

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
25 de Junho de 2020 (25.06.2020)



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2020/124189 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:
B01J 20/04 (2006.01) *B01J 20/20* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:
PCT/BR2019/050554

(22) Data do Depósito Internacional:
19 de Dezembro de 2019 (19.12.2019)

(25) Língua de Depósito Internacional: Português

(26) Língua de Publicação: Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:
BR 102018076792-5
20 de Dezembro de 2018 (20.12.2018) BR

(71) Requerentes: **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, RJ, 20031-912 Rio de Janeiro (BR). **UNIVERSI-**

DADE FEDERAL DE MINAS GERAIS [BR/BR]; Av. Antônio Carlos, 6627 - Unidade Administrativa II - 2º andar- sala 2011 - Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte (BR). **FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE MINAS GERAIS - FAPEMIG** [BR/BR]; Avenida José Cândido da Silveira, nº 1500, Bairro Horto - Minas Gerais, 31035-536 Belo Horizonte (BR). **FCA FIAT CHRYSLER AUTOMOVEIS BRASIL LTDA** [BR/BR]; Avenida do Contorno, nº 3455, Bairro Paulo Camilo - Minas Gerais, 32669-900 Betim (BR).

(72) Inventores: **BELCHIOR, Jadson Cláudio**; Rua Pedrogão Pequeno, nº 55, apto. 301, Bairro Ouro Preto - Minas Gerais, 31340-300 Belo Horizonte (BR). **ALVES DE OLIVEIRA, Luiz Carlos**; Rua Borges, nº 105, apto. 202, Bairro Jaraquá - Minas Gerais, 31270-150 Belo Horizonte (BR). **DOS SANTOS OLIVEIRA, Henrique**; Rua dos Médicos, nº 841, Bairro Alípio de Melo - Minas Gerais, 30840-020 Belo

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A HIGHLY POROUS CAO-BASED MATERIAL MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES FOR CAPTURING VEHICLE CO₂, PRODUCT AND USE

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CAO ALTAMENTE POROSO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO PARA CAPTURA DE CO₂ VEICULAR, PRODUTO E USO

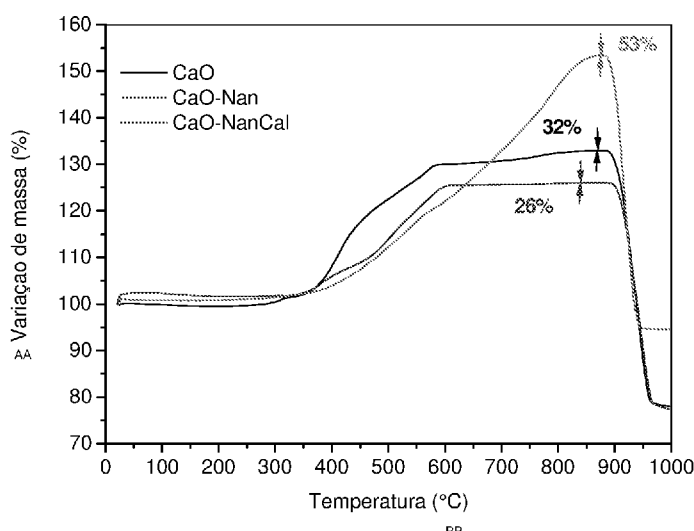


FIGURA 1

AA Mass variation (%)
BB Temperature (°C)

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing porous CaO-based spheres modified with carbon nanotubes for capturing CO₂. The invention also relates to the spheres produced and to the use thereof for capturing CO₂ generated by a vehicle internal combustion engine, aiming to reduce the quantity of CO₂ released into the atmosphere.

(57) Resumo: A invenção refere-se ao processo de obtenção de esferas porosas a base de CaO modificadas com nanotubos de carbono para a captura de CO₂. A invenção se refere ainda às esferas obtidas e ao seu uso para captura de CO₂ gerado por um motor de combustão interna veicular, visando reduzir a quantidade de CO₂ lançado na atmosfera.

(Continua na página seguinte)

Horizonte (BR). **MAIA DE ARAÚJO, Laura**; Avenida José Faria da Rocha, nº 5308, Bairro Eldorado - Minas Gerais, 32310-210 Contagem (BR). **CAFFARO VICENTINI, Pedro**; Avenida Horácio de Macedo, s/n, Bairro Ilha do Fundão - Prédio 10, sala dos técnicos - CENPES PDRGN/DPM - Rio de Janeiro, 21941-590 Rio de Janeiro (BR). **NEVES LOUREIRO, Luciana**; Avenida Horácio de Macedo, s/n, Bairro Ilha do Fundão - Ampliação, escritório 1, 2º andar - CENPES PDISO/AER - Rio de Janeiro, 21941-590 Rio de Janeiro (BR).

(74) **Mandatário: RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos et al.**; Avenida Rio Branco 01, Sala 2011, Centro, Rio de Janeiro, 20090003 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17:

- *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*
- *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

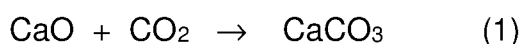
- *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*
- *com reivindicações modificadas e declaração (Art. 19(1))*

“PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO ALTAMENTE POROSO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO PARA CAPTURA DE CO₂ VEICULAR, PRODUTO E USO”

[001] A invenção refere-se ao processo de obtenção de material a base de CaO, modificado com nanotubos de carbono para a captura de CO₂. A invenção se refere ainda ao produto obtido, que consiste no material a base de CaO, preferencialmente no formato de esferas porosas, que capturam CO₂ e, por isso, podem ser usadas para capturar o CO₂ gerado por um motor de combustão interna veicular, visando reduzir a quantidade de CO₂ lançado na atmosfera.

[002] O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) estimulou a adoção de uma tecnologia chamada captura e armazenamento de carbono (Carbon Capture and Storage - CCS) como forma de reduzir as emissões de CO₂. O CCS é composto por três etapas (i) separação de misturas de gases de CO₂ (captura de CO₂); (ii) compressão e transporte de CO₂ e (iii) armazenamento de CO₂. A etapa de captura de CO₂ é a mais onerosa, correspondendo a aproximadamente 75% do custo total do CCS. Dessa forma, afim de viabilizar economicamente os procedimentos de CCS são realizadas diversas pesquisas para melhorar a eficiência da captura de CO₂ (J. Rogelj, M. Meinshausen, R. Knutti, *Global warming under old and new scenarios using IPCC climate sensitivity range estimates. Nature Climate Change*, v. 2, p. 248–253, 2012).

[003] O processo conhecido como "loop de cálcio" foi caracterizado por ciclos de carbonatação, absorção de CO₂, e calcinação do absorvente à base de CaO, liberação de CO₂ e regeneração do absorvente, baseado na reação reversível entre CaO e CO₂ (Equações 1 e 2):



[004] Os materiais à base de óxido de cálcio apresentam baixo custo e podem absorver grandes quantidades de CO₂ na faixa de temperatura entre 300 - 700 °C, cerca de 0,79 g de CO₂ por 1,00 g de CaO (Y. Li, X. Ma, W. Wang, C. Chi, J. Shi, L.

Duan, Enhanced CO₂ capture capacity of limestone by discontinuous addition of hydrogen chloride in carbonation at calcium looping conditions, *Chemical Engineering Journal*, v. 316, p. 438-448, 2017; J. Feng, H. Guo, S. Wang, Y. Zhao, X. Ma, Fabrication of multi-shelled hollow Mg-modified CaCO₃ microspheres and their improved CO₂ adsorption performance, *Chemical Engineering Journal*, v. 321, p. 401-411, 2017; Scott Champagne, Dennis Y. Lu, Robert T. Symonds, Arturo Macchi, E. J. Anthony, The effect of steam addition to the calciner in a calcium looping pilot plant, *Powder Technology*, v. 290, p. 114-123, 2016).

[005] A utilização de materiais a base de óxido de cálcio apresenta uma limitação relacionada à perda de capacidade de captura de CO₂ conforme o aumento do número de ciclos de carbonatação e regeneração. Estudos relatam que a captura de CO₂ diminui em cerca de 0,1 g de CO₂ por cada 1 g de CaO após 20 ciclos consecutivos (C. Luo, Y. Zheng, C.G. Zheng, J. J. Yin, C.L. Qin B. Feng, *Manufacture of calcium-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture via a sol-gel process*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 193-199, 2013). Isso ocorre devido à sinterização, uma consequência da obstrução parcial dos poros que reflete na redução de eficiência de captura de gás. Portanto, vários estudos procuraram adicionar materiais inertes à base de CaO com altos pontos de fusão na composição do absorvente, a fim de melhorar a estabilidade estrutural e térmica, sobretudo durante os ciclos de regeneração. Entre estes materiais, destacam-se Al₂O₃, CaZrO₃, TiO₂, Na₂O, K₂O e MgO, sendo de maior interesse o MgO, devido à relação entre suas propriedades físico-químicas, disponibilidade e baixo custo (Z. Skoufa, A. Antzara, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *Evaluating the activity and stability of CaO-based sorbents for postcombustion CO₂ capture in fixed-bed reactor experiments*, *Energy Procedia*, v. 86, p. 171 – 180, 2016.; I.Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, B. Srinivas, *Carbon capture by absorption – Path covered and ahead*, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 1080-1107, 2017; X. Xie, Y. J. Lie, C. T. Liu, W. J. Wang, *HCl absorption by CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbent from CO₂ capture cycles using calcium looping*, *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 500-508, 2015).

[006] A adição de óxido de magnésio ao óxido de cálcio promove o aumento da área superficial através da formação de mesoporos e reduz a taxa de sinterização do adsorvente, prolongando a vida útil do material, pois os sítios básicos de quimiosorção do MgO melhoram e promovem a ativação da captura de CO₂ (WO 2010102371).

[007] Um campo de pesquisa que vem crescendo muito rapidamente é o desenvolvimento, design e caracterização de nanoestruturas inorgânicas baseadas em carbono híbrido, geralmente constituídas por óxidos metálicos e NTC (S. Mallakpour, E. Khadem, *Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications*, *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 344–367, 2016). Os nanotubos de carbono geralmente são utilizados como suporte de metais, carreadores de substâncias e modificadores de propriedade estrutural de materiais (B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke, *A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing*, *Carbon*, v. 49, p. 1243-1247, 2011).

[008] As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono (NTCs) geralmente são relatadas por apresentarem um módulo médio de elasticidade, condutividade elétrica e térmica. Também sendo utilizados como sensor de gás e diversas outras aplicações que podem ser propiciadas pelo efeito benéfico dos NTCs (E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. Hulman, P. Angerer, *Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes*, *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 2228-2236, 2010.; M. M. Rana, D. S. Ibrahim, M.R. M. Asyraf, S. Jarin, A. Tomal, *A review on recent advances of CNTs as gas sensors*, *Sensor Review*, v. 37, p. 127–136, 2017.; E. C. O. Nassor, J. C. Tristão, H. S. Oliveira, F. C. C. Moura, E. N. dos Santos, R. M. Lago, M. H. Araujo, *Magnetic Carbon Nanofiber Networks as Support for Ionic Liquid Based Catalyst*, *Catalysis Letters*, v. 145, p. 505-510, 2015). São encontrados no estado da técnica diversos documentos com relação ao desenvolvimento de métodos químicos de síntese e preparo de adsorventes para captura de CO₂, focado principalmente no

desenvolvimento de adsorventes com aumento da área específica e também de materiais nanoestruturados.

[009] Dentre os processos mais eficientes para a captura de gases de escape a partir de motores a gasolina (ciclo Otto) encontram-se as tecnologias de adsorção química. Vários estudos relataram a importância da captura (*US 8192531 B2, EP 2792399 A1 e CA 2858803 A1*) e regeneração dos sistemas de adsorção (*US 20130315809 A1*). Por exemplo, o desenvolvimento e aplicação de tecnologias para diferentes temperaturas de exaustão de gás em motores de veículos mostrou eficiência na adsorção de NO_x entre 200-400 °C com Pt/BaO/Al₂O₃ (*L. Liu, Z. Li, S. Liu, B. Shen, Effect of exhaust gases of Exhaust Gas Recirculation (EGR) coupling lean-burn gasoline engine on NO_x purification of Lean NO_x trap (LNT) Mechanical System Signal Process, v. 87, p. 195–213, 2017*).

[010] O método comercial mais amplamente adotado industrialmente no processamento de gás natural e hidrogênio usa soluções aquosas de aminas: monoetanolamina e metildietanolamina (*Patente US 6881389 B2*). A solução de amina tem mostrado alta eficiência de captura de CO₂, como mostrado na patente *US 9028785 B2* que reivindica captura de CO₂ utilizando uma razão molar de 1:2,2 de 2-etoxietilamina/tetrametilguanidina. Nesse procedimento aproximadamente 29% das etoxietilaminas foram monocarboxiladas, enquanto 71% molar foram dicarboxilados (carga total de CO₂ por etoxietilamina 171%, carga total de CO₂ por guanidina 78%) em uma coluna de absorção.

[011] Também é relatada no estado da técnica a utilização de soluções aquosas alcalinas de carbonato de potássio, hidróxido de sódio, líquidos iônicos e aminas, para melhor eficiência no processo de captura de CO₂. Entretanto é observado que uma mistura da solução básica contendo aminas reduz a pressão de vapor no sistema de absorção e redução na perda dos constituintes ativos por volatilização (*Patentes: US 7527775 B2, WO 2016064918 A1, US 9486733 B2*). No entanto, as tecnologias de captura de CO₂ usando soluções aquosas alcalinas são altamente corrosivas e também podem dificultar a passagem do gás pelo sistema de

exaustão, o que resulta em potenciais danos à operação de motores veiculares à combustão.

[012] A aplicação em larga escala de processos de absorção de dióxido de carbono pode ser demonstrada pela patente US 5.087.597 (*Orlando, L. e colaboradores; Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent, 1992*) com a descrição de uma mistura à base de polialcoxissilano, sílica, alumina e óxido de ferro, que é empregada na absorção de CO₂ presente em contêineres para transporte de materiais susceptíveis à decomposição por ambiente ácido ou para o transporte de animais.

[013] O documento de patente RU2015122375 (A), de 2017, intitulado “*Method of producing chemical carbon dioxide absorber*” refere-se à produção de absorvedor químico de dióxido de carbono, usado em aparelhos de respiração individuais. O método de produção de absorvente químico de dióxido de carbono consiste na preparação de uma suspensão de hidróxidos de metais alcalinos e / ou alcalino-terrosos por dissolução de água de hidróxidos de metais alcalinos com subsequente adição de hidróxidos de metais alcalinos e / ou alcalino terrosos.

[014] O documento de patente US20030232722(A1), de 2002, intitulado “*Carbon dioxide gas absorbent, method for manufacturing the carbon dioxide gas absorbent and method of regenerating the carbon dioxide gas absorbent*”, descreve uma tecnologia que proporciona a absorção de gás de dióxido de carbono, através de um material que contenha pelo menos um composto selecionado do grupo dos silicatos de sódio, de potássio e de lítio.

[015] O material à base de CaO possui potencial para aplicação na captura de CO₂, em motores de combustão de ciclo Otto, no formato de esferas com tamanho na faixa de 6-8 mm de diâmetro para poder ser alocado no sistema de exaustão dos gases de combustão (*PI 0903159-6 A2*). No entanto, a utilização de materiais contendo óxidos de cálcio não obtém a eficiência máxima devido à formação de CaCO₃ na superfície do adsorvente, promovendo a passivação do material e consequente inativação da porção interna da partícula adsorvente (*G. Montes-*

Hernandez, R. Chiriac, F. Toche, F. Renard, Gas–solid carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO_2 capture, International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 11, p. 172-180, 2012).

[016] A presente invenção relata a utilização de um material à base de óxido de cálcio modificado com nanotubos de carbono, com atividade de captura de CO_2 . Os nanotubos de carbono possuem uma topologia nanoestruturada, no formato de um cilindro oco, que confere ao material propriedades físico-químicas distintas. Isso permite um amplo campo tecnológico de aplicação na ciência dos materiais. Também suas propriedades eletrônicas são conhecidas, pois possuem em sua estrutura carbonos com hibridação sp^2 , o que permite boa transferência de carga em sua estrutura (S. Li, Y. Feng, Y. Li, W. Feng, K. Yoshino, *Transparent and flexible films of horizontally aligned carbon nanotube/polyimide composites with highly anisotropic mechanical, thermal, and electrical properties, Carbon, v. 109, p. 131-140, 2016*).

[017] Os nanotubos de carbono, em baixas concentrações, evitam a passivação da superfície do óxido de cálcio pela formação de carbonatos. A presente invenção, portanto, caracteriza-se pela adição de nanotubo de carbono em baixa concentração e pelo tratamento térmico para sua retirada e a geração de poros. A inclusão de nanotubos de carbono e sua posterior remoção via tratamento térmico permite criar porosidade ao adsorvente da ordem de macroporos ($> 50 \text{ nm}$), capaz de melhorar significativamente a difusão de CO_2 proporcionando maior contato com o cálcio do material adsorvente. A obtenção do material capaz de capturar CO_2 na forma de pellets semiesféricos permite seu uso em um dispositivo a ser empregado na saída de gases do automóvel, permitindo seu uso em escala industrial. Dessa forma, o material apresentado nessa invenção pode contribuir de maneira significativa para diminuir a emissão de dióxido de carbono para a atmosfera. Esses materiais podem ser obtidos também com MgO e outros materiais de carbono, tais como carvão ativado e grafeno.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[018] A **Figura 1** apresenta graficamente a capacidade de captura de CO₂ pelos materiais, antes e após modificação com nanotubo de carbono.

[019] A **Figura 2** apresenta graficamente a isoterma de adsorção de CO₂ sob atmosfera de CO₂/N₂ à 350°C por 12h (A). A carbonatação à 350 °C e regeneração à 900 °C do adsorvente CaO-NanCal em cinco ciclos de performance (B).

[020] A **Figura 3** apresenta graficamente as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ em 196°C e distribuição de tamanho de poros dos materiais.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

[021] A invenção refere-se ao processo de obtenção de material a base de CaO, modificado com nanotubos de carbono para a captura de CO₂. A invenção se refere ainda ao produto obtido, que consiste no material a base de CaO, preferencialmente no formato de esferas porosas, que capturam CO₂ e, por isso, podem ser usadas para capturar o CO₂ gerado por um motor de combustão interna veicular, visando reduzir a quantidade de CO₂ lançado na atmosfera.

[022] O processo de obtenção de esferas porosas a base de CaO modificadas com nanotubos de carbono da presente invenção compreende as seguintes etapas:

- a. Solubilizar entre 0,005 e 0,05 g, preferencialmente 0,005 g de nanotubos de carbono com 20,0 a 200,0 mL de água destilada, preferencialmente 20,0 mL;
- b. Agitar por 15 a 20 minutos, preferencialmente 20 minutos;
- c. Adicionar à solução obtida na etapa “b”, 10,00 a 50,00 g de óxido de cálcio;
- d. Agitar por 10 a 15 minutos, preferencialmente 15 minutos;
- e. Transferir o composto obtido na etapa “d” para o banho de ultrassom, por 25 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos;

- f. Transferir o composto obtido na etapa “e” para moldes de silicone contendo cavidades semiesféricas de 6 a 8 mm de diâmetro, preferencialmente 8 mm de diâmetro;
- g. Transferir o material obtido em “f” para estufa a temperatura de 60 a 80 °C, preferencialmente 80 °C, por um tempo de 9 a 12, preferencialmente 12 horas para a secagem do material;
- h. Desmoldar os grânulos semiesféricos obtidos na etapa “g” e aquecer em atmosfera de ar em uma faixa de temperatura de 400 a 500, preferencialmente 500°C, por um período de tempo de 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, em seguida aquecer até 700 a 800 °C, preferencialmente 800°C, por 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, removendo assim os nanotubos de carbono;
- i. Resfriar o material obtido na etapa “h” até a temperatura ambiente.

[023] O material a base de CaO obtido contém nanotubos de carbono em pequenas quantidades, de 0,05 a 0,1%, preferencialmente 0,05% em massa.

[024] O material a base de CaO com nanotubos de carbono da presente invenção pode empregar formulações de CaO ou MgO através da mistura física ou incorporação química com materiais de carbono, tais como nanotubo de carbono, carvão, carvão ativado ou grafeno. O material a base de CaO com nanotubos de carbono, ainda pode apresentar-se na forma de esferas ou semiesferas.

[025] O material definido acima captura CO₂. Assim, pode ser usado acoplado a escapamentos de automóveis, para captura de CO₂ veicular.

[026] A presente invenção é mais bem entendida de acordo com os exemplos descritos a seguir.

EXEMPLO 1 – Preparo do CaO modificado com nanotubo de carbono

[027] Para o preparo do adsorvente foi utilizado 0,005 g de nanotubos de carbono (Sigma-Aldrich), 10,00 g de óxido de cálcio (Neon) e 20,0 mL de água destilada. Os nanotubos de carbono foram dispersos quantitativamente na água destilada em

banho de ultrassom por 20 min, em seguida a solução contendo nanotubos de carbono foi vertida sobre os 10,00 g de óxido de cálcio. A adição de água destilada sobre o sólido acarretou na formação de um material pastoso. O material pastoso foi misturado manualmente com auxílio de um bastão de vidro por 15 min e em seguida foi transferido para um banho de ultrassom e deixado sob agitação por 30 min. O material pastoso foi transferido para moldes de silicone contendo cavidades semiesféricas de 8 mm de diâmetro. O molde contendo material pastoso foi deixado em estufa à 80 °C por 12 horas para secagem.

[028] Em seguida o material foi desmoldado e foi obtido grânulos semiesféricos de aproximadamente 8 mm de diâmetro. A remoção dos nanotubos de carbono foi feita através do tratamento térmico em atmosfera de ar com duas rampas de aquecimento: ambos com taxa de aquecimento de 20 °C/min; a primeira até a temperatura de 500 °C por 30 min; na segunda etapa de aquecimento a temperatura foi aumentada até 800 °C e permaneceu por mais 30 min, após isso o material sofreu resfriamento até temperatura ambiente, o material foi nomeado por CaO-NanCal . Esse procedimento foi necessário para remover totalmente o nanotubo de carbono e liberar os poros onde será adsorvido quimicamente o CO₂.

[029] Foram testados outros dois materiais, um óxido de cálcio comercial (Neon) designado por CaO, e o óxido de cálcio com nanotubos de carbono na estrutura, nomeado por CaO-Nan. A forma de preparo de CaO-Nan foi idêntica ao adsorvente CaO-Nan Cal, exceto a etapa de tratamento térmico de maneira que o material permaneceu com o nanotubo na sua estrutura.

[030] O processo de captura de CO₂ pelos adsorventes desenvolvidos ocorre de forma física e/ou química através da superfície do adsorvente na pressão de 1 atm. Os adsorventes a base de óxido de cálcio possuem atividade de captura em temperatura na faixa entre 300-1000 °C, o que permite maior possibilidade de estudo com relativa eficiência em função da temperatura.

EXEMPLO 2 – Testes de captura de CO₂

[031] Análises termogravimétricas dos materiais antes e após modificação com nanotubo de carbono (CaO, CaO-Nan e CaO-NanCal) foram realizadas em um analisador Netzsch STA 449 F3 Jupiter TGA para realizar estudos de desempenho de captura de CO₂.

[032] As análises térmicas foram realizadas em atmosfera de CO₂, sendo que os experimentos realizados sob essa atmosfera elucidam a capacidade dessas substâncias para capturar CO₂ como função da temperatura. Cerca de 10 mg de amostra foram adicionados em um cadinho padrão de alumina e submetidos a uma variação temperatura entre 25 e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

[033] Os resultados analisados por TG (Figura 2) mostraram que o material sem a modificação com nanotubo de carbono (CaO) apresentou uma capacidade de captura de CO₂ de 32%, com saturação dessa capacidade após 600°C. Após a modificação com nanotubo, porém sem a calcinação do material (CaO-Nan), ocorre uma ligeira diminuição na capacidade de captura de CO₂. A presença do nanotubo parece dificultar a formação do carbonato, formado da interação do CO₂ com o cálcio do material adsorvente. Porém, com a calcinação do material, de modo a remover o nanotubo de carbono, obtém-se um material com capacidade de captura de CO₂ de 53%. Esse material apresenta, provavelmente, uma estrutura porosa mais adequada para a reação com o CO₂ uma vez que a remoção térmica do nanotubo promove a formação de canais maiores na estrutura do material adsorvente.

[034] Esse diferencial na porosidade pela geração de canais na estrutura não apenas melhorou a capacidade de captura de CO₂, mas também permitiu que o processo ocorresse de forma contínua, sem a saturação dessa capacidade até a temperatura máxima estudada. Esse resultado torna o material produzido na presente invenção com boa capacidade de uso em escala comercial, uma vez que a capacidade de captura de CO₂ pode ser mantida por mais tempo em caso de uso em um sistema veicular. A Figura 2 apresenta ainda um desenho esquemático desse processo de geração dos canais na estrutura do CaO-NanCal.

EXEMPLO 3 – Captura de CO₂ - estudos isotérmicos a 350 °C e reusos do material adsorvente

[035] Visando uma aplicação em automóveis foi realizado um estudo isotérmico na temperatura de 350°C. Essa temperatura foi escolhida uma vez que é a temperatura de início da reação do material com o CO₂, conforme mostrou a Figura 2. Além disso, essa temperatura pode ser obtida em escapamentos de automóveis, o que permitiria a geração de um kit de esferas para serem acoplados em um automóvel.

[036] Inicialmente, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 350°C a uma velocidade de 20°C min⁻¹ em um fluxo de N₂ puro de 70 mL min⁻¹ e mantida a 350°C durante 60 minutos para remover impurezas. O fluxo de N₂ foi então alterado para uma mistura de fluxo de CO₂/N₂, enquanto a variação de peso da amostra foi monitorada instantaneamente durante 12 horas (Figura 3a).

[037] Os resultados indicam novamente que o material que foi modificado com nanotubo de carbono e após a calcinação para geração dos canais porosos apresentou maior capacidade de captura de CO₂. A capacidade de captura foi de 27,3%, na temperatura estudada. Outro ponto a se considerar é que a curva de captura continua ascendente após, indicando que o material não perdeu sua capacidade de reação com o CO₂. Esses resultados indicam que o material produzido nessa invenção é bastante promissor para uso como componente de um kit a ser adaptado a escapamentos de automóveis para diminuir a emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Para o material mais eficiente foi realizado um estudo de reusos visando estudar sua capacidade limite de recuperação.

[038] Uma série de experimentos foram realizados, usando o material CaO-NanCal em ciclos de carbonatação/descarbonatação. Inicialmente, a amostra foi aquecida a 350°C sob fluxo de N₂ e então o fluxo de gás foi alterado para uma mistura de CO₂/N₂. A amostra permaneceu sob a atmosfera de CO₂ saturada durante 2 horas, após essa etapa o fluxo de CO₂ foi alterado e a amostra foi aquecida a 900 °C sob fluxo de N₂ para a regeneração da amostra. As etapas

ocorreram em cinco ciclos de carbonatação/descarbonatação (Figura 3B). Os resultados indicam que o material apresenta capacidade regenerativa mantendo, após ciclos de reacionais, remoção de 5,6%. Esses resultados indicam que o material pode ser reutilizado, de modo que após a sua saturação pode ser recuperado após tratamento térmico.

EXEMPLO 4 - Caracterização da porosidade dos materiais

[039] Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio a - 196 °C em um sistema AUTOSORB IQ2-Quantachrome (Figura 4). A área de superfície foi calculada usando o modelo BET; O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvido em $P/P_0=0,95$; A distribuição do tamanho de poros foi determinada com base na teoria funcional da densidade (DFT). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ mostram que os materiais apresentam semelhante capacidade de adsorção de N₂, indicando que os materiais apresentam semelhantes áreas específicas. No entanto, a distribuição de poros mostra que o material mais promissor, aquele tratado com o nanotubo de carbono e calcinado, possui maior adsorção em maiores diâmetros de poros, acima de 100 Å. Isso corrobora as discussões anteriores que indicaram que esse material teve sua estrutura porosa desenvolvida com a modificação com o nanotubo de carbono.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO, caracterizado por conter nanotubos de carbono e compreendendo as seguintes etapas:

- a) Solubilizar entre 0,005 e 0,05g, preferencialmente 0,005 g de nanotubos de carbono com 20,0 mL a 200,0 mL de água destilada, preferencialmente 20,0 mL;
- b) Agitar por 15 a 20 minutos, preferencialmente 20 minutos;
- c) Adicionar à solução obtida na etapa “b”, 10,00 a 50,00g de óxido de cálcio;
- d) Agitar por 10 a 15 minutos, preferencialmente 15 minutos;
- e) Transferir o composto obtido na etapa “d” para o banho de ultrassom, por 25 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos;
- f) Transferir o composto obtido na etapa “e” para moldes de silicone contendo cavidades semiesféricas de 6 a 8 mm de diâmetro, preferencialmente 8 mm de diâmetro;
- g) Transferir o material obtido em “f” para estufa a temperatura de 60 a 80 °C, preferencialmente 80°C, por um tempo de 9 a 12h, preferencialmente 12 horas para a secagem do material;
- h) Desmoldar os grânulos semiesféricos obtidos na etapa “g” e aquecer em atmosfera de ar em uma faixa de temperatura de 400 a 500 °C, preferencialmente 500°C, por um período de tempo de 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, em seguida aquecer até 700 a 800 °C, preferencialmente 800°C, por 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, removendo assim os nanotubos de carbono;
- i) Resfriar o material obtido na etapa “h” até a temperatura ambiente.

2. PRODUTO, caracterizado por ser um material a base de CaO obtido a partir do processo definido na reivindicação 1 que contém 0,05 a 0,1% de nanotubos de carbono, preferencialmente 0,05% em massa.

3. **PRODUTO, de acordo com a reivindicação 2**, caracterizado por empregar formulações de CaO ou MgO através da mistura física ou incorporação química com materiais de carbono, tais como nanotubo de carbono, carvão, carvão ativado ou grafeno.
4. **PRODUTO, de acordo com as reivindicações 2 e 3**, caracterizado por apresentar-se na forma de esferas ou semiesferas.
5. **USO DO PRODUTO, definido nas reivindicações 2 a 4**, caracterizado por ser usado para capturar CO₂.
6. **USO, de acordo com a reivindicação 5**, caracterizado por ser acoplado a escapamentos de automóveis, para captura de CO₂ veicular.

REIVINDICAÇÕES MODIFICADAS

Recebidas pela Secretaria Internacional no dia 17 Abril 2020 (17.04.2020)

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO, caracterizado por conter nanotubos de carbono e compreendendo as seguintes etapas:

- a) Solubilizar entre 0,005 e 0,05g, preferencialmente 0,005 g de nanotubos de carbono com 20,0 mL a 200,0 mL de água destilada, preferencialmente 20,0 mL;
- b) Agitar por 15 a 20 minutos, preferencialmente 20 minutos;
- c) Adicionar à solução obtida na etapa “b”, 10,00 a 50,00g de óxido de cálcio;
- d) Agitar por 10 a 15 minutos, preferencialmente 15 minutos;
- e) Transferir o composto obtido na etapa “d” para o banho de ultrassom, por 25 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos;
- f) Transferir o composto obtido na etapa “e” para moldes de silicone contendo cavidades semiesféricas de 6 a 8 mm de diâmetro, preferencialmente 8 mm de diâmetro;
- g) Transferir o material obtido em “f” para estufa a temperatura de 60 a 80 °C, preferencialmente 80°C, por um tempo de 9 a 12h, preferencialmente 12 horas para a secagem do material;
- h) Desmoldar os grânulos semiesféricos obtidos na etapa “g” e aquecer em atmosfera de ar em uma faixa de temperatura de 400 a 500 °C, preferencialmente 500°C, por um período de tempo de 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, em seguida aquecer até 700 a 800 °C, preferencialmente 800°C, por 20 a 30 minutos, preferencialmente 30 minutos, removendo assim os nanotubos de carbono;
- i) Resfriar o material obtido na etapa “h” até a temperatura ambiente.

2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO, conforme definido na reivindicação 1, caracterizado por o material à base de CaO conter de 0,05 a 0,1% de nanotubos de carbono, preferencialmente 0,05% em massa.

3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o CaO poder ser substituído por MgO, os nanotubos de carbono poderem ser substituídos por outros materiais de carbono, tais como carvão, carvão ativado ou grafeno e a mistura do CaO ou MgO com os materiais de carbono ocorrer por mistura física ou incorporação química.

4. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO, de acordo com as reivindicações 1, caracterizado por o material obtido apresentar-se na forma de esferas ou semiesferas.

5. USO DO PRODUTO, conforme obtido nas reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser usado para capturar CO₂.

6. USO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ser acoplado a escapamentos de automóveis, para captura de CO₂ veicular.

DECLARAÇÃO CONFORME ARTIGO 19.1

A opinião emitida pela ISA/BR teve como base as reivindicações 1 a 6 depositadas. Resumidamente, as reivindicações 1 a 6 foram consideradas como preenchendo os requisitos de novidade, atividade inventiva e aplicação industrial.

Porém, a referida Opinião Escrita aponta para observações a respeito a clareza das reivindicações, conforme apresentado no Quadro VIII, “Observações relativas ao pedido internacional”:

A reivindicação 3 não está suportada pelo relatório descritivo conforme os critérios do Artigo 6 do PCT, pois o seu escopo é mais amplo do que o conteúdo do relatório descritivo, da reivindicação independente a que se refere e desenhos devido ao fato de pleitear a utilização de óxido de magnésio, quando, de fato, só foi utilizado e pleiteado um material contendo especificamente óxido de cálcio.

As características na reivindicação 2 de produto se relacionam ao seu método de preparo em vez de definir claramente o produto em termos de suas características técnicas, como a composição química, propriedades texturais e estruturais. Desse modo, a definição de um produto pelo seu processo de síntese não é aceita. As

limitações previstas, portanto, não são claras na reivindicação, contrariando os requisitos do Art. 6º e Regra 6.3 a) do PCT.

A Depositante avaliou as irregularidades apontadas pela ISA/BR e, mediante a argumentação apresentada, reformulou o quadro reivindicatório, definindo melhor a presente invenção, sem com isso extrapolar o escopo originalmente depositado e em consonância com as normativas vigentes emitidas por esta Autarquia. Sendo assim, em anexo, seguem a cópia marcada e a cópia limpa do quadro reivindicatório.

Conforme o Artigo 19, segue as modificações feitas no quadro reivindicatório de forma a atender aos comentários do Examinador, sendo elas:

1. As reivindicações 2, 3 e 4 que tratavam de “PRODUTO” foram revisadas para “PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL A BASE DE CaO” e foram feitas adequações no texto;
2. A reivindicação 5 foi revisada passando a referir-se a todas as reivindicações anteriores (1 a 4).

Além disso, a Depositante informa que o conteúdo da reivindicação 3 foi mantido pois, ao contrário do que comenta o Examinador, a utilização do óxido de magnésio está amparada pelo relatório descritivo (parágrafos [016] e [023]).

A Depositante requer, portanto, que o atual quadro reivindicatório seja considerado para o prosseguimento do pedido internacional.

DESENHOS

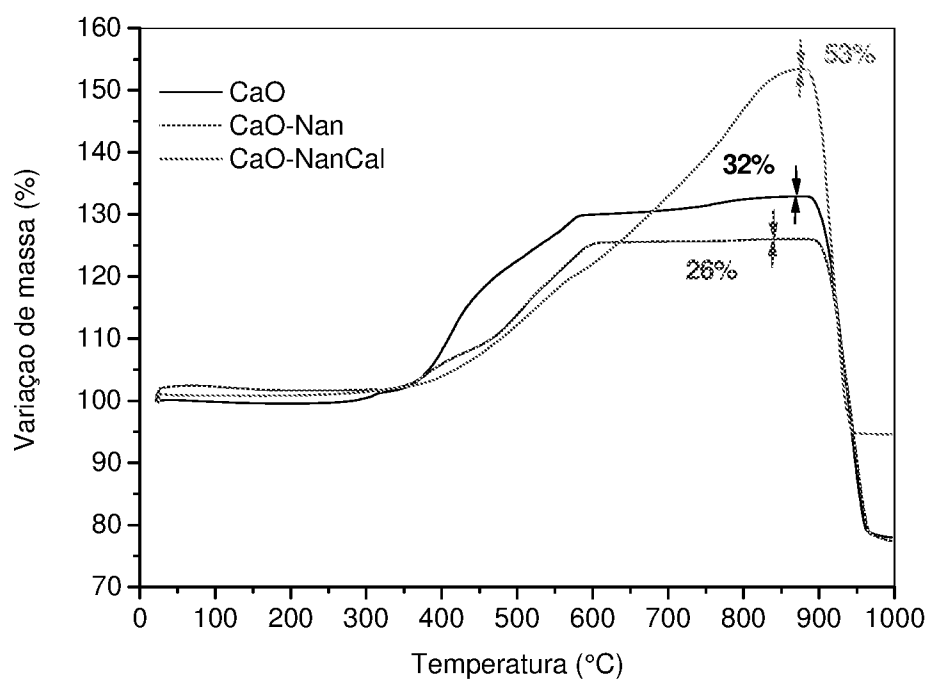


FIGURA 1

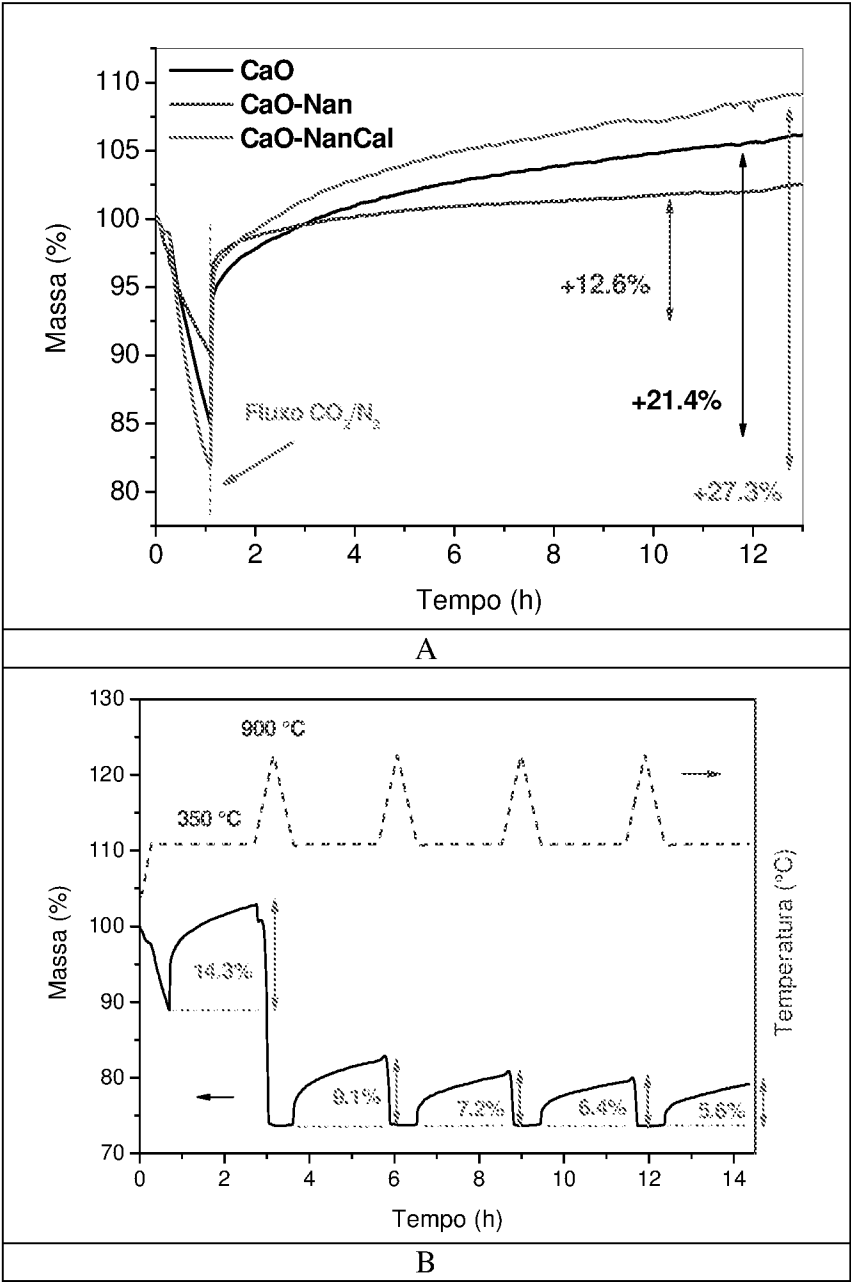


FIGURA 2

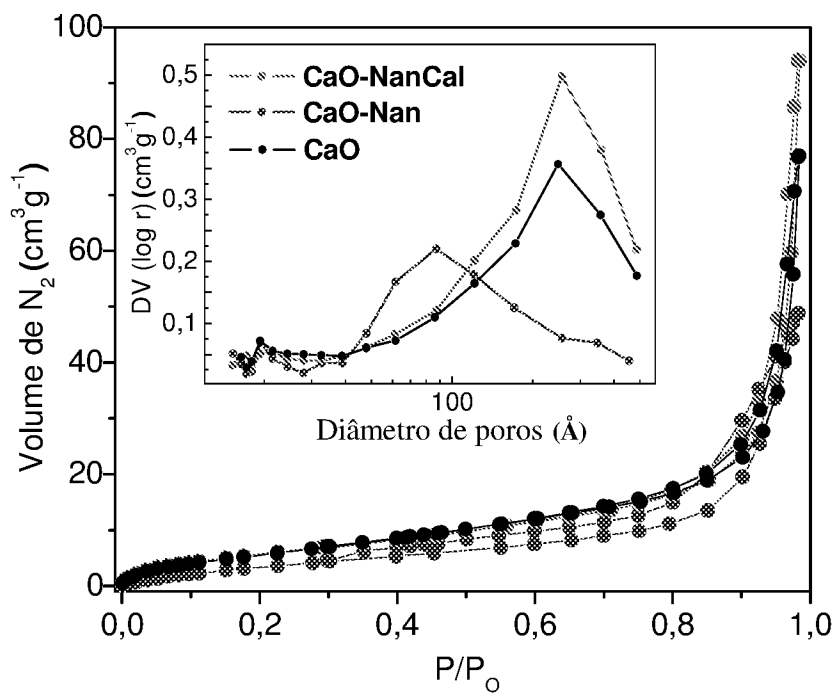


FIGURA 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/04 (2006.01), B01J 20/20 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

PORTAL CAPES

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BR 102013019137 A2 (UNIV MINAS GERAIS [BR]) 25 August 2015 (2015-08-25) The whole document	1-6
A	----- WU, Y.; CHEN, X.; RADOSZ, M.; FAN, M.; DONG, W.; ZHANG, Z.; YANG, Z. "Inexpensive calcium-modified potassium carbonate sorbent for CO₂ capture from flue gas: improve SO₂ resistance, enhanced capacity and stability" <i>Fuel</i> , v. 125, p. 50-56, 2014. 22 February 2014 (2014-02-22) The whole document	1-6
A	----- SALVADOR, C.; LU, D.; ANTHONY, E.J.; ABANADES, J.C. "Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment" <i>Chemical Engineering Journal</i> , v. 96, p. 187-195, 2003. 15 December 2003 (2003-12-15) The whole document	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03/02/2020

Date of mailing of the international search report

13/02/2020

Name and mailing address of the ISA/



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Facsimile No.

Authorized officer

Flavia de Almeida Braggio

Telephone No.

+55 21 3037-3493/3742

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LU, C.; BAI, H.; WU, B.; SU, F.; HWANG, J.F. "Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites" <i>Energy & Fuels</i>, v. 22, p. 3050-3056, 2008. 25 July 2008 (2008-07-25) The whole document ----- OSLER, K.; DHEDA, D.; NGOY, J.; WAGNER, N.; DARAMOLA, M.O. "Synthesis and evaluation of carbon nanotubes composite adsorbent for CO₂ capture: a comparative study of CO₂ adsorption capacity of single-walled and multi-walled carbon nanotubes" <i>International Journal of Coal Science & Technology</i>, v. 4, No. 1, p. 41-49, 2017. 17 February 2017 (2017-02-17) The whole document	1-6
A		1-6

BR 102013019137 A2

2015-08-25

BR 102013019137 A8

2016-01-26

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2019/050554

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B01J 20/04 (2006.01), B01J 20/20 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B01J20

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

PORTAL CAPES

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

CAPLUS, EPODOC, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	BR 102013019137 A2 (UNIV MINAS GERAIS [BR]) 25 agosto 2015 (2015-08-25) Todo o documento.	1-6
A	WU, Y.; CHEN, X.; RADOSZ, M.; FAN, M.; DONG, W.; ZHANG, Z.; YANG, Z. "Inexpensive calcium-modified potassium carbonate sorbent for CO ₂ capture from flue gas: improve SO ₂ resistance, enhanced capacity and stability" <i>Fuel</i> , v. 125, p. 50-56, 2014. 22 fevereiro 2014 (2014-02-22) Todo o documento.	1-6
A	SALVADOR, C.; LU, D.; ANTHONY, E.J.; ABANADES, J.C. "Enhancement of CaO for CO ₂ capture in an FBC environment" <i>Chemical Engineering Journal</i> , v. 96, p. 187-195, 2003. 15 dezembro 2003 (2003-12-15) Todo o documento.	1-6

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

03/02/2020

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

13/02/2020

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

Flavia de Almeida Braggio

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2019/050554

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	LU, C.; BAI, H.; WU, B.; SU, F.; HWANG, J.F. "Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites" <i>Energy & Fuels</i>, v. 22, p. 3050-3056, 2008. 25 julho 2008 (2008-07-25) Todo o documento.	1-6
A	----- OSLER, K.; DHEDA, D.; NGOY, J.; WAGNER, N.; DARAMOLA, M.O. "Synthesis and evaluation of carbon nanotubes composite adsorbent for CO₂ capture: a comparative study of CO₂ adsorption capacity of single-walled and multi-walled carbon nanotubes" <i>International Journal of Coal Science & Technology</i>, v. 4, No. 1, p. 41-49, 2017. 17 fevereiro 2017 (2017-02-17) Todo o documento.	1-6

