



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0903159-6 A2**

(22) Data de Depósito: 13/03/2009
(43) Data da Publicação: 23/11/2010
(RPI 2081)



(51) *Int.Cl.:*

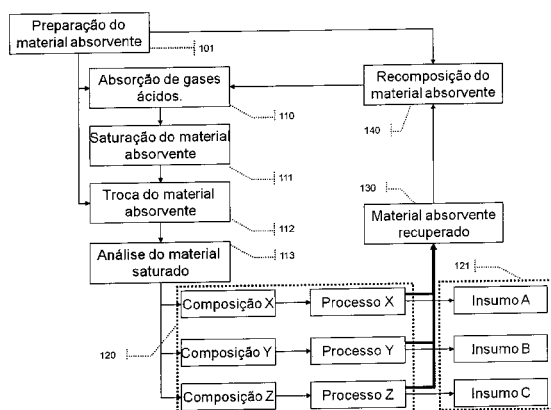
B01J 20/04
B01J 20/12
B01D 53/14
B01D 53/40
B01J 20/30

(54) Título: **MATERIAIS CERÂMICOS PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS E PROCESSO PARA A ABSORÇÃO E REGENERAÇÃO DE CO₂**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Minas Gerais

(72) Inventor(es): Fabrício Vieira de Andrade, Geison Voga Pereira, Geraldo Magela de Lima, Jadson Cláudio Belchior, Rogério de Oliveira, Wellerson Fonseca Ribeiro

(57) Resumo: MATERIAIS CERÂMICOS PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS E PROCESSO PARA A ABSORÇÃO E REGENERAÇÃO DE CO₂. A presente invenção descreve o processo de preparação de cerâmicas para absorção de gases ácidos, agravantes do efeito estufa, que são liberados em sistemas de combustão, ou que estão presentes em ambientes fechados. Em relação ao dióxido de carbono, alvo principal da presente invenção, é descrito um processo de absorção, transporte, processamento e transformação do gás em outros produtos. O processo utiliza materiais cerâmicos preparados através da mistura sólida de um ou mais óxidos metálicos, com um ou mais agentes aglomerantes e um agente expansivo. O produto gerado pode ser processado e o sistema absorvente regenerado. O dióxido de carbono obtido no processamento pode ser empregado como gás carbônico analítico ou comercial, carbamatos diversos e carbonato de amônio.



**MATERIAIS CERÂMICOS PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS,
PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS E PROCESSO PARA A
ABSORÇÃO E REGENERAÇÃO DE CO₂**

CAMPO DE APLICAÇÃO

5 A presente invenção descreve o processo de preparação de cerâmicas para absorção de gases ácidos, agravantes do efeito estufa, que são liberados em sistemas de combustão, ou que estão presentes em ambientes fechados. Em relação ao dióxido de carbono, alvo principal da presente invenção, é descrito um processo de absorção, transporte, processamento e transformação
10 do gás em outros produtos. O processo utiliza materiais cerâmicos preparados através da mistura sólida de um ou mais óxidos metálicos, com um ou mais agentes aglomerantes e um agente expansivo. O produto gerado pode ser processado e o sistema absorvente regenerado. O dióxido de carbono obtido no processamento pode ser empregado como gás carbônico analítico ou
15 comercial, carbamatos diversos e carbonato de amônio.

ESTADO DA TÉCNICA

A emissão de gases de efeito estufa tais como metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃) e óxidos nitrogenados tem provocado uma série de mudanças climáticas que são
20 desfavoráveis à manutenção da vida. Podem-se citar fenômenos tais como o prolongamento de períodos de estiagem, formação de tempestades de dimensões catastróficas, furações e tornados em regiões que não apresentavam esses tipos de fenômenos climáticos, além da elevação global da temperatura da atmosfera e dos oceanos. Associados a essas modificações
25 climáticas existem também a formação de chuva ácida que é intensificada pela presença de gases ácidos e a poluição intrínseca encontrada na forma de material particulado e substâncias tóxicas, que passam a fazer parte da atmosfera que está em contato direto com praticamente todos os organismos aeróbicos presentes na biosfera.

As emissões de gases de efeito estufa são provocadas principalmente pelos métodos industriais presentes em setores estratégicos da economia global, tais como a indústria siderúrgica, indústria de cimentos, termoelétricas, dentre outras. Para os grandes centros urbanos destaca-se outro agravante, que compreende a emissão de gases poluentes provenientes dos meios de transporte que utilizam combustíveis baseados no carbono (gasolina, diesel, gás natural, álcool), sendo que os combustíveis de origem fóssil (gasolina, diesel, carvão mineral) são consideravelmente mais poluentes que os combustíveis provenientes de fontes renováveis (álcool e biodiesel).

Projeções climáticas futuras sinalizam a necessidade imediata da implementação de procedimentos eficazes para o controle de emissões de gases poluentes. A utilização de tecnologias ambientalmente corretas tendo como base a energia solar, hidrogênio, energia eólica, etc. está ainda longe do alcance dos processos industriais. A utilização de fontes energéticas renováveis e baseadas no carbono, como por exemplo, etanol ou biodiesel, aumentam a eficiência energética, diminuindo as emissões de gases de efeito estufa, principalmente de dióxido de carbono (CO_2), mas sempre emitirão uma quantidade intrínseca de CO_2 durante o processo de queima, que é inerente à reação química de combustão. O desenvolvimento desse tipo de tecnologia, destinada à redução das emissões de gases de efeito estufa, tem sido incentivado por políticas públicas que atribuem metas para as emissões de gases, como exemplo a união européia, que estabeleceu um limite de 120 g/km de CO_2 para veículos de passageiros até o ano de 2012, sendo que a taxa atual corresponde a 160 g/km. Assim, o cumprimento dessa meta irá representar uma redução de 25% da poluição provocada por veículos leves, que contribuem atualmente com aproximadamente 15% de toda a poluição mundial. Outras legislações específicas estabelecem taxas máximas de emissões para plantas industriais tais como indústria siderúrgica e indústria de cimento, além da tributação referente ao processo como método poluente. Entretanto, todas essas restrições legais impostas aos sistemas produtivos que emitem gases de efeito estufa não são suficientes para impedir o crescimento dos níveis de gases poluentes emitidos, como pode ser verificado pelos

relatórios da ONU (<http://www.onu-brasil.org.br>, 12/2008). Vale acrescentar que a maior contribuição para a poluição mundial vem das indústrias, que correspondem a aproximadamente 70% (<http://gaoli.sites.uol.com.br/arpolu.htm>, 12/2008) da poluição mundial.

5 Relacionado ainda com o desenvolvimento de políticas de incentivos à redução das taxas de emissão de gases de efeito estufa, pode-se citar o protocolo de KYOTO, que sugere aos países mais desenvolvidos, que são os responsáveis por mais da metade das emissões no mundo, a fomentar e implementar tecnologias que reduzam a quantidade de gases de efeito estufa
10 em seu próprio território ou em outros países. O financiamento destas tecnologias é recompensado através dos créditos de carbonos, sendo estabelecido que uma tonelada de CO₂ não emitida, ou retirada da atmosfera, corresponde a um crédito de carbono, avaliado atualmente (2008) em 17,20 dólares (<http://www.pointcarbon.com/>, 05/12/2008). Assim, empresas
15 desenvolvedoras de metodologias ambientalmente adequadas ao protocolo de KYOTO ou que tenham em seus objetivos a descontaminação da atmosfera poderão captar recursos através da venda em mercados acionários de créditos de carbono.

O objetivo de diversas tecnologias dedicadas à redução das emissões
20 de gases poluentes consiste em impedir que estes sejam liberados para a atmosfera através de tratamentos químicos que podem imobilizá-los em uma fase condensada (líquida ou sólida).

Sendo o dióxido de carbono o principal poluente e maior agravante do efeito estufa, existem diversas tecnologias descritas no estado da técnica que
25 propõem métodos para a redução da sua quantidade emitida. De forma geral, essas metodologias estão focadas em dois objetivos, sendo o primeiro relacionado ao aprisionamento permanente do CO₂ e o segundo relacionado à reutilização do CO₂ para a produção de insumos e/ou produtos de interesse industrial.

30 Para demonstrar a relevância do processo e a complexidade da absorção de gases ácidos produzidos em sistemas de combustão ou presentes em ambientes fechados, diversas patentes, metodologias e aparatos podem

- ser encontrados no estado da técnica. Inicialmente as invenções tinham por objetivo absorver gases tóxicos em ambientes fechados, como por exemplo, submarinos e aparelhos de respiração com refluxo de gases anestésicos. Para a purificação do ar em submarinos (absorção de CO_2) o documento GB 190603570 (Winand, P.; "Process for the Elimination of Carbon Dioxide from the Gaseous Combustion Products of Combustion Engines", 1906) descreve uma mistura absorvente de amônia com óxido de sódio ou óxido de potássio, sendo que esses são produzidos durante a geração do comburente O_2 em motores de combustão interna que são destinados à propulsão de submarinos.
- 10 Relacionado ainda à atmosfera de submarinos, a patente US 2,545,194 (Colburn, A. P.; Dodge, B.; "Adsorption process for removal of carbon dioxide from the atmosphere of a submarine", 1951) descreve a utilização apenas de óxido de lítio (Li_2O) para absorção de CO_2 , pois uma quantidade menor de massa é suficiente para a manutenção da qualidade do ar para a tripulação.
- 15 Com o desenvolvimento de tecnologias para a exploração espacial, a absorção de CO_2 em ambientes fechados assume uma posição de elevada relevância, como é demonstrado pela patente US 7,326,280 (Hrycak, M. B.; Mckenna, D. B.; "Enhanced carbon dioxide adsorbent", 2005) aplicada em sistemas de purificação de naves (foguetes) e estações espaciais com a utilização do óxido de lítio.
- 20

A aplicação em larga escala de processos de absorção de dióxido de carbono em ambientes fechados 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 a base de polialcoxissilano, sílica, alumina e óxido de ferro, que é empregada na absorção de CO_2 presente em contêineres para transporte de materiais susceptíveis à decomposição por ambiente ácido ou para o transporte de animais.

25

Outra aplicação de grande importância corresponde à absorção de CO_2 em aparelhos de anestesia gasosa. Estes aparelhos devem apresentar um sistema para a absorção do CO_2 expirado pelo paciente; entretanto, os materiais absorventes não podem reagir com as substâncias anestésicas,

30

como ocorre em sistemas de absorção de compostos por óxidos de metais alcalinos. Neste caso, o documento BR 9713138 (Amstrong, J. R.; Murray, J.; "Absorvente de dióxido de carbono para uso em anestesiologia, e, processo de preparação do mesmo", 1997) propôs a substituição da cal soldada por uma
5 mistura de hidróxido de cálcio, gesso e alumínio e um agente higroscópico (cloreto de cálcio). Semelhantemente, o documento RU 2152251 (Imanenkov, S. I.; Aleksandrova, T. I.; Kulakov, N. I.; Putin, B. V.; "Method of synthesis of carbon dioxide adsorbent", 2000) descreve a utilização de uma mistura de hidróxido de cálcio e carbonato de potássio para absorção de CO₂ em
10 aparelhos respiratórios.

Para aplicações industriais os processos de absorção podem ser realizados de formas mais diversificadas, como, por exemplo, está descrito no documento BR 0306705 (Johannes, B. T.; e colaboradores; Process for removing carbon dioxide from gas mixtures", 2004) o emprego de uma mistura
15 composta por água, sulfolano e uma amina secundária ou terciária derivada da etanolamina. O processo de absorção é realizado através da pulverização da solução absorvente contra o fluxo de gás contendo CO₂, H₂S e/ou COS. O processo descrito deve ser realizado preferencialmente a uma temperatura entre 50°C e 90°C. Para a absorção de CO₂ em fluxos de gases à temperatura
20 ambiente ou aproximadamente até 100°C, diversas patentes podem ser encontradas descrevendo a utilização de zeolitas em aparatos específicos, como, por exemplo, a patente US 5,531,808 (Ojo A. F.; Fitch, F.R; Buelow, M.; "Removal of carbon dioxide from gas streams", 1996) que utiliza zeolita-X e o documento EP 0173501 (Keith, P. G.; "Process for removing carbon dioxide
25 from gás mixtures", 1986) que utiliza zeolita-A. Os processos de absorção de CO₂ através de Zeolitas são limitados pela faixa de temperatura, devido à fraca interação que a zeolita apresenta com o CO₂ absorvido. Para temperaturas mais elevadas, em que a absorção de CO₂ será efetuada, deve-se utilizar material que não sofra decomposição térmica e que, preferencialmente, seja
30 ativado pelo aumento da temperatura, como por exemplo é descrito no documento BR 0003340 para a preparação de uma mistura composta por óxido de magnésio e um carbonato de metal alcalino (Mayorga, S. G.; e

colaboradores; "Adsorventes de dióxido de carbono contendo óxido de magnésio adequado para uso sob altas temperaturas e processo de sua fabricação", 2000). Essa mistura absorve CO₂ em uma faixa de temperatura entre 300°C e 550°C.

5 Além dos métodos de absorção, existe também o documento US 2008086938 (Hazlebeck, D. A.; Dunlop, E. H.; "Photosynthetic carbon dioxide sequestration and pollution abatement"; 2008) que descreve a utilização do CO₂ produzido em plantas industriais para ser injetado em biodigestores contendo algas, que através do processo de fotossíntese realizam a
10 biossíntese de óleos combustíveis de interesse industrial.

Alguns métodos paliativos para impedir a liberação de dióxido de carbono na atmosfera também podem ser encontrados, como por exemplo o documento AU 2008100189 (Ferguson, J. I, S.; "Sequestration of carbon in sinking water" 2008), que sugere um método para a realização de depósitos de
15 CO₂ em profundezas oceânicas, entre 3.000 a 4.000 metros, aproximadamente.

PROBLEMA DO ESTADO DA TÉCNICA

As tecnologias existentes no estado da técnica para a redução de gases ácidos possuem como princípio a imobilização e transporte dos gases para
20 outro local, de modo que o material absorvente saturado era descartado.

SOLUÇÃO PROPOSTA

O sucesso das metas e tratados ambientais recentemente propostos será alcançado através do desenvolvimento de tecnologias ambientais eficientes, que possibilitem a reutilização do CO₂ e outros gases poluentes,
25 sem onerar demasiadamente os sistemas produtivos. É justamente com base nessa visão que o presente pedido de patente se fundamenta. É proposto, através da utilização de cerâmicas absorventes para gases ácidos, efetuar um ciclo completo entre a absorção e armazenamento de gases ácidos e finalmente transformá-los em insumos para diversos setores produtivos, como
30 por exemplo, indústria agropecuária e indústria química. Esse ciclo de

absorção faz com que a massa de poluentes emitidos seja transferida para uma aplicação industrial, com a recuperação simultânea de parte do material absorvente. Quando esse ciclo não é executado, o material poluente é apenas imobilizado e transportado para outra localidade, ou seja, a poluição é

5 “transferida” para outro lugar, a partir da criação de depósitos de descarte de material absorvente saturado. Portanto, as metodologias até então disponíveis são ineficazes, já que apenas deslocam o material poluente, por exemplo, gases ácidos. A presente invenção vem justamente cobrir essa lacuna, propondo um ciclo completo que permite armazenar, transportar e regenerar os

10 gases ácidos absorvidos para uso e aplicações diversas. É importante ainda ressaltar o baixo custo da metodologia proposta.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um método de redução das emissões de gases ácidos e agravantes do efeito estufa, que são liberados por sistemas de

15 combustão e plantas industriais tais como indústrias siderúrgicas, indústrias cimenteiras e termoeletricas. O material absorvente, após a sua saturação por gases ácidos, é então processado termicamente ou quimicamente gerando um fluxo de gás purificado, que em seguida é utilizado em processos de síntese de diversos insumos, tais como gás comprimido analítico ou comercial, insumos

20 para indústria química por meio da síntese de carbamatos, ácidos correlatos e insumos para indústria agropecuária com a fabricação de carbonatos e nitratos. O processamento térmico ou químico tem a capacidade de regenerar o material absorvente, gerando assim um ciclo de despoluição atmosférica com a formação de insumos relevantes a diversos setores industriais a um baixo

25 custo.

A presente invenção propõe um conjunto de misturas absorventes contendo óxidos de metais alcalinos terrosos, metais alcalinos ou metais de transição que apresentam uma cinética de reação favorável à absorção de dióxido de carbono e outros gases ácidos, tais como SO_2 , SO_3 , mas não

30 limitantes. As misturas absorventes propostas também contém o agente aglomerante (endurecedor) e o agente expensor. As diferentes composições

apresentadas têm a propriedade de absorver gases ácidos em diferentes temperaturas que podem variar de 100°C a 600°C como será apresentado mais adiante.

Algumas formulações de misturas absorventes descritas no presente pedido de patente têm a capacidade de absorção de gases ácidos em diferentes ambientes e condições termodinâmicas variadas, sendo assim eficaz em diversas situações, tanto quando há necessidade de uma rápida absorção, no caso de absorções moderadas e naquelas em que se necessita uma absorção extremamente lenta. Portanto, a metodologia proposta na presente patente apresenta um controle tanto termodinâmico quanto cinético. Sendo assim, a tecnologia proposta pode ser aplicada para descontaminação de ambientes fechados, purificação de fluxos de gás e absorção de gases de rejeito industrial em temperaturas entre 200°C e 600°C.

O ciclo de operação dos materiais absorventes está ilustrado na Figura 1, sendo possível observar que o acoplamento ideal entre o processo de absorção de gases poluentes de natureza ácida com métodos de reutilização do material absorvente tem a capacidade de reduzir e até mesmo extinguir a emissão de gases ácidos em sistemas de combustão e plantas industriais. Esse ciclo é iniciado com a primeira utilização do material absorvente. Após a sua saturação, o material absorvente é recolhido, trocado e analisado para a determinação da composição dos gases absorvidos. Em seguida, a partir da sua composição, o material saturado é conduzido a uma planta industrial implementada para a recuperação do gás absorvido, transformando-o em um insumo industrial, regenerando totalmente ou parcialmente o material absorvente.

A presente invenção descreve a utilização de uma mistura sólida composta por um ou mais óxidos de metais alcalinos terrosos, um ou mais óxidos de metais alcalinos e óxidos de metais de transição, acrescidos de agente aglomerante e agente expensor. A mistura destes componentes deve ser feita em meio aquoso para que o sólido final adquira consistência e seja expandido uniformemente através da atuação do agente aglomerante e do agente expensor. Após a completa homogeneização dos componentes, a

mistura é mantida em repouso por um período de 2 a 3 horas, para que o agente expensor possa atuar gerando bolhas uniformes em toda a extensão da massa. A reação do agente expensor é ligeiramente anterior ao agente aglomerante, permitindo assim a formação de bolhas que serão

5 estruturalmente mantidas através da ativação gradual e posterior do agente endurecedor, tal como: bentonita, caolin, ou gesso de paris. Após um enrijecimento parcial da mistura, esta é submetida a um processo de aquecimento moderado (100°C - 200°C) por um período de 3 horas, não limitante, para a eliminação do excesso de água passado em seguida para um

10 aquecimento rigoroso (500°C, não limitante) por um período de 1 hora, não limitante, que garante o enrijecimento da mistura. Este aquecimento deve ocorrer na presença de nitrogênio ou na ausência de fluxo de ar, ou seja, em uma câmara fechada ou com a ausência de gases ácidos, que poderiam ser absorvidos durante a síntese do material.

15 Na etapa posterior à homogeneização, o material pode ser moldado em formatos específicos, como exemplos não limitantes, bloco compacto, bloco vazado (tijolo) ou material pelletizado de gramaturas variadas (5 a 20 mm). Para a moldagem dos blocos (compactos ou vazados) a mistura pode apresentar uma consistência mais fluida através da adição de um excesso de água,

20 facilitando a sua homogeneização. Nesse caso, pode-se também utilizar uma quantidade maior de agente expensor, para aumentar a área e a eficiência do processo de absorção. Para a moldagem do material pelletizado, a mistura inicial deve apresentar uma consistência mais pastosa que possibilite a confecção das pelotas, que em seguidas deverão ser submetidas ao

25 aquecimento impedindo a reaglutinação do material.

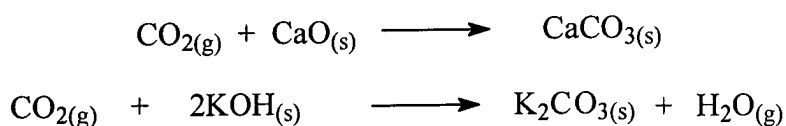
A etapa de aquecimento rigoroso pode ser realizada em autoclave a uma temperatura mais baixa, de aproximadamente 200°C, não limitante. Este processo garante uma maior rigidez do sólido formado, concedendo a este maior resistência mecânica.

30 O material absorvente descrito neste pedido de patente apresenta um caráter básico, permitindo a sua utilização em processos de absorção de gases ácidos, tais como dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido

de enxofre (SO₃), não limitantes. Embora todos os gases citados promovam o agravamento do efeito estufa e das chuvas ácidas, o dióxido de carbono mostra-se como o principal poluente, devido principalmente à elevada quantidade produzida em indústrias que utilizam processos de combustão.

5 Desta forma, o CO₂ será utilizado em exemplificações por meio de reações e exemplos que ilustram a eficiência do processo de absorção para redução das emissões de gases agravantes do efeito estufa, e posterior utilização do material formado, de modo a regenerar a cerâmica absorvente e gerar produtos importantes, de alto valor agregado para diversos setores industriais.

10 O potencial de absorção dos materiais é determinado pela cinética de reação do gás com os óxidos presentes. Assim, cada mistura apresenta uma faixa de temperatura ideal para absorção, e uma velocidade de absorção que depende da composição, da temperatura e do fluxo de gás sobre o material. As faixas de temperatura de absorção e as condições de regeneração do material
15 serão discutidas posteriormente e individualmente para cada tipo de composição. Como descrito anteriormente, o foco principal desta patente é a absorção de dióxido de carbono, não limitante; portanto, seguem abaixo as reações químicas que ocorrem durante o processo de absorção do CO₂ a partir de uma mistura absorvente contendo óxido de cálcio e hidróxido de potássio,
20 não limitantes.

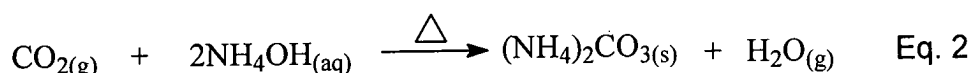
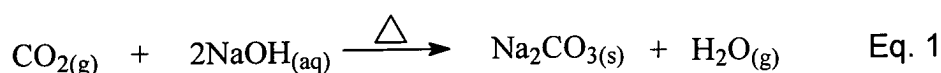


O material absorvente viabiliza o transporte e a concentração de gases absorvidos para instalações industriais apropriadas ao seu processamento. A
25 recuperação do dióxido de carbono pode ser realizada através da decomposição térmica do material, ou a partir do tratamento químico com ácido nítrico, não limitante, e posterior regeneração do material absorvente através da adição de hidróxido de sódio, não limitante, na presença de 1-2% de alumínio, não limitante. A mistura formada é filtrada e aquecida até 100 °C para
30 a eliminação de água, regenerando assim o material absorvente.

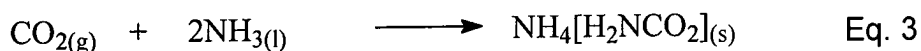
O dióxido de carbono formado a partir da cerâmica absorvente saturado apresenta uma concentração elevada, viabilizando diversos métodos

industriais. Inicialmente o próprio dióxido de carbono pode ser comprimido e engarrafado para a sua posterior comercialização como reagente analítico, ou em processos distintos que empreguem CO₂ gasoso. Além desta aplicação direta do CO₂ que foi absorvido de plantas industriais poluidoras, outros dois
5 métodos estão propostos nesta patente para a transformação química do dióxido de carbono em carbonatos e carbamatos diversos, não limitante.

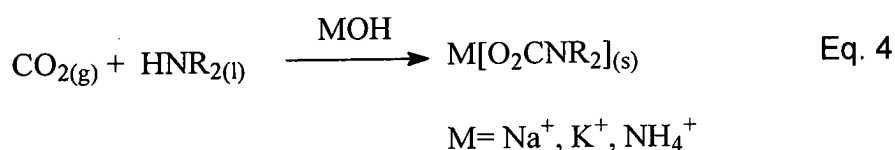
O dióxido de carbono gasoso pode ser injetado em uma solução básica de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, não limitantes. As reações químicas para estes processos estão apresentadas nas equações 1 e 2 (Eq. 1
10 e Eq. 2). Após a formação do carbonato a solução é aquecida até a evaporação completa da água (aproximadamente 100°C), restando apenas o carbonato correspondente à base utilizada.



15 A síntese do carbamato de amônio pode ser realizada à temperatura ambiente através da passagem do fluxo de CO₂ por um recipiente contendo amônia líquida. A reação é cineticamente favorável, sendo perceptível a formação imediata do sólido branco, correspondente ao carbamato de amônio. Em seguida o sistema é mantido em repouso e o carbamato pode ser separado
20 por filtragem ou decantação, mas não limitante. A reação correspondente a esse processo é apresentada a seguir (Eq. 3).



Caso o CO₂ seja coletado em um recipiente contendo uma solução básica aquosa ou em suspensão de aminas secundárias, HNR₂, obtém-se no
25 final o carbamato de metais alcalinos ou amônio correspondente, de acordo com a equação a seguir (Eq. 4).



EXEMPLO 1: Preparação do material absorvente Classe 1, teste da velocidade de absorção e tempo de saturação para 90%

As cerâmicas absorventes da classe 1 são compostas por óxido de cálcio, gesso de paris hidratado e alumínio em pó, com as faixas de concentração definidas na tabela 1

Tabela 1: Composição percentual para a preparação de cerâmicas absorventes da classe 1 para gases ácidos.

	Componente	Concentração (p/p)	
Absorvente	CaO	83,0%	- 90,0%
Aglomerante	Gesso (CaSO_4). XH_2O	5,0%	- 15,0%
Expansor	Al	1,0%	- 2,0%

A capacidade de absorção dos materiais cerâmicos foi medida a partir de análises termogravimétricas. Para este exemplo, um material absorvente apresenta 88% de CaO, 10% de gesso de paris e 2% de alumínio e foi utilizando um fluxo de CO_2 proporcional à massa do absorvente, compreendendo 26 gramas de CO_2 por minuto por grama de material cerâmico ($26 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$). A velocidade de absorção de CO_2 varia com a temperatura, como é apresentado na tabela 2, juntamente com o tempo de saturação de 90% do material.

Tabela 2: Velocidade de absorção e tempo de saturação para 90% do material cerâmico composto por 88% de CaO, 10% de gesso de paris e 2% de alumínio com exposição a um fluxo de CO_2 de $26 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de material absorvente.

Temperatura (°C)	Velocidade ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Tempo ~90% (min)
200	1.35	462.
300	14.07	44.
400	39.63	31.
500	54.75	11.
600	202.48	3.

Como pode ser observado na tabela 2, o aumento da temperatura provoca uma aceleração exponencial na velocidade de absorção de CO_2 . Portanto, a planta industrial para a absorção de CO_2 pode utilizar a temperatura

do fluxo dos gases de exaustão para controlar a quantidade e a eficiência no processo de redução de emissões de gases ácidos.

Misturas que apresentam uma quantidade de gesso inferior a 5% perdem a rigidez prejudicando o manuseamento do material. Uma relação inversa entre o teor de alumínio e rigidez pode ser observada, pois o aumento excessivo da quantidade de bolhas na estrutura do material exige uma maior quantidade de agente aglomerante (gesso). Para o processo de absorção de dióxido de carbono a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio na mistura deve ser superior a 750°C. O processo de regeneração da material exige a adição de agente expensor (Alumínio), reduzindo assim a concentração do aglomerante e absorvente em aproximadamente 1 a 2% a cada ciclo. Portanto, considerando a concentração mínima do óxido de cálcio e do gesso de paris, cada mistura possibilita a realização de aproximadamente 5 ciclos de absorção/regeneração sem considerável perda de eficiência e resistência mecânica do material.

EXEMPLO 2: Preparação do material absorvente Classe 2, teste da velocidade de absorção e tempo de saturação para 90%

As cerâmicas absorventes da classe 2 (tabela 3) apresentam como agentes absorventes o óxido de cálcio e o hidróxido de potássio. O endurecimento da massa pode ser obtido com a adição de bentonita ou caulim, que são materiais argilosos com propriedades aglomerantes. A bentonita é constituída por 66,9% de SiO_2 ; 16,3% de Al_2O_3 e 6% H_2O , sendo as impurezas mais comuns o Fe_2O_3 (~3,3%), NaOH (2,6%), Ca(OH)_2 (1,8%) e Mg(OH)_2 (1,5%). O caulim corresponde a uma mistura de aluminossilicatos com de fórmula empírica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que m pode assumir valores de 1 a 3 e n pode variar entre 2 e 4.

Tabela 3: Composição percentual para a preparação de cerâmicas absorventes da classe 2 para gases ácidos.

	Componente	Concentração (p/p)
Absorventes	CaO	80.0% - 90.0%
	KOH	0.5% - 10.0%
Aglomerante	Bentonita ou Caolin	5.0% - 10.0%
expansor	Al	1.0% - 3.0%

Para exemplificar a eficiência e a velocidade do processo de absorção dos materiais da classe 2, foi utilizada uma composição contendo 88,5% de CaO, 0,5% de KOH, 10% de caulim e 1% de alumínio. O experimento de absorção foi realizado com um fluxo de CO₂ proporcional à massa do absorvente, compreendendo 26 gramas de CO₂ por minuto por grama de material cerâmico (26 g.min⁻¹g⁻¹). As velocidades médias de absorção de CO₂ em diferentes temperaturas para a mistura analisada encontram-se descritas na Tabela 4, juntamente com o tempo de saturação de 90% do material. Para as composições contendo um teor de KOH mais elevado a velocidade de absorção aumenta consideravelmente, podendo ser até 10% mais rápido, mas devido as proporções estequiométricas a eficiência do material é prejudicada.

Tabela 4: Velocidade de absorção e tempo de saturação para 90% do material cerâmico composto por 88,5% de CaO, 0,5% de KOH, 10% de caulim e 1% de alumínio com exposição a um fluxo de CO₂ de 26 g.min⁻¹g⁻¹ de material absorvente.

Temperatura (°C)	Velocidade (g.min ⁻¹ kg ⁻¹)	Tempo ~90% (min)
200	1.2	576
300	12.2	57
400	38.6	18
500	49.7	14
600	189.0	4

A utilização de caulim ou bentonita reduz ligeiramente a velocidade média de absorção. Entretanto, economicamente estes podem ser mais favoráveis e concedem à mistura absorvente uma resistência mecânica maior em relação ao gesso de paris. Devido à maior resistência conferida aos

materiais da classe 2, estes podem conter um teor mais elevado de Alumínio, chegando até a 3% (p/p). Para o processo de liberação de dióxido de carbono, a temperatura deve ser superior a 750°C. O processo de regeneração do material exige a adição de agente expensor (Alumínio), e também do KOH a cada ciclo. Portanto, considerando a concentração mínima de óxido de cálcio, a mistura descrita acima possibilita a realização de 6 ciclos, não limitante, de absorção/regeneração sem considerável perda de eficiência e resistência mecânica do material.

EXEMPLO 3: Teste da absorção de CO₂

Para a verificação do processo de absorção utilizou-se um motor de dois tempos de uma motosserra, que utiliza como combustível uma composição contendo 96% de gasolina e 4% de óleo. A cerâmica da classe 2 de composição 88% de CaO, 0.5% de KOH, 10% de caolim e 2% de alumínio foi colocada em um forno tubular à 500°C, em uma capela com sistema de exaustão. Em seguida o motor foi acionado e a descarga de gases foi direcionada para a entrada do forno de forma a ficar em contato com a cerâmica na temperatura do forno e na pressão do fluxo dos gases de combustão. Após cerca de 1 hora o forno e o motor foram desligados, e a partir da massa foi comprovado uma absorção de 40%. A análise elementar de carbono e nitrogênio mostrou uma incorporação de massa relacionada a esses elementos de cerca de 45% de carbono proveniente de CO₂ e de menos 1% de nitrogênio proveniente de óxidos nitrogenados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

Figura 1: Ciclo de absorção, produção de insumos e recuperação de materiais absorventes. A figura 1 ilustra em linhas gerais o processo cíclico proposto nesta patente para a absorção de gases ácidos e a reutilização destes para a síntese de insumos industriais, regenerando o material absorvente. O esquema inicia com a preparação da material absorvente (101), que é constituído por dois ou mais óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, agentes aglomerantes e agente expensor. A cerâmica absorvente é em seguida exposta a um fluxo de gás a uma temperatura entre 100 e 600°C

(110), o material saturado (111) é trocado (112) e analisado (113) para a determinação do tipo de processo que será utilizado em seu processamento (120) gerando para cada composição um ou mais tipos de insumos (121). Durante o processamento do material saturado, a cerâmica absorvente pode
5 ser regenerada (130) através da recomposição e moldada novamente (140) estando, portanto, preparada para ser reutilizada na absorção de gases ácidos.

Figura 2: Processos de regeneração de dióxido de carbono absorvido e regeneração do material absorvente. A figura 2 destaca o processo de recuperação dos materiais cerâmicos descritos no presente pedido de patente
10 após a saturação com dióxido de carbono, o que não limita a aplicação dos materiais absorventes, que podem ser empregados a qualquer gás de natureza ácida. Inicialmente a cerâmica absorvente (200) é exposta ao fluxo de CO_2 que apresenta uma temperatura entre 100 e 600°C. O material saturado (210) pode ser processado por duas vias distintas. A primeira via corresponde à
15 decomposição térmica dos carbonatos formados em uma temperatura aproximada de 800°C (260). Nesta via, o CO_2 (250) liberado é conduzido aos sistemas de processamento de interesse industrial. O dióxido de carbono pode ser armazenado (251) ou transformado em outros produtos como por exemplo, Carbonato (252) e carbamato (253). O fluxo de CO_2 , que apresenta elevado
20 teor de concentração, pode ser utilizado para a produção de carbamato de amônio ou carbonatos diversos, tais como carbonato de amônio ou carbonato de sódio. O dióxido de carbono (250) pode também ser regenerado através da reação do material saturado (210) com um ácido (220), tal como ácido nítrico, mas não limitante. A mistura restante formada é alcalinizada com a adição de
25 NaOH (230), fazendo com que os hidróxidos de metais alcalinos terrosos e outros hidróxidos insolúveis sejam precipitados, possibilitando a separação por filtragem ou decantação. Em seguida adiciona-se alumínio (230) para a realização do processo de expansão da massa. Finalmente, o material é aquecido para remoção do excesso de água (240) e endurecimento do material
30 cerâmico, que está disponível para reiniciar o ciclo de absorção e utilização de dióxido de carbono.

REIVINDICAÇÕES

1. **MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, caracterizado por compreender agentes absorventes, agente aglomerante, e agente expensor.
- 5 2. **MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo agente absorvente compreender um ou mais óxidos de metais alcalinos terrosos, um ou mais hidróxidos de metais alcalinos ou óxidos de metais de transição.
- 10 3. **MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo agente aglomerante ser, preferencialmente, gesso de paris, bentonita ou caolim.
4. **MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo agente expensor ser, preferencialmente, alumínio metálico pulverizado.
- 15 5. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, caracterizado por compreender as seguintes etapas:
 - a) mistura dos componentes: agentes absorventes, agente aglomerante e agente expansivo, em meio aquoso;
 - 20 b) repouso da mistura;
 - c) ativação do agente expensor através homogeneização da mistura,
 - d) aquecimento moderado da mistura;
 - e) aquecimento rigoroso da mistura.
- 25 6. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a etapa "b" da reivindicação 5, caracterizado pelo período de repouso ser entre 2 e 3 horas.
- 30 7. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo o material poder ser moldado em formatos específicos na etapa posterior à homogeneização, como nos formatos de bloco

compacto, bloco vazado (tijolo) ou material pelletizado de gramaturas variadas.

5 8. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a etapa “d” da reivindicação 5, caracterizado pelo aquecimento moderado da mistura ocorrer a uma temperatura entre 100 °C e 200 °C, por um período de aproximadamente 3 horas;

10 9. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a etapa “e” da reivindicação 5, caracterizado pelo aquecimento rigoroso da mistura ocorrer a 500 °C, por um período de aproximadamente 1 hora.

15 10. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a etapa “e” da reivindicação 5, caracterizado pelo aquecimento rigoroso da mistura ser alternativamente realizado em autoclave a uma temperatura mais baixa, de aproximadamente 200°C.

20 11. **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS**, de acordo com a etapa “e” da reivindicação 5, caracterizado pelo aquecimento rigoroso da mistura ocorrer na presença de nitrogênio ou na ausência de fluxo de ar, ou seja, em uma câmara fechada ou com a ausência de gases ácidos.

12. **PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂**, caracterizado pelo gás e a cerâmica absorvedora serem regenerados, compreendendo as seguintes etapas:

- 25 a) preparação da material absorvente, conforme definido nas reivindicações 5 a 10;
- b) exposição da cerâmica absorvente ao fluxo do CO₂;
- c) decomposição térmica dos carbonatos formados para regeneração do CO₂;
- 30 d) condução do CO₂ liberado aos sistemas de processamento de interesse industrial;
- e) regeneração da cerâmica absorvente.

13.PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂, de acordo com a etapa "b" da reivindicação 12, caracterizado pelo fluxo do gás ácido apresentar uma temperatura entre 100°C e 600°C.

5 **14.PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂**, de acordo com a etapa "c" da reivindicação 12, caracterizado pela decomposição térmica dos carbonatos formados ocorrer em uma temperatura aproximada de 800°C.

15.PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂, de acordo com a etapa "c" da reivindicação 12, caracterizado pelo CO₂ poder também ser regenerado através da reação do material saturado com um ácido.

10 **16.PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂**, de acordo com a etapa "d" da reivindicação 12, caracterizado pelo fluxo de CO₂, que apresenta elevado teor de concentração, poder ser armazenado e comercializado na forma gasosa ou para a produção de carbamatos, como o carbamato de amônio ou carbonatos diversos, tais como carbonato de amônio ou carbonato de
15 sódio.

17.PROCESSO PARA ABSORÇÃO DE CO₂, de acordo com a etapa "e" da reivindicação 12, caracterizado pela regeneração da cerâmica absorvente compreender as seguintes etapas:

- 20 a) alcalinização da mistura restante formada;
- b) separação dos hidróxidos de metais alcalinos terrosos e outros hidróxidos insolúveis por filtragem ou decantação;
- c) adição de alumínio;
- d) aquecimento do material.

FIGURAS

Figura 1

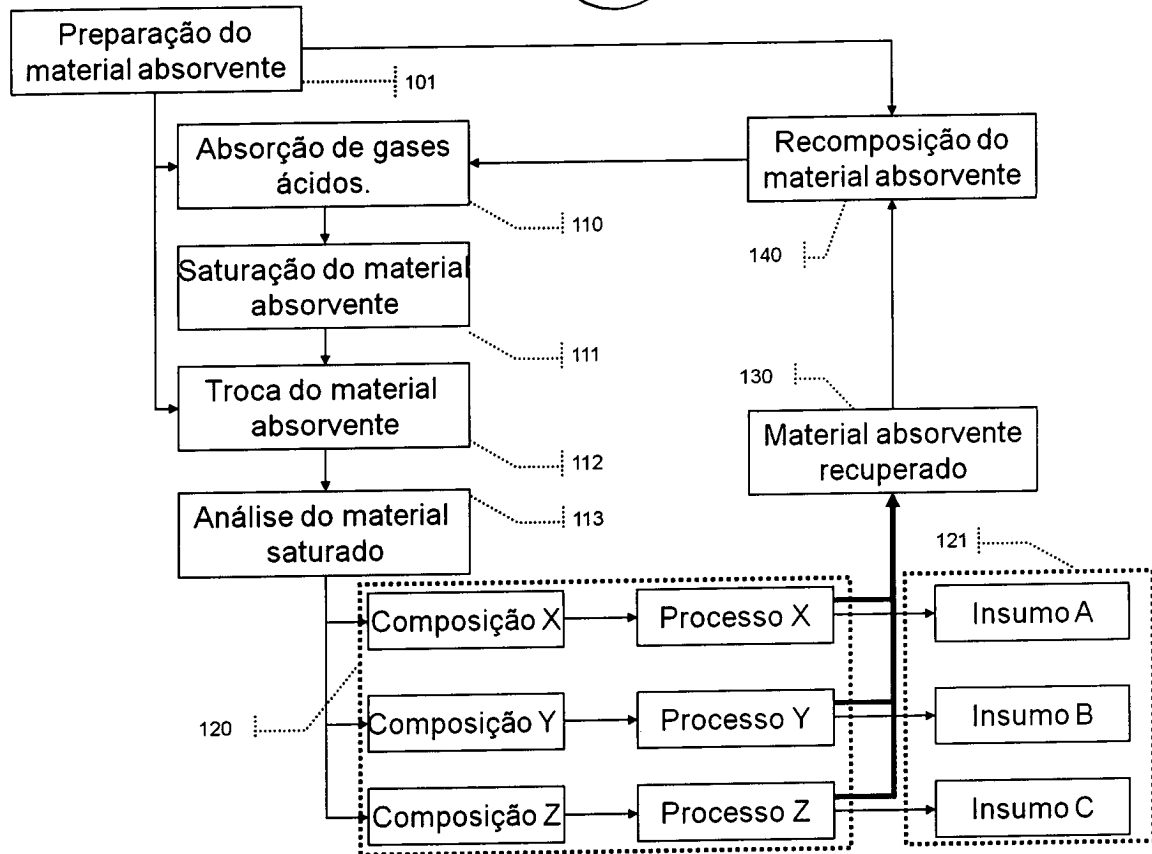
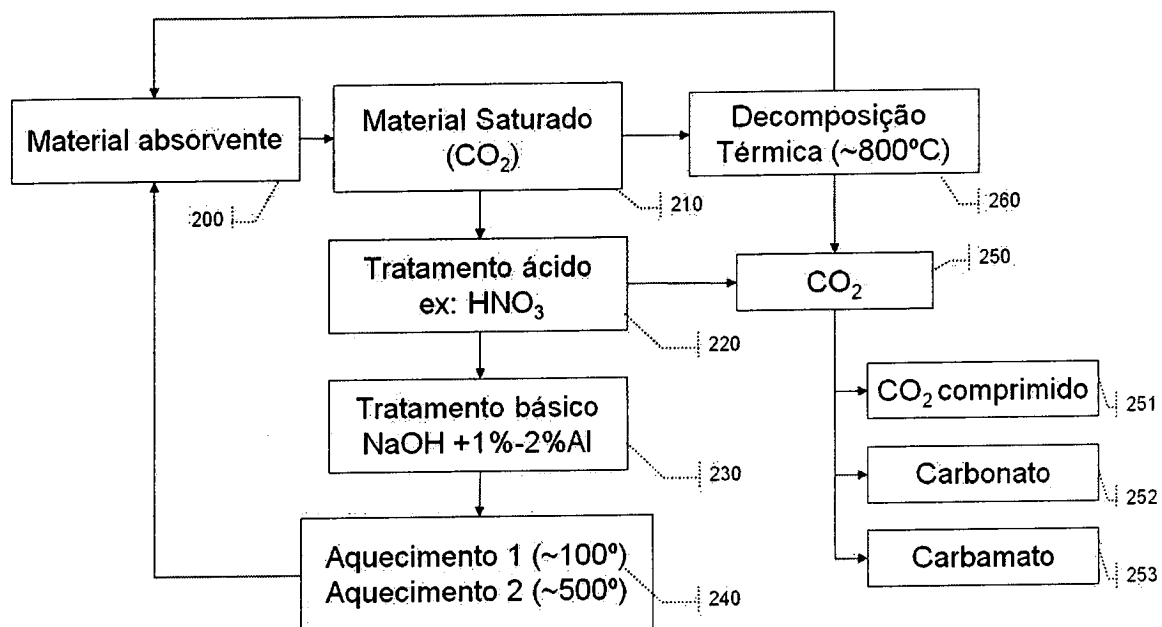


Figura 2



RESUMO**MATERIAIS CERÂMICOS PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS,
PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS E PROCESSO PARA A
ABSORÇÃO E REGENERAÇÃO DE CO₂**

5 A presente invenção descreve o processo de preparação de cerâmicas para absorção de gases ácidos, agravantes do efeito estufa, que são liberados em sistemas de combustão, ou que estão presentes em ambientes fechados. Em relação ao dióxido de carbono, alvo principal da presente invenção, é descrito um processo de absorção, transporte, processamento e transformação
10 do gás em outros produtos. O processo utiliza materiais cerâmicos preparados através da mistura sólida de um ou mais óxidos metálicos, com um ou mais agentes aglomerantes e um agente expansivo. O produto gerado pode ser processado e o sistema absorvente regenerado. O dióxido de carbono obtido no processamento pode ser empregado como gás carbônico analítico ou
15 comercial, carbamatos diversos e carbonato de amônio.