,06
Perda em 200 °C (%)	0,03

Outras propriedades deste material foram determinadas neste trabalho, por meio das análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA).

3.1.1 Caracterização textural

O método BET foi utilizado para determinar a área superficial do sólido. Esse método consiste na determinação da quantidade de

nitrogênio adsorvido/dessorvido na superfície do sólido à uma temperatura de 77K. O equipamento utilizado para obter a isoterma de adsorção/dessorção, que relaciona o volume de N₂ adsorvido em equilíbrio com sua pressão parcial na fase gasosa, foi o Nova 2200e (*Quantachrome*). Essa análise foi realizada no Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

3.1.2 Análise morfológica

Para avaliar o tamanho e a morfologia das partículas submeteu-se o sólido comercial a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV.

A amostra foi revestida com película de ouro e analisada na microscopia a uma energia de 8 a 15 KeV com gamas de ampliação de 5000 vezes, sendo as imagens digitalizadas num tempo de 60 segundos.

3.1.3 Difração de raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC utilizando um Difrátômetro X'Pert (*Philips*) com *scan* de 0,038/s e radiação de Cu K α . A partir dos dados coletados na faixa de 2 θ de 15-65 graus e utilizando como referência os arquivos de difração de pó padrões do JCPDS (Joint Commitee Powder Diffraction Standard) foi possível identificar as fases cristalinas presentes no sólido.

3.1.4 Análise termogravimétrica

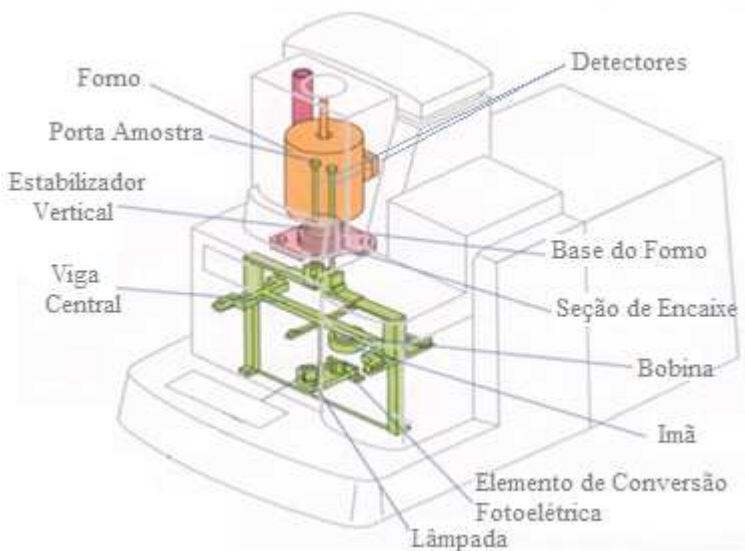
A análise de decomposição térmica do ortossilicato de lítio foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente em um analisador termogravimétrico DTG60/60H (*Shimadzu*) com a finalidade de determinar o perfil termogravimétrico do sólido estudado. A análise consistiu em um aquecimento com taxa de 5°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 950°C em atmosfera de N₂ (99,996% de pureza).

3.2 PROCESSO DE CARBONATAÇÃO/DESCARBONATAÇÃO

Os dados de carbonatação/descarbonatação deste trabalho foram todos obtidos no analisador termogravimétrico DTG 60/60H (*Shimadzu*) constituído por três partes principais, sendo a unidade principal (que contém o forno e a balança térmica), a unidade de controle de fluxo e o sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra.

A Figura 3.1 mostra o esquema da unidade principal do analisador termogravimétrico. O forno de cerâmica possui formato cilíndrico e está acoplado a um sistema de abertura automática. Pode ser operado da temperatura ambiente até 1000 °C em pressão atmosférica, utilizando-se taxas de até 99,9°C.min⁻¹.

Figura 3.1 – Unidade principal do analisador termogravimétrico.



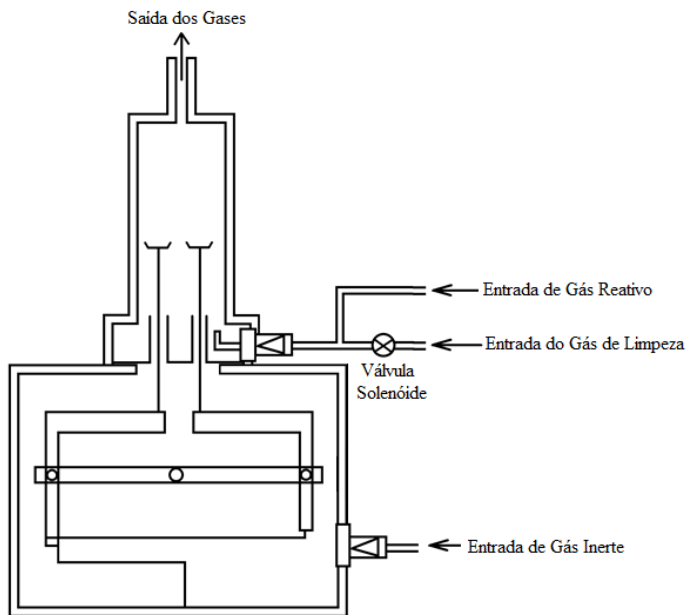
Fonte: Shimadzu (2013).

As amostras são colocadas em cadinhos cilíndricos com 0,5 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura compostos de platina, material que suporta temperaturas de até 1500 °C. O cadinho de referência permanece vazio e, como o próprio nome sugere, serve como referência para a medida de variação da massa e da temperatura da amostra.

Nos detectores também estão acoplados termopares que medem a temperatura do cadinho de referência e a temperatura do cadinho contendo amostra. A medida da diferença de temperatura entre a amostra e o cadinho de referência possibilita identificar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem.

O fluxo dos gases na câmara de reação é ascendente. Sendo a entrada do gás reativo localizada na base do forno; a entrada do gás inerte, abaixo da balança e a saída dos gases no topo da câmara de reação, conforme pode-se observar na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Esquema da entrada e saída dos gases na unidade principal do analisador termogravimétrico.



Fonte: Shimadzu (2013).

A unidade de controle de fluxo é utilizada para regular o fluxo dos gases que entram na balança. O controlador é composto por três entradas (*Dry*, *Purge 1* e *Purge 2*) e duas saídas de gás (*Dry* e *Purge*), sendo que no *Dry* a abertura e o fechamento são feitos de forma manual e no *Purge* (*Purge 1* e *Purge 2*) o controle é realizado de forma remota

através do software do equipamento. O lado do *Dry* permite a utilização de fluxos de até $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto o *Purge* apresenta como capacidade máxima um fluxo de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Através do *Purge* é possível fazer misturas com dois gases diferentes, uma vez que este lado do controlador apresenta uma única saída para as duas entradas com fluxo controlado, *Purge 1* e *Purge 2*.

O sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra está ligado a um computador para onde os dados são enviados. Os termogramas são gerados pelo *software* (*Shimadzu Thermal Analysis Software TA-60WS*) do equipamento, que também é utilizado para a inserção dos dados de entrada referentes a análise que será executada.

O equipamento é periodicamente calibrado, porém os efeitos provocados pelo fluxo do gás sobre os detectores, a variação da temperatura e a mudança de atmosfera gasosa geram desvios na linha de base que devem ser descontados dos dados experimentais. Portanto, para cada experimento foi realizada uma análise de branco, sem amostra, com a finalidade de eliminar esses desvios.

Os gases utilizados nas análises termogravimétricas foram fornecidos pela *White Martins Ltda*: nitrogênio (99,996% de pureza mínima) e dióxido de carbono (industrial com 99% de pureza).

3.2.1 Curvas típicas de TGA

O procedimento padrão para a realização da análise termogravimétrica consiste em zerar a balança com o sistema fechado e os cadinhos vazios, em seguida reabrir o forno, pesar a amostra e por fim fechar novamente o forno. Após o preparo da amostra, é necessário introduzir no programa do analisador termogravimétrico as condições para cada etapa da análise. Neste trabalho cada análise pode ser dividida em três etapas principais: a purga do sistema com nitrogênio, o pré-tratamento do sólido e as reações de carbonatação e decarbonatação. Outras etapas como resfriamento e aquecimento foram adicionadas quando necessário.

A primeira etapa realizada com a finalidade de eliminar quaisquer gases de dentro da câmara de reação é a purga e consiste na passagem de nitrogênio pelo sistema com um fluxo constante durante uma hora.

A segunda etapa é a de pré-tratamento na qual o sólido é aquecido em uma atmosfera inerte com uma taxa constante até atingir a temperatura definida para o pré-tratamento onde permanece até a massa ficar constante. Essa etapa é realizada com a finalidade de preparar a

superfície do sólido para a reação com dióxido de carbono a altas temperaturas, uma vez que em cada experimento realizado um novo ortossilicato de lítio foi introduzido no sistema.

A carbonatação e descarbonatação do Li_4SiO_4 integram a terceira e última etapa que foi realizada de duas formas diferentes: dinâmica e isotérmica. Os experimentos dinâmicos foram conduzidos em atmosfera de dióxido de carbono puro com aquecimento em um taxa constante da temperatura ambiente até 1000°C . A Tabela 3.2 apresenta as etapas para a análise termogravimétrica dinâmica.

Tabela 3.2 – Etapas da análise termogravimétrica dinâmica.

Etapa	Condições
Purga	Atmosfera: N_2 Temperatura: temperatura ambiente
Pré-tratamento	Atmosfera: N_2 Temperatura: temperatura ambiente → temperatura de pré-tratamento
Resfriamento	Atmosfera: Ambiente Temperatura: temperatura de pré-tratamento → temperatura ambiente
Carbonatação/ Descarbonatação	Atmosfera: CO_2 Temperatura: temperatura ambiente → 1000°C

Os dados de carbonatação isotérmica foram obtidos em temperatura constante com dióxido de carbono puro durante 60 minutos em temperaturas altas ($700 - 730^\circ\text{C}$) e 300 minutos em temperaturas baixas ($500 - 675^\circ\text{C}$). Na sequência mantendo-se a temperatura constante e alterando a atmosfera de dióxido de carbono para nitrogênio puro, obteve-se os dados referentes a descarbonatação do Li_4SiO_4 . A Tabela 3.3 apresenta as etapas para análise termogravimétrica isotérmica.

É importante salientar que no início de cada análise, quando o gás começa a passar pelo sistema, ou quando ocorre a troca de gás entre uma etapa e outra, a atmosfera na câmara de reação não muda imediatamente. Essa mudança fica evidente nos dados cinéticos isotérmicos, obtidos em altas temperaturas, através da formação de um patamar antes da carbonatação. Para fins de cálculos cinéticos esses

dados iniciais foram desprezados, uma vez que não ocorre carbonatação nesse período.

Tabela 3.3 – Etapas da análise termogravimétrica isotérmica.

Etapa	Condições
Purga	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura ambiente
Pré-tratamento	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura ambiente → temperatura de pré-tratamento
Resfriamento	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura de pré-tratamento → temperatura de carbonatação
Carbonatação	Atmosfera: N ₂ → CO ₂ Temperatura: temperatura de carbonatação
Descarbonatação	Atmosfera: CO ₂ → N ₂ Temperatura: temperatura de descarbonatação

3.2.2 Equilíbrio termodinâmico

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono em diferentes temperaturas foram determinadas teoricamente através do programa *FactSage 6.3* (FACT-Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, versão disponibilizada online). O *FactSage* possui um banco de dados termodinâmicos que permite calcular as condições para o equilíbrio multicomponente, esse cálculo é realizado através da minimização da energia livre de Gibbs.

Foram inicialmente fornecidas ao programa as condições de temperatura, pressão e a quantidade de reagentes. O programa então calculou os produtos mais estáveis para o conjunto de reagentes nas condições fornecidas. Dessa forma através da análise de distribuição de produtos determinou-se as reações que ocorrem entre o ortossilicato de

lítio e o dióxido de carbono em diferentes temperaturas na faixa entre 25-1000°C.

3.2.3 Carbonatação em diferentes condições operacionais

Com o intuito de constatar experimentalmente a faixa de temperatura de reação do sólido com CO₂ foi conduzida uma análise térmica dinâmica. Nesta, o sólido foi aquecido da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹ e em uma atmosfera com 100% de CO₂. O fluxo de alimentação de CO₂ no equipamento foi mantido constante e igual a 100 mL.min⁻¹. O pré-tratamento, realizado previamente, consistiu no aquecimento do sólido da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de 5°C.min⁻¹. O sólido permaneceu nesta temperatura por 60 minutos, sendo que o fluxo de N₂ utilizado foi de 100 mL.min⁻¹.

Uma vez conhecida a faixa de temperatura de carbonatação foram realizados experimentos isotérmicos com diferentes condições de massa (10, 20 e 40 mg), vazão volumétrica do gás (100, 150, 200 mL.min⁻¹), temperatura de pré-tratamento (750, 800 e 900°C), tempo de pré-tratamento (0, 20 e 60 min) e taxa de aquecimento durante o pré-tratamento (5 e 10°C.min⁻¹). Esses valores foram escolhidos com base em dados experimentais disponíveis na literatura.

A massa e o fluxo foram avaliados com objetivo de encontrar as condições experimentais nas quais os efeitos de transferência de massa externa fossem eliminados ou minimizados. Já as condições do pré-tratamento realizado no ortossilicato de lítio foram estudadas com a finalidade de determinar a sua influência na quantidade final de dióxido de carbono retido, uma vez que o tratamento é essencial para regenerar o sólido e eliminar qualquer substância presente em sua superfície.

A Tabela 3.4 contém um resumo dos experimentos realizados para a determinação das condições experimentais bem como as condições operacionais utilizadas. Cada experimento foi realizado em três etapas principais, conforme descrito anteriormente, sendo a carbonatação conduzida de forma isotérmica na temperatura de 730°C.

Tabela 3.4 – Experimentos realizados para o estudo do efeito da variação dos parâmetros operacionais na reação de carbonatação.

Experimento	m _{amostra} (mg)	Q (mL.min ⁻¹)	Pré-tratamento		
			T _{PT} (°C)	t _{PT} (min)	r _{PT} (°C.min ⁻¹)
1	40	100	900	60	5
2	20	100	900	60	5
3	10	100	900	60	5
4	10	150	900	60	5
5	10	200	900	60	5
6	10	200	800	60	5
7	10	200	750	60	5
8	10	200	750	20	5
9	10	200	750	0	5
10	10	200	750	0	10

Os dados de variação da massa atribuídos a captura do CO₂ são fornecidos pelo programa do *TA-60WS* em miligramas. Para facilitar a interpretação, esses dados foram transformados em termos de porcentagem em massa de CO₂ capturado de acordo com a Equação (3.1).

$$\% \text{Massa de } CO_2 = \frac{m - m_{ic}}{m_{ic}} * 100\% \quad (3.1)$$

Sendo m a massa do sólido no tempo analisado e m_{ic} a massa do ortossilicato de lítio antes de iniciar o processo de carbonatação.

3.2.4 Modificações na estrutura e na composição do sólido

Para avaliar as modificações na morfologia do sólido ocasionadas pela carbonatação foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ortossilicato de lítio carbonatado a 730°C e do ortossilicato de lítio carbonatado e regenerado a 650°C. A carbonatação foi realizada no analisador termogravimétrico utilizando as condições de massa, fluxo e pré-tratamento do Experimento 10 (ver Tabela 3.4). O sólido regenerado teve as etapas de carbonatação e decarbonatação realizadas a 650°C, sendo esta última conduzida em atmosfera de nitrogênio.

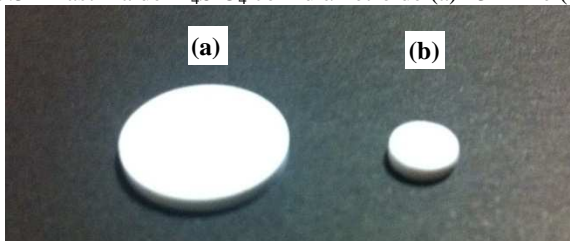
A estrutura cristalina do sólido após o pré-tratamento, realizado nas mesmas condições determinadas no Experimento 10 (ver Tabela 3.4), foi analisada através de difração de raios X. Além da amostra pré-

tratada, também foram analisados o ortossilicato de lítio carbonatado a 650°C e 700°C e o ortossilicato de lítio carbonatado e regenerado na temperatura de 700°C.

3.2.5 Estudo do mecanismo da reação de carbonatação

Para estudar o mecanismo de reação do Li_4SiO_4 com o CO_2 foram feitas pastilhas de ortossilicato de lítio. Neste caso, o sólido em pó foi colocado em uma prensa e submetido a uma pressão equivalente a 80 toneladas formando uma pastilha cilíndrica com espessura de 1 mm e diâmetro de 13 mm, Figura 3.3 (a). O cadinho utilizado como suporte da amostra no analisador termogravimétrico apresenta um diâmetro de 5 mm e, para realizar a carbonatação da pastilha neste equipamento, foi necessário lixá-la até que atingisse o diâmetro adequado (Figura 3.3 (b)).

Figura 3.3 – Pastilha de Li_4SiO_4 com diâmetro de (a) 13 mm e (b) 5 mm.



As pastilhas foram pré-tratadas termicamente e então submetidas a atmosfera de dióxido de carbono puro em temperatura constante de 730 °C por diferentes tempos (0, 10 e 60 minutos). Foram obtidas, como resultado final, pastilhas com diferentes quantidades de CO_2 capturado - 0, 10 e 32 % em massa.

Com a finalidade de validar os mecanismos da reação de carbonatação propostos na literatura as pastilhas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura.

3.2.6 Efeito da temperatura na cinética da reação de carbonatação

Os experimentos isotérmicos de carbonatação foram conduzidos com fluxo de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de CO_2 puro numa faixa de temperatura de 500 a 730°C. Todas as isotermas foram realizadas em duplicata.

Os dados obtidos foram ajustados a dois modelos matemáticos: o modelo do núcleo não reagido com difusão através da camada de produto como etapa controladora e o modelo semi-empírico duplo exponencial. O modelo do núcleo não reagido deduzido para partículas no formato esférico é representado pela Equação (3.2).

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = \frac{t}{\alpha} \quad (3.2)$$

Sendo X a conversão do Li_4SiO_4 definida pela Equação (3.3), t o tempo e α a constante cinética dada pela Equação (3.4).

$$X = q/q_{\text{máx}} \quad (3.3)$$

Onde q é a quantidade de CO_2 capturada por massa de Li_4SiO_4 e $q_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima teórica de CO_2 por massa de Li_4SiO_4 (0,367 gramas de CO_2 por grama de Li_4SiO_4).

$$\alpha = \frac{\rho R_p^2}{D_{ef} C_{A0}} \quad (3.4)$$

O ρ é a densidade molar do Li_2CO_3 , R_p é o raio das partículas de Li_4SiO_4 , D_{ef} é a difusividade do CO_2 na camada de Li_2CO_3 e C_{A0} é a concentração molar de CO_2 no Li_4SiO_4 em equilíbrio com a fase gasosa.

Considerou-se que a difusão do CO_2 através da camada de Li_2CO_3 é a etapa controladora da cinética de carbonatação, e, nessas condições, o modelo do núcleo não reagido foi ajustado aos dados experimentais. Para isso, foi realizada a regressão linear no programa *Microsoft Excel*® graficando-se $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ em função de t .

O modelo semi-empírico duplo exponencial (VENEGAS *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, 2010; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012) é expresso pela Equação (3.5).

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (3.5)$$

Sendo y a porcentagem de CO_2 capturado pelo Li_4SiO_4 , t o tempo, k_1 é o fator exponencial que representa a reação química de carbonatação, k_2 é o fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos, A e B são os intervalos em que cada processo controla a captura de CO_2 e C é o parâmetro que somado a A e B no

tempo igual a zero indica o ponto onde a curva intercepta o eixo y (MOSQUEDA, 2011; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012).

O ajuste do modelo duplo exponencial aos dados experimentais foi realizado através da regressão não-linear da expressão (3.5), utilizando a ferramenta *Solver*® do *Microsoft Excel*®.

O objetivo da regressão não-linear foi estimar os parâmetros do modelo (A , B , C , k_1 e k_2) de modo a minimizar a soma dos quadrados dos erros (SQE) dada pela expressão:

$$SQE = \sum(y - \hat{y}) \quad (3.6)$$

Sendo y a porcentagem em massa de CO_2 capturado pelo Li_4SiO_4 obtida experimentalmente e \hat{y} a porcentagem de CO_2 capturado pelo Li_4SiO_4 calculada através do ajuste do modelo. Esse procedimento é conhecido como método dos mínimos quadrados (ESTEVES, 2012) e no caso de modelos não-lineares a estimativa dos parâmetros não pode ser obtida em um único passo. Portanto a SQE foi minimizada através de um processo iterativo utilizando o algoritmo *Generalized Reduced Gradient (GRG2) nonlinear optimization code* disponibilizado na ferramenta *Solver*®. Além da soma dos quadrados dos erros também foi obtido o coeficiente de determinação (R^2) que tradicionalmente aplica-se a relações lineares, mas também pode ser calculado no ajuste de um modelo não-linear através da Equação:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y-\hat{y})^2}{\sum(y-\bar{y})^2} \quad (3.7)$$

Esteves (2012) ressalta a importância da escolha dos valores iniciais para os parâmetros estimados. De acordo com o autor uma escolha errada desses valores pode aumentar o tempo de cálculo, impedir a convergência do algoritmo ou dar origem a uma solução equivocada, uma vez que o algoritmo pode convergir num valor mínimo local e não geral.

Neste caso, as estimativas iniciais para os parâmetros A , B , C , k_1 e k_2 foram retiradas do trabalho realizado por Mosqueda (2011) que estudou a carbonatação do ortossilicato de lítio nas mesmas condições deste trabalho.

Para analisar quantitativamente a dependência das constantes cinéticas com a temperatura utilizou-se a Equação (3.8), conhecida como Equação de Arrhenius.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Sendo k a velocidade específica da reação, k_0 o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Fazendo a linearização da Equação (3.8) foi possível calcular a energia de ativação referente ao processo de carbonatação.

3.2.7 Efeito da temperatura na reação de descarbonatação

Para avaliar o efeito da temperatura na reação de descarbonatação foi realizado um experimento não isotérmico, em atmosfera inerte. Para tanto, o sólido foi inicialmente carbonatado em temperatura constante e igual a 730°C com fluxo de 200 mL.min⁻¹ de dióxido de carbono puro. O sólido foi resfriado até a temperatura ambiente mantendo-se o fluxo constante de dióxido de carbono na câmara de reação. Ao atingir a temperatura ambiente, o dióxido de carbono foi substituído pelo nitrogênio e a análise dinâmica foi realizada a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 1000°C.

Neste caso, os dados de variação da massa foram transformados em termos de porcentagem em massa de acordo com a Equação (3.9).

$$\%Massa = \left(1 - \frac{m_{id}-m}{m_{id}-m_{CO_2}}\right) * 100\% \quad (3.9)$$

Sendo m_{id} a massa de sólido no início do processo de descarbonatação, m a massa do sólido no tempo analisado e m_{CO_2} a massa de CO₂ capturado durante a carbonatação.

Os experimentos isotérmicos de descarbonatação com nitrogênio foram realizados na sequência dos experimentos isotérmicos de carbonatação para faixa de temperatura de 550 a 750°C.

A variação da massa foi atribuída a perda do CO₂ capturado durante a carbonatação, portanto, para avaliar o comportamento das curvas obtidas em cada temperatura, foi calculada a razão entre a quantidade de CO₂ eliminado durante o processo de descarbonatação e a quantidade de CO₂ capturado no processo de carbonatação, Equação (3.10).

$$\% CO_2 eliminado = \frac{m_{id}-m}{m_{id}-m_{ic}} * 100\% \quad (3.10)$$

Sendo m_{id} a massa de sólido no início do processo de descarbonatação, m a massa no tempo analisado e m_{ic} a massa do ortossilicato de lítio antes de iniciar o processo de carbonatação.

3.2.8 Avaliação da reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação

Foram realizados 10 ciclos de carbonatação e descarbonatação, com o objetivo de avaliar a reversibilidade do processo. Inicialmente o sólido foi submetido a um pré-tratamento em nitrogênio com aquecimento da temperatura ambiente até 750°C utilizando a taxa de 10°C.min⁻¹. Em seguida os ciclos de carbonatação e descarbonatação foram realizados sequencialmente. Em cada ciclo a carbonatação foi conduzida à 700°C em 100% CO₂ por 60 minutos e a descarbonatação realizada em nitrogênio a temperatura constante e igual a 700°C também durante 60 minutos. O fluxo dos gases (N₂ e CO₂) foi mantido constante e igual a 200 mL.min⁻¹ durante todo o experimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental composto pela caracterização do sólido, o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos propostos e avaliação do comportamento dos parâmetros cinéticos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO

A caracterização do ortossilicato de lítio utilizado nesta pesquisa será apresentada nesta seção. Para tanto, inicialmente determinou-se a área superficial específica BET e foram realizadas também análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria.

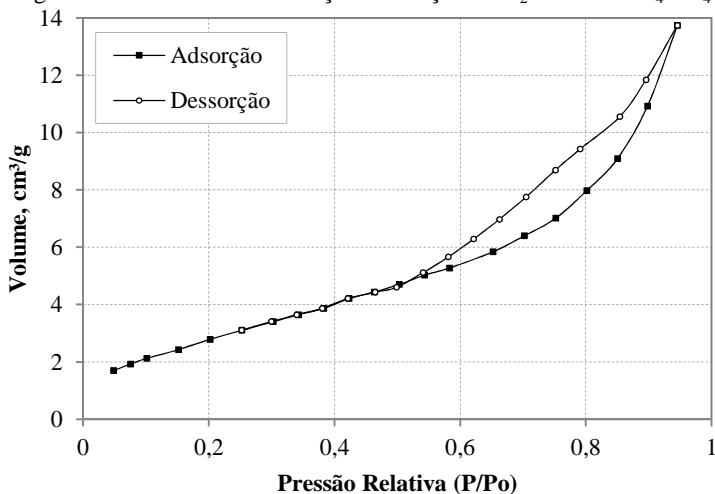
4.1.1 Caracterização textural

A análise textural do ortossilicato de lítio gerou uma isoterma de adsorção/ dessorção de N_2 que pode ser classificada como sendo do tipo II (Figura 4.1) típica de adsorvente não-poroso ou macroporoso. Nesse tipo de isoterma a formação da monocamada em baixas pressões parciais tem como processo dominante a adsorção das moléculas, ao passo que em altas pressões parciais a adsorção passa a acontecer em multicamadas e a espessura da camada adsorvida aumenta progressivamente até que a pressão de condensação seja atingida (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Pelo formato estreito e inclinado da histerese apresentado na curva de dessorção, esta pode ser classificada como sendo do tipo H3, o que indica a presença de mesoporos/macroporos na forma de fendas. De acordo com Leofanti *et al.* (1998) esse tipo de histerese é geralmente encontrada em sólidos constituídos por agregados de partículas que formam poros em forma de fendas ou placas paralelas com tamanho não uniforme.

A área superficial determinada através do método BET apresentou um valor de aproximadamente $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o que concorda com a classificação do sólido como não-poroso. A pequena área superficial pode ser um fator limitante na reação de carbonatação de ortossilicato de lítio, uma vez que o CO_2 pode não ter acesso a toda área ativa do sólido, havendo a necessidade de difusão do gás através da camada de produto ou a difusão de íons de lítio e oxigênio até a superfície para que a reação prossiga.

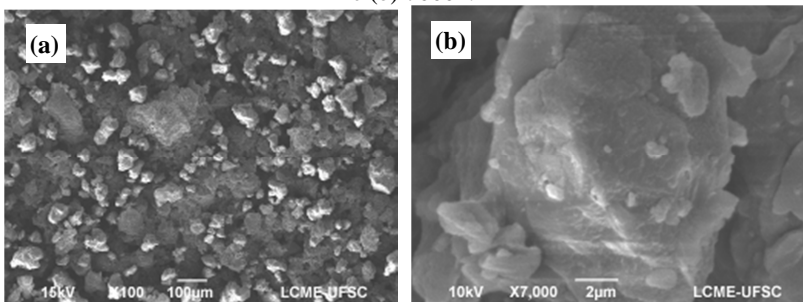
Figura 4.1 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K do Li_4SiO_4 .



4.1.2 Caracterização morfológica

O ortossilicato de lítio foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e a morfologia da superfície desse sólido é apresentada na Figura 4.2. Observa-se que o Li_4SiO_4 possui densas partículas poliédricas irregulares e em alguns pontos aglomeradas (Figura 4.2 (a)) com diferentes tamanhos que variam até $350 \mu m$, de acordo com a informação disponibilizada pelo fabricante e confirmada através das imagens. A aproximação da Figura 4.2 (b) mostra a superfície de uma partícula com aspecto liso.

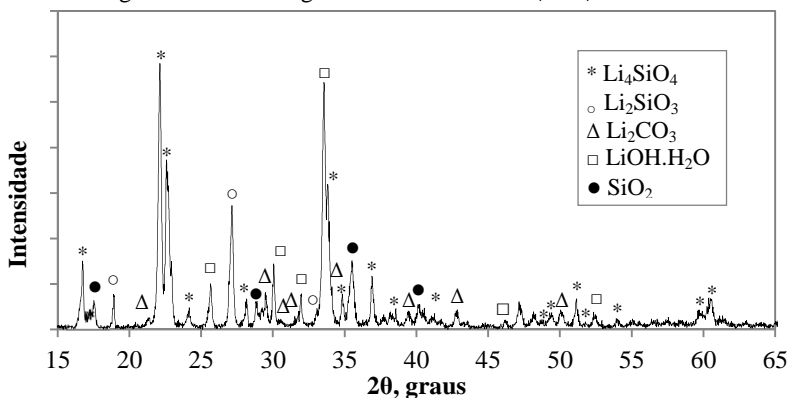
Figura 4.2 – Imagens da análise de MEV do Li_4SiO_4 com ampliação de (a) 100x e (b) 7000x.



4.1.3 Difração de raios X

O difratograma de raios X da amostra de ortossilicato de lítio (Figura 4.3) apresentou picos característicos das fases cristalinas de ortossilicato de lítio (Li_4SiO_4 – JCPDS 37-1472), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 – JCPDS 83-1517), carbonato de lítio (Li_2CO_3 – JCPDS 83-1454), hidróxido de lítio hidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – JCPDS 76-1073) e dióxido de silício (SiO_2 – JCPDS 82-1568).

Figura 4.3 – Difratograma de raios X do Li_4SiO_4 comercial.

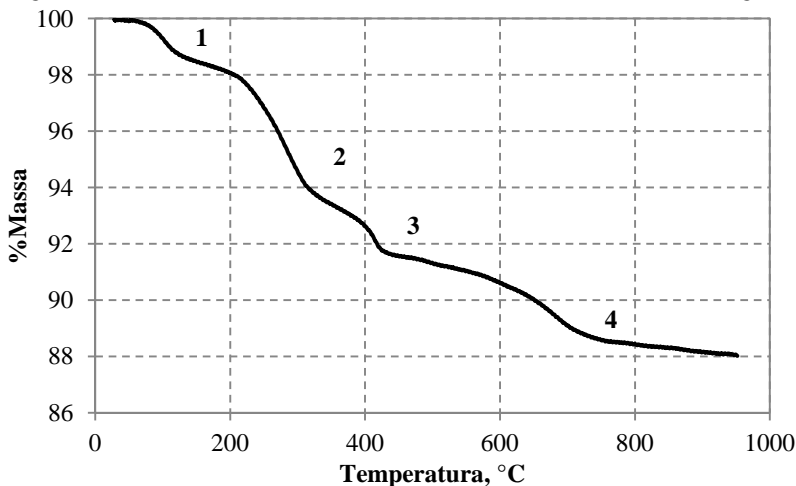


As fases diferentes do Li_4SiO_4 caracterizadas no difratograma não estão descritas na ficha técnica do produto fornecida pelo fabricante. Mas, dependendo do método de síntese empregado, o Li_2SiO_3 pode ter sido gerado durante a produção do Li_4SiO_4 (CRUZ *et al.*, 2006; YAMAUCHI, MURAYAMA e SHIBATA, 2007; NAIR *et al.*, 2009). Neste caso, a presença dos compostos cristalinos $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 e SiO_2 pode ser explicada pela reação do Li_4SiO_4 com água na forma de vapor em temperatura ambiente conforme foi estudado por Ortiz-Landeros *et al.* (2011) e/ou com dióxido de carbono conforme foi estudado por Kato *et al.* (2005). As reações com água e dióxido de carbono ocorrem em temperatura ambiente e de forma lenta, portanto a sua ocorrência pode ser atribuída ao tempo que a amostra ficou armazenada antes da sua utilização.

4.1.4 Análise termogravimétrica

A análise de decomposição térmica do ortossilicato de lítio, apresentada na Figura 4.4, permite identificar quatro etapas nas quais ocorre perda de massa. Cada etapa acontece em uma faixa de temperatura específica permitindo dessa forma que se relacione a diminuição da massa com a eliminação de alguma substância presente no sólido.

Figura 4.4 – Análise térmica dinâmica do Li_4SiO_4 em atmosfera de nitrogênio.



As etapas 1 e 2 consistem na eliminação da água presente na superfície do sólido conforme reportado por Nakagawa *et al.* (2003) e Cruz *et al.* (2006). A etapa 3 é atribuída ao processo de desidroxilação do ortossilicato de lítio (PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998; CHANG, WANG e KUMPTA, 2001).

De acordo com Mosqueda (2011), em contato com a umidade do ar, os silicatos reagem formando os hidróxidos correspondentes, uma vez que “a rede estrutural dos silicatos possui um caráter ácido-base que possibilita a reação com a água presente no ambiente”. Como mostrado na Figura 4.3, a presença de hidróxido de lítio foi detectada no ortossilicato de lítio comercial, o que concorda com o resultado da análise de decomposição térmica aqui apresentada.

A descarbonatação é a quarta e última etapa na análise de decomposição térmica. A presença do dióxido de carbono no material

confirma o resultado obtido na análise de DRX na qual foram identificados os produtos cristalinos Li_2CO_3 e SiO_2 . Os valores de perda de massa, a faixa de temperatura e a substância eliminada são relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados referentes a análise de decomposição térmica do Li_4SiO_4 .

Etapa	Faixa de Temperatura (°C)	Massa Perdida (%)	Substância
1, 2, 3	28 - 500	8,68	Água
4	500 - 950	3,30	Dióxido de Carbono

A perda de massa total resultante do aquecimento do ortossilicato de lítio na faixa de temperatura entre 28-950°C é de 12%, indicando que o sólido possui substâncias diferentes da estrutura cristalina do ortossilicato de lítio, o que torna necessária a realização de um pré-tratamento antes de conduzir cada experimento.

4.2 PROCESSO DE CARBONATAÇÃO/DESCARBONATAÇÃO

Com a finalidade de estudar o processo de carbonatação e o processo de decarbonatação do ortossilicato de lítio foram realizados diferentes procedimentos experimentais. Os resultados desse estudo serão apresentados e discutidos neste tópico.

4.2.1 Equilíbrio termodinâmico

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono foram obtidas através da análise de distribuição dos produtos gerados pelo programa *FactSage 6.3*. O ortossilicato de lítio reage com o dióxido de carbono gerando diferentes produtos, dependendo da temperatura, como mostrado na Tabela 4.2. Observa-se que a relação estequiométrica $\text{CO}_2:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ diminui com o aumento da temperatura, o que é um aspecto desfavorável do ponto de vista da captura de CO_2 . Por outro lado, as reações de carbonatação tornam-se muito lentas em temperaturas baixas (25-262°C).

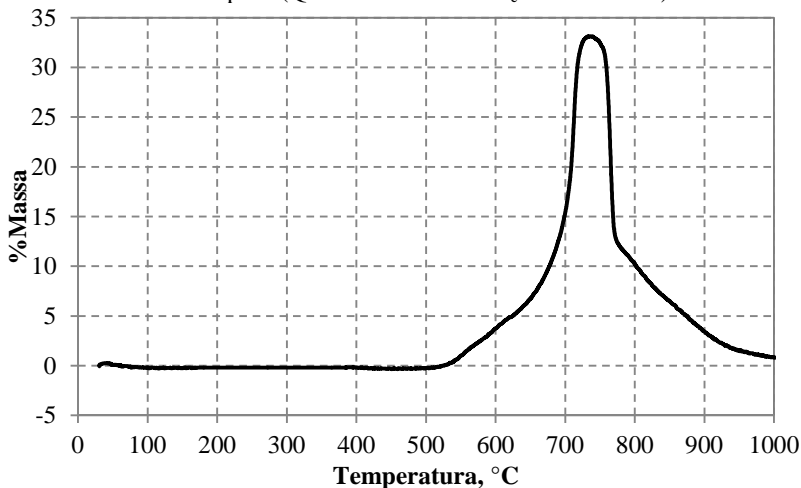
Tabela 4.2 – Reações entre Li_4SiO_4 e CO_2 a diferentes temperaturas.

Faixa Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Reação
25-228	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
229-262	$2\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 3\text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
262-723	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$
724-1000	Etapa de descarbonatação

4.2.2 Carbonatação em diferentes condições operacionais

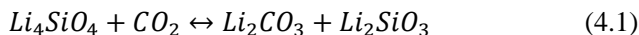
A Figura 4.5 mostra os resultados da análise térmica dinâmica do ortossilicato de lítio em uma atmosfera de 100% de CO_2 .

Figura 4.5 – Análise térmica dinâmica do Li_4SiO_4 em atmosfera de dióxido de carbono puro ($Q = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $r_c = 10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).



Verifica-se na Figura 4.5 que a faixa de temperatura na qual ocorre a carbonatação do Li_4SiO_4 estudado está entre 500 e 734 $^{\circ}\text{C}$. A variação da massa do ortossilicato de lítio na faixa de temperatura de carbonatação foi aproximadamente 33%, valor próximo a capacidade máxima teórica calculada para este sólido (36,7%) através da reação de carbonatação em altas temperaturas, Reação (4.1). O fenômeno de descarbonatação em atmosfera de dióxido de carbono ocorre a partir de

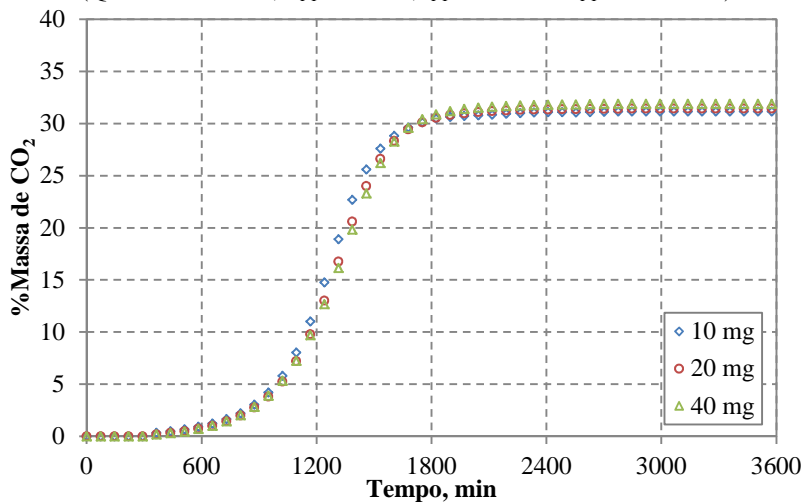
735°C, temperatura próxima aquela encontrada através da análise dos produtos gerados no programa *FactSage*.



Conhecendo a faixa de temperatura de reação do ortossilicato de lítio com dióxido de carbono foram realizadas análises isotérmicas a 730°C para determinar a influência da massa, da vazão volumétrica do gás e das condições de pré-tratamento na reação de carbonatação. A temperatura escolhida para análise isotérmica de carbonatação foi 730°C, por estar próxima a temperatura máxima da reação entre dióxido de carbono e ortossilicato de lítio.

O efeito da massa de amostra na reação de carbonatação é mostrado na Figura 4.6.

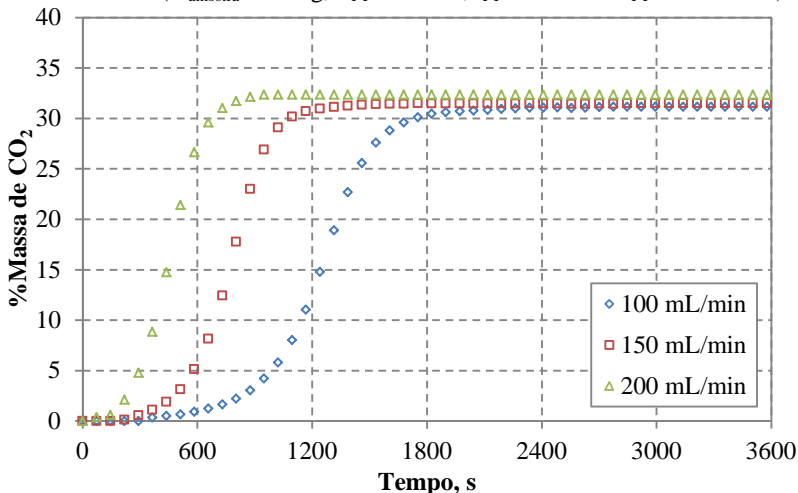
Figura 4.6 –Reação de carbonatação a 730°C com diferentes massas de Li_4SiO_4 ($Q = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{PT}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{PT}} = 60 \text{ min}$ e $r_{\text{PT}} = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



Observa-se (Figura 4.6) que a carbonatação independe da massa de amostra, indicando que não existe resistência difusional interparticular.

O efeito da vazão volumétrica do gás também foi avaliado (Figura 4.7).

Figura 4.7 – Reação de carbonatação a 730°C com diferentes vazões volumétricas ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $T_{\text{PT}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{PT}} = 60 \text{ min}$ e $r_{\text{PT}} = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

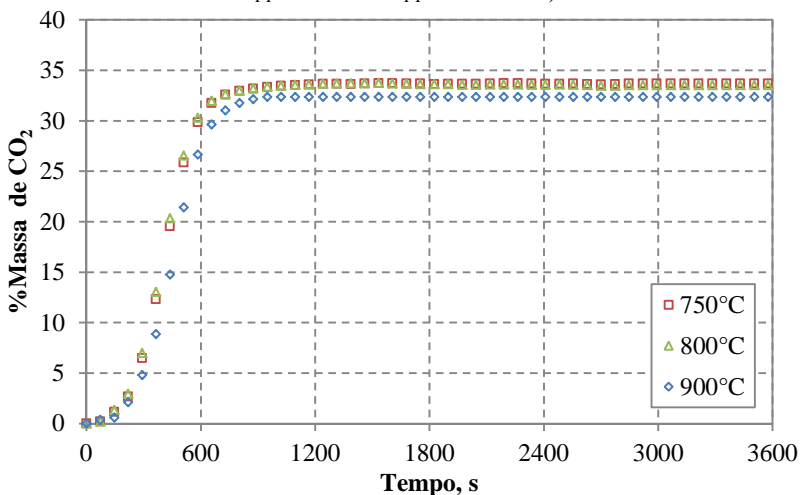


Observa-se que quanto menor a vazão volumétrica maior é o tempo para que a carbonatação inicie. Isso acontece porque com vazões volumétricas maiores a troca de atmosfera dentro da câmara de reação acontece mais rapidamente e, sendo a massa de CO₂ alimentado maior, a carbonatação ocorre mais rapidamente. Sabe-se que em experiências que necessitam de uma mudança de atmosfera no analisador termogravimétrico o aumento de pressão do CO₂ após a troca da alimentação de N₂ para CO₂ não acontece imediatamente devido à dispersão e a mistura do gás que flui no volume morto do analisador termogravimétrico (XIONG, IDA e LIN, 2003). Portanto, o patamar formado no início das análises em altas temperaturas é atribuído a mudança de atmosfera quando o dióxido de carbono apresenta-se em baixas concentrações, uma vez que para temperaturas maiores que 700°C a carbonatação só ocorre na pressão parcial de CO₂ maior que 0,8 atm, conforme estudo de Seggiani, Puccini e Vitolo (2011).

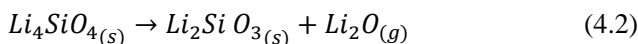
A quantidade de CO₂ capturado no equilíbrio foi semelhante nas três vazões volumétricas avaliadas. Visto que em 200 mL.min⁻¹ essa quantidade foi maior optou-se por utilizar a maior vazão volumétrica em todos os outros experimentos deste trabalho.

As cinéticas da reação de carbonatação do sólido pré-tratado em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes temperaturas de pré-tratamento ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_{\text{PT}} = 60 \text{ min}$ e $r_{\text{PT}} = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



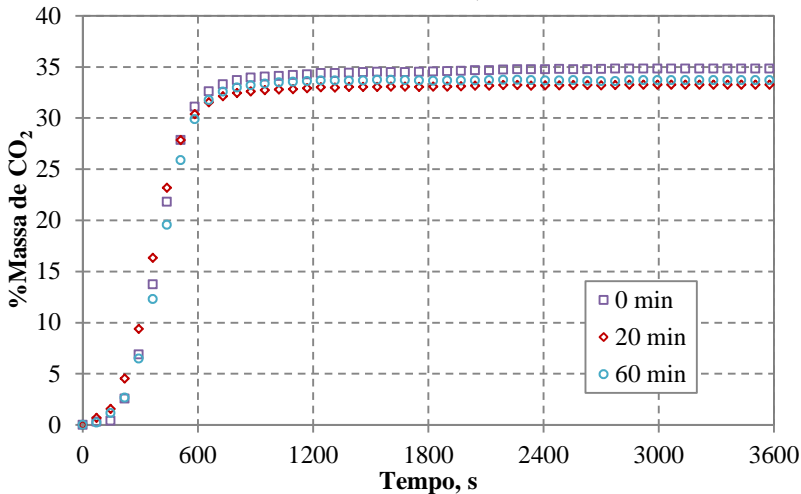
A diferença observada entre as porcentagens em massa de CO₂ capturado no equilíbrio pode ser atribuída ao efeito de decomposição do ortossilicato de lítio, estudado por Cruz *et al.* (2006). O estudo realizado com temperaturas acima de 900°C indica que o Li₄SiO₄ se decompõe em metassilicato de lítio e óxido de lítio conforme a Reação (4.2).



A cinética de carbonatação do metassilicato de lítio é muito lenta se comparada com o ortossilicato de lítio e só ocorre acima de 250°C sob condições específicas de pressão e tamanho de partícula (MOSQUEDA, 2011; ORTIZ-LANDEROS, GOMES-YÁÑEZ e PFEIFFER, 2011). Neste caso, parte do Li₄SiO₄ transformado em metassilicato de lítio deixa de capturar CO₂, diminuindo assim a quantidade de sítios ativos presentes na superfície do sólido.

Como não houve uma grande diferença entre as temperaturas de 750°C e 800°C optou-se por utilizar 750°C em todos os experimentos deste trabalho. A Figura 4.9 mostra o efeito do tempo de pré-tratamento da amostra a 750°C na cinética de carbonatação realizada na temperatura de 730°C.

Figura 4.9 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes tempos de pré-tratamento ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{PT}} = 750^\circ\text{C}$ e $r_{\text{PT}} = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

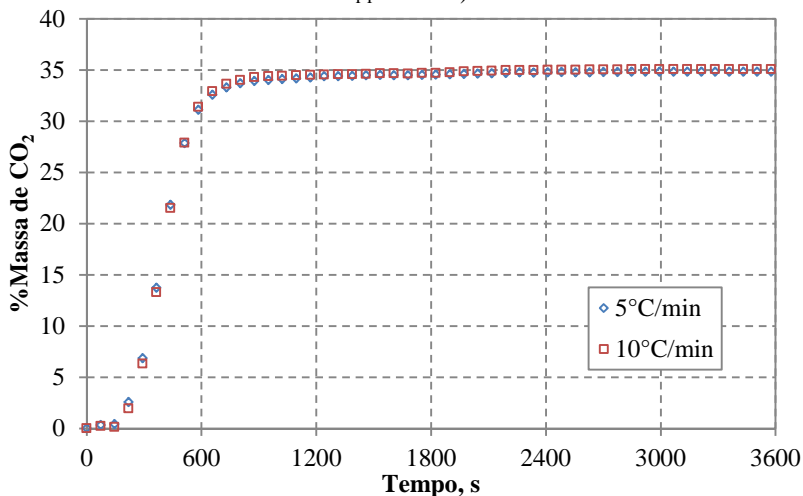


As curvas da Figura 4.9 apresentam uma diferença na quantidade máxima de CO₂ capturado, sendo que a amostra pré-tratada somente pelo aquecimento em atmosfera de nitrogênio até 750°C (0 min) apresentou a maior quantidade capturada. Essa diferença também pode ser atribuída a reação de decomposição do ortossilicato de lítio, pois quanto maior o tempo de permanência do sólido em altas temperaturas maior a possibilidade de ocorrência desta reação, conforme reportado por Ávalos-Rendón, Lara e Pfeiffer (2012), que afirmaram que este processo tem sido observado em várias cerâmicas de lítio na faixa de temperatura de 600-1000°C.

Dentre os tempos de pré-tratamento estudados optou-se então por conduzir os experimentos deste trabalho com o tempo de 0 minutos, ou seja, o pré-tratamento do sólido foi realizado somente pelo aquecimento da temperatura ambiente até 750°C.

O efeito da taxa de aquecimento do pré-tratamento foi avaliado, utilizando as taxas de 5 e 10°C.min⁻¹ (Figura 4.10). Nenhuma mudança significativa foi observada entre as curvas com diferentes taxas de aquecimento, o que significa que esse parâmetro não influencia na cinética ou no equilíbrio da reação do ortossilicato de lítio com o dióxido de carbono. Portanto, para todos os experimentos seguintes adotou-se a taxa de 10°C.min⁻¹.

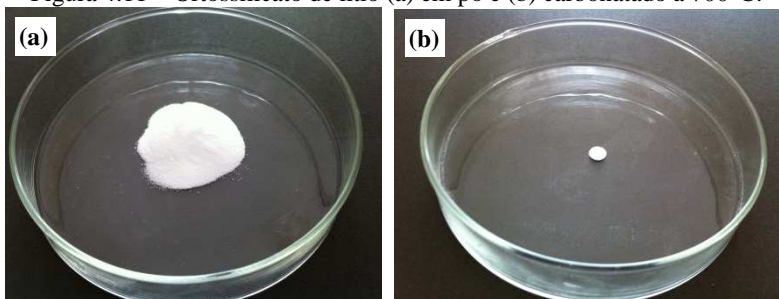
Figura 4.10 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C com diferentes taxas de aquecimento ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{PT}} = 750^\circ\text{C}$ e $t_{\text{PT}} = 0 \text{ min}$).



4.2.3 Modificações na estrutura e na composição do sólido

Durante a realização dos experimentos observou-se que as partículas do ortossilicato de lítio em pó (Figura 4.11 (a)) tornavam-se aglomeradas após o tratamento térmico, tomando a forma do suporte da amostra, Figura 4.11 (b).

Figura 4.11 – Ortossilicato de lítio (a) em pó e (b) carbonatado a 700°C.

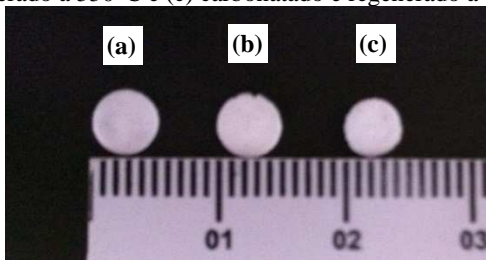


Isto pode ter ocorrido devido a eliminação das impurezas presentes no sólido (como água e dióxido de carbono) quando a amostra foi aquecida. A eliminação do dióxido de carbono e da água na forma de hidróxidos ocorre por meio de reações químicas com a formação de

novos produtos sólidos. Durante o processo estão presentes na superfície do sólido, íons, principalmente de lítio (Li^+) e oxigênio (O^-), que possibilitam a formação de ligações químicas entre duas partículas que se encontram muito próximas.

O efeito da temperatura neste processo de aglomeração foi observado após as reações de carbonatação em altas temperaturas e após as reações de carbonatação seguidas por regeneração com nitrogênio também em altas temperaturas. Neste caso, verificou-se que para temperaturas acima de 700°C o volume de sólido diminuiu visivelmente, Figura 4.12.

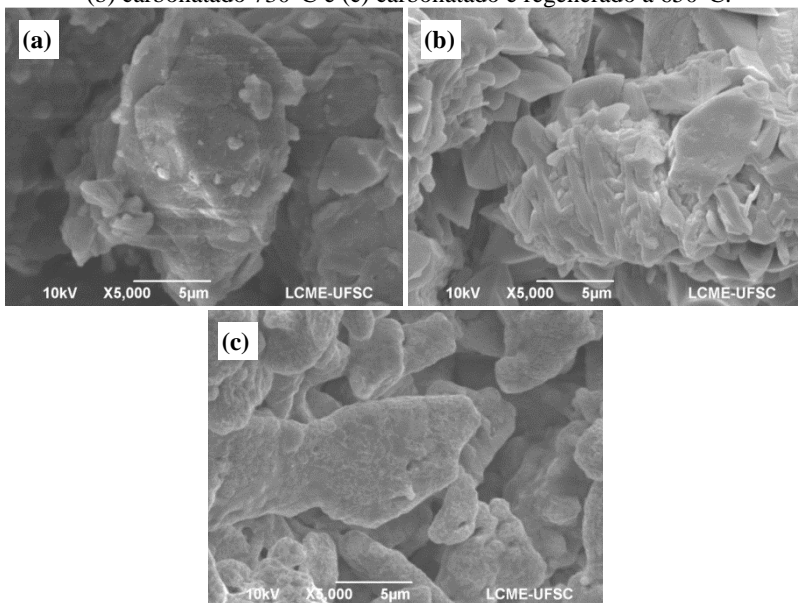
Figura 4.12 – Ortossilicato de lítio (a) carbonatado a 650°C e (b) carbonatado e regenerado a 550°C e (c) carbonatado e regenerado a 730°C .



A variação do volume é ocasionada pela geração do carbonato de lítio que funde em temperaturas acima de 700°C . A fusão desse sólido em uma temperatura dentro da faixa utilizada neste trabalho ($500\text{-}730^\circ\text{C}$) é atribuída então ao fenômeno de sinterização do sólido, que ocorre próximo à temperatura de fusão.

A análise de MEV apresentada na Figura 4.13 foi realizada para avaliar as modificações na morfologia do sólido ocasionadas pela carbonatação (Figura 4.13 (b)) e pela carbonatação seguida do processo de regeneração do sólido com nitrogênio Figura 4.13 (c)).

Figura 4.13 – Imagens de MEV do Li_4SiO_4 (a) sem pré-tratamento, (b) carbonatado 730°C e (c) carbonatado e regenerado a 650°C.

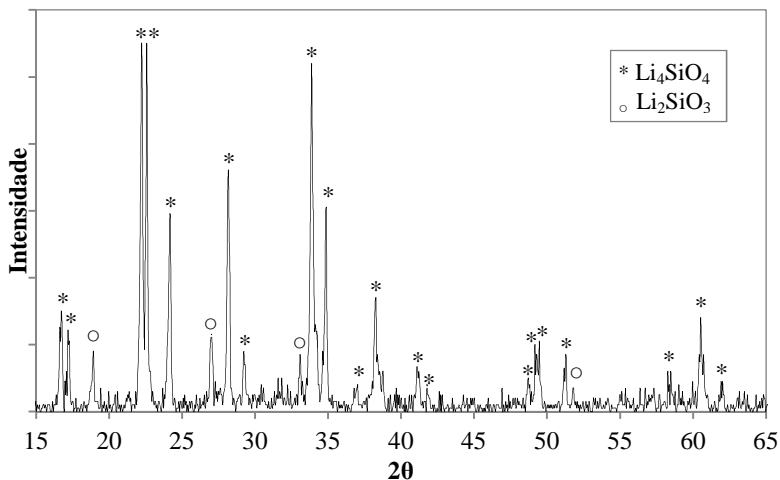


Comparando as imagens da Figura 4.13 (a) com a Figura 4.13 (b) observa-se a mudança na morfologia atribuída à reação de carbonatação do ortossilicato de lítio que produz Li_2CO_3 e Li_2SiO_3 . As partículas densas e polimórficas do ortossilicato de lítio se transformam em partículas com a superfície rugosa fragmentadas em partículas na forma lamelar de diferentes tamanhos (MOSQUEDA *et al.*, 2006).

A amostra regenerada (Figura 4.13 (c)) apresenta partículas polimórficas assim como o ortossilicato de lítio sem pré-tratamento (Figura 4.13 (a)) e que estão dispersas de forma a aumentar a porosidade (WANG *et al.*, 2011). Esse efeito é derivado da formação dos produtos cristalinos da carbonatação; visto que, segundo Mosqueda *et al.* (2006) a formação de carbonato de lítio na superfície do óxido de lítio por meio da carbonatação produz fraturas e fissuras na superfície do sólido, que passa a ser fragmentado em cristais lamelares.

As modificações na composição do sólido também foram avaliadas através da análise de DRX. O difratograma do ortossilicato de lítio após o pré-tratamento é apresentado na Figura 4.14.

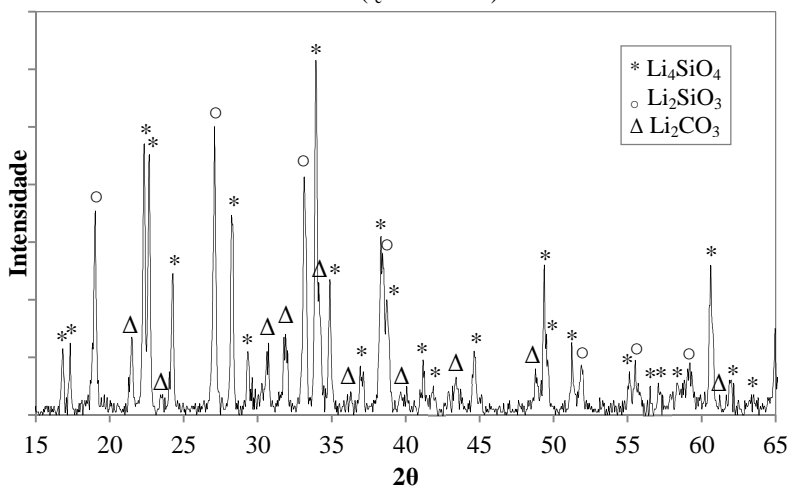
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 pré-tratado ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{PT}} = 750^\circ\text{C}$, $t_{\text{PT}} = 0 \text{ min}$ e $r_{\text{PT}} = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



Observa-se (Figura 4.14) que o sólido só apresenta os compostos cristalinos ortossilicato de lítio e metassilicato de lítio. As impurezas detectadas na análise de caracterização do ortossilicato de lítio comercial (CO_2 e H_2O) foram eliminadas durante o pré-tratamento, o que confirma a perda de massa verificada na análise de decomposição térmica do sólido comercial. O metassilicato de lítio que pode ter sido gerado durante o processo de síntese permanece na estrutura do sólido mesmo após o pré-tratamento.

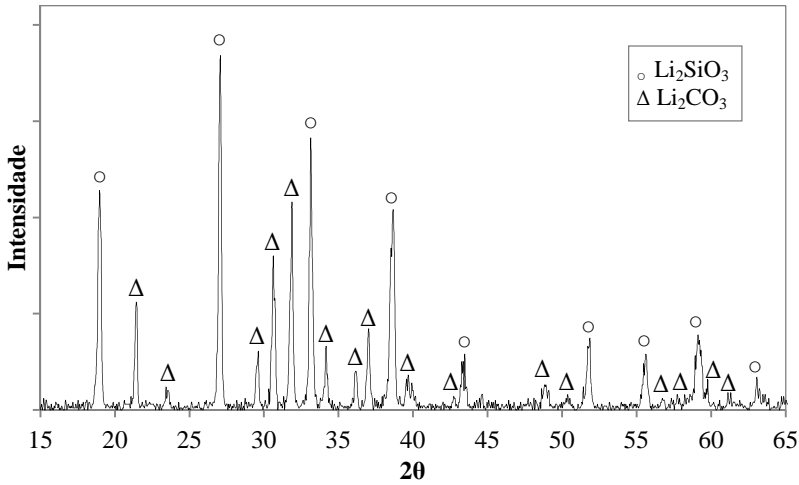
Uma amostra de ortossilicato de lítio carbonatada a 650°C durante 300 minutos também teve sua estrutura cristalina analisada, Figura 4.15. Deve-se ressaltar que nestas condições a reação de carbonatação do sólido não atingiu o equilíbrio.

Figura 4.15 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 parcialmente carbonatado a 650°C ($t_c = 300$ min).



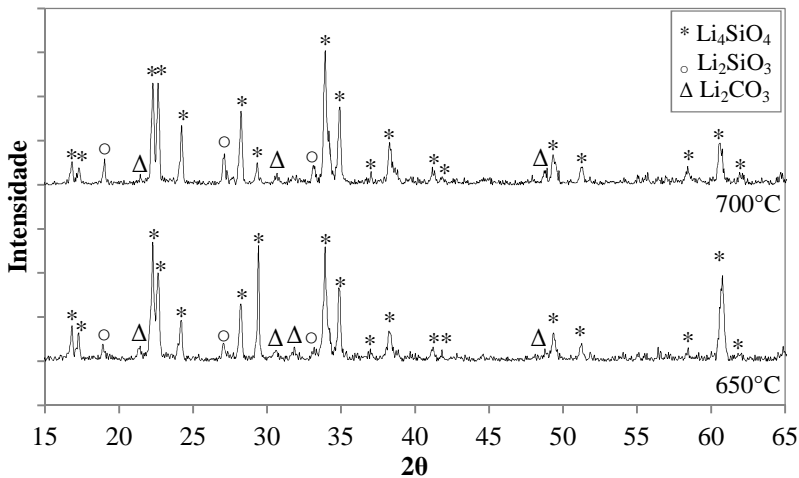
Como a reação de carbonatação não havia atingido o equilíbrio, foram identificadas, no difratograma da Figura 4.15, as fases cristalinas do ortossilicato de lítio e também dos produtos da reação, metassilicato de lítio e carbonato de lítio. Entretanto quando a reação de ortossilicato de lítio com dióxido de carbono atinge o equilíbrio, resulta um sólido (Figura 4.16) cuja análise por DRX mostra somente os picos característicos dos produtos cristalinos da reação de carbonatação em altas temperaturas, Li_2SiO_3 e Li_2CO_3 .

Figura 4.16– Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 completamente carbonatado a 700°C ($t_c = 300$ min).



Os difratogramas para as amostras regeneradas em nitrogênio a 650°C e 700°C durante 300 minutos são apresentados na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Difratoograma de raios X do Li_4SiO_4 regenerado a 650°C e 700°C ($t_c = t_D = 300$ min).



As duas amostras regeneradas apresentaram os compostos cristalinos Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 e Li_2CO_3 . Verifica-se que a quantidade de

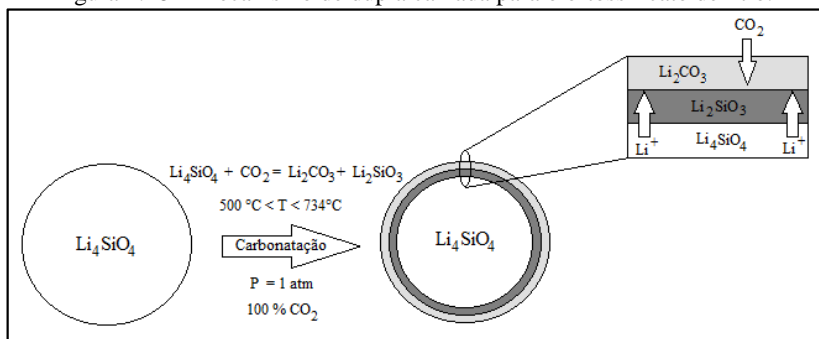
carbonato de lítio é pequena, uma vez que a intensidade dos picos também é pequena se comparada com o ortossilicato de lítio, e sua presença pode ser atribuída a carbonatação em temperatura ambiente durante o tempo de armazenamento da amostra. O metassilicato de lítio na amostra regenerada a 650°C apresenta picos com intensidades semelhantes aquelas apresentadas pelo sólido após o pré-tratamento (Figura 4.14), enquanto a amostra regenerada a 700°C teve os picos de Li_2SiO_3 com intensidade maior, o que reforça a hipótese de que durante o tratamento térmico em altas temperaturas por um longo tempo ocorre a reação de sublimação do lítio.

4.2.4 Estudo do mecanismo da reação de carbonatação

Segundo a literatura, a reação entre o ortossilicato de lítio e o dióxido de carbono parece acontecer em duas etapas. Inicialmente o dióxido de carbono reage com os sítios ativos disponíveis na superfície do ortossilicato de lítio, e então, quando uma camada de produtos (Li_2CO_3 e Li_2SiO_3) é formada ao redor do Li_4SiO_4 o processo passa a ser limitado por difusão. Os processos de difusão são explicados através de dois mecanismos, o mecanismo da dupla camada com a difusão do dióxido de carbono como etapa limitante (IDA e LIN, 2003) e o mecanismo no qual a reação é controlada pela difusão do lítio (MEJÍA-TREJO, FREGOSO-ISRAEL e PFEIFFER, 2008; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA e PFEIFFER, 2010; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012).

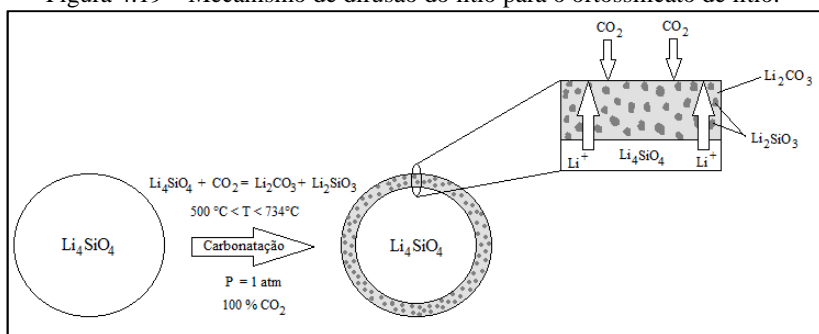
No mecanismo da dupla camada são formadas duas camadas de produto ao redor do Li_4SiO_4 não reagido: uma camada externa de carbonato de lítio e uma camada intermediária de metassilicato de lítio. Quando a reação é realizada em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do carbonato de lítio a etapa que controla o processo é a difusão do CO_2 pela camada de Li_2CO_3 (IDA e LIN, 2004). Quando a camada de carbonato de lítio encontra-se fundida a etapa controladora do processo passa a ser a difusão dos íons de lítio pela camada de metassilicato de lítio (IDA e LIN, 2003; PANNOCCHIA *et al.*, 2007). A Figura 4.18 mostra um esquema representativo do mecanismo de dupla camada para o ortossilicato de lítio.

Figura 4.18 – Mecanismo de dupla camada para o ortossilicato de lítio.



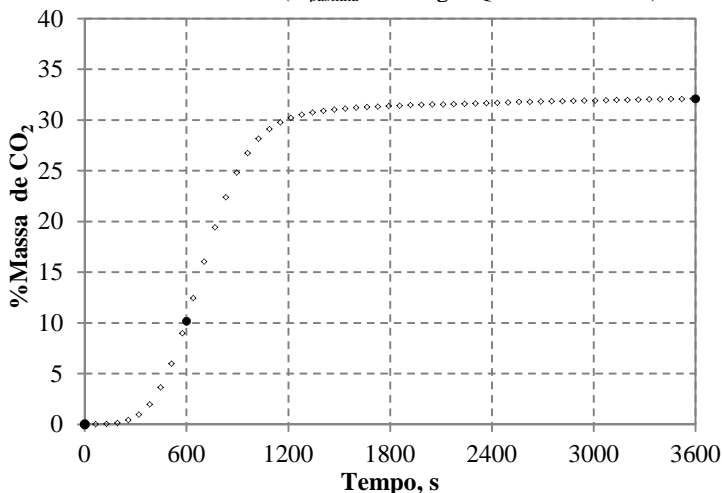
No mecanismo em que a difusão dos íons de lítio é a etapa controladora do processo apenas uma camada de produtos é formada ao redor do ortossilicato de lítio não reagido, conforme o esquema da Figura 4.19. Os íons de lítio precisam se difundir através da camada de produto formada para então reagir com o dióxido de carbono.

Figura 4.19 – Mecanismo de difusão do lítio para o ortossilicato de lítio.



Com a finalidade de validar um dos mecanismos propostos na literatura, foram produzidas três pastilhas de ortossilicato de lítio carbonatadas por diferentes tempos (0, 10 e 60 minutos). A Figura 4.20 representa o gráfico da variação de massa em função do tempo para a pastilha carbonatada durante 60 minutos. Identificou-se na curva gerada os pontos referentes a carbonatação de cada uma das pastilhas, sendo 0, 10 e 32% em massa de CO_2 .

Figura 4.20 – Cinética da reação de carbonatação a 730°C da pastilha de ortossilicato de lítio ($m_{\text{pastilha}} \approx 70 \text{ mg}$ e $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

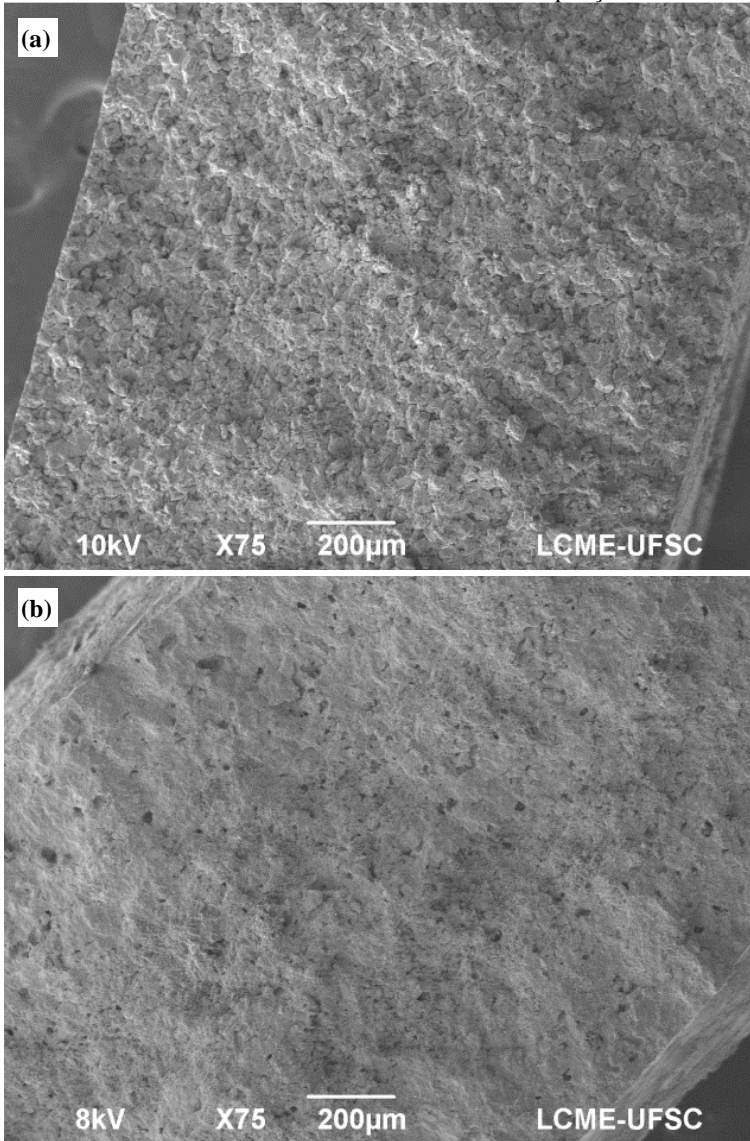


Verifica-se que a reação de carbonatação na pastilha de ortossilicato de lítio produzida não atingiu o equilíbrio durante o tempo analisado, capturando apenas 32% em massa de CO₂ contra 35% em massa do ortossilicato de lítio em pó nas mesmas condições (Figura 4.20). Isto significa que a compactação do sólido provocou limitações de transferência de massa observadas principalmente na etapa final da reação.

As pastilhas carbonatadas foram fragmentadas ao meio e a seção transversal de cada uma analisada no microscópio eletrônico de varredura em pontos diferentes. Essa análise foi realizada com o objetivo de verificar se seria possível identificar uma frente de reação de acordo com o mecanismo de dupla camada ou uma superfície com diferentes pontos de carbonatação característica do mecanismo de difusão do lítio.

A Figura 4.21 contém as imagens de MEV da seção transversal da pastilha pré-tratada (Figura 4.21 (a)), que não teve contato com o CO₂, e da pastilha carbonatada durante 60 minutos (Figura 4.21 (b)), que corresponde à captura de 32% em massa de dióxido de carbono.

Figura 4.21 – Imagens de MEV (a) da pastilha pré-tratada e a (b) da pastilha carbonatada durante 60 minutos a 730°C com ampliação de 75x.

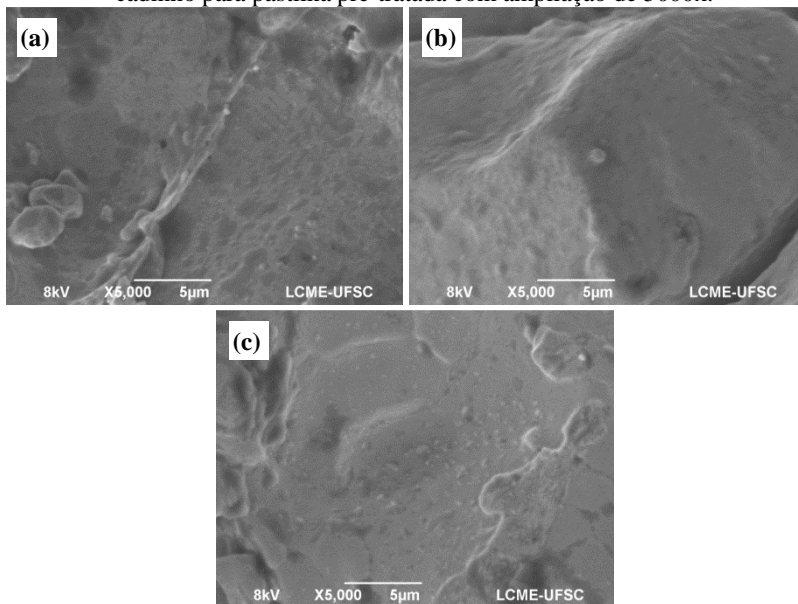


Analisando a Figura 4.21 é possível verificar que há uma diferença significativa entre as morfologias. A pastilha pré-tratada tem a

aparência de uma superfície formada por várias partículas de ortossilicato de lítio, o que de fato é verdadeiro uma vez que o Li_4SiO_4 na forma de pó foi somente compactado. A seção transversal da pastilha carbonatada apresenta aspecto de sólido fundido. Visto que o carbonato de lítio, produto da reação de carbonatação do ortossilicato, funde a 710°C .

Três pontos foram analisados na seção transversal da pastilha pré-tratada: um ponto na superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (Figura 4.22 (a)), outro no centro (Figura 4.22 (b)) e por último um ponto na superfície que ficou em contato com o cacinho de platina durante todo o processo (Figura 4.22 (c)).

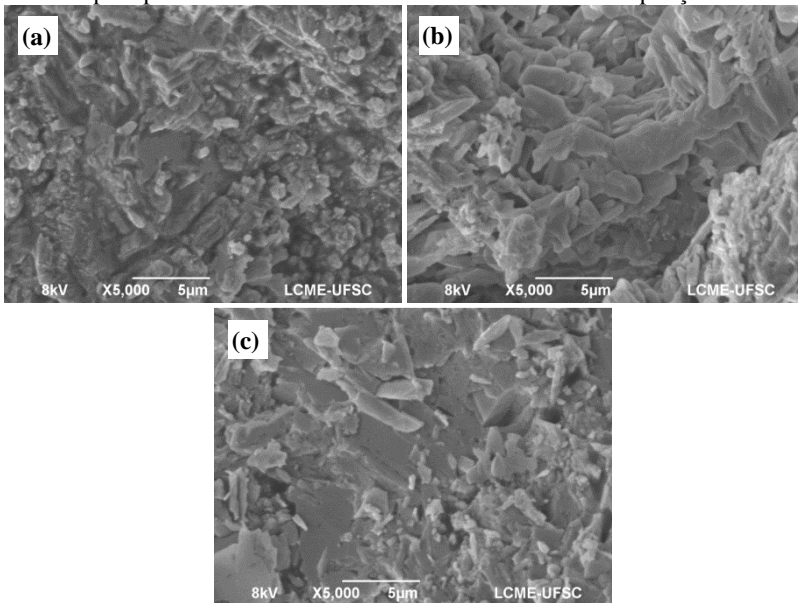
Figura 4.22 – Imagens de MEV (a) da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (b) do centro e (c) da superfície que ficou em contato com o cacinho para pastilha pré-tratada com ampliação de 5000x.



Verifica-se que, para os diferentes pontos analisados, a pastilha apresentou a mesma morfologia. A superfície lisa, característica das partículas poliédricas irregulares do ortossilicato de lítio, pode ser visualizada nas imagens; assim como os espaços que permaneceram entre as partículas mesmo após a compactação com uma pressão equivalente a 80 toneladas.

A Figura 4.23 apresenta as imagens de MEV da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (Figura 4.23 (a)), do centro (Figura 4.23 (b)) e da superfície que ficou em contato com o cadinho de platina (Figura 4.23 (c)) para a pastilha carbonatada durante 60 minutos a 730°C.

Figura 4.23 – Imagens de MEV (a) da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa (b) do centro e (c) da superfície que ficou em contato com o cadinho para pastilha carbonatada durante 60 minutos com ampliação de 5000x.

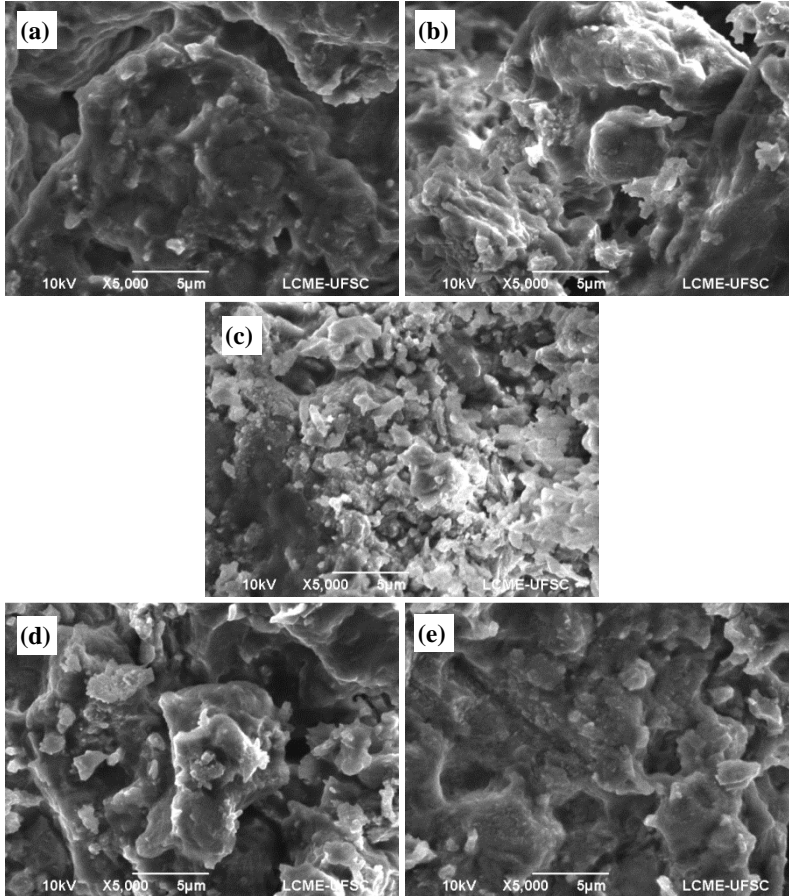


A Figura 4.23 (a) que durante a análise ficou em contato com a atmosfera gasosa apresenta uma superfície mais arredondada, característica de materiais fundidos. O centro da pastilha (Figura 4.23 (b)) tem um aspecto completamente rugoso sendo a superfície fragmentada em partículas na forma lamelar com diferentes tamanhos assim como ortossilicato em pó saturado. Essa rugosidade pode estar associada ao carbonato de lítio (MOSQUEDA *et al.*, 2006). A Figura 4.23 (c) apresenta uma superfície mais lisa, semelhante a superfície do ortossilicato de lítio, com algumas partículas no formato lamelar o que pode representar a maior parte do ortossilicato de lítio não reagido, visto que essa superfície teoricamente não entra diretamente em contato com o CO_2 .

A pastilha carbonatada durante 10 minutos que capturou uma quantidade de 10 % em massa de CO_2 foi analisada em pontos distintos daqueles utilizados para a pastilha pré-tratada e a pastilha carbonatada durante 60 minutos. Cinco pontos foram analisados na superfície em contato com a atmosfera gasosa: na borda esquerda (Figura 4.24 (a)), entre a borda esquerda e o centro da pastilha (Figura 4.24 (b)), no centro (Figura 4.24 (c)), entre o centro e a borda direita da pastilha (Figura 4.24 (d)) e na borda direita (Figura 4.24 (e)).

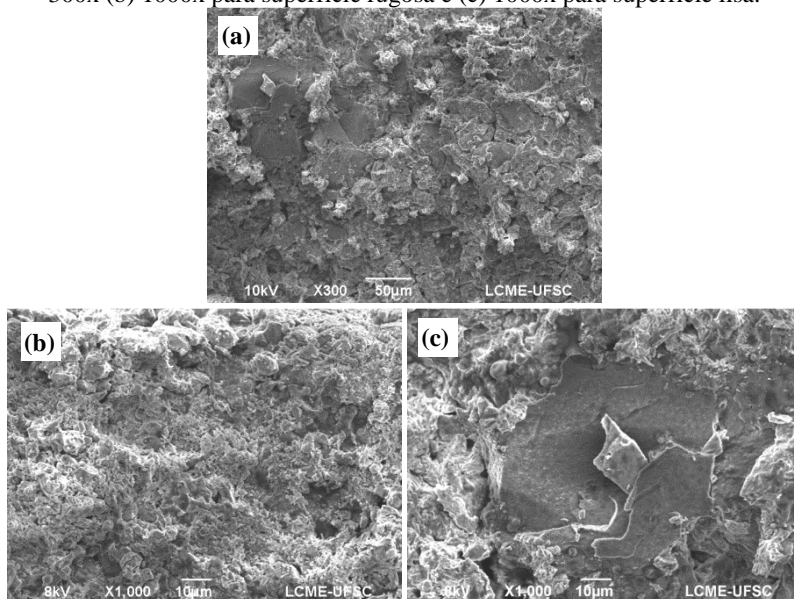
Uma análise da Figura 4.24 permite identificar que a reação começa no centro da pastilha (Figura 4.24 (c)) onde a superfície possui um aspecto mais rugoso com partículas no formato lamelar. Esse efeito é explicado pela direção do fluxo dentro da câmara de reação. O CO_2 entra pela parte inferior e o contato inicial é com a base do porta amostra. Para atingir a amostra, o gás tem que preencher a câmara. Porém as laterais do cadinho de platina no início do processo produzem uma zona morta, ou seja, sem a presença do gás reativo. Na Figura 4.24 (b) e na Figura 4.24 (d) é possível visualizar um início de reação com a presença de algumas partículas com formato lamelar. Já as bordas não apresentam pontos de reação, Figura 4.24 (a) e Figura 4.24 (e).

Figura 4.24 – Imagens de MEV (a) da borda esquerda (b) do ponto entre a borda esquerda e o centro (c) do centro (d) do ponto entre o centro e a borda direita da pastilha e (e) da borda direita da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa da pastilha carbonatada durante 10 minutos com ampliação de 5000x.



Para comprovar o efeito da carbonatação no centro da pastilha outras imagens de MEV com diferentes ampliações foram feitas e são apresentadas na Figura 4.25.

Figura 4.25 – Imagens de MEV da parte central da pastilha carbonatada durante 10 minutos que ficou em contato com a atmosfera gasosa com ampliação de (a) 300x (b) 1000x para superfície rugosa e (c) 1000x para superfície lisa.

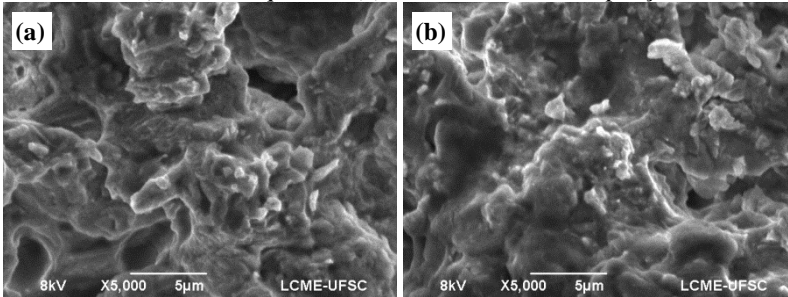


A Figura 4.25 (a), de menor ampliação, permite visualizar pontos onde a amostra possui uma superfície lisa e pontos nos quais a superfície apresenta aspecto rugoso. Uma maior ampliação da parte rugosa é mostrada na Figura 4.25 (b), essa morfologia como já foi visto anteriormente está relacionada com a reação de carbonatação. A mesma ampliação foi feita para o ponto no qual a superfície encontra-se lisa (Figura 4.25 (c)) e essa superfície assemelha-se a do ortossilicato de lítio não reagido. Portanto, para a pastilha parcialmente carbonatada é possível verificar pontos de reação misturados com o reagente ortossilicato de lítio. Apesar desta observação não é possível afirmar que o mecanismo de reação é governado pela difusão do lítio, pois o dióxido de carbono pode ter feito caminhos preferenciais dentro da pastilha gerando pontos específicos de reação.

Além da superfície que ficou em contato com a atmosfera gasosa também foram analisados pontos na superfície que ficou em contato com o cadinho de platina. Dois pontos foram analisados e apresentaram uma morfologia semelhante nas bordas superiores esquerda (Figura 4.24

(a) e direita (Figura 4.24 (e)) conforme pode ser observado na Figura 4.26.

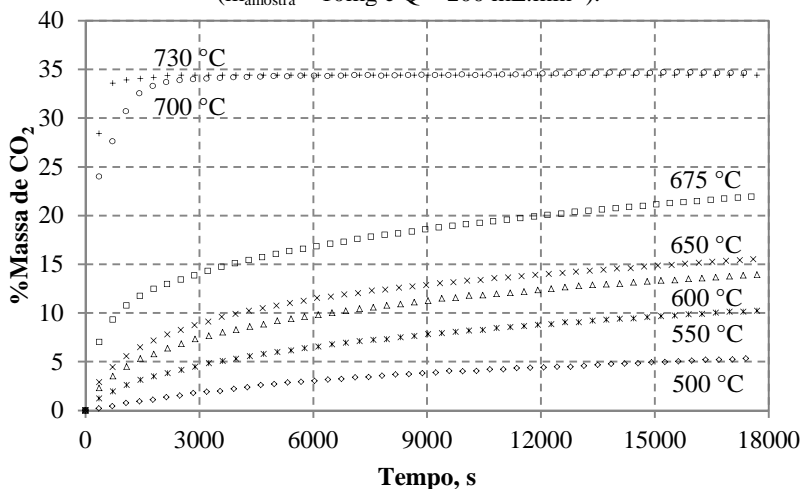
Figura 4.26 – Imagens de MEV da parte inferior da pastilha carbonatada durante 10 minutos: (a) borda esquerda e (b) borda direita com ampliação de 5000x.



4.2.5 Efeito da temperatura na cinética da reação de carbonatação

A faixa de temperatura em que ocorre a carbonatação do ortossilicato de lítio em dióxido de carbono puro determinada experimentalmente através da análise não isotérmica, Figura 4.5, está entre 500 e 730°C. As cinéticas de carbonatação nessa faixa de temperatura são apresentadas na Figura 4.27.

Figura 4.27 – Cinética da reação de carbonatação em diferentes temperaturas ($m_{\text{amostra}} = 10\text{mg}$ e $Q = 200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).



Observa-se que a cinética da reação de carbonatação é muito rápida no início, devido a reação do CO_2 na superfície exposta do ortossilicato de lítio que neste momento está praticamente puro. À medida que a reação avança a velocidade da carbonatação diminui possivelmente devido a limitações difusivas (MOSQUEDA, 2011; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012). Observa-se que, com o aumento da temperatura, a reação de carbonatação acontece mais rapidamente e a limitação pelos processos difusivos é praticamente eliminada. Uma explicação para esse comportamento é a sinterização do carbonato de lítio que ocorre em altas temperaturas (acima de 700°C) e provoca o aumento na área superficial das partículas em contato com a atmosfera gasosa (HUANG e DAUGHERTY, 1987). Além disso, na temperatura de 730°C , o carbonato de lítio encontra-se fundido facilitando a difusão através desse produto. Porém, a 700°C , o carbonato não se apresenta líquido e mesmo assim as limitações ocasionadas pela difusão são minimizadas o que sugere a difusão do íon lítio como sendo a etapa controladora da reação. Essa suposição vai ao encontro dos resultados apresentados por Ortiz-Landeros *et al.* (2012) no qual o coeficiente de difusão do lítio pela camada de produtos aumenta com o aumento da temperatura.

Dois modelos matemáticos têm sido empregados para representar a reação de carbonatação em cerâmicas de lítio: o modelo do núcleo não

reagido com difusão do gás através da camada de produto e o modelo semi-empírico duplo exponencial.

4.2.5.1 Modelo do núcleo não reagido

O ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados, considerando que a difusão através da camada de carbonato de lítio seja a etapa controladora do processo, é mostrado na Figura 4.28. Os dados experimentais obtidos nas temperaturas de 700 e 730°C não puderam ser descritos por este modelo, e assim, o modelo não será ajustado nesta faixa de temperatura, indicando que o mecanismo da reação de carbonatação não é aquele descrito no modelo (Equação 4.3).

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = \frac{t}{\alpha} \quad (4.3)$$

Onde X é a conversão do Li_4SiO_4 definida pela Equação (4.4), t o tempo e α a constante cinética dada pela Equação (4.5).

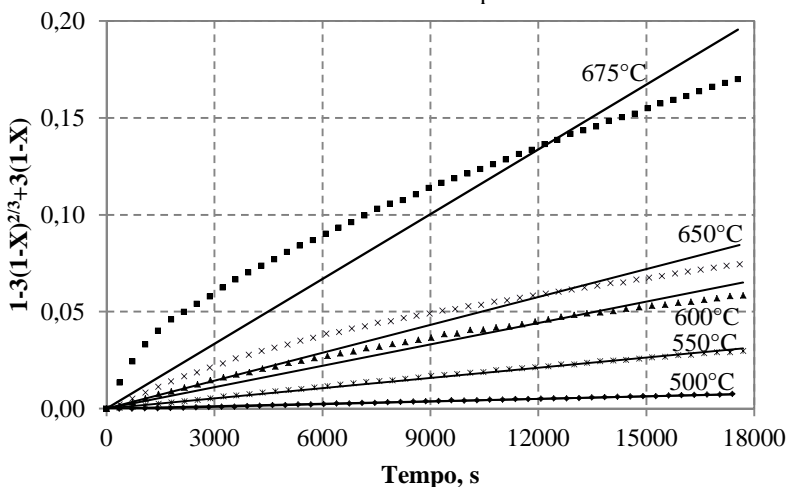
$$X = q/q_{m\acute{a}x} \quad (4.4)$$

Sendo q a massa de CO_2 capturada por massa de Li_4SiO_4 e $q_{m\acute{a}x}$ a quantidade máxima teórica de CO_2 por massa de Li_4SiO_4 (0,367 gramas de CO_2 por grama de Li_4SiO_4).

$$\alpha = \frac{\rho R^2}{D_{ef} C_{A0}} \quad (4.5)$$

O ρ é a densidade molar do Li_2CO_3 , R é o raio das partículas de Li_4SiO_4 , D_{ef} é a difusividade do CO_2 na camada de Li_2CO_3 e C_{A0} é a concentração molar de CO_2 no Li_4SiO_4 em equilíbrio com a fase gasosa.

Figura 4.28 – Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas.



O parâmetro do modelo e o coeficiente de determinação para cada temperatura avaliada estão dispostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetro de ajuste e coeficiente de determinação para cada temperatura.

Temperatura (°C)	α	R^2
500	4×10^{-7}	0,9910
550	20×10^{-7}	0,9953
600	40×10^{-7}	0,9569
650	50×10^{-7}	0,9100
675	400×10^{-7}	0,8326

Em baixas temperaturas (500 e 550°C) quando o processo é fortemente limitado pela transferência de massa o modelo no núcleo não reagido ajusta-se razoavelmente aos dados. Porém em temperaturas maiores que 600°C o modelo não prevê o comportamento do sólido durante a carbonatação como pode ser visualizado através do coeficiente de determinação para cada ajuste disposto na Tabela 4.3.

O modelo do núcleo não reagido prevê que durante o processo de conversão do sólido uma camada externa de produto é formada ao redor do núcleo não reagido e a reação química é então limitada pela difusão do gás através dessa camada. Neste caso, de acordo com Romero-Ibarra,

Ortiz-Landeros e Pfeiffer (2012), a carbonatação do ortossilicato de lítio a baixas temperaturas promove a formação de uma camada de produtos mesoporosa. Portanto, o controle exercido pela difusão do CO_2 através da camada de produtos pode justificar o bom ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais obtidos a 500 e 550°C. Porém em temperaturas mais altas ocorre a sinterização da camada de produtos (ROMERO-IBARRA, ORTIZ-LANDEROS e PFEIFFER, 2012) e a reação química passa a ser limitada pela quantidade de sítios ativos presentes na superfície do sólido. O aumento da temperatura acelera a difusão dos íons pela camada sólida (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012) e também provoca a contração da camada de carbonato de lítio aumentando assim a área superficial em contato com a atmosfera gasosa.

4.2.5.2 Modelo duplo exponencial

O ajuste do modelo semi-empírico duplo exponencial (Equação (4.6)) aos dados experimentais é mostrado na Figura 4.29 e os parâmetros de ajuste bem como o coeficiente de determinação obtido para cada temperatura estão dispostos na Tabela 4.4.

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (4.6)$$

Sendo y a porcentagem em massa de CO_2 capturado pelo Li_4SiO_4 , t o tempo, k_1 é o fator exponencial que representa a reação química de carbonatação, k_2 é o fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos, A e B são os intervalos em que cada processo controla a captura de CO_2 e C é o parâmetro que somado a A e B no tempo igual a zero indica o ponto onde a curva intercepta o eixo y .

Figura 4.29 – Ajuste do modelo duplo exponencial aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas.

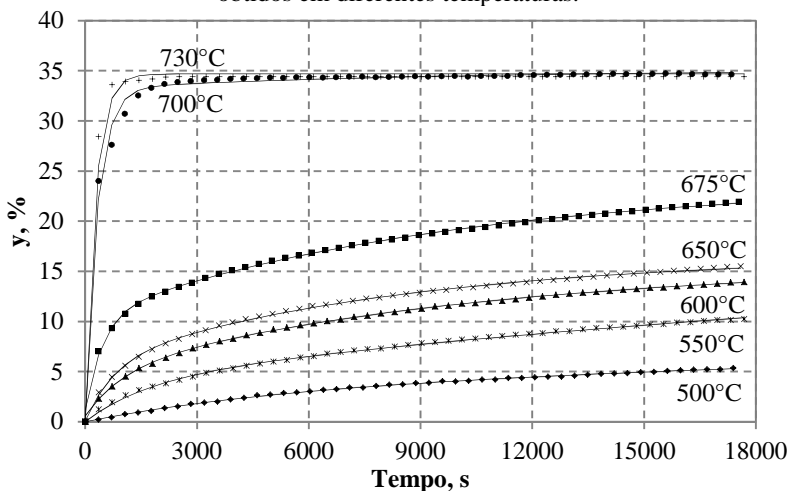


Tabela 4.4 – Parâmetros de ajuste do modelo duplo exponencial.

T (°C)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	A	B	C	R ²
500	$1,89 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-5}$	-3,16	-7,84	11,00	0,9989
550	$5,78 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-5}$	-4,12	-14,67	18,79	0,9986
600	$1,12 \times 10^{-3}$	$8,50 \times 10^{-5}$	-4,78	-11,51	16,56	0,9990
650	$1,35 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$	-5,61	-10,95	16,61	0,9991
675	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-4}$	-9,25	-13,52	23,93	0,9980
700	$3,08 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-4}$	-33,18	-1,90	35,08	0,9998
730	$3,69 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-3}$	-27,69	-6,99	34,69	0,9460

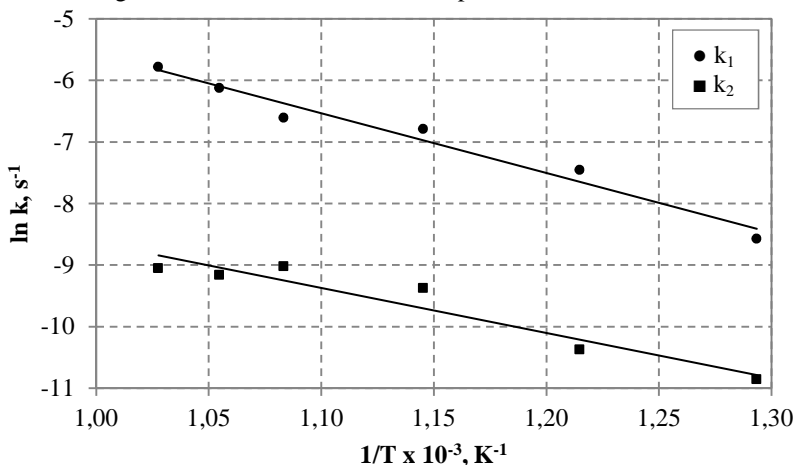
Verifica-se que o modelo semi-empírico duplo exponencial, apesar de não apresentar significado físico representa muito bem o fenômeno de carbonatação do ortossilicato de lítio. Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos estão de acordo com aqueles apresentados na literatura para a carbonatação do ortossilicato de lítio (MEJÍA-TREJO, FREGOSO-ISRAEL e PFEIFFER, 2008; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA e PFEIFFER, 2010; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012). Comparando os valores das constantes é possível constatar que os valores de k_1 (reação química) são uma ordem de magnitude maior que k_2 (reação química controlada pela difusão), exceto na temperatura de 730°C onde a camada de carbonato de lítio encontra-se fundida. A fusão

do carbonato de lítio eliminaria por completo os efeitos difusivos na camada de produto, uma vez que a difusão de íons através de uma camada líquida ocorreria muito mais rápido do que em uma camada no estado sólido (FOGLER, 2009). Não só a difusão dos íons é mais rápida como uma camada líquida permite a difusão do dióxido de carbono gasoso até o ortossilicato de lítio não reagido conforme mecanismo proposto por Yamaguchi *et al.* (2007).

De acordo com Fogler (2009) quando a constante da velocidade específica da reação é maior que o coeficiente de transferência de massa a etapa limitante da reação é a transferência de massa. Sendo assim, o reagente chega no sítio ativo e reage rapidamente.

Os parâmetros A e B são os intervalos em que cada processo controla a captura de CO_2 , portanto como em módulo os valores de B são maiores que A durante praticamente toda a faixa de temperatura a etapa que controla carbonatação do ortossilicato de lítio é a difusão através da camada de produto. Nas duas maiores temperaturas a limitação ocasionada pelos processos difusivos é praticamente eliminada, uma vez que os valores de A aumentam significativamente enquanto os valores de B diminuem.

Verifica-se que as constantes k_1 e k_2 aumentam com a temperatura e para avaliar essa dependência utilizou-se a Equação de Arrhenius. A Figura 4.30 é o gráfico de Arrhenius para as constantes k_1 (reação química) e k_2 (reação química controlada por processos difusivos) na faixa de temperatura entre 500 e 700°C. A energia de ativação, o fator pré-exponencial e o coeficiente de determinação obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para cada constante são apresentados na Tabela 4.5.

Figura 4.30 – Gráfico de Arrhenius para as constantes k_1 e k_2 .

As curvas apresentam um comportamento linear sendo k_1 mais dependente da temperatura que k_2 , conforme reportado previamente por Venegas *et al.* (2007), Mejía-Trejo, Fregoso-Israel e Pfeiffer (2008) e Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer (2010).

Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da Equação de Arrhenius.

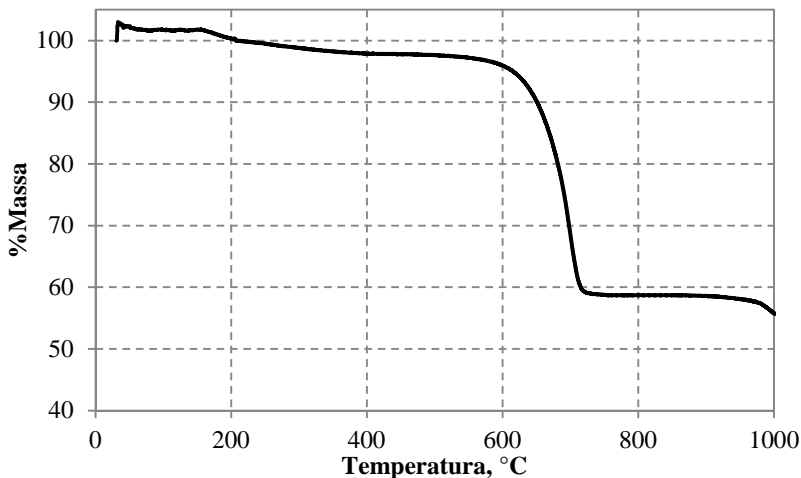
Constante	E (kJ.mol ⁻¹)	k_0 (s ⁻¹)	R ²
k_1	80,60	1,42	0,9693
k_2	60,72	0,29	0,9173

A energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi de 80,60 kJ.mol⁻¹. Enquanto que para a reação química controlada pelo processo de difusão foi 60,72 kJ.mol⁻¹. Esses valores estão de acordo com dados publicados previamente na literatura (MEJÍA-TREJO, FREGOSO-ISRAEL e PFEIFFER, 2008).

4.2.6 Efeito da temperatura na reação de descarbonatação

A análise não isotérmica realizada em atmosfera inerte para avaliar a faixa de temperatura de descarbonatação é apresentada na Figura 4.31.

Figura 4.31 – Análise térmica dinâmica de descarbonatação em N₂
($Q = 200 \text{ mL/min}$ e $r_D = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

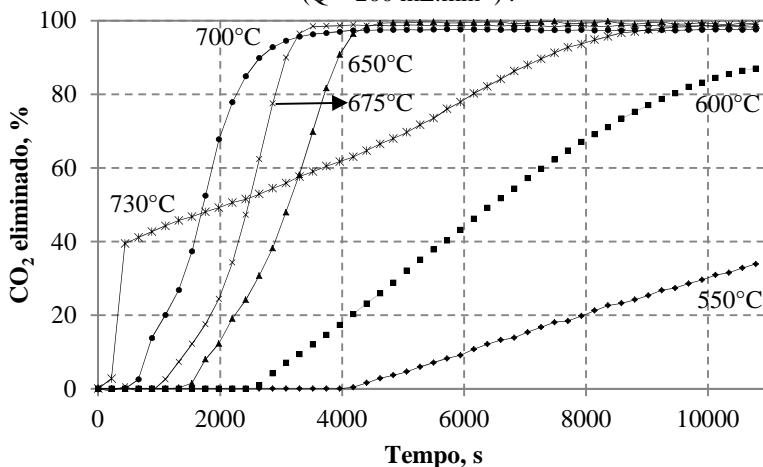


A variação da curva no início do experimento é ocasionada pela troca de atmosfera de dióxido de carbono para nitrogênio. Verifica-se que em atmosfera inerte a faixa de temperatura onde ocorre a descarbonatação está entre 550 e 725°C quando o sólido perde toda a massa de CO₂ capturada durante a carbonatação, aproximadamente 35% em massa. A diminuição da faixa de temperatura de regeneração do sólido é interessante do ponto de vista energético, uma vez que em temperaturas mais baixas o gasto com energia para a recuperação é menor.

Acima de 900°C a perda está relacionada com a reação de sublimação do lítio, após a transformação do ortossilicato de lítio em metassilicato de lítio na forma sólida e óxido de lítio que é liberado para a atmosfera na forma gasosa.

Após determinar a faixa de descarbonatação do Li₄SiO₄ foram realizados experimentos isotérmicos sendo os dados de descarbonatação, com nitrogênio, obtidos logo na sequência dos experimentos isotérmicos de carbonatação. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 4.32.

Figura 4.32 – Cinética da reação de descarbonatação do Li_4SiO_4 em nitrogênio ($Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).



O patamar formado inicialmente é relativo a troca de atmosfera de CO_2 para N_2 , neste caso verificou-se que com o aumento da temperatura a reação de descarbonatação se inicia mais rapidamente.

Nas temperaturas de 550 e 600°C a descarbonatação aconteceu lentamente sem atingir a total regeneração durante o tempo analisado. Isso significa que o processo de descarbonatação nessas temperaturas ocorre muito lentamente e pode estar sendo limitado por efeitos difusivos.

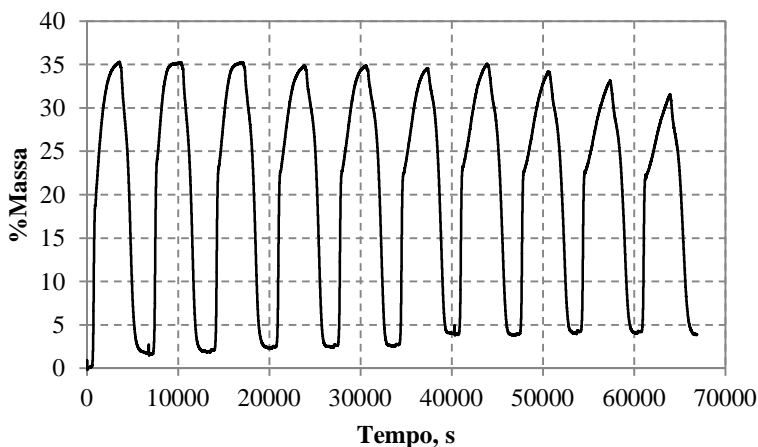
Nas temperaturas 650, 675 e 700°C observou-se uma tendência ao equilíbrio após uma hora de experimento, sendo que a quantidade de CO_2 eliminado diminuiu com ao aumento da temperatura.

Verifica-se um comportamento diferente a 730°C, que pode ser explicado pela fusão da camada de carbonato de lítio. A perda rápida que ocorre no início da curva pode ser associada ao dióxido de carbono ligado aos íons de lítio e oxigênio na interface sólido-gás e que é liberado imediatamente para a atmosfera no início do processo. As outras moléculas de CO_2 no interior da camada precisam difundir até a superfície para serem eliminadas, mas a afinidade existente entre as moléculas de CO_2 e os íons de lítio e oxigênio dispersos na camada fundida provoca a mudança verificada na inclinação da curva.

4.2.7 Avaliação da reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação

Para avaliar a reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação foram realizados 10 ciclos e os resultados são mostrados na Figura 4.33.

Figura 4.33 – Múltiplos ciclos de carbonatação/descarbonatação do Li_4SiO_4 a 700°C ($m_{\text{amostra}} = 10 \text{ mg}$, $Q = 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $t_c = t_D = 60 \text{ min}$).



Em cada ciclo o sólido foi carbonatado durante uma hora e regenerado em atmosfera inerte também durante uma hora na temperatura de 700°C . Observa-se que uma hora em atmosfera inerte a 700°C não foi suficiente para regenerar completamente o sólido. Apesar disto, nos oito primeiros ciclos a capacidade máxima de carbonatação do sólido diminuiu ligeiramente de 35,2% para 34,1%. Isto mostra a estabilidade do sólido em múltiplos ciclos de carbonatação e descarbonatação (ÁVALOS-RENDÓN, LARA e PFEIFFER, 2012).

No último ciclo a capacidade máxima diminuiu para 31,6%, de forma semelhante aos resultados apresentados pelo ortossilicato de lítio sintetizado por Shan *et al.* (2012) nas mesmas condições de carbonatação e descarbonatação. Essa perda da capacidade pode ser atribuída a decomposição do Li_4SiO_4 , que acontece após a exposição do sólido a altas temperaturas durante um longo tempo, formando óxido de lítio na forma de vapor e metassilicato de lítio sólido.

Outros sólidos inorgânicos estudados na literatura são o óxido de cálcio e as hidrotalcitas. O óxido de cálcio, apesar de ter uma alta

capacidade de captura de CO_2 em altas temperaturas, após 10 ciclos de carbonatação e descarbonatação a 866°C (BARKER, 1973 *apud* ABANADES, 2002) diminui sua capacidade de 78% para 30% em massa. Essa capacidade continua diminuindo nos ciclos subsequentes e após 20 ciclos, de acordo com Barker (1973) citado por Abanades (2002), passa a ser de 13% em massa.

As hidrotalcitas de acordo com estudo realizado por Yong, Mata e Rodriguez (2002) após 10 ciclos de carbonatação e descarbonatação, em uma temperatura de 400°C , diminuem a capacidade máxima de 2% para 1,98% em massa, permanecendo estável durante os 30 ciclos analisados pelos autores. Neste caso, a pequena capacidade (cerca de 2% em massa) e as baixas temperaturas de carbonatação ($20 - 400^\circ\text{C}$) desse sólido não podem ser compensadas pela alta estabilidade apresentada em múltiplos ciclos de carbonatação e descarbonatação.

A capacidade de carbonatação (cerca de 35% em massa) e a possibilidade de reutilização do Li_4SiO_4 por múltiplos ciclos torna esse sólido competitivo para aplicação na captura de CO_2 em altas temperaturas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a aplicação de uma cerâmica de lítio (Li_4SiO_4) comercial na captura de dióxido de carbono em altas temperaturas.

i. A análise teórica do equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e o CO_2 mostrou que ambos reagem numa ampla faixa de temperatura (25-1000°C) gerando diferentes produtos. E apesar da relação estequiométrica entre $\text{CO}_2:\text{Li}_4\text{SiO}_4$ aumentar com a diminuição da temperatura, as reações em baixas temperaturas são muito mais lentas inviabilizando a aplicação desse sólido nessa faixa (25-262°C). A análise não isotérmica de carbonatação do ortossilicato de lítio comercial mostrou que a faixa de temperatura na qual ocorre a reação de carbonatação está entre 500 e 734°C, e que a reação de descarbonatação em atmosfera de dióxido de carbono ocorre a partir de 735°C.

ii. As análises sob diferentes condições de operação mostraram que, na faixa estudada, a massa inicial do ortossilicato de lítio comercial e a taxa de aquecimento utilizada durante o pré-tratamento não influenciam a cinética da reação de carbonatação. A temperatura de pré-tratamento do sólido e o tempo que o sólido permaneceu nessa temperatura provocaram mudanças no equilíbrio da reação de carbonatação atribuídas a reação de decomposição do ortossilicato de lítio. Neste caso, parte do Li_4SiO_4 transformado em metassilicato de lítio deixou de capturar CO_2 , diminuindo assim a quantidade de sítios ativos presentes na superfície do sólido.

iii. As análises realizadas para avaliar as modificações na estrutura do sólido e em sua composição ocasionadas pelo pré-tratamento, pela reação de carbonatação e pela reação de descarbonatação mostraram que o pré-tratamento elimina a maior parte das impurezas presentes no sólido produzindo um aglomerado de partículas de ortossilicato de lítio com uma pequena quantidade de Li_2SiO_3 .

A carbonatação transforma as partículas densas e polimórficas do ortossilicato de lítio em partículas com a superfície rugosa fragmentadas na forma lamelar com a formação de Li_2SiO_3 e Li_2CO_3 .

Na reação de carbonatação em temperaturas acima de 700°C observou-se visualmente o efeito de contração das partículas de carbonato de lítio responsável pelo aumento da superfície em contato com a atmosfera gasosa. As amostras de ortossilicato de lítio regeneradas tanto a 650°C

quanto a 700°C em nitrogênio apresentaram partículas polimórficas densas compostas por Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 e Li_2CO_3 .

iv. O estudo do mecanismo da reação de carbonatação foi realizado com pastilhas de ortossilicato de lítio carbonatadas durante diferentes tempos e posteriormente submetidas à análise de MEV. A superfície que ficou em contato com o CO_2 durante 60 minutos apresentou-se arredondada com aspecto de sólido fundido enquanto que no centro da pastilha a superfície foi fragmentada em partículas na forma lamelar com diferentes tamanhos assim como sólido em pó saturado. Já a superfície em contato com o suporte da amostra apresentou-se mais lisa, semelhante à superfície do Li_4SiO_4 , portanto, como nessa posição o sólido não entrou em contato diretamente com o CO_2 concluiu-se que essa poderia ser a maior parte do ortossilicato de lítio não reagido.

v. O aumento da temperatura na cinética de carbonatação do ortossilicato de lítio em dióxido de carbono puro provocou uma aceleração da reação com o aumento da quantidade de CO_2 capturada. Em altas temperaturas (700 e 730°C) os efeitos difusivos foram praticamente eliminados, uma vez que a quantidade de CO_2 capturada no equilíbrio foi de aproximadamente 35% um valor muito próximo da capacidade máxima teórica, 36,7%.

Dois modelos matemáticos foram ajustados aos dados cinéticos de carbonatação: o modelo do núcleo não reagido com difusão do gás através da camada de produto e o modelo empírico duplo exponencial. O modelo duplo exponencial representou muito bem o fenômeno de carbonatação do ortossilicato de lítio, sendo que a energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi $80,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto que para a reação química controlada pelo processo de difusão foi $60,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

vi. A análise não isotérmica de descarbonatação do ortossilicato de lítio comercial em nitrogênio mostrou que a faixa de temperatura na qual ocorre a reação de descarbonatação está entre 550 e 725°C.

A reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação foi avaliada através da realização de 10 ciclos. O sólido manteve-se estável durante os oito primeiros ciclos (34-35% em massa de CO_2) diminuindo a capacidade máxima de carbonatação nos dois últimos (31% em massa de CO_2). A perda de massa após oito ciclos pode ser atribuída à decomposição do ortossilicato de lítio e a sinterização do sólido.

A possibilidade de reutilização do Li_4SiO_4 por múltiplos ciclos, a ampla faixa de temperatura de carbonatação e descarbonatação (500-730°C), a possibilidade de regeneração em temperaturas mais baixas se comparado com outros sólidos estudados para o mesmo fim e sua alta capacidade de captura de CO_2 (35% em massa de CO_2) tornam esse sólido competitivo para aplicação na captura de CO_2 em altas temperaturas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os sólidos formados durante a reação de carbonatação através da adsorção/dessorção de N_2 a 77K para verificar se estes produtos cristalinos possuem alguma porosidade e dessa forma tentar validar o mecanismo da reação de carbonatação proposto na literatura.
- Avaliar a capacidade de captura do Li_4SiO_4 em diferentes pressões parciais de CO_2 .
- Avaliar a influência de diferentes compostos, como por exemplo o vapor de água, na capacidade de carbonatação do Li_4SiO_4 .

REFERÊNCIAS

- ABANADES, J. C.. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 90, n. 3, p.303-306. 2002.
- ADNAN, S. B. R. S.; MOHAMED, N. S.. Citrate sol-gel synthesis Li₄SiO₄: conductivity and dielectric behaviour. **Materials Research Innovations**, v. 16, n. 4, p.281-285. 2012.
- ALVES, D. A. P.. **Sequestro e armazenamento de CO₂ – Aplicação da tecnologia em Portugal**. 2008. 64 f. Dissertação (Mestre) - Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- ÁVALOS-RENDÓN, T.; CASA-MADRID, J.; PFEIFFER, H.. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A new option for the CO₂ absorption. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 25, p.6919-6923. 2009.
- ÁVALOS-RENDÓN, T.; LARA, V. H.; PEFEIFFER, H.. CO₂ chemisorption and cyclability analyses of lithium aluminate polymorphs (α - and β -Li₅AlO₄). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 6, p. 2622-2630. 2012.
- BRETADO, M. E.; VELDERRAIN, V. G.; GUTIÉRREZ, D. L.; COLLINS-MARTÍNEZ, V.; ORTIZ, A. L.. A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent. **Catalysis Today**, v. 107-108, p.863-867. 2005.
- CHANG, C. C.; WANG, C. C.; KUMTA, P. N.. Chemical synthesis and characterization of lithium orthosilicate (Li₄SiO₄). **Materials and Design**, v. 22, n. 7, p. 617-623. 2001.
- CRUZ, D.; BULBULIAN, S.; LIMA, E.; PFEIFFER, H.. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 909-916. 2006.
- DANTAS, T. L. P.. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 158 f.

Tese (Doutor) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

DAVISON, J.; THAMBIMUTHU, K.. Technologies for capture of carbon dioxide. In: **Proceedings of the Seventh Greenhouse Gas Technology Conference**, Vancouver, Canada. International Energy Association (IEA), Greenhouse Gas R&D Programme, 2004.

ESSAKI, K.; KATO, M.; UEMOTO, H.. Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 18, p. 5017-5019. 2005.

ESSAKI, K.; KATO, M.; NAKAGAWA, K.. CO₂ removal at high temperature using packed bed of lithium silicate pellets. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n.9, p.739-742. 2006.

ESTEVEZ, E.. **Regressão não-linear utilizando a ferramenta Solver do Microsoft Excel**. Disponível em:
<http://www.academia.edu/407608/Regressao_nao-linear_utilizando_a_ferramenta_Solver_do_Microsoft_Excel_>.
Acesso em: 23 jan. 2012.

FOGLER, H. S., 1939 – **Elementos de engenharia das reações químicas** / H. S. Fogler; tradução Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GAUER, C.; HESCHEL, W.. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 8, p. 2405-2409. 2006.

HALABI, M. H.; CROON, M. H. J. M.; SCHAAF, J.; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C.. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. **Chemical Engineering Journal**, v.168, n. 2, p.872-882. 2011.

HUANG, J.; DAUGHERTY, K. E.. Catalytic effect of alkali carbonates on the calcination of calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 115, p.57-62. 1987.

IDA, J.; LIN, Y. S.. Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 9, p. 1999-2004. 2003.

IDA, J.; XIONG, R.; LIN, Y. S.. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate. **Separation And Purification Technology**, v. 36, n.1, p. 41-51. 2004.

IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III do Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer]. Nova Iorque: Universidade de Cambridge, 2005.

KARGARI, A.; RAVANCHI, M. T.. Carbon dioxide: Capturing and utilization. In: LIU, G.. **Greenhouse Gases: Capturing, utilization and reduction**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 1, p. 3-30.

KATO, M.; YOSHIKAWA, S.; NAKAGAWA, K.. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 6, p.485-487, 2002.

KATO, M.; NAKAGAWA, K.; ESSAKI, K.; MAEZAWA, Y.; TAKEDA, S.; KOGO, R.; HAGIWARA, Y.. Novel CO₂ absorbents using lithium-containing oxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 2, n. 6, p. 467-475. 2005.

LARA, Y.; LISBONA, P.; MARTÍNEZ, A.; ROMEO, L. M.. Comparative study of optimized purge flow in a CO₂ capture system using different sorbents. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p.1359-1366. 2009.

LEE, K. B.; BEAVER, M. G.; CARAM, H.S.; SIRCAR, S.. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p.8048-8062. 2008.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B.. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207-219. 1998.

MAIA, J. L. P.. **Separação e captura de dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo**. 216 f. Tese (Doutor) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MEJÍA-TREJO, V. L.; FREGOSO-ISRAEL, E.; PFEIFFER, H.. Textural, structural, and CO₂ chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7171-7176. 2008.

MOSQUEDA, H. A.; VAZQUEZ, C.; BOSCH, P.; PFEIFFER, H.. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O). **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 9, p. 2307-2310. 2006.

MOSQUEDA, R. R.. **Análisis termocinético de la quimisorción de CO₂ en el Li₄SiO₄ usando diferentes velocidades de flujo de gas y diferentes tamaños de partícula**. 2011. 53 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Química, Universidade Nacional Autónoma do México, 2011.

NAIR, B. N.; BURWOOD, V. J.; GOH, V. J.; NAKAGAWA, K.; YAMAGUCHI, T.. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 511-541. 2009.

NAKAGAWA, K.; KATO, M.; YOSHIKAWA, S.; ESSAKI, K.; UEMOTO, H.. A novel CO₂ absorbent using lithium-containing oxides, in **Proceedings of the 2nd Annual Conference on Carbon Sequestration**, Alexandria VA, mai., 2003.

ORTIZ-LANDEROS, J.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; PFEIFFER, H.. Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nano structured lithium metasilicate (Li₂SiO₃) hollow spheres:II—Textural analysis and CO₂-H₂O sorption evaluation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 8, p. 2257-2262. 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J.; MARTINEZ-DLCRUZ, L.; GÓMEZ-YÁÑES, C.; PFEIFFER, H.. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li_4SiO_4). **Thermochemica Acta**, v. 515, n. 1-2, p.73-78. 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J.; ÁVALOS-RENDÓN, T. L.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; PFEIFFER, H.. Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 647-655. 2012.

PANNOCCHIA, G.; PUCCINI, M.; SEGGIANI, M.; VITOLO, S.. Experimental and modeling studies on high-temperature capture of CO_2 using lithium zirconate based sorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 21, p. 6696-6706. 2007.

PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S.. Synthesis of lithium silicates. **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, n. 3, p. 309-317. 1998.

QI, Z.; DAYING H.; YANG, L.; QIAN, Y.; ZIBIN, Z.. Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviours and reaction mechanisms on Li_4SiO_4 . **AIChE Journal**, v. 59, n. 3, p. 901-911. 2012.

RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, R.; PFEIFFER, H.. Thermokinetic analysis of the CO_2 chemisorption on Li_4SiO_4 by using different gas flow rates and particle sizes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 13, p. 4535-4541. 2010.

ROMERO-IBARRA, I. C.; ORTIZ-LANDEROS, J.; PFEIFFER, H.. Microstructural and CO_2 chemisorption analyses of Li_4SiO_4 : Effect of surface modification by the ball milling process. **Thermochemica Acta**, p. 1-7. 2012.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S.. High- temperature and low concentration CO_2 sorption on Li_4SiO_4 based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 741-748. 2011.

SHAN, S. Y.; JIA, Q. M.; JIANG, L. H.; LI, Q. C.; WANG, Y. M.; PENG, J. H.. Preparation and kinetic analysis of Li_4SiO_4 sorbents with different silicon sources for high temperature CO_2 capture. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 19, p. 2475-2479. 2012.

SHIMADZU. **Shimadzu Thermal Analysis Instruments**. Disponível em:

<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/catalogos/dtg-60.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2013.

TANG, T.; LUO, D.. Density functional theory study of electronic structures in lithium silicates: Li_2SiO_3 and Li_4SiO_4 . **Journal of Atomic and Molecular Sciences**, v. 1, p.185-200. 2010.

TEBODIN. **CO₂ Liquid Logistics Shipping Concept (LLSC) Safety, Health and Environment (SHE) Report**. Global Committee On Climate Change Institute, 2011. 40 p. Disponível em: <<http://cdn.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/19006/co2-liquid-logistics-shipping-concept-llsc-safety-health-and-environment-she-report.pdf>>. Acesso em: 31 jan. 2011.

VENEGAS, M. J.; FREGOSO-ISRAEL, E.; ESCAMILLA, R.; PFEIFFER, H.. Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li_4SiO_4 : Study of the particle size effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2407-2412. 2007.

XIONG, R.; IDA, J.; LIN, Y. S.. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 19, p.4377-4385. 2003.

YAMAUCHI, K.; MURAYAMA, N.; SHIBATA, J.. Absorption and release of carbon dioxide with various metal oxides and hydroxides. **Materials Transactions**, v. 48, n. 10, p. 2739-2742. 2007.

YAMAGUCHI, T.; NIITSUMA, T.; NAIR, B. N.; NAKAGAWA, K.. Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 294, n. 1-2, p. 16-21. 2007.

YIN, X.; SONG, M.; ZHANG, Q.; YU, J.. High-temperature CO₂ Capture on $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$: Experimental and modeling studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6593-6598. 2010.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUEZ, A. E.. Adsorption of carbon dioxide at high temperature - a review. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 2-3, p.195-205. 2002.

WANG, K.; GUO, X.; ZHAO, P.; WANG, F.; ZHENG, C.. High temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n.1-2 p. 301-307. 2011.