



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Transportadores sólidos de oxigênio à base de níquel e cobre  
suportados em aluminatos para combustão do metano pela  
tecnologia de recirculação química**

**ANA PAULA DA SILVA PERES**

Orientador: Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo

Tese n° 152/PPgCEM

Setembro de 2014

NATAL-RN

**ANA PAULA DA SILVA PERES**

**Transportadores sólidos de oxigênio à base de níquel e  
cobre suportados em aluminatos para combustão do  
metano pela tecnologia de recirculação química**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo

Setembro de 2014

NATAL-RN



ATA Nº 152/2014 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO Ana Paula da Silva Peres DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos oitos dias do mês de setembro de dois mil e quatorze, às quatorze horas no Auditório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a defesa de tese de doutorado intitulada "Transportadores sólidos de oxigênio à base de níquel e cobre suportados em aluminatos para combustão do metano pela tecnologia de recirculação química" da doutoranda Ana Paula da Silva Peres do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientadora a Profª. Drª. Dulce Maria de Araújo Melo. A Banca Examinadora foi composta por: Dulce Maria de Araújo Melo (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Andreia Cavalcante de Lima (Examinadora Interna) – UFRN; Bráulio Silva Barros (Examinador Interno) – UFRN; Patrícia Mendonça Pimentel (Examinadora Externa) – UFERSA e Renata Martins Braga (Examinadora Externa) – UFPB. Inicialmente, a Orientadora expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinqüenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, a Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e a doutoranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. A orientadora solicitou o retorno da candidata e em seguida foi comunicado que a aluna Ana Paula da Silva Peres foi APROVADA, na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final do trabalho deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Tese de Doutorado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo candidato ao título.

Profª. Drª. Dulce Maria de Araújo Melo  
Orientadora e Presidente da Banca

Profª. Drª. Andreia Cavalcante de Lima  
Examinadora Interna

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros  
Examinador Interno

Profª. Drª. Patrícia Mendonça Pimentel  
Examinadora Externa

Profª. Drª. Renata Martins Braga  
Examinadora Externa

Ana Paula da Silva Peres  
Candidata

Dedico esta conquista ao meu amado avô,  
Lourival (*in memoriam*) e a toda minha família pelos ensinamentos,  
apoio, carinho, amor, por tudo que fizeram em toda trajetória da minha vida,  
serei eternamente grata.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades e por ter me dado forças e sabedoria para realização de mais uma etapa importante da minha vida.

A minha mãe *Dalva*, a meu pai *João Maria*, a minha avó Nina e minha tia *Leda*, que sempre me incentivaram nesta caminhada e, principalmente ao meu irmão João Paulo, por todo o seu incentivo e apoio.

Ao meu querido marido, *Antonio Carlos*, meu companheiro de todas as horas, que sempre esteve ao meu lado me dando amor, carinho, apoio, incentivo, paciência e compreensão ao longo destes anos.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. *Dulce Maria de Araújo Melo* pela orientação, paciência, confiança e contribuição para o desenvolvimento do trabalho.

A Dr<sup>a</sup>. *Andréia Cavalcante de Lima*, pela amizade, confiança, ajuda nas sínteses e discussão dos resultados, além de sempre me dar força e incentivo nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. *Juan Adanéz* pela ajuda na finalização deste trabalho e pela presença como membro da banca examinadora de qualificação.

Ao pesquisador Dr. *Juan Alberto Chavez Ruiz* pela atenção, paciência e ajuda prestadas durante o desenvolvimento do trabalho.

A professora, Dr<sup>a</sup>. *Sibele Berenice Castela Pergher*, pelas sugestões dadas durante o exame de qualificação para o melhoramento da tese.

Aos professores, Dr. *Bráulio Silva Barros*, Dr<sup>a</sup>. *Renata Martins Braga*, Dr<sup>a</sup>. *Patrícia Mendonça Pimentel* por aceitarem participar da banca de defesa da tese e pelas contribuições dadas ao trabalho na defesa.

A *Fabíola Carvalho*, responsável pelas análises realizadas no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER) no Laboratório de Processamento de Gás e a valiosa ajuda na interpretação dos resultados.

Aos amigos mais que especiais do Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos (LAPFIMC) da UFRN, *Sheyla Karoline*, *Micheline Araújo*, *Larissa Bezerra*, *Gislaine*, *Vamberto*, *Eduardo Galvão*, *Cláwsio*, *Yankel*, *Ferreira*

*Júnior, Pedro Henrique e Paulo Henrique* pela ótima convivência no ambiente de trabalho, trocas de experiências e pelas horas de descontração.

Aos colegas do NUPPRAR pela boa vontade em ajudar e colaboração na realização das análises.

A secretária, *Lídia Gabriela*, por toda a sua dedicação em ajudar e sua imensa paciência.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), *Ismael Torquato* pela competência e ajuda.

Ao PPGCEM pela realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro à pesquisa.

Enfim, a todas as pessoas amigas que, de forma direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e se fizeram presentes nesta jornada.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.  
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

**(Marthin Luther King)**

“O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita que é.  
Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma  
determinada coisa, é possível que acabe me tornando realmente  
incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho a convicção de que  
posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la,  
mesmo que não a tenha no começo.”

**(Mahatma Gandhi)**



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>CAPÍTULO 2- OBJETIVOS</b> .....	23
2.1. Objetivo Geral .....	23
2.2. Objetivos Específicos .....	23
<b>CAPÍTULO 3- REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	24
3.1. Efeito Estufa e Emissões de CO <sub>2</sub> .....	24
3.2. Sequestro de Carbono .....	27
3.3. Processos de captura de CO <sub>2</sub> .....	30
3.3.1. Captura Pós-combustão .....	32
3.3.2. Captura Pré-combustão.....	33
3.3.3. Captura Oxi-combustão .....	34
3.3.4. Combustão por Recirculação Química (CRQ) .....	36
3.4. Transportadores sólidos de oxigênio .....	39
3.4.1. Transportadores baseados em níquel .....	43
3.4.2 Transportadores baseados em cobre .....	46
3.4.3. Transportadores baseados em óxidos mistos.....	48
3.5. Métodos de preparação dos transportadores.....	49
3.5.1. Reação de Combustão .....	50
3.5.1.1. Reação de Combustão assistida por micro-ondas .....	52
3.5.2. Método de Impregnação .....	53
3.6. Espinélios .....	54
3.6.1. A Estrutura.....	54

<b>CAPÍTULO 4- METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	57
4.1. Materiais e Métodos .....	57
4.2. Síntese dos suportes.....	58
4.3. Introdução da fase ativa.....	61
4.4. Caracterização dos suportes e TSO's .....	63
4.4.1. Difração de raios X (DRX) .....	63
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	64
4.4.3. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	64
4.4.4. Avaliação da Reatividade dos transportadores sólidos de oxigênio no processo de Combustão por Recirculação Química .....	65
<b>CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	66
5.1. Difração de raios X (DRX).....	66
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	77
5.3. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	85
5.4. Avaliação da Reatividade dos transportadores sólidos de oxigênio no processo de Combustão por Recirculação Química .....	98
<b>CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES</b> .....	113
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	115

## RESUMO

Nos últimos anos, transportadores sólidos de oxigênio adequados têm sido desenvolvidos para serem utilizados em diferentes processos de Recirculação Química. O sucesso desta tecnologia está diretamente relacionado com a reatividade química e a capacidade de armazenamento de oxigênio do transportador. Desta forma, a pesquisa no desenvolvimento de novos materiais que possam ser aplicados ao processo torna-se de fundamental importância. Entre os possíveis candidatos estão os transportadores baseados em níquel e cobre por apresentarem propriedades termodinâmicas favoráveis. Neste trabalho, aluminatos do tipo  $MAl_2O_4$  ( $M=Mg$  e  $Ca$ ) e  $M_{0,9}B_{0,1}Al_2O_4$  ( $B=Ni$  e  $Cu$ ) usados como suportes, foram sintetizados pela reação de combustão assistida por micro-ondas e calcinados a  $900^\circ C/2h$ . Em seguida, os suportes foram impregnados com 10% (m/m) de níquel ou cobre e, posteriormente calcinados a  $600^\circ C/2h$  para obtenção dos transportadores sólidos de oxigênio, que foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Redução a temperatura programada (RTP). Reações simulando o processo de combustão por recirculação química foram realizados através de ciclos de redução/oxidação, com o objetivo de avaliar a reatividade dos transportadores. A análise de DRX mostrou picos de difração de estruturas tipo espinélio. Nos suportes dopados não foram verificadas a presença de fases secundárias, sugerindo que todo o metal foi incorporado à estrutura do espinélio. Nos transportadores sólidos de oxigênio, as fases NiO e CuO foram observadas após a impregnação das fases ativas sobre os diferentes suportes. Os resultados das avaliações dos ciclos químicos de redução/oxidação revelaram que os TSO's impregnados com níquel em diferentes suportes mostraram-se mais ativos, sendo potenciais candidatos para a aplicação na tecnologia de Recirculação Química.

Palavras chave: transportadores sólidos de oxigênio, aluminatos, combustão, recirculação química

## ABSTRACT

In recent years, solid carriers suitable oxygen have been developed for use in different chemical processes recirculation. The success of this technology is directly related to the chemical reactivity and the oxygen storage capacity of the carrier. Thus, research into the development of new materials that can be applied to the process becomes extremely important. Possible candidates are the carriers based on nickel and copper for presenting favorable thermodynamic properties. In this work, aluminates type  $MAl_2O_4$  ( $M = Mg$  and  $Ca$ ) and  $M_{0,9}B_{0,1}Al_2O_4$  ( $B = Ni$  and  $Cu$ ) that are used as supports were synthesized by combustion reactions assisted by microwave and calcined at  $900^\circ C/2h$ . Then, the carriers were impregnated with 10% (m/m) of nickel or copper, and subsequently calcined at  $600^\circ C/2h$  to obtain the solid oxygen carriers, which were characterized by X-ray diffraction (XRD) Microscopy scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed reduction (TPR). Reactions simulating the combustion process by chemical recirculation were performed by cycles reduction/oxidation, in order to evaluate the reactivity of carriers. XRD analysis revealed diffraction peaks of the spinel type structures. In the doped substrates were verified the presence of secondary phases, suggesting that all the metal was incorporated into the spinel structure. In solid oxygen carriers, the NiO and CuO phases were observed after impregnation of active phases on different media. The results of evaluations of chemical cycles reduction/oxidation revealed that TSO's impregnated with nickel in various media were more active and are potential candidates for use in the chemical recirculation technology.

Keywords: Solid oxygen carriers, aluminates, combustion, CLC

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

TSO's – Transportadores sólidos de oxigênio

CLC – Chemical Looping Combustion

CRQ – Combustão por Recirculação Química

RRQ – Reforma por Recirculação Química

BET – Método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

DRX - Difração de raios X

RTP - Redução à temperatura programada

ATG - Análise Termogravimétrica

MAUD – Do inglês: Materials Analysis using diffraction

“Sig”, “Rw” – Índice de confiabilidade do refinamento

FWHM – Largura de Pico a meia altura

HTS- Do inglês: High Temperature Shift

LTS- Do inglês: Low Temperature Shift

OSC – Do inglês: Oxygen Storage Capacity”, capacidade de armazenamento de oxigênio

IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

UNFCCC – Do inglês: United Nations Framework Convention on Climate Change

CCS – Do inglês: Carbon Capture and Storage

ICSD – Do inglês: Inorganic Crystal Structure Database

DCT – Detector de condutividade térmica

CFC's – Compostos clorofluorcarbonos

EOR – Do inglês: Enhanced Oil Recovery

ECBM – Do inglês: Enhanced Coal Bed Methane Recovery

CCGS – Do inglês: Carbon Capture and Storage

ppm – Partes por milhão

$R_O$  – Capacidade de transporte de oxigênio teórico

$R_{O_{exp}}$  – Capacidade de transporte de oxigênio experimental

$R_{OC}$  – Capacidade de transporte de oxigênio do transportador

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1- Concentração atmosférica global de CO <sub>2</sub> e variação média da temperatura global .....	26
Figura 3.2- Processo oceânico .....	28
Figura 3.3- Processos de injeção de CO <sub>2</sub> através de poços de injeção .....	30
Figura 3.4- Fluxograma das tecnologias convencionais de captura de CO <sub>2</sub> .....	31
Figura 3.5- Esquema do funcionamento do processo de captura de CO <sub>2</sub> pós-combustão ..	32
Figura 3.6- Esquema do funcionamento do processo de captura de CO <sub>2</sub> pré-combustão...	33
Figura 3.7- Esquema de funcionamento do processo de captura de CO <sub>2</sub> oxi-combustão...	35
Figura 3.8- Esquema geral da tecnologia por Recirculação Química .....	37
Figura 3.9- Conceito básico do processo de Combustão por Recirculação Química.....	38
Figura 3.10- Tipos de reatores e configurações que são aplicados na tecnologia de Recirculação Química (a) Reator de leito fluidizado interconectado, (b) reator alternado de leito fixo e (c) reator rotativo .....	39
Figura 3.11- Constante de equilíbrio, $K_{eq}$ , para a reação de redução com H <sub>2</sub> e CO em diferentes sistemas redox.....	41
Figura 3.12- Capacidade de transporte de oxigênio, $R_O$ , de diferentes sistemas redox .....	42
Figura 3.13- Representação da célula unitária da estrutura espinélio .....	55

### CAPÍTULO 4

Figura 4.1- Fluxograma das etapas para obtenção dos suportes através da reação de combustão assistida por micro-ondas. ....	60
Figura 4.2- Fluxogramas das etapas para preparação dos TSO's pelo método de impregnação úmida .....	62

## CAPÍTULO 5

- Figura 5.1- Padrões de difração de raios X dos suportes  $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . \* =  $MgAl_2O_4$  ○ =  $MgO$  ● =  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ◆ =  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ .....67
- Figura 5.2- Padrões de difração de raios X dos TSO's  $NiO/MgAl_2O_4$  e  $CuO/MgAl_2O_4$ . \* =  $MgAl_2O_4$  ▲ =  $NiO$  ▽ =  $CuO$  ..... 68
- Figura 5.3- Padrões de difração de raios X dos TSO's  $NiO/Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $CuO/Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . ● =  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ▲ =  $NiO$  ◆ =  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$  ▽ =  $CuO$  .....69
- Figura 5.4- Padrões de difração de raios X dos suportes  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . ❖ =  $CaAl_2O_4$ , □ =  $CaAl_4O_7$  △ =  $Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ◆ =  $Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ .....71
- Figura 5.5- Padrões de difração de raios X dos TSO's  $NiO/CaAl_2O_4$  e  $CuO/CaAl_2O_4$ . ❖ =  $CaAl_2O_4$ , □ =  $CaAl_4O_7$  ▲ =  $NiO$  ▽ =  $CuO$  .....73
- Figura 5.6- Padrões de difração de raios X dos TSO's  $NiO/Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $CuO/Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . □ =  $CaAl_4O_7$  ■ =  $Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$  △ =  $Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ▲ =  $NiO$  ▽ =  $CuO$  .....74
- Figura 5.7- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $NiO/MgAl_2O_4$  com aumento de (a) e (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 18000x.....7
- Figura 5.8- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $NiO/Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 18000x e (d) 27000x .....72
- Figura 5.9- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $NiO/Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 8000x, (c) 10000x e (d) 27000x .....73
- Figura 5.10- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $CuO/MgAl_2O_4$  com aumento de (a) 10000x e (b) 27000x .....74
- Figura 5.11- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $CuO/Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 18000x e (d) 27000x.....75
- Figura 5.12- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $CuO/CaAl_2O_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 18000x e (c) 27000x.....76
- Figura 5.13- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $CuO/Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 18000x e (d) 27000x .....77
- Figura 5.14- Perfis de RTP dos suportes parcialmente ativos  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ .....79



Figura 5.15- Perfis de RTP para os TSO's NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	80
Figura 5.16- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do TSO NiO/Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	81
Figura 5.17- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do TSO CuO/Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	82
Figura 5.18- Perfis de RTP dos suportes parcialmente ativos Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	84
Figura 5.19- Perfis de RTP para os TSO's NiO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e CuO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	85
Figura 5.20- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do TSO NiO/Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	86
Figura 5.21- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e do TSO CuO/Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	87
Figura 5.22- Perfis de RTP dos transportadores de oxigênio variando os suportes e mantendo NiO como fase ativa .....	88
Figura 5.23- Perfis de RTP dos transportadores de oxigênio variando os suportes e mantendo CuO como fase ativa.....	90
Figura 5.24- Ciclos OSC relativos ao consumo de H <sub>2</sub> dos transportadores do grupo Mg .	91
Figura 5.25- Ciclos OSC relativos ao consumo de H <sub>2</sub> dos transportadores do grupo Ca ..	92
Figura 5.26- Média das razões H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> dos transportadores do grupo Mg .....	93
Figura 5.27- Média das razões H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> dos transportadores do grupo Ca .....	94
Figura 5.28- Conversão do CH <sub>4</sub> dos transportadores do grupo Mg .....	95
Figura 5.29- Conversão do CH <sub>4</sub> dos transportadores do grupo Ca .....	96
Figura 5.30- Produtos formados na etapa de redução dos transportadores do grupo Mg. .	99
Figura 5.31- Produtos formados na etapa de redução dos transportadores do grupo Ca ...	100
Figura 5.32- Razão H <sub>2</sub> /CO para as amostras do grupo Mg .....	102
Figura 5.33- Razão H <sub>2</sub> /CO para as amostras do grupo Ca .....	102
Figura 5.34- Consumo de O <sub>2</sub> para as amostras do grupo Mg .....	103
Figura 5.35- Consumo de O <sub>2</sub> para as amostras do grupo Ca .....	103

Figura 5.36- Produtos formados na etapa de oxidação das amostras do grupo Mg .....104

Figura 5.37- Produtos formados na etapa de oxidação das amostras do grupo Ca .....105

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1: Distribuição e ocupação do número de cátions nos sítios na estrutura cristalina espinélio .....	51
---	----

### CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese dos transportadores sólidos de oxigênio .....	53
--	----

### CAPÍTULO 5

Tabela 5.1- Dados obtidos através do refinamento pelo método Rietveld para as amostras do Grupo Mg .....	65
--	----

Tabela 5.2- Dados obtidos através do refinamento pelo método Rietveld para as amostras do Grupo Ca .....	69
--	----

Tabela 5.3- Consumo total de H <sub>2</sub> dos suportes parcialmente ativos e TSO's do grupo Mg .....	83
--	----

Tabela 5.4- Consumo total de H <sub>2</sub> dos suportes parcialmente ativos e TSO's do grupo Ca .....	87
--	----

Tabela 5.5- Valores da capacidade de armazenamento de oxigênio (R <sub>O</sub> ) e (R <sub>Oexp.</sub> ), contribuições da fase ativa e dos suportes parcialmente ativos dos transportadores contendo NiO e CuO .....	97
---	----

Tabela 5.6- Valores de reatividade para os transportadores do grupo Mg .....	98
--	----

Tabela 5.7- Valores de reatividade para os transportadores do grupo Ca .....	98
--	----

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das questões ambientais que mais preocupa a sociedade é o aquecimento global, em função do aumento dos fenômenos naturais que ocorrem no planeta Terra, incluindo os gases que afetam o efeito estufa (vapor d'água, dióxido de carbono e metano). Estes gases são fundamentais para a manutenção da vida no nosso planeta, pois formam uma camada protetora na atmosfera que evitam a perda total da energia fornecida através do Sol, assegurando as condições ideais para conservação da vida. Entretanto, o aumento da concentração desses gases na atmosfera está relacionado com o aquecimento global (IPCC, 2007).

Nos últimos 50 anos, a atividade humana é considerada a principal responsável pelo aquecimento global, e os efeitos desta influência estão diretamente ligados ao aumento da emissão de gases de efeito estufa, particularmente o CO<sub>2</sub>, aliados a contribuição deste fenômeno para a acidificação dos oceanos, aumento do nível do mar e do número de espécies em extinção. Dessa forma, se faz necessário a busca de ações que visam a redução ou mitigação dessas emissões (IPCC, 2007; FANG; HAIBIN; ZENGLI, 2009; ADANEZ et al., 2012; LI et al., 2013).

Diversos trabalhos relatam que a concentração de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases do efeito estufa na atmosfera tem aumentado fortemente nas últimas décadas (CHO; MATTISSON; LYNKFELT, 2004; GARCÍA-LABIANO et al., 2006). Dados recentes confirmam que a elevada concentração de CO<sub>2</sub> é o resultado da grande dependência dos combustíveis fósseis, especialmente o carvão, para a produção de energia, o que contribui com mais de um terço de emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> (WANG et al., 2010; WANG et al., 2014). O dióxido de carbono é o gás de efeito estufa antrópico mais importante e o principal responsável pelo efeito estufa (IPCC, 2007). Até o final de 2010, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> aumentou para mais de 390 ppm, ou 39% acima dos níveis pré-industriais, podendo exceder até 450 ppm, ou seja não deve aumentar mais de 15% sobre as concentrações atuais (ADANEZ et al., 2012).

Devido ao significativo aumento nos teores de CO<sub>2</sub>, os processos de captura e armazenamento do mesmo surgem como uma das principais tecnologias para a redução deste gás. Porém, a separação de CO<sub>2</sub> de outros gases é a etapa que apresenta maior

dificuldade e representa 75% dos custos associados com a sua separação, armazenamento e transporte (FIGUEROA et al., 2008).

Atualmente, o processo denominado por *Chemical Looping Combustion* (CLC), o qual pode ser traduzido como Combustão por Recirculação Química (CRQ), é uma tecnologia bastante promissora para minimizar as emissões desses gases. Este processo envolve a captura de CO<sub>2</sub> a partir de processos de geração de energia com o intuito de satisfazer a demanda global contribuindo para o desenvolvimento sustentável do planeta. A CRQ é uma tecnologia limpa que pode ser utilizada para capturar CO<sub>2</sub> proveniente das grandes fontes de poluição, tais como as refinarias de petróleo, as quais requerem uma quantidade de energia muito elevada para os processos de transformação do petróleo (GAYÁN et al., 2009; RUIZ et al., 2011).

O sistema reacional é baseado na transferência de oxigênio do ar para o combustível através de um transportador sólido de oxigênio (TSO), que possui a função de transporte de oxigênio, circulando entre dois reatores, de leito fluidizados interconectados, denominados de reator de oxidação e reator de redução. No reator de oxidação, o oxigênio do ar é armazenado no transportador de oxigênio. Logo após a ativação, o TSO é então transferido para o reator de redução. Nesse reator, o oxigênio transportado pelo TSO é consumido pela reação com o combustível, reduzindo o transportador de oxigênio que volta ao reator de oxidação para ser regenerado ao seu estado inicial (SILVA, 2011).

O sucesso desta tecnologia está intimamente relacionado com a reatividade química e a capacidade de armazenamento de oxigênio do TSO. Deste modo, a pesquisa no aprimoramento dos materiais já existentes e desenvolvimento de novos, que possam ser aplicados ao processo de recirculação química torna-se de extrema importância. Diversos estudos têm sido investigados para selecionar um transportador de oxigênio que apresente elevada reatividade química, estabilidade sob ciclos de oxidação/ redução, resistência mecânica em leitos fluidizados e resistência à aglomeração, além de baixo custo de produção. Com base nisto, algumas características podem ser modificadas no material através dos diferentes métodos de preparação, solventes, dopagens, temperatura de calcinação, entre outras. (CARVALHO, 2013).

Entre os possíveis candidatos, os transportadores de oxigênio baseados em níquel e cobre têm sido extensivamente estudados na literatura, devido as suas propriedades termodinâmicas favoráveis. No entanto, os óxidos metálicos puros não

satisfazem as características necessárias e a taxa de reação diminui rapidamente ao decorrer dos ciclos redox (DE DIEGO et al., 2004), o que mostra a necessidade da utilização de um suporte. Óxidos de níquel e cobre têm sido propostos para serem suportados em vários materiais inertes e, como resultado, taxas de reação suficientemente elevadas são obtidas durante sucessivos ciclos de oxidação e redução (GARCÍA-LABIANO et al., 2006).

A alumina vem sendo amplamente utilizada como suporte para estes TSO's. Seu uso como suporte melhora algumas das propriedades físicas do transportador de oxigênio, tais como a resistência mecânica e/ou comportamento de aglomeração das partículas. No entanto, a redução das partículas  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é limitada pela transformação parcial de NiO na fase espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (RYU et al., 2003) que apresenta baixa reatividade frente a tecnologia de CRQ. Para evitar ou minimizar a interação do óxido de níquel com a alumina, algumas alterações são feitas no suporte por intermédio de tratamentos térmicos ou desativação química, com a finalidade de aumentar a reatividade do TSO. A adição de cálcio ou magnésio à mistura  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  melhora o comportamento do transportador por meio da formação de uma estrutura espinélio mais estável do tipo  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (GAYÁN et al., 2008; CABELLO et al., 2014).

De acordo com Silva (2007), a alumina pode apresentar várias mudanças de fases com o aumento da temperatura, sendo a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a mais estável. Entretanto, ela possui baixa área específica, o que pode reduzir a dispersão da fase ativa, desfavorecendo o uso para a tecnologia CRQ. A síntese de novos suportes dopados, nos quais elementos dopantes são adicionados à estrutura da alumina com o intuito de mantê-la estável termicamente é uma alternativa bastante promissora (CARVALHO, 2013).

Tendo em vista a necessidade de desenvolver novos TSO's e suportes que melhorem o seu desempenho frente ao processo de Combustão por Recirculação Química (CRQ) quanto para Reforma por Recirculação Química (RRQ), transportadores sólidos de oxigênio a base de níquel e cobre suportados em aluminatos foram preparados neste trabalho através da reação de combustão assistida por micro-ondas e método de impregnação por via úmida, com o objetivo de avaliar a reatividade dos transportadores sólidos de oxigênio no processo Recirculação Química.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal a preparação de transportadores sólidos de oxigênio, a base de níquel e cobre sobre suportes inertes e parcialmente ativos, através da impregnação úmida para posterior estudo da reatividade frente ao processo de Combustão por Recirculação Química.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Preparar os suportes inertes ( $MgAl_2O_4$  e  $CaAl_2O_4$ ) e parcialmente ativos ( $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ ,  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ,  $Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ) através da reação de combustão assistida por micro-ondas;
- Fixar a fase ativa nos suportes preparados pelo método de impregnação úmida;
- Estudar a influência dos diferentes suportes e das fases ativas (NiO e CuO) nos transportadores sólidos de oxigênio;
- Avaliar a reatividade dos TSO's quanto a tecnologia de Combustão por Recirculação Química.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Efeito Estufa e Emissões de CO<sub>2</sub>

Atualmente, o mundo passa por um processo importante de conscientização com relação à necessidade de preservação ambiental, o que tem estimulado a busca por novas tecnologias e materiais para mitigação dos impactos ao meio ambiente. Uma das questões ambientais que mais preocupa a sociedade é o aquecimento global em função do aumento dos fenômenos naturais excepcionais que ocorrem no nosso planeta (IPCC, 2007; IEA, 2013).

A Revolução Industrial trouxe a necessidade de maiores níveis de geração de energia, queima de combustíveis fósseis, produções químicas, queimadas de florestas, pastos e campos, pecuária e agricultura. Essas atividades contribuíram e ainda contribuem para aumentar a retenção da energia solar na atmosfera, porque emitem gases, principalmente o CO<sub>2</sub>, responsável pelo aquecimento global e uma série de consequências climáticas (WATSON, 2001).

De acordo com o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), a causa do acelerado aquecimento global nos últimos 50 anos pode ser atribuída às atividades humanas, como consequência da emissão de gases para a atmosfera, os chamados gases do efeito estufa, que exercem uma forte influência sobre o clima do planeta (ADANEZ et al., 2012). Desde o primeiro relatório do IPCC em 1990, as projeções avaliadas sugeriram aumentos na temperatura média global entre cerca de 0,15 e 0,3°C nos anos de 1995 a 2005. Esses dados podem ser comparados com os valores observados de cerca de 0,2°C por década, fortalecendo a certeza nas projeções a curto prazo (IPCC, 2007). O aumento verificado na média global em meados do século XX provavelmente ocorreu devido ao aumento nas concentrações de gases do efeito estufa, que leva ao aquecimento da superfície terrestre e da atmosfera.

O efeito estufa, é um fenômeno natural, que retém a energia proveniente do Sol que possibilita a vida na Terra. Estima-se que, sem o efeito estufa a temperatura média da Terra seria de 33°C menor que a atual, este fenômeno torna-se fundamental para a realização das atividades humanas em diversas áreas do planeta. A energia solar chega na atmosfera terrestre como luz visível, raios ultravioleta e radiação infravermelha. A

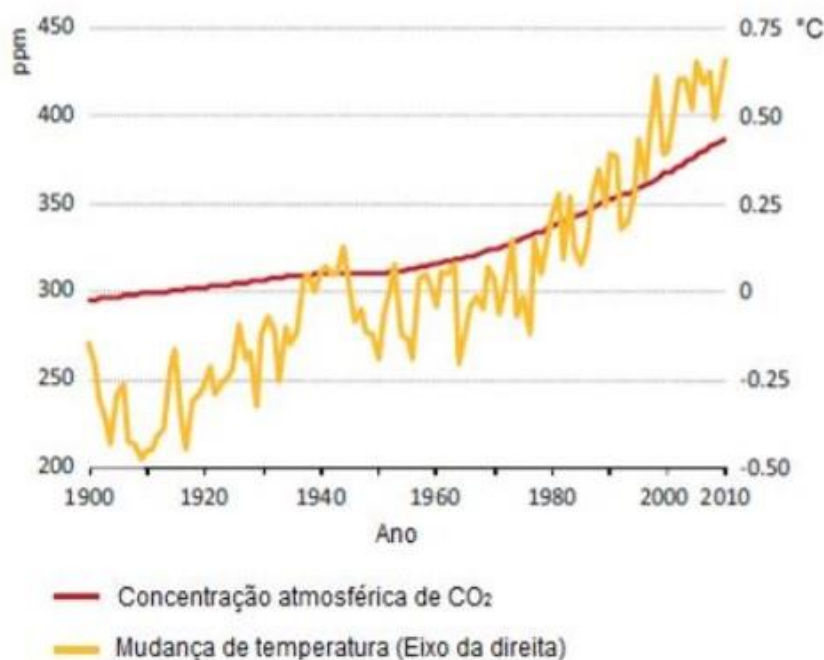


grande maioria dos raios ultravioleta são refletidos através da camada de ozônio existente nas regiões mais altas da atmosfera e, retorna ao espaço. Outra parte da energia que passa pela camada de ozônio é composta por luz visível e radiação infravermelha. Pouco mais da metade dessa energia é radiação infravermelha, que é em sua maior parte absorvida pela superfície da Terra. A retenção da radiação infravermelha é ocasionada pelos gases do efeito estufa: vapor d'água, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, SF<sub>6</sub> e outros com menor participação, como os CFC's (LEGGET, 1992; IPCC, 2007; HOSSAIN; DE LASA, 2008).

Muitas pesquisas apontaram o CO<sub>2</sub> como principal gás do efeito estufa, em decorrência de dois fatores. O primeiro é que ele representa as maiores emissões de todas as emissões antrópicas, já o segundo é o alto tempo de residência na atmosfera, o tempo de vida do CO<sub>2</sub> pode durar para sempre (ADANEZ et al., 2012).

Nos últimos anos, a concentração de dióxido de carbono tem aumentado acentuadamente como resultado da dependência dos combustíveis fósseis para a produção de energia, conforme pode-se verificar na Figura 3.1. Desde o início da Revolução Industrial em 1850, estima-se que a concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> tenha aumentado de um valor pré-industrial de 280 ppm para 379 ppm, em 2005 e ultrapassado 390 ppm, até o final de 2010. Nos dias atuais, esta concentração encontra-se em torno de 397,13 ppm, com tendência de aumento devido à crescente demanda global por energia (ADANEZ et al., 2012; TANS, 2014).

Figura 3.1- Concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> e variação média da temperatura global.



Fonte: Adaptação de TANS, 2014.

Em 1997, as nações participantes *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) redigiu o acordo histórico conhecido como Protocolo de Quioto. Em 2005, o Protocolo de Quioto foi ratificado por 39 países desenvolvidos e propôs uma redução média das emissões de gases de efeito estufa de 5,2% sobre o período de 2008 a 2012 em comparação aos níveis pré-industriais. Uma abordagem possível para minimizar as emissões de CO<sub>2</sub> seria aumentar o uso de recursos energéticos renováveis, tais como a biomassa, as energias solares e a eólica (HOSSAIN; DE LASA, 2008; ADANEZ et al., 2012).

Nos últimos anos observou-se um aumento na implementação de energias renováveis, como a eólica e solar. Além disso, a eficiência energética continua crescendo significativamente devido ao aumento de investimentos públicos na área de pesquisa e desenvolvimento energético. No setor de transportes, grandes fabricantes de automóveis têm adicionado às suas linhas veículos híbridos e totalmente elétricos e, alguns países lançaram planos de incentivo para a compra desses veículos. Estas iniciativas representam os primeiros passos para transformar o modo de fornecer e

utilizar a energia. Desta forma, devido ao significativo aumento nos teores de CO<sub>2</sub> muitos esforços têm sido dedicados para diminuir essas emissões. O aumento da eficiência de conversão de energia, assim como o crescimento na utilização de recursos renováveis não será suficiente para suprir a crescente demanda de energética e combustíveis fósseis (GARCÍA-LABIANO et al., 2006). Logo, medidas necessárias surgem como uma opção viável para mitigar as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub>.

### 3.2 Sequestro de Carbono

O sequestro de carbono constitui um mecanismo de transferência de carbono da atmosfera para a biosfera (sequestro por biomassa), hidrosfera (sequestro oceânico) e litosfera (sequestro geológico).

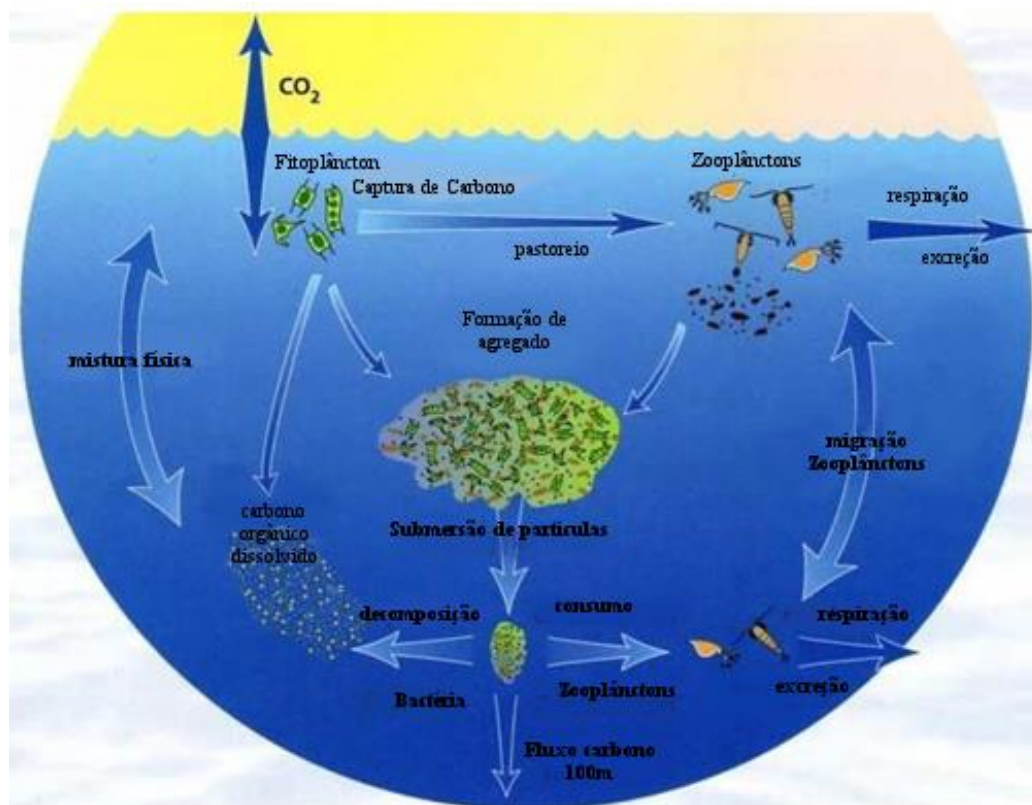
O sequestro de carbono através da biomassa trata-se da absorção de grandes quantidades de gás carbônico presentes na atmosfera a partir da absorção de CO<sub>2</sub> por biomassa. A forma mais comum de sequestro de carbono é naturalmente realizada pelas florestas. Na fase de crescimento, as árvores demandam uma quantidade muito grande de carbono para se desenvolver e acabam tirando esse elemento do ar. Esse processo natural ajuda a diminuir consideravelmente a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

Quando as florestas são cortadas, grande parte do carbono das árvores queimadas ou em decomposição, é emitida para a atmosfera. No entanto, quando novas florestas são plantadas, as árvores em crescimento absorvem dióxido de carbono, removendo-o da atmosfera. As florestas são um dos maiores reservatórios de carbono, contendo cerca de 80% de todo o carbono estocado na vegetação terrestre e cerca de 40% do carbono presente nos solos (CARVALHO, 2013).

O sequestro oceânico é o processo em que se transfere o dióxido de carbono para a hidrosfera (Figura 3.2). Pelo processo biológico tradicional, os fitoplânctons e outros organismos marinhos, similarmente ao que acontece com as árvores, realizam a fotossíntese e convertem o carbono em moléculas orgânicas e, eventualmente, em carbonato de cálcio para formar seus esqueletos (FILHO, 2009). Em condições naturais,

o carbono aprisionado nesse reservatório sedimentar gasta pelo menos 400 milhões de anos para voltar a atmosfera através de emissões vulcânicas e hidrotérmicas.

Figura 3.2- Processo oceânico.



Fonte: Adaptado de USP.

Segundo Esteves e Morgado (2010), a Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (CCGS- *Carbon Capture and Geological Storage*) é um processo de mitigação de mudanças climáticas, pelo qual o  $\text{CO}_2$  gerado por atividades industriais concentradas, no caso das termelétricas, unidades de extração de combustíveis fósseis e demais processos industriais que utilizam a combustão, é capturado e armazenado em formações geológicas. No Brasil, estima-se que as reservas de pré-sal, que possuem uma concentração de  $\text{CO}_2$  duas a três vezes superior à dos reservatórios, possam um potencial de emitir durante a sua exploração um total de  $3\text{Gt}/\text{CO}_2$ .

A captura e Armazenamento Geológico de Carbono é uma alternativa na redução e estabilização das emissões de gases de efeito estufa em uma perspectiva de

desenvolvimento sustentável, e está baseado no princípio de "devolver o carbono de volta ao subsolo". Basicamente, pode ser dividida em seis etapas, a primeira etapa do processo é a separação que visa separar o CO<sub>2</sub> dos demais gases de exaustão de um processo industrial de combustão. A etapa seguinte é a desidratação que pode se tornar indispensável, caso o CO<sub>2</sub> tenha algum grau de umidade que possa levar a corrosão aos elementos de transporte. Logo após ocorre a compressão, pois o CO<sub>2</sub> precisa ser comprimido para ser transportado. Em seguida acontece a etapa de transporte, no qual o CO<sub>2</sub> é transportado por carbidutos e por fim, a injeção, onde o CO<sub>2</sub> é injetado através de poços de injeção cuja tecnologia já é amplamente dominada e já vem sendo utilizada há muito tempo pelas empresas de produção de óleo no processo de *Enhanced Oil Recovery* (EOR), Recuperação Avançada de Óleo. Existem várias opções de locais seguros para a injeção, entre as quais pode-se citar:

- Campos de produção de petróleo esgotados ou em via de esgotamento

A opção de injeção em campos de produção de petróleo em vias de esgotamento, além da função de sequestro do CO<sub>2</sub>, cumpre o papel de aumentar a produção de óleo no processo EOR.

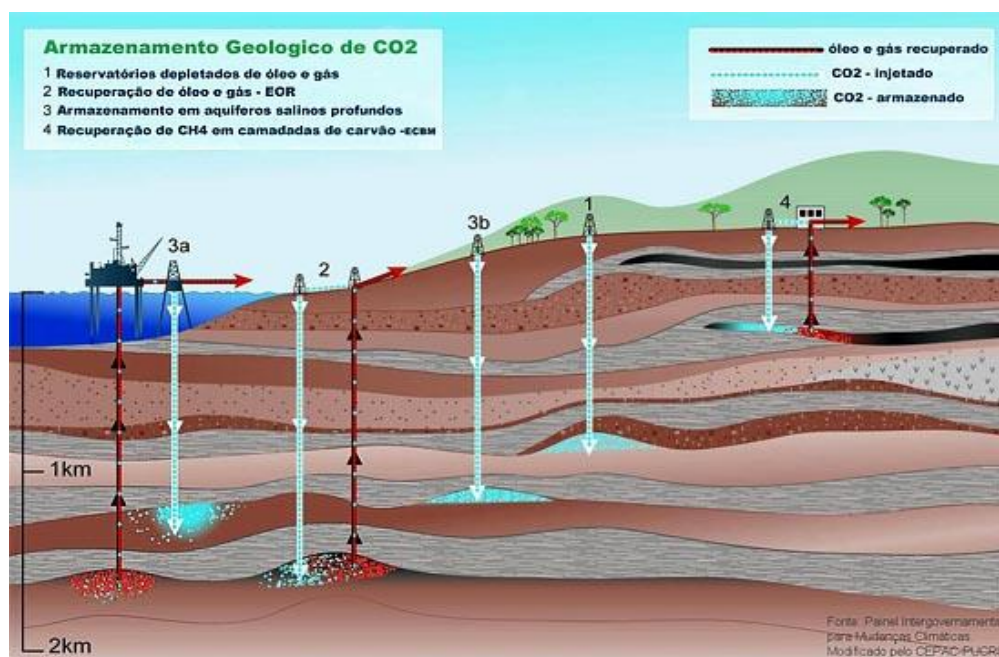
- Aquíferos salinos

Os aquíferos salinos estão espalhados por todo o subsolo do planeta. Consistem em reservatórios de água subterrânea com alta salinidade, portanto, não podem ser utilizadas, nem para agricultura nem tampouco para consumo animal e humano. Esta alternativa de armazenar CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos é bastante promissora.

- Leitos de carvão

Para viabilização do armazenamento de CO<sub>2</sub> em leitos de carvão, esta metodologia deve estar associada ao processo de produção de metano a partir de leitos de carvão. A injeção de CO<sub>2</sub> visa a recuperação da produção do metano *Enhanced Coal Bed Methane Recovery* (ECBM), Recuperação Avançada de Metano em Camadas de Carvão, (Figura 3.3).

Figura 3.3- Processos de injeção de CO<sub>2</sub> através de poços de injeção.



Fonte: PUCRS/CEPAC.

### 3.3 Processos de Captura de CO<sub>2</sub>

Entre as diversas opções de redução das emissões antrópicas de CO<sub>2</sub>, o desenvolvimento de tecnologias para capturar e armazenar permanentemente tem sido identificado como uma alternativa relevante no futuro, sendo a implementação destas tecnologias mais viáveis em usinas estacionárias. A tecnologia *Carbon Capture and Storage* (CCS) é um processo que envolve a separação de CO<sub>2</sub> emitido por indústrias e fontes energéticas, onde o mesmo é comprimido e transportado para um local de armazenamento estável e adequado, por exemplo, em formações geológicas, permanecendo por um longo período de tempo (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2012). Esta tecnologia já vem sendo utilizada há alguns anos nos setores da química e petróleo, no entanto, a desvantagem é a baixa eficiência da geração de energia e elevados custos relacionados a captura de CO<sub>2</sub> (YANG et al., 2012). Para que este processo seja economicamente viável, uma corrente concentrada de CO<sub>2</sub> é necessária (ADANEZ et al., 2012). Nos últimos anos, muitas pesquisas têm como alvo principal a obtenção de fluxos de gases de combustão com altas concentrações de CO<sub>2</sub> (>90%), especialmente

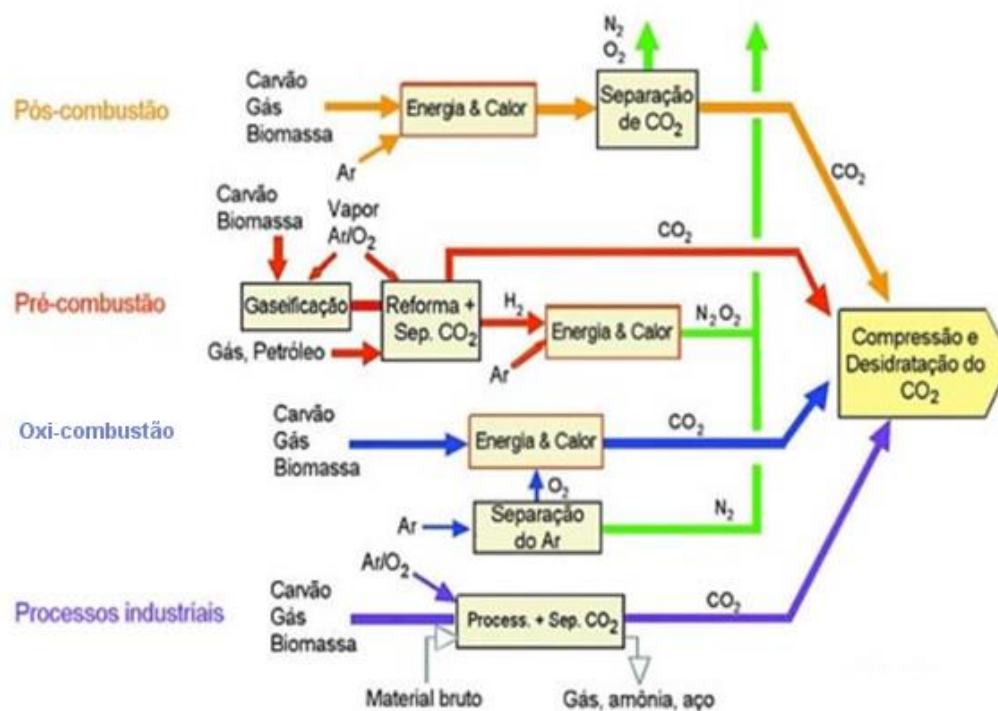
no setor de produção de energia, que é responsável por aproximadamente 30% de todas as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> (NOORMAN; ANNALAND; KUIPERS, 2010).

O aumento do mercado do CO<sub>2</sub> derivado da captura, da recuperação secundária de petróleo e do crescente interesse na redução das emissões atmosféricas de gases de efeito estufa tem incentivado inúmeras pesquisas no âmbito da recuperação deste gás, decorrente da queima de combustíveis fósseis.

O mais adequado para esse processo seria a captura de CO<sub>2</sub> diretamente das fontes poluidoras, principalmente da combustão de combustíveis fósseis usados na geração de energia, no processamento de combustíveis (refinarias de petróleo), em instalações de processamento de gás natural e na produção de combustíveis sintéticos.

As emissões de dióxido de carbono podem ser minimizadas através de processos que visam a captura e armazenamento do mesmo. A pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão são as rotas tecnológicas mais discutidas atualmente. Na Figura 3.4 são esquematizados os sistemas e processos básicos para a captura de CO<sub>2</sub>. A principal diferença entre estas tecnologias está na etapa de separação do dióxido de carbono.

Figura 3.4- Fluxograma das tecnologias convencionais de captura de CO<sub>2</sub>.



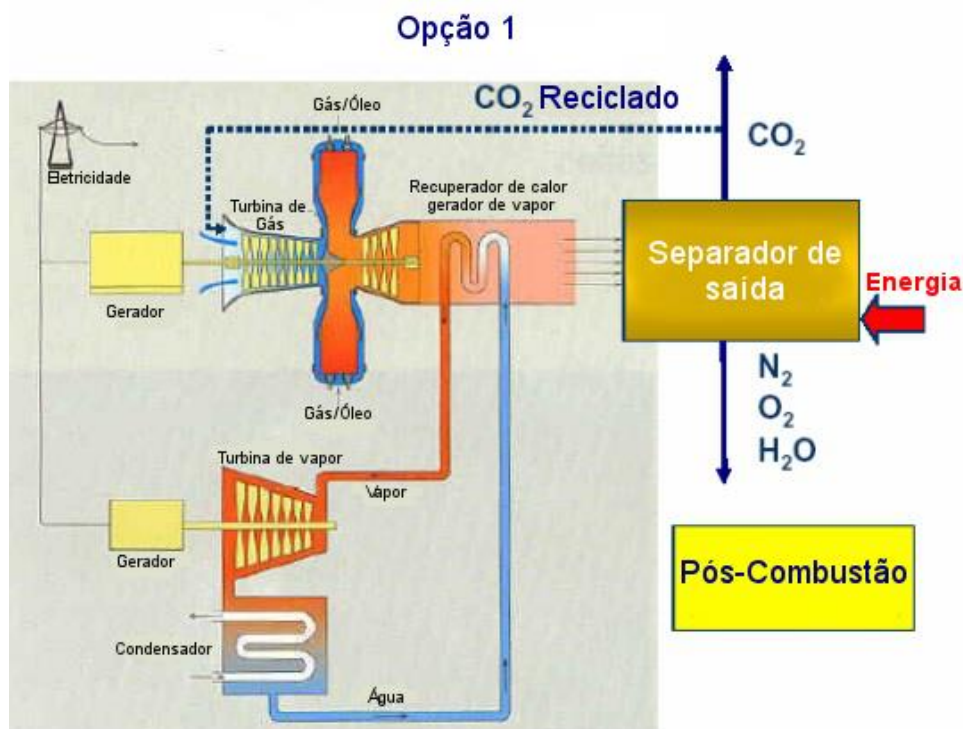
Fonte: Adaptado de PUCRS/CEPAC.



### 3.3.1 Captura Pós-combustão

A captura de CO<sub>2</sub> chamada de pós-combustão envolve a remoção do dióxido de carbono de gases produzidos e emitidos para a atmosfera após o processo de queima dos combustíveis fósseis ou biomassa. Os produtos da combustão possuem baixas concentrações de CO<sub>2</sub> (3 a 15% vol.). Além disso, ocorrem a temperaturas acima de 100°C e a pressão atmosférica (FIGUEROA et al., 2008; KETZER et al., 2012; MARKEWITZ et al., 2012). Segundo Yang et al., (2008) esta rota consome mais energia e reduz o rendimento do processo industrial. Uma alternativa para o método de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão é a utilização da criogenia, adsorção, absorção química ou física, ou ainda através de tecnologias de membranas de separação de gás, dessa forma então o CO<sub>2</sub> pode ser secado e pressurizado para transporte (CARVALHO, 2013; SILVA, 2013). A Figura 3.5 mostra o funcionamento do processo de captura pós-combustão.

Figura 3.5- Esquema do funcionamento do processo de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão.



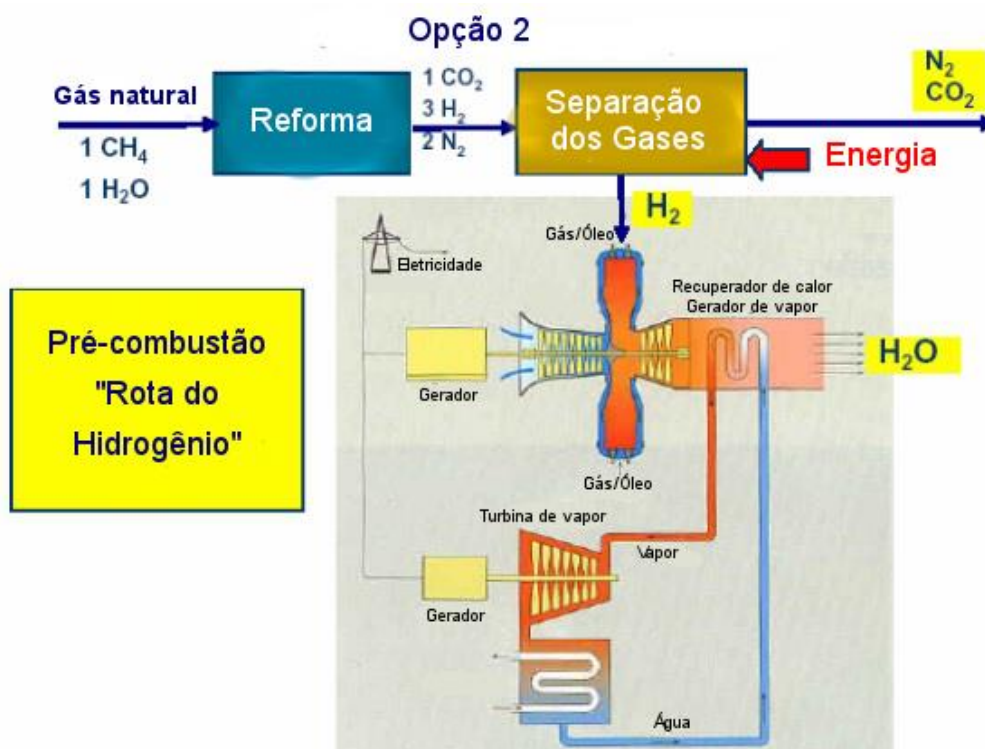
Fonte: Adaptado de MOURE, 2008.



### 3.3.2 Captura Pré-combustão

No processo de pré-combustão, em uma primeira etapa, ocorre uma reação química entre o combustível (carvão, gás natural ou biomassa) com vapor e ar ou oxigênio para produzir uma mistura gasosa, contendo principalmente gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ). O monóxido de carbono produzido reage com vapor de água em um reator catalítico, a fim de produzir  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  a alta pressão (20 a 70 bar) e teores na faixa de 15-60% vol., o qual é separado por um processo de absorção física ou química. O produto resultante consiste de um combustível rico em hidrogênio que pode ser utilizado em muitas aplicações, tais como caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores e células de combustível (IPCC, 2005; FIGUEROA et al., 2008; KETZER et al., 2012; MARKEWITZ et al., 2012). A captura pré-combustão é uma rota mais barata que o processo de captura pós-combustão. Além disso, as usinas que utilizam a captura pré-combustão são mais eficientes (YANG et al., 2008; SILVA, 2013). A Figura 3.6 ilustra como é descrito o processo.

Figura 3.6- Esquema do funcionamento do processo de captura de  $\text{CO}_2$  pré-combustão.



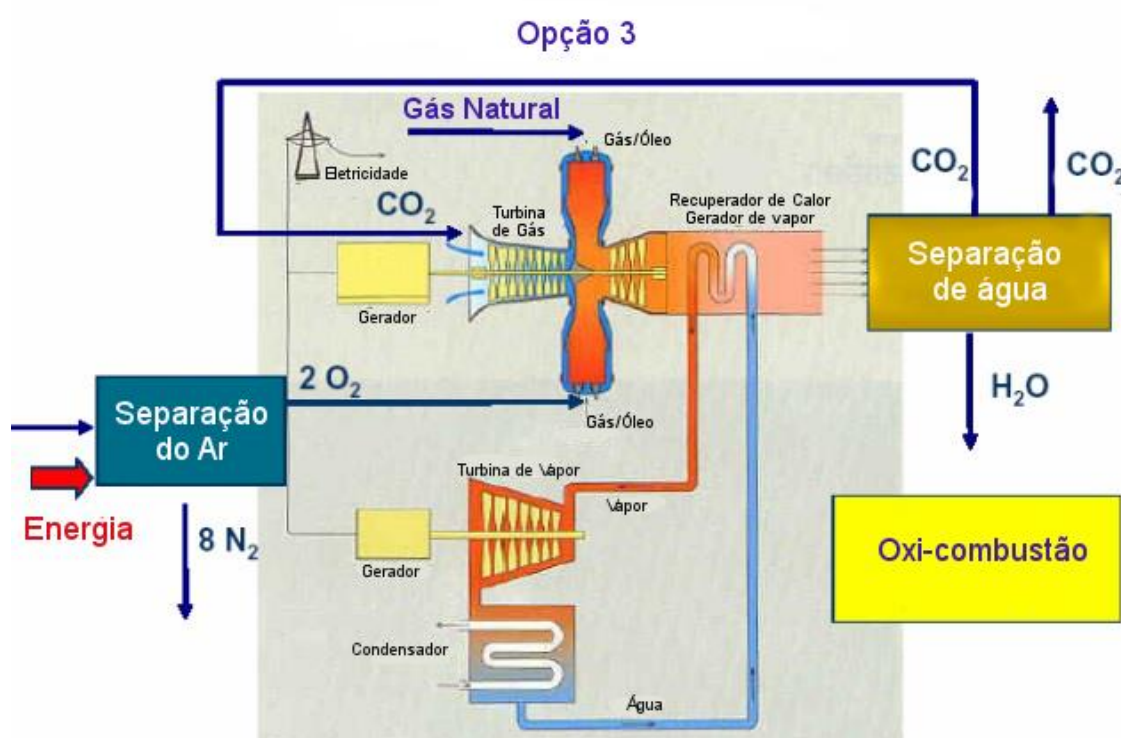
Fonte: Adaptado de MOURE, 2008.

### 3.3.3 Captura Oxi-combustão

No processo de captura com oxigênio (oxi-combustão), o combustível é queimado com o oxigênio quase puro ao invés de utilizar o ar, obtido pelo processo de separação do ar. O gás de combustão produzido é composto basicamente por CO<sub>2</sub> e vapor de água, o qual pode ser facilmente condensado, resultando em uma corrente seca de CO<sub>2</sub> altamente concentrada, (teor superior a 80% vol.), comprimido para o seu transporte e armazenamento (IPCC, 2005; FIGUEROA et al., 2008; KETZER et al., 2012; MARKEWITZ et al., 2012; CARVALHO, 2013). De acordo com Yang et al., (2008), neste processo, partículas e compostos de enxofre, que possam estar presentes no combustível utilizado, são removidos na primeira corrente de escape. O funcionamento do processo de captura de CO<sub>2</sub> via processo oxi-combustão é mostrado na Figura 3.7.

A principal vantagem desta tecnologia é a ausência de gases NO<sub>x</sub> e o controle na separação do CO<sub>2</sub>. A desvantagem é a corrosão dos equipamentos pela maior concentração de SO<sub>2</sub> na corrente dos gases de escape. Este processo é pouco utilizado e seu funcionamento, assim como manutenção e custos são comparáveis aos da captura via pós-combustão (YANG et al, 2008; SILVA, 2013).

Figura 3.7- Esquema de funcionamento do processo de captura de CO<sub>2</sub> oxi-combustão.



Fonte: Adaptado de MOURE, 2008.

Novas técnicas de fornecimento de oxigênio para o combustível estão sendo desenvolvidas, tais como o sistema de membranas e a combustão por recirculação química (CRQ), visando aumento na eficiência e redução de custos para os sistemas de captura (IPCC, 2005). O processo CRQ tem potencial para fornecer uma tecnologia mais eficiente e de menor custo. Esta tecnologia foi inicialmente proposta para aumentar a eficiência térmica em centrais de geração de energia, porém logo após foi identificado como tendo vantagens na separação de CO<sub>2</sub> com perdas mínimas de energia (RICHTER; KNOCHÉ, 1983; ISHIDA; ZHENG; AKEHATA, 1987 apud HOSSAIN; DE LASA, 2008).

### 3.3.4 Combustão por Recirculação Química (CRQ)

Atualmente, uma nova tecnologia bastante promissora tem chamado atenção da comunidade científica com a finalidade de produzir energia limpa a partir de combustíveis. O processo de Combustão por Recirculação Química surge como uma das melhores alternativas para minimizar o custo econômico de captura de CO<sub>2</sub> e, para aumentar a eficiência em relação a outros processos com o mesmo propósito (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2012; ADANEZ et al., 2012).

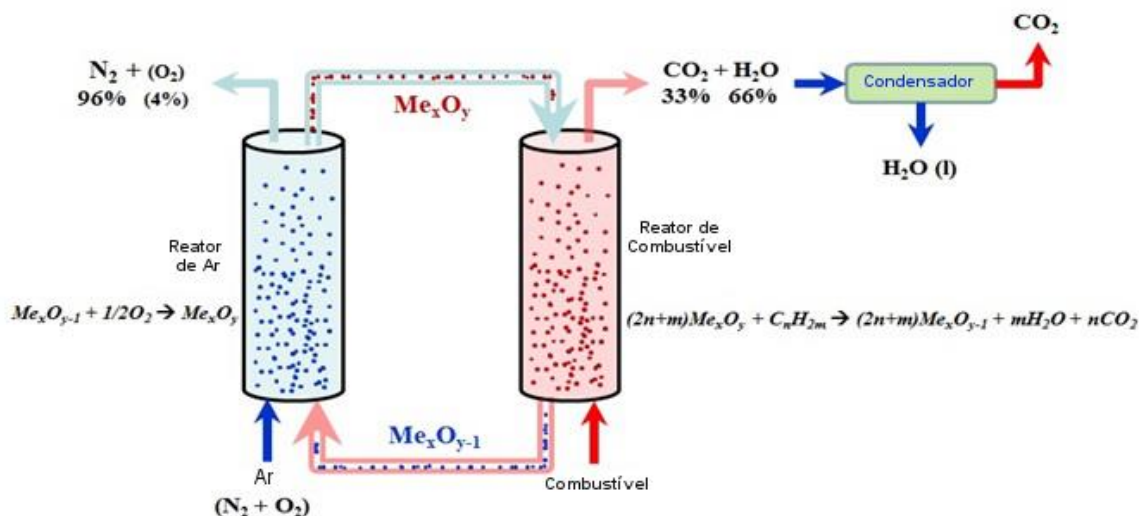
O sistema de Recirculação Química foi introduzido por Richter & Knoche, (1983) para aumentar a eficiência térmica e conseqüentemente melhorar a geração de energia das usinas. Eles sugeriram a reação de oxidação do combustível em duas reações intermediárias usando óxidos metálicos a base de cobre, níquel e cádmio como transportadores (FIGUEROA et al., 2008; CHIU; KU, 2012).

A Combustão por Recirculação Química consiste na produção de energia com a separação de CO<sub>2</sub> dos outros gases em uma única etapa, diminuindo os gastos energéticos para separá-lo do N<sub>2</sub>, uma vez que nas tecnologias acima citadas, o mesmo encontra-se diluído. Isso ocorre pelo fato do oxigênio necessário para a combustão do combustível ser advindo da estrutura do transportador, que é livre de N<sub>2</sub>. Dessa forma, o gás produzido é rico em CO<sub>2</sub> concentrado (GRANITE; O'BRIEN, 2005).

Uma vantagem significativa da CRQ quando comparada com a combustão convencional é que o CO<sub>2</sub> está inerentemente separado dos outros componentes do gás de combustão, isto é, não diluídos em N<sub>2</sub>, sem despendar qualquer energia necessária para a separação de CO<sub>2</sub> (SIRIWARDANE et al., 2013).

O fundamento da tecnologia dos ciclos químicos consiste na transferência do oxigênio do ar para o combustível por meio de um transportador sólido de oxigênio a base de óxido metálico que circula entre os dois reatores de leito fluidizado interconectados, evitando o contato direto entre o combustível e o ar, inibindo a liberação de compostos NO<sub>x</sub> para a atmosfera (MATTISSON et al., 2009). Na Figura 3.8 é demonstrado o esquema geral do processo.

Figura 3.8- Esquema geral da tecnologia por Recirculação Química.



Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2013.

Inicialmente, no reator de ar, o transportador é oxidado pelo oxigênio como segue a equação (3.1). No reator de combustível, o óxido metálico é reduzido pela reação com o combustível produzindo  $CO_2$  e  $H_2O$ , de acordo com a equação (3.2). O conceito básico desta tecnologia pode ser ilustrado na Figura 3.9. A quantidade de energia liberada ou necessária aos reatores depende destas duas reações, bem como da temperatura dessas reações e do transportador utilizado (YANG et al., 2008).

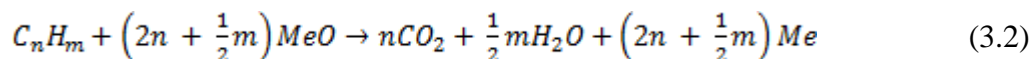
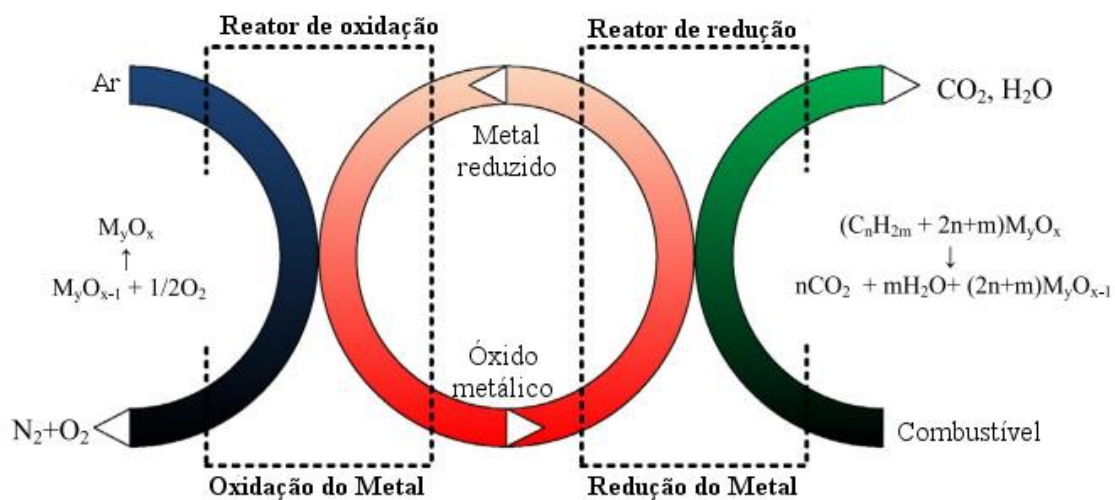


Figura 3.9- Conceito básico do processo de Combustão por Recirculação Química.

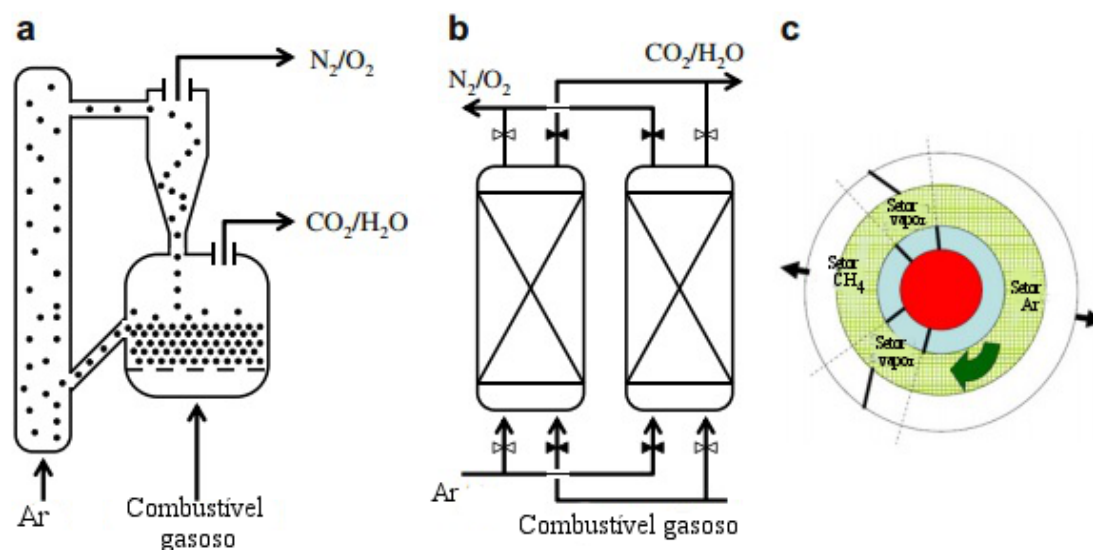


Fonte: Adaptado de ZHOU; HAN; BOLLAS, 2013.

Adanez et al., (2012) mostra diferentes tipos de reatores e configurações que podem ser utilizados na tecnologia de Recirculação Química (Figura 3.10), são eles: reatores de leitos fluidizados interconectados, reatores alternados de leito fixo e reator rotativo.

Figura 3.10- Tipos de reatores e configurações que são aplicados na tecnologia de Recirculação Química.

(a) Reator de leito fluidizado interconectado, (b) reator alternado de leito fixo e (c) reator rotativo.



Fonte: Adaptado de HAKONSEM et al., 2010 apud ADANEZ et al., 2012.

### 3.4 Transportadores sólidos de oxigênio

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para selecionar um material que atenda as características necessárias para que estes TSO's sejam aplicados em diferentes processos. O fator determinante no desenvolvimento da tecnologia de CRQ é a escolha do transportador sólido de oxigênio. Portanto, para um material ser considerado um possível candidato para esta tecnologia, algumas propriedades devem ser atendidas, tais como: capacidade de transporte de oxigênio suficiente; termodinâmica favorável em relação à conversão do combustível em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; resistência e estabilidade durante os ciclos redox consecutivos; alta reatividade química frente às reações de redução do gás combustível e oxidação pelo oxigênio do ar; resistência à sinterização, aglomeração e ao atrito; deposição de carbono insignificante; ser economicamente viável e ambientalmente seguro (CHO; MATTISSON; LYNGFELT, 2004; ADANEZ et al., 2012; HOSSAIN; DE LASA, 2008; WANG et al., 2014; RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2011; GARCÍA-LABIANO et al., 2005; ADANÉZ et al., 2006).

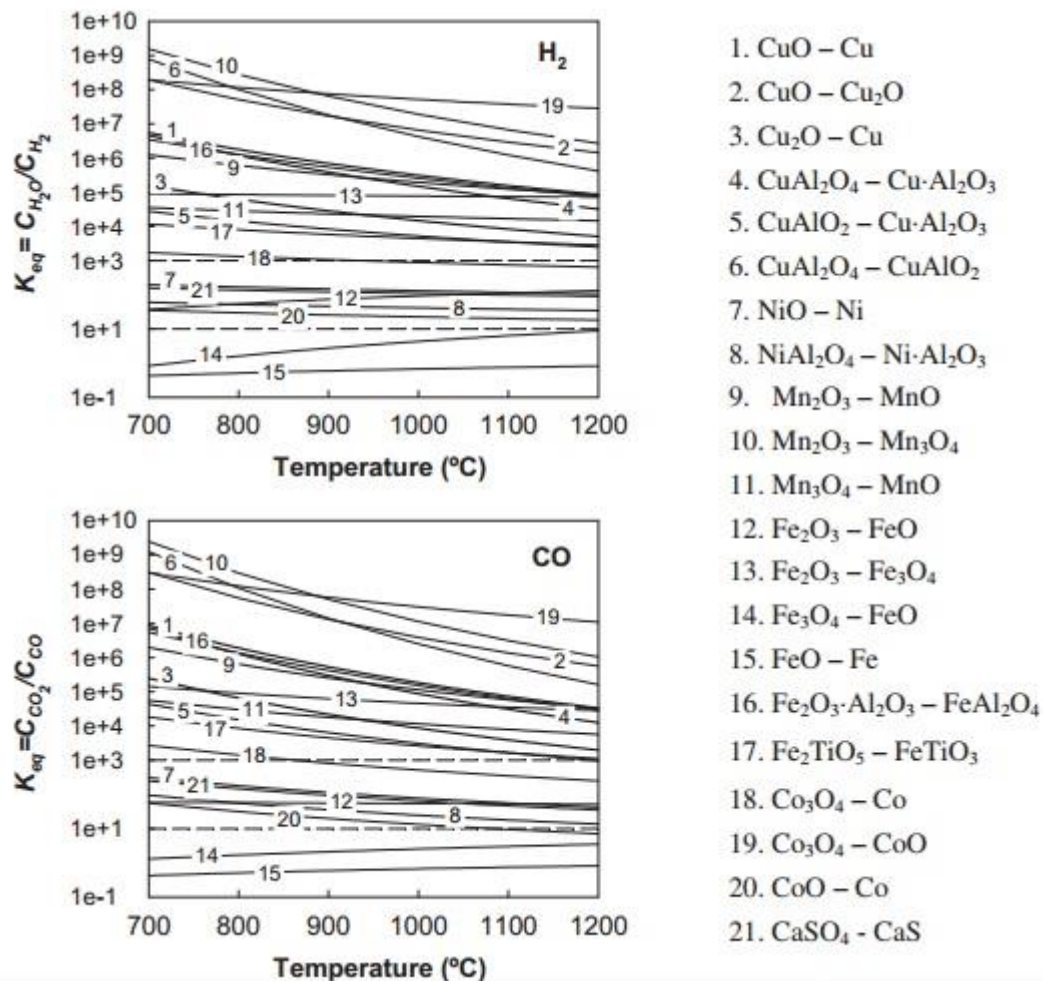
Nos últimos anos, diferentes óxidos metálicos têm sido propostos na literatura como possíveis candidatos à transportadores para o processo de CRQ, por possuírem propriedades termodinâmicas favoráveis, dentre eles estão os óxidos de metais de transição, tais como o níquel, cobre, cobalto, ferro e manganês (ABAD et al., 2007; HOSSAIN; DE LASA, 2008). Normalmente, os óxidos de metais puros não cumprem as características acima citadas e a sua taxa de reação diminui rapidamente em alguns ciclos (DE DIEGO et al., 2004; ISHIDA; JIN, 1996), mostrando a necessidade de utilizar um suporte. O suporte proporciona uma maior área de superfície para a reação, aumentando a resistência mecânica e a resistência ao atrito, assim como favorecendo a condutividade iônica do sólido (ADANEZ et al., 2012; ISHIDA; JIN, 1994). Os diversos suportes comumente empregados são: a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou ( $\text{ZrO}_2$  estabilizada com ítria,  $\text{MgO}$  ou  $\text{CaO}$ ),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , bentonita, sepiolita, entre outros. Alguns óxidos mistos da classe dos espinélios também são usados como suportes, tais como o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (GARCÍA-LABIANO et al., 2005 apud ADANEZ et al., 2012).

Jerndal et al., (2010) mostraram uma ampla análise termodinâmica em diferentes sistemas redox para serem utilizados na tecnologia CRQ. Eles identificaram que os óxidos de cobre, níquel, cobalto, ferro e manganês possuem uma termodinâmica favorável para a conversão de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . Dependendo do sistema redox, quantidades variáveis de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  podem aparecer. Na Figura 3.11 é ilustrada a constante de equilíbrio para a reação de redução com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  em diferentes sistemas redox. Pode-se concluir que, quanto maior a constante de equilíbrio, maior é a conversão do gás redutor. Três comportamentos diferentes podem ser identificados por análise das constantes de equilíbrio de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Sistemas redox com constantes de equilíbrio superior a  $10^3$  mostram a conversão quase completa do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Este comportamento é típico em sistemas do tipo  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No caso dos transportadores a base de cobre, os sistemas redox  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}$  e o  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  também mostram uma elevada conversão dos gases. Numa segunda categoria de sistemas redox, aqueles com uma constante de equilíbrio de cerca de  $10^2$  são incluídos. Nestes casos, pequenas quantidades de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  podem ser encontradas. Para os portadores de  $\text{NiO}$  uma conversão na gama de 99 e 99,5% de  $\text{H}_2$  e de 98-99% para o  $\text{CO}$  é obtida em condições de equilíbrio. Quando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é utilizado como suporte, a



formação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é favorável em condições CRQ, que tem uma menor conversão destes gases (93-98%).

Figura 3.11- Constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , para a reação de redução com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  em diferentes sistemas redox.



Fonte: ADANEZ et al., 2012.

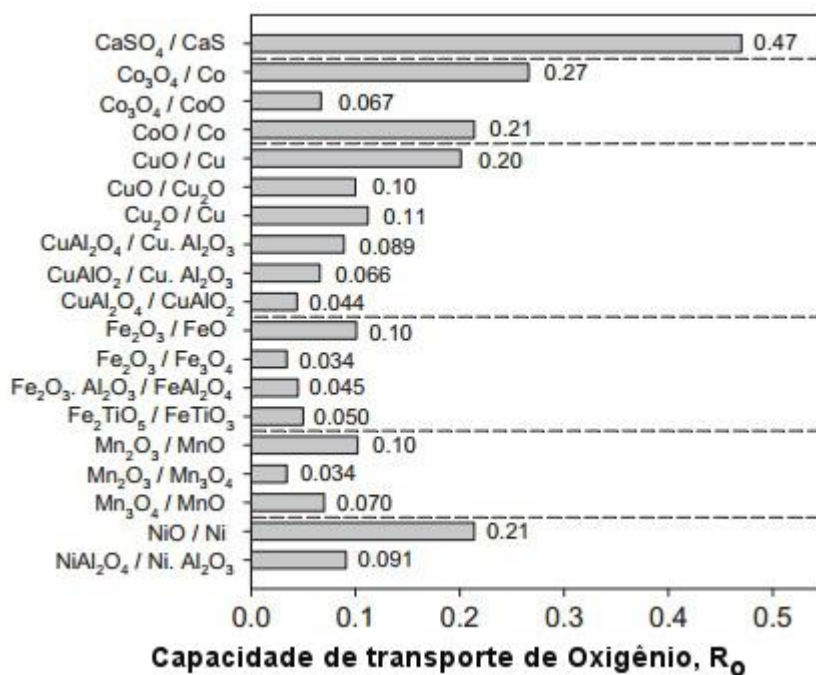
A capacidade de transporte de oxigênio de um transportador ( $R_{OC}$ ), definida pela equação 3.3, depende da capacidade de oxigênio do óxido ( $R_O$ ) e a fração do composto ativo para o transporte de oxigênio, ( $X_{OC}$ ). Segundo Ishida & Jin, (1994), deve-se considerar que os óxidos de metais são combinados com um material inerte. Assim, o valor da capacidade de transporte de oxigênio de um TSO depende da fração do material ativo para o transporte de oxigênio. A capacidade de transporte de oxigênio

pode ser ilustrada na equação 3.4, onde  $m_o$  é a massa oxidada e  $m_r$  é a massa reduzida, e depende do óxido metálico e de suas reações redox. O valor de  $R_{OC}$  é um indicador da quantidade de oxigênio que pode ser transferida pelo TSO entre os reatores.

$$R_{OC} = x_{OC} \cdot R_C \quad (3.3)$$

$$R_o = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (3.4)$$

Figura 3.12- Capacidade de transporte de oxigênio,  $R_o$ , de diferentes sistemas redox.



Fonte: Adaptado de ADANEZ et al., 2012.

O método de preparação destes transportadores também afeta diretamente as propriedades do material. A distribuição do óxido metálico sobre o suporte, além da interação entre eles poderão afetar fortemente a reatividade, a resistência e a estabilidade do material durante os ciclos diversos redox (ADANEZ et al., 2012).

Durante os últimos anos, muitos esforços têm sido realizados para desenvolver transportadores de oxigênio adequados para os diferentes processos de Recirculação Química. Os TSO's a base de níquel ainda são os mais utilizados devido à sua elevada reatividade e bom desempenho de funcionamento com combustíveis gasosos. Suas principais desvantagens, em uma planta industrial de CRQ, são o elevado custo e problemas ambientais, que podem ser minimizados usando partículas com baixo teor de níquel, de modo que as propriedades físico-químicas e a alta reatividade sejam mantidas (CABELLO et al., 2014).

### **3.4.1 Transportadores baseados em níquel**

Transportadores sólidos de oxigênio a base de níquel têm sido extensivamente analisados na literatura, por apresentarem alta reatividade e um bom desempenho a elevadas temperaturas de reação (900-1100°C), estabilidade térmica, baixa volatilidade dentre outras características. Com todos esses fatores favoráveis, esses materiais possuem uma alta performance no processo CRQ (VILLA et al., 2003). Elevadas taxas de conversão de CH<sub>4</sub> são conseguidas no processo CRQ, apesar de pequenas quantidades de CO e H<sub>2</sub> serem detectadas na saída de gás do reator de combustível, devido a restrições termodinâmicas (ADANEZ et al., 2012). Normalmente, o NiO puro exibe baixa reoxidação ao longo dos ciclos de redução e oxidação sucessivos, além de reduzida taxa de reação. Este fraco desempenho está relacionado a aglomeração do NiO quanto à sua baixa porosidade, o que afeta a reatividade e o torna inadequado para esta tecnologia (JIN; ISHIDA, 1994, 1996, 2004).

Atualmente, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de aumentar a reatividade e regenerabilidade dos TSO's baseados em níquel produzidos por diferentes métodos de preparação, assim como diferentes materiais como suportes têm sido testados. Técnicas como Spray-dryer (JERNDAL et al., 2010), Impregnação incipiente (FORERO et al., 2009), e mistura mecânica têm sido utilizadas considerando

a capacidade de aumento de escala para aplicação industrial e a redução de custos na produção de partículas (ADANEZ et al., 2012).

O uso de compostos a base de alumina como suporte tem sido bastante estudado na literatura. Em comparação com outros óxidos metálicos, a maioria dos TSO's suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraram reatividade muito elevada com todos os gases combustíveis, não havendo problemas de aglomeração, baixas taxas de atrito durante o funcionamento em reatores de leito fluidizado, evitando a deposição de carbono nas condições utilizadas (ADANEZ et al., 2012). No entanto, a redução das partículas  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi limitada pela transformação parcial de  $\text{NiO}$  em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (RYU et al., 2003), o qual apresenta baixa reatividade para o processo CRQ (VILLA et al., 2003).

No suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o níquel está presente como uma fase de óxido de níquel dispersa. Fases dispersas são menos propensas a aglomeração após a redução. Conseqüentemente, o níquel suportado apresenta uma maior estabilidade em comparação ao óxido de níquel livre. No entanto, em um sistema  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , há sempre o risco de formar a fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , o qual é difícil de ser reduzida abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ . Como resultado, quando a formação do aluminato de níquel é observada, uma boa fração de níquel permanece sem contribuir para o ciclo de combustão do combustível. Devido a isto, a fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é considerada uma espécie indesejada em um TSO à base de níquel. Se a formação do aluminato de níquel continua durante os ciclos redox, a reatividade vai diminuindo com o tempo. A formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é o resultado da interação entre o níquel e a alumina. Dessa forma, a minimização do contato entre metal e o suporte é desejável.

Cho, Mattisson e Lyngfelt, (2005) e Mattisson, Järnäs e Lyngfelt, (2003) recomendam o uso em excesso de níquel de modo a compensar a perda de níquel na forma de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Os autores obtiveram o  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  estável após alguns ciclos de redução e oxidação. A análise de DRX da amostra sugeriu que durante os ciclos iniciais, o excesso de níquel reage com a alumina formando o composto  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , e desse modo ajuda a melhorar a estabilidade do TSO. Com base nas considerações observadas, muitos pesquisadores propuseram o uso do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  como suporte, ao invés de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ISHIDA; YAMAMOTO; OHBA, 2002; RYU et al., 2003; CHO; MATTISSON; LYNGFELT, 2004; MATTISSON; JOHANSSON; LYNGFELT, 2006; ABAD et al., 2006; GARCÍA-LABIANO et al., 2006), levando em consideração os seguintes critérios: a microestrutura do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , por ser muito estável sob elevada redução na

tecnologia CRQ; a temperatura de oxidação ocorrer até 1200°C; a excelente reatividade do Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>, sendo completamente reoxidado durante a regeneração do transportador; a aglomeração de partículas de níquel após a redução de ciclos é evitada; a deposição de carbono no Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é menor em comparação com o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O carbono elementar é a única espécie carbonácea formada no TSO reduzido com nenhuma evidência de carbonato de níquel formado.

Recentemente, o Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tem sido investigado como uma alternativa promissora aos TSO's de Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (VILLA et al., 2003; MATTISSON; JOHANSSON; LYNGFELT, 2006; JOHANSSON; MATTISSON; LYNGFELT, 2006; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). A adição de magnésio limita a sinterização do NiO e estabiliza a espécie Ni<sup>2+</sup> da fase cúbica (NiO) e da fase espinélio (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Como resultado, o TSO permanece estável ao longo dos ciclos redox, mesmo a temperaturas acima de 1300°C (HOSSAIN; DE LASA, 2008).

A formação da fase espinélio depende da natureza cristalina do suporte. Portanto, o uso da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva a formação de quantidades consideradas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para evitar ou minimizar a interação do NiO com alumina, algumas modificações no suporte por meio de tratamentos térmicos ou desativação química pode ser conseguida. O tratamento térmico na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1150°C leva a transformação da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os transportadores baseados em níquel preparados por impregnação na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram uma alta reatividade e baixa taxa de atrito, evitando problemas de aglomeração durante a operação em leito fluidizado (GAYÁN et al., 2008). No entanto, os tratamentos térmicos não evitam completamente o aparecimento da fase espinélio (ADANEZ et al., 2012).

Cabello et al., (2014) realizaram a combustão em uma planta contínua de 500W durante 90 horas, utilizando o níquel como transportador de oxigênio. A fase ativa foi obtida através de duas impregnações sucessivas, no qual foi utilizado 11,8% em peso sobre o suporte CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O TSO alcançou uma eficiência de combustão de 99%. Foi possível observar que o CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> evitou a formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, composto menos reativo do que o NiO. Dados de DRX e TPR revelaram que todo o NiO impregnado foi encontrado na forma de NiO livre nas partículas dos transportadores de oxigênio. Os resultados obtidos no reator de leito fluidizado mostraram a grande importância da atividade catalítica do níquel metálico para o processo de combustão. Os autores

observaram que o baixo teor de níquel presente no material foi suficiente para catalisar a reação de reforma do CH<sub>4</sub> e, por conseguinte, obter altas eficiências de combustão.

### 3.4.2 Transportadores baseados em cobre

Segundo Hossain, De Lasa (2008) e Adanez et al., (2012), o uso de transportadores de oxigênio a base de cobre possui várias vantagens para utilização no processo CRQ. Altas taxas de reação, elevada capacidade de transferência de oxigênio, a redução do CuO é favorecida termodinamicamente para alcançar uma conversão completa utilizando combustíveis de hidrocarbonetos gasosos, como CH<sub>4</sub>, tanto as reações de redução quanto as de oxidação são exotérmicas eliminando a necessidade de fornecer energia ao reator de redução, além de ser considerado um dos metais mais baratos e ambientalmente seguro, todas essas características podem ser alcançadas utilizando TSO's baseados em cobre (DE DIEGO, et al. 2007; CAO; CASENAS; PAN, 2006).

Com a finalidade de aumentar a performance do CuO, um certo número de materiais à base de cobre vem sendo estudados e preparados utilizando diversos suportes, podemos citar a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bentonita (BHA), CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sepiolita, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e diferentes métodos de preparação, como mistura mecânica, co-precipitação, secagem por atomização e impregnação.

Relatos da literatura afirmam que os transportadores baseados em cobre exibiram elevadas reatividades com todos os suportes e métodos de preparação. No entanto, um dos principais problemas na utilização deste transportador é seu baixo ponto de fusão (1085°C). O ponto de fusão do transportador de oxigênio também pode ser considerado um fator importante na tecnologia CRQ. O material deve possuir um alto ponto de fusão, de modo a suportar a temperatura de reação evitando assim a aglomeração de partículas em circulação (CARVALHO, 2013). De acordo com De Diego et al., (2009), os melhores resultados são conseguidos quando se utiliza quantidades abaixo de 20% em peso, pois acima deste pode haver a aglomeração das partículas metálicas.

De Diego et al., (2007) estudaram um material a base de cobre preparado por impregnação usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como suporte com dois diferentes tamanhos de partículas. Uma planta CRQ de 10 kWth composta por dois leitos fluidizados interligados, usando o  $\text{CH}_4$  como combustível foi operado a  $800^\circ\text{C}$  durante 200 horas para cada tamanho de partícula. Os testes mostraram que o parâmetro mais importante neste processo CRQ foi a razão de combustível e transportador usada. Os testes revelaram perdas relacionadas ao  $\text{CuO}$  presente na superfície durante as primeiras 50 horas de operação. No entanto, os autores consideraram que o desempenho dos TSO's foi excelente. A alta reatividade dos TSO's foi mantida durante 100 horas de operação contínua para cada amostra, sem apresentar problemas de aglomeração.

Recentemente, Forero et al., (2011) analisaram o comportamento de transportadores baseados em cobre usando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e em uma unidade CRQ de 500 Wth durante longos tempos de reação, utilizando o metano como combustível e temperaturas combustível-reator até  $900^\circ\text{C}$  e temperaturas ar-reator até  $950^\circ\text{C}$ . Eles verificaram que tanto a temperatura combustível-reator quanto a temperatura ar-reator influenciaram na resistência ao atrito das partículas. Não foi observada aglomeração ou desativação das partículas em nenhuma das temperaturas utilizadas. Os autores concluíram que nestas condições, uma alta reatividade foi atingida além da elevada durabilidade mecânica e ausência de aglomeração.

### 3.4.3 Transportadores baseados em óxidos mistos

Nos últimos anos, é bem conhecido que os óxidos mistos com estrutura espinélio têm sido estudados como transportadores sólidos de oxigênio para o processo CRQ. Esses óxidos podem proporcionar algumas propriedades diferenciadas em relação aos óxidos metálicos individuais.

Lambert, Briault, Comte, (2011) investigaram as propriedades redox, em termos da capacidade de transferência de oxigênio, de vários óxidos mistos à base de metais de transição, com estrutura espinélio e preparados por co-precipitação e impregnação. Os materiais foram caracterizados e testados em um equipamento de análise termogravimétrica que simulou os períodos de oxidação e redução que ocorrem no processo CRQ. De acordo com os resultados obtidos, o melhor transportador foi o  $\text{CuFe}_{1,05}\text{AlO}_4$ , que apresentou elevada capacidade de transferência de oxigênio e alta taxa de oxidação. Porém, uma taxa de redução relativamente baixa foi encontrada em comparação com a formulação de referência (60% NiO – 40%  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Pode-se observar que o NiO impregnado no espinélio ( $\text{CuFe}_{1,05}\text{AlO}_4$ ) aumentou tanto a capacidade de transporte de oxigênio quanto a reatividade do material resultante. No entanto, com a impregnação de CuO no espinélio ( $\text{CuFe}_{1,05}\text{AlO}_4$ ) foi verificado aglomeração durante as etapas de oxidação e redução.

Kuo et al., (2013) sintetizaram a ferrita,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , através da reação do estado sólido entre NiO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os ciclos redox dos transportadores sólidos de oxigênio foram realizados por medição termogravimétrica, usando  $\text{CH}_4$  como combustível e ar como oxidante. Após cinco ciclos sucessivos a  $900^\circ\text{C}$ , a ferrita de níquel demonstrou maior comportamento aos ciclos redox e melhor estabilidade quando comparadas aos óxidos metálicos simples, NiO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A reversibilidade do processo foi demonstrada sem degradação aparente. Os estudos mostraram a viabilidade do mecanismo proposto usando  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  como um TSO para um processo de CRQ, com desempenho superior ao do óxido de ferro.



### 3.5 Métodos de preparação dos transportadores

A síntese dos transportadores sólidos de oxigênio requer métodos que proporcionem uma distribuição do óxido metálico sobre o suporte, já que sua interação pode afetar as propriedades, tais como a reatividade, resistência mecânica e estabilidade frente aos ciclos de oxidação e redução. Existe um grande número de métodos para a preparação desses óxidos, entre eles estão incluídos a reação de estado sólido, reação de combustão em placa e assistida por micro-ondas, processo sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotermal, método Pechini. Geralmente, o transportador de oxigênio é constituído por duas fases, uma fase o suporte e a outra o material ativo, que pode ser obtido através de impregnação, precipitação ou precipitação por deposição. Na maioria das vezes, o suporte não é uma fase ativa, mas serve para aumentar a área específica e dispersar a fase ativa, a qual pode ser um metal ou óxido, que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química. Frequentemente, o material dito como suporte também pode ser ativo, de modo que há duas fases ativas com funcionalidades diferentes.

A escolha do método de síntese é extremamente importante para se obter pós com um melhor controle estequiométrico, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração, uma vez que para a maioria das aplicações faz-se necessário uma síntese controlada de alta pureza, que permita uma boa reprodutibilidade das propriedades. Neste trabalho, os métodos utilizados para a preparação dos TSO's foram a reação de combustão assistida por micro-ondas e o método de impregnação úmida. Esses métodos serão descritos a seguir.

### 3.5.1 Reação de Combustão

A síntese por reação de combustão faz uso de reações exotérmicas para produzir um número variado de pós cerâmicos. A reação exotérmica, uma vez iniciada por uma fonte externa (Ex.: placa de aquecimento, mufla, forno micro-ondas), ocorre de forma rápida tornando-se autossustentável, resultando na obtenção de um material cerâmico em um reduzido intervalo de tempo (JAIN; ADIGA; PAI-VERNEKER, 1981; BARROS, 2009). Assim, este método apresenta como principais vantagens, a rapidez do processo, pois a reação de combustão é instantânea, o baixo custo por não utilizar equipamentos sofisticados, além do fato de geralmente se obter pós monofásicos com partículas em escala nanométrica (COSTA, 2002; LIMA, 2010).

O princípio do método está fundamentado em conceitos termodinâmicos utilizados na química dos propelentes e explosivos, onde parte-se da reação de uma mistura redox em meio aquoso, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível redutor, geralmente a ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). Os nitratos metálicos são as fontes de cátions mais usadas no processo em função da alta solubilidade em água e, por fundirem em baixas temperaturas, garantindo assim a homogeneidade da solução. Eles reagem com o combustível redutor para formar um pó óxido fino, seco e geralmente cristalino (JAIN; ADIGA; PAI-VERNEKER, 1981; BARROS, 2009). O pó produzido pode ser composto por apenas uma fase, ou pela combinação de óxidos metálicos, sendo necessário neste caso passar por etapas de calcinação para formação da fase desejada. A grande quantidade de gases liberada durante a síntese, resulta na aparência de uma chama que pode alcançar temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  (SOUSA et al., 1999; LIMA, 2010).

Outros combustíveis, além da ureia, podem ser usados na síntese por combustão para obtenção de óxidos puros e mistos, entre eles a glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), hidrazina maléica ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ), triazina tetraformol ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ), entre outros. Estes combustíveis diferem na capacidade de redução do pó e na quantidade de gases gerados, fatores que afetam as características do produto final.

Entre os combustíveis, a ureia tem a mais baixa capacidade redutora (valência total  $6^+$ ) e, produz um pequeno volume de gases. As vantagens de usar a ureia são: disponibilidade comercial, baixo custo e o fato de gerar altas temperaturas, as quais são

necessárias para a formação da fase desejada (SEGADÃES; MORELLI; KIMINAMI, 1998; BARROS, 2009; LIMA, 2010).

Segundo Kiminami et al., (2000), o uso da ureia em excesso na reação faz com que os gases gerados sejam liberados mais rapidamente havendo maior dissipação de energia, de modo que a formação de aglomerados duros e/ou o crescimento das partículas é evitada. Quanto maior a quantidade de gases gerados, maior será a dissipação de energia, e a energia disponível para a sinterização e cristalização do material será menor.

Na química dos propelentes e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante é caracterizada pelos seguintes parâmetros: razão de mistura  $\emptyset_m$  (relação combustível/ oxidante na mistura), razão equivalente  $\emptyset$  e a razão estequiométrica  $\emptyset_s$  (relação combustível/ oxidante na mistura). A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinada pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_s}{\emptyset_m} \quad (3.5)$$

Para valores de  $\emptyset > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível. Já para  $\emptyset < 1$ , a mistura é rica em combustível, enquanto que para  $\emptyset = 1$ , os sistemas estão misturados estequiometricamente.

Para o cálculo das quantidades de reagentes necessários à reação de combustão, Jain, Adiga e Pai-Verneker, (1981) propuseram um método simples aplicável também em sistemas com mais de dois componentes para determinação rápida de sua estequiometria. O método se baseia no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, ou seja, o valor total das valências dos oxidantes for igual ao valor total das valências dos redutores, como observado nas equações abaixo:

$$\phi = 1 = \frac{\sum(\text{coeficiente dos elementos oxidantes } X \text{ valência})}{(-1)\sum(\text{coeficiente dos elementos oxidantes } X \text{ valência})} \quad (3.6)$$

$$\sum(\text{coeficiente dos elementos oxidantes } X \text{ valência}) X \text{ valência} + (\text{coeficiente do redutor } X \text{ valência}) = 0 \quad (3.7)$$

Os cálculos são feitos considerando as valências que os elementos apresentam nos produtos gasosos na reação de combustão, que são CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. O carbono e o hidrogênio são elementos redutores com valências correspondentes 4<sup>+</sup> e 1<sup>+</sup>, respectivamente. O oxigênio é um elemento oxidante com valência 2<sup>-</sup> e, o nitrogênio tem valência zero. As valências dos cátions metálicos são aquelas que terão nos óxidos finais.

### 3.5.1.1 Reação de combustão assistida por micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas confinadas a uma faixa do espectro que se estende de 300 a 300.000 MHz. Tão larga faixa confere a esses osciladores grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada. Radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular e fornos de micro-ondas domésticos são exemplos de dispositivos que funcionam a base de micro-ondas. Essa radiação não-ionizante causa migração de íons e rotação de dipolos, mas não causa mudança na estrutura molecular (BARROS, 2009).

A aplicação da tecnologia de micro-ondas tem despertado grande interesse na área da Química e da Ciência dos Materiais, por possibilitar a síntese de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, e também ser empregada no tratamento térmico de muitos materiais.

Nos últimos anos, houve um crescente aumento no número de pesquisas envolvendo a preparação de óxidos cerâmicos usando a autocombustão assistida por

micro-ondas. A diferença entre a reação de combustão convencional comparada à assistida por micro-ondas consiste no fato de que o calor necessário para a ignição é fornecido pelo próprio material quando submetido à incidência de micro-ondas. Ou seja, enquanto que nos processos térmicos convencionais, a troca de calor se dá pela transferência de energia devido a gradientes térmicos, a energia de micro-ondas é entregue diretamente ao material por meio da interação molecular com o campo eletromagnético.

A reação de combustão assistida por micro-ondas vem se destacando como uma técnica bastante promissora, pois permite a obtenção de materiais com tempo curto para se atingir a temperatura de ignição e uniformidade na distribuição de temperatura. Além disso, proporciona um maior controle das condições de síntese, pois a intensidade das emissões de micro-ondas pode ser interrompida, diminuída ou aumentada rapidamente, permitindo, deste modo, a produção de materiais com características bastante específicas (BARROS, 2009; LIMA, 2010).

### **3.5.2 Método de Impregnação**

As espécies ativas podem ser depositadas em um sólido por diferentes métodos, entre eles os mais conhecidos estão a impregnação, precipitação ou precipitação por deposição.

O método de impregnação consiste na deposição das espécies ativas sobre um suporte sólido, geralmente na forma de óxido a partir de uma solução contendo o precursor da fase ativa. São envolvidas basicamente três etapas: (1) Contato do suporte com a solução impregnante por um determinado período de tempo, (2) secagem do sistema para que ocorra a difusão das espécies e eliminação do solvente e, (3) ativação do catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento apropriado.

O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. A impregnação é chamada impregnação úmida quando o suporte é um material na forma de pó, cujo volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros.

A impregnação pode ser classificada sem interação com o suporte, se nenhuma interação específica ocorrer entre a solução das espécies ativas e o mesmo. Caso haja vários tipos de interações, podem estar presentes ligações covalentes, iônicas e Van der Waals (SCHMAL, 2011).

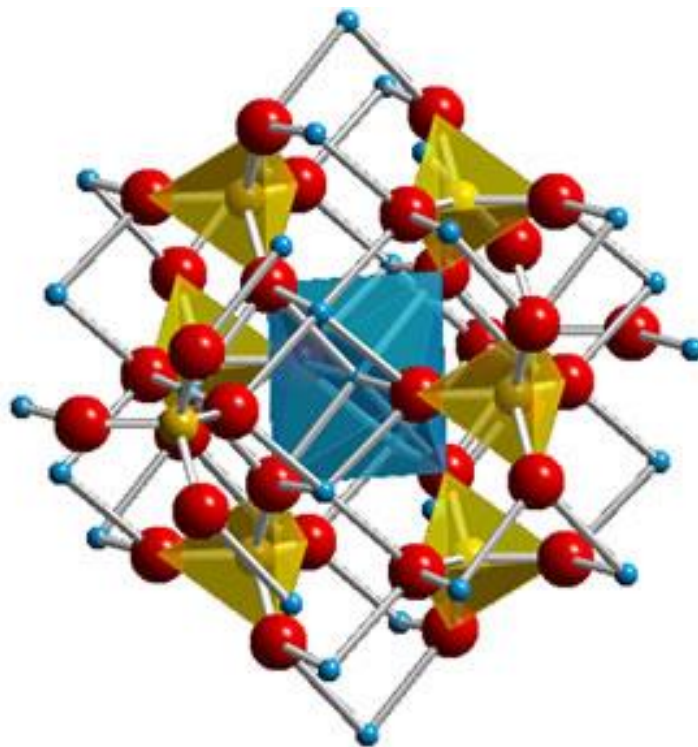
### 3.6 Espinélios

Os espinélios são uma importante classe de óxidos metálicos mistos mundialmente investigados devido sua gama de aplicações, na área de catálise como suporte catalítico, na indústria eletrônica como eletrodos, sensores e supercondutores, materiais refratários, pigmentos, entre outras. Esses materiais podem possuir características diferenciadas, devido às suas propriedades físico-químicas e estruturais que envolvem a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos (DURÃES et al., 2012; IMRAN et al., 2013).

#### 3.6.1 A Estrutura

Os espinélios possuem estrutura cristalina  $AB_2O_4$ , em que o cátion A representa um cátion divalente locado no centro de um tetraedro e, B representa um cátion trivalente locado no centro de um octaedro, no qual os vértices são ocupados por íons  $O^{2-}$  na estrutura cristalina. A energia de estabilização do campo cristalino, a constante de Mandelung e o tamanho do cátion são os principais fatores que decidem a estrutura do sistema (SREEKUMAR et al., 2000). Observa-se, na Figura 2.13, a célula unitária de um espinélio  $AB_2O_4$ . Os óxidos mistos de estrutura espinélio pode exibir uma maior atividade catalítica em várias aplicações, tais como na reação de oxidação de CO (GHOSE; MURTHY, 1996), na combustão de hidrocarbonetos (GUILHAUME; PRIMET, 1994), e reações redox de diversos compostos orgânicos (SLOCZYNSKI et al., 1999; IMRAN et al., 2013).

Figura 3.13- Representação da célula unitária da estrutura espinélio.



Fonte: MOURA, 2008.

A célula unitária da estrutura espinélio é constituída por 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica de face centrada, caracterizada pelo grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. Dessa forma permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura (Tabela 2.1) que, conceitualmente, poderia conter um cátion (SICKAFUS, WILLS & GRIMES, 1999; SREEKUMAR et al., 2000). A estrutura espinélica pode apresentar algum grau de inversão ( $\delta$ ) devido a alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de forte caráter iônico com os cátions divalentes e trivalentes. Isso depende da distribuição iônica dos cátions, sendo classificados como, espinélio normal, espinélio inverso e espinélio parcialmente inverso ou intermediário.

Tabela 3.1- Distribuição e ocupação do número de cátions nos sítios na estrutura cristalina espinélio.

<b>Tipo de Sítio</b>	<b>Número Disponível</b>	<b>Número Ocupado</b>	<b>Espinélio Normal</b>	<b>Espinélio Inverso</b>	<b>Espinélio intermediário</b>
<b>Tetraédrico (A)</b>	64	8	$8M^{2+}$	$8M^{3+}$	$NM^{3+}$ e $NM^{2+}$
<b>Octaédrico [B]</b>	32	16	$16M^{3+}$	$8M^{3+}$ e $8M^{2+}$	$NM^{3+}$ e $NM^{2+}$

N- número de íons de elemento metálico e M- elemento metálico.

Fonte: Próprio autor.

Na estrutura do espinélio normal, os cátions divalentes estão nos sítios tetraédricos “A” e os trivalentes estão nos sítios octaédricos “B”. Essa distribuição pode ser representada como  $(A)[B_2]O_4$ , com os colchetes referindo-se aos sítios octaédricos e os parênteses, sítios tetraédricos. Para o espinélio inverso a distribuição dos cátions ocorre conforme um arranjo inverso,  $(B)[AB]O_4$ , onde os cátions divalentes e metade dos cátions trivalentes estão nos sítios octaédricos e a outra metade dos cátions trivalentes estão nos sítios tetraédricos (POLETI et al., 1994). No caso do espinélio intermediário, os arranjos podem ser representados pela fórmula  $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ , em que x é o grau de inversão (SUGIMOTO, 1980).

A distribuição dos cátions na rede é muito influenciada pelo método empregado na síntese de obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (REZLESCU et al., 2000; MOURA, 2008; TAILHADES et al., 1998; FILHO, 2009). Naturalmente que, em função do efeito da substituição do íon e de sua quantidade de ocupação na rede espinélio, alterações são conseguidas nas suas propriedades e características (REZLESCU et al., 2000; FILHO, 2009).



## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os reagentes utilizados, a metodologia empregada na síntese dos suportes e dos TSO's, as técnicas e equipamentos usados para caracterização, bem como as condições operacionais em que as análises foram realizadas.

### 4.1 Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados na preparação dos suportes através da reação de combustão assistida por micro-ondas e, dos TSO's pelo método de impregnação via úmida são descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese dos suportes e transportadores sólidos de oxigênio.

Reagentes	Marca	Teor (%)
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (Ureia)	Vetec	P.A
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Fluka Analytical	≥99
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	CRQ	98-102
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec	98-102
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec	97
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	98-102
Álcool etílico	Atrium	P.A

Fonte: Próprio autor.

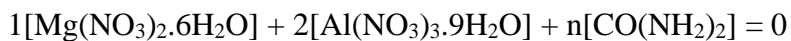
## 4.2 Síntese dos suportes

Os suportes  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  foram sintetizados através da reação de combustão assistida por micro-ondas. Este método envolve o preparo de uma mistura redox contendo os nitratos metálicos como agentes oxidantes e a ureia como combustível redutor. As quantidades dos reagentes utilizadas na síntese foram previamente calculadas baseadas nos conceitos da química dos propelentes e explosivos. Para os cálculos, as valências dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, cálcio, magnésio, níquel e cobre foram  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^-$ ,  $0$ ,  $2^+$ ,  $2^+$ ,  $2^+$  e  $2^+$ , respectivamente. A valência da ureia foi  $6^+$ .

O procedimento consistiu basicamente na mistura dos nitratos metálicos e da ureia seguido pela dissolução dos mesmos em água destilada. Para garantir a completa homogeneização da solução, esta foi aquecida diretamente em uma placa de aquecimento à  $70^\circ\text{C}$  e mantida sob agitação constante. Em seguida, a solução foi colocada em um forno de micro-ondas modelo Panasonic com potência máxima de 900W, potência alta, até atingir a autoignição. O tempo total da reação variou entre 3 e 5 minutos conforme o material utilizado como suporte. Os pós obtidos após a combustão foram desaglomerados em almofariz de ágata e calcinados a  $900^\circ\text{C}/2\text{h}$  em um forno mufla usando razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , e atmosfera oxidante e estática. O procedimento detalhado pode ser visualizado na Figura 4.1.

A caracterização dos suportes foi feita por análise de adsorção de nitrogênio, difração de raios X (DRX) com refinamento Rietveld e redução à temperatura programada (RTP).

A preparação dos suportes cerâmicos envolve reações na síntese de combustão assistida por micro-ondas, tendo como precursores a ureia, os nitratos metálicos e água. Como exemplo, a reação de combustão estudada para a preparação do suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  é exemplificada através da equação abaixo.



$$1(-10) + 2(-15) + n(6) = 0$$

$$-10 - 30 + 6n = 0$$

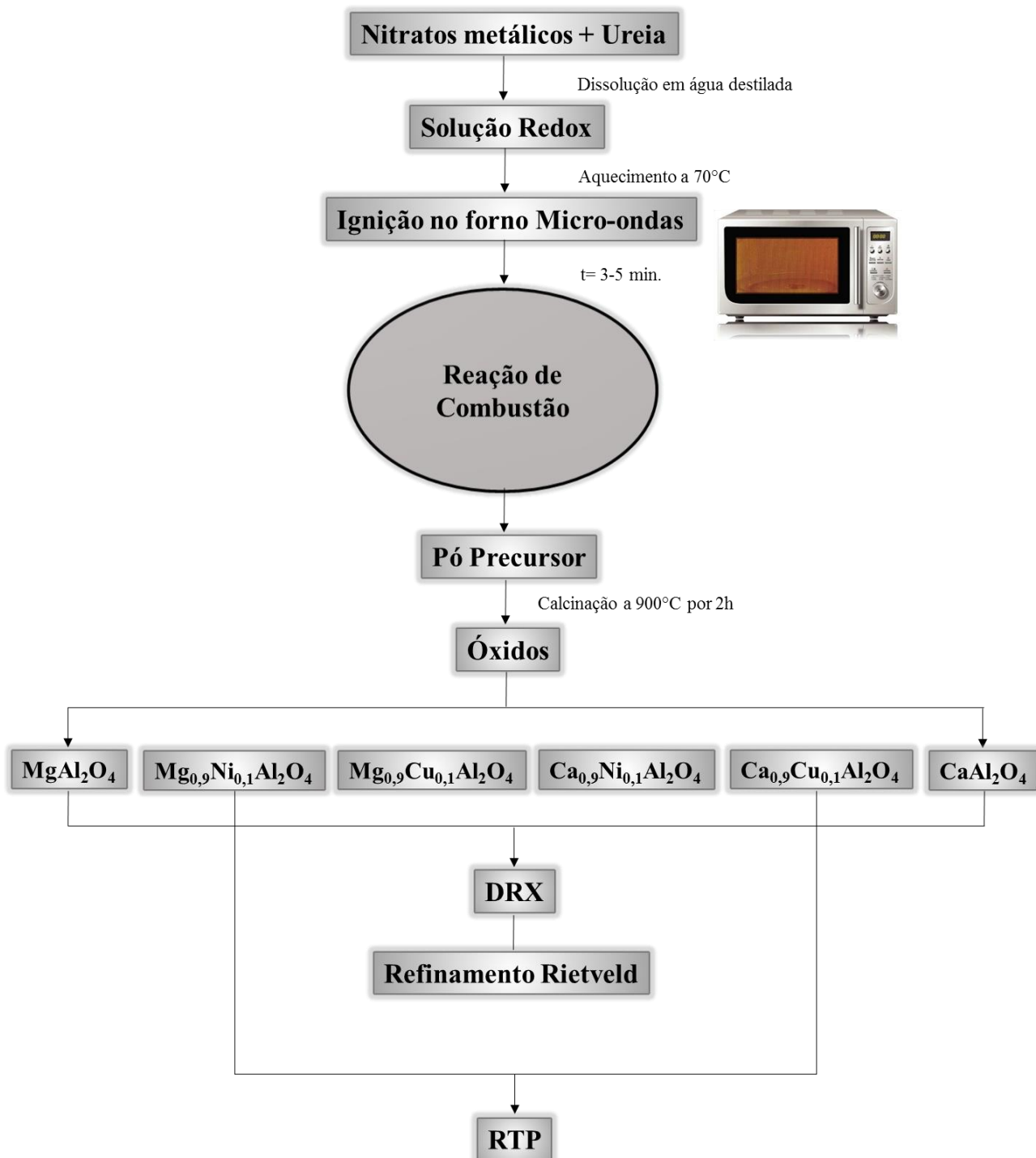
$$n = 6,67 \text{ mols de ureia}$$

Ureia:  $6,67 \text{ mols} \cdot 60,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 400,60\text{g}/60 = 6,677\text{g}$  de ureia

Mg:  $1 \text{ mol} \cdot 256,41\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 256,41\text{g}/60 = 4,273\text{g}$  de nitrato de magnésio

Al:  $2 \text{ mols} \cdot 375,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 750,26\text{g}/60 = 12,504\text{g}$  de nitrato de alumínio

Figura 4.1- Fluxograma das etapas para obtenção dos suportes através da reação de combustão assistida por micro-ondas.



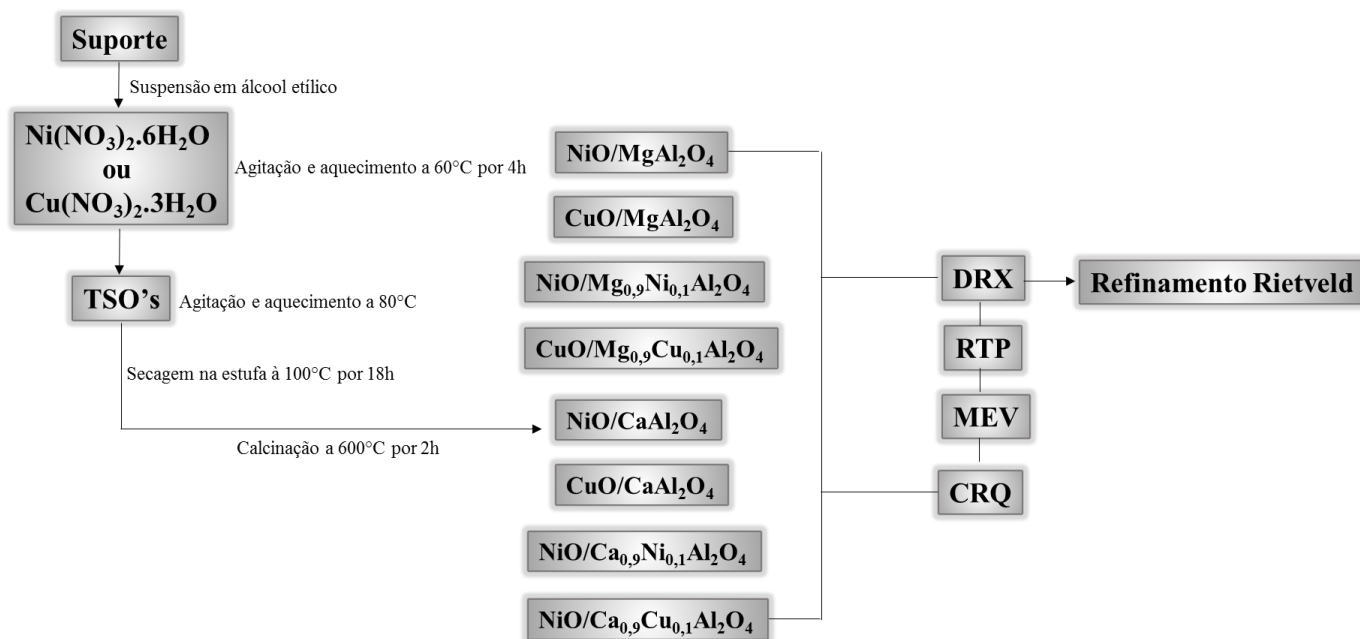
Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Introdução da fase ativa

Os TSO's a base de níquel e de cobre foram sintetizados através do método de impregnação úmida usando os sais precursores  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , e o álcool etílico como solvente. As fases ativas foram depositadas sobre os suportes, considerando-se a porcentagem de 10% (m/m) dos nitratos metálicos. A impregnação consistiu em suspender o suporte em álcool etílico. A mistura foi mantida sob agitação constante e, em seguida o nitrato de níquel ou nitrato de cobre correspondente a 10% de massa total a ser obtida foi adicionado. O tempo de impregnação foi de 4 horas sob agitação constante à temperatura de 60°C. Após essa etapa, a temperatura da mistura foi elevada para 80°C, para evaporação do solvente. O produto obtido da impregnação foi, então seco em estufa a 100°C por 18 horas, com posterior calcinação a 600°C/2h em uma mufla usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em ambiente oxidante estático. O procedimento detalhado pode ser visto na Figura 4.2.

Com a finalidade de conhecer a disponibilidade de superfície, estrutura e reatividade, os TSO's foram caracterizados através das técnicas de análise de área superficial específica pelo método BET, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP). A reatividade foi avaliada por meio dos ciclos OSC no processo de recirculação química.

Figura 4.2- Fluxograma das etapas de preparação dos TSO's pelo método de impregnação úmida.



Fonte: Próprio autor.

## 4.4 Caracterização dos suportes e TSO's

### 4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nos suportes e nos TSO's foi realizada através da análise de difração de raios-X pelo método do pó. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu utilizando  $\text{CuK}\alpha$  como fonte de radiação, filtro de níquel e  $2\theta$  na faixa de 10 a 80°, passo de 0,02 e tempo de contagem por passo de 2°/min. As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O percentual das fases, o tamanho de cristalitos, parâmetros de rede e indicadores para o refinamento foram determinados mediante refinamento pelo método Rietveld (RIETVELD, 1969), usando o programa MAUD versão 2.46. O termo refinamento pelo método Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, o mais próximo possível do observado.

Este programa usa os parâmetros “Sig” e “Rw” como indicativo do grau de ajuste de um padrão aos resultados experimentais de difração de raios-X da amostra analisada. Ao final do processo de refinamento, de acordo com as especificações do programa, estes parâmetros devem apresentar valores característicos que permitam medir a qualidade do refinamento. O valor do “Sig” deve estar compreendido entre 1 e 2, sendo os melhores resultados aqueles mais próximos de 1. Já o “Rw” deve assumir valores entre 10 e 20, sendo que quanto mais próximo de 10, melhor é o refinamento (LIMA, 2010).

No intuito de se conseguir resultados melhores, o programa MAUD também permite alterar a distribuição dos cátions na rede do padrão utilizado, de modo que a distribuição se aproxime ainda mais da distribuição da amostra refinada. Tal procedimento visa estimar a distribuição dos cátions na rede cristalográfica da amostra.

Para os suportes parcialmente ativos  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  foram feitos ajustes na composição das fichas das fases cristalinas ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) disponíveis no banco de dados ICSD.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos transportadores sólidos foram observadas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU, modelo SSX-550, utilizando um metalizador também da marca SHIMADZU, modelo IC-50. Antes das análises as amostras foram aderidas ao porta amostra por meio de uma fita de carbono fina. As análises foram realizadas com ampliações de faixa 1000 a 27000 vezes.

#### 4.4.3 Redução a temperatura programada (RTP)

Os suportes e TSO's foram caracterizados pela técnica de redução a temperatura programada em um equipamento Autochem II, da Micromeritics. Os ensaios foram realizados em um reator tubular de quartzo usando aproximadamente 100mg de amostra, que foi colocado em um forno programado com taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura foi elevada até 150°C sob fluxo de N<sub>2</sub> para realizar a correção da calibração e limpar a superfície de possíveis moléculas adsorvidas (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, entre outros). Em seguida, o sistema foi resfriado até 50°C e o fluxo foi substituído por uma mistura gasosa de 10,1% de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>. Após essa etapa, a temperatura foi elevada até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantida nesta temperatura por 30 minutos. O fluxo utilizado foi de 50 mL/min. O consumo total de H<sub>2</sub> foi calculado pela integração das áreas sob a curva.

A mistura de gases fluiu sobre o óxido que foi submetido ao aquecimento programado. O hidrogênio consumido na mistura foi analisado pelo DCT, que registra o evento como um sinal elétrico. Os perfis obtidos por essa técnica apresentam uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada presente na amostra e a área abaixo do pico representa o volume de hidrogênio consumido (TANABE, 2006).



#### **4.4.4 Avaliação da reatividade dos transportadores sólidos de oxigênio no processo de Combustão por Recirculação Química**

Os testes de reatividade foram executados segundo metodologia proposta por (RUIZ, 2011). Inicialmente, os sistemas de transportadores sólidos foram conduzidos a reações com ciclos de redução/oxidação. Foram utilizados 100 mg do óxido que foi colocado em um reator do sistema da Autochem II. O sistema foi aquecido até 900°C (temperatura de reação) sob fluxo de gás He. Em seguida, o transportador foi submetido a 8 ciclos de OSC, os quais correspondem as combinações de 20 pulsos de H<sub>2</sub> (reduzidor) e 10 de O<sub>2</sub> (oxidante). Após os ciclos de OSC foram programados 2 ciclos de reação, com cada etapa contendo 15 pulsos de CH<sub>4</sub>, como agente redutor, seguidos de 15 pulsos de O<sub>2</sub>, como agente oxidante.

O sistema de análise para avaliação dos transportadores é composto por um equipamento Autochem II da Micromeritics acoplado a um Espectrômetro de massa HPR20 da Hiden, onde a programação de pulsos dos reagentes é preparada no Autochem II e os gases de saída são analisados pelo espectrômetro de massa.

Inicialmente foram realizadas calibrações prévias do sistema com gases puros como padrões, simulando as mesmas condições de operação e usando quartzo como sólido inerte no reator. Os pulsos foram monitorados através de um espectrômetro de massas a fim de quantificar os componentes envolvidos nos processos OSC.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

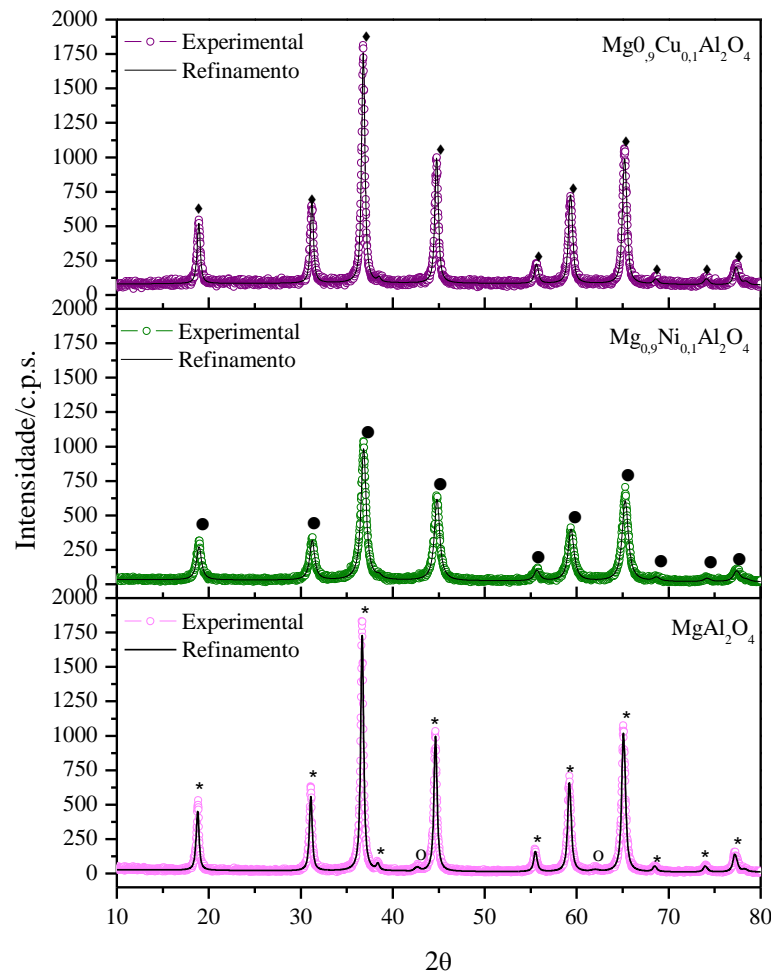
Neste capítulo serão apresentadas as discussões referentes aos resultados experimentais obtidos da caracterização dos TSO's sintetizados pelo método de impregnação úmida.

Para uma melhor compreensão dos resultados, estes foram divididos em dois grupos: Grupo Mg ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) e Grupo Ca ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ).

### 5.1 Difração de raios X

Os difratogramas dos suportes  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  são mostrados na Figura 5.1. De acordo com a análise de difração, picos principais situados em  $2\theta = 36,7^\circ$ ;  $44,7^\circ$ ;  $59,2^\circ$  e  $65,1^\circ$  confirmam a formação da fase espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ICSD 31375) de estrutura cúbica. Uma pequena quantidade da fase  $\text{MgO}$  (ICSD 9863), inferior a 1%, com picos em  $2\theta = 42,7^\circ$  e  $62^\circ$  também foi identificada através do refinamento Rietveld. Ganesh et al., (2005) também observaram uma pequena quantidade de fase intermediária correspondente ao  $\text{MgO}$  em pós nanocristalinos de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sintetizado via combustão assistida por micro-ondas. Um maior alargamento das linhas de difração foi observado para o  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , comparado ao  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , indicando a formação de cristalitos menores que foi confirmada pelo refinamento. Na Tabela 5.1 são apresentados os dados obtidos do refinamento Rietveld para as amostras do grupo Mg. Não observou-se a presença de fases secundárias tanto para o suporte  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  quanto para o  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , sugerindo que os metais foram incorporados na estrutura  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Além disso, verificou-se uma variação do parâmetro de rede da fase espinélio ( $a=8,086$ ), que aumentou com a introdução do cobre ( $a=8,087$ ), sofrendo uma diminuição com a incorporação de níquel ( $a=8,083$ ) no suporte.

Figura 5.1- Padrões de difração de raios X dos suportes  $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . \* =  $MgAl_2O_4$  ○ =  $MgO$  ● =  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ◆ =  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ .



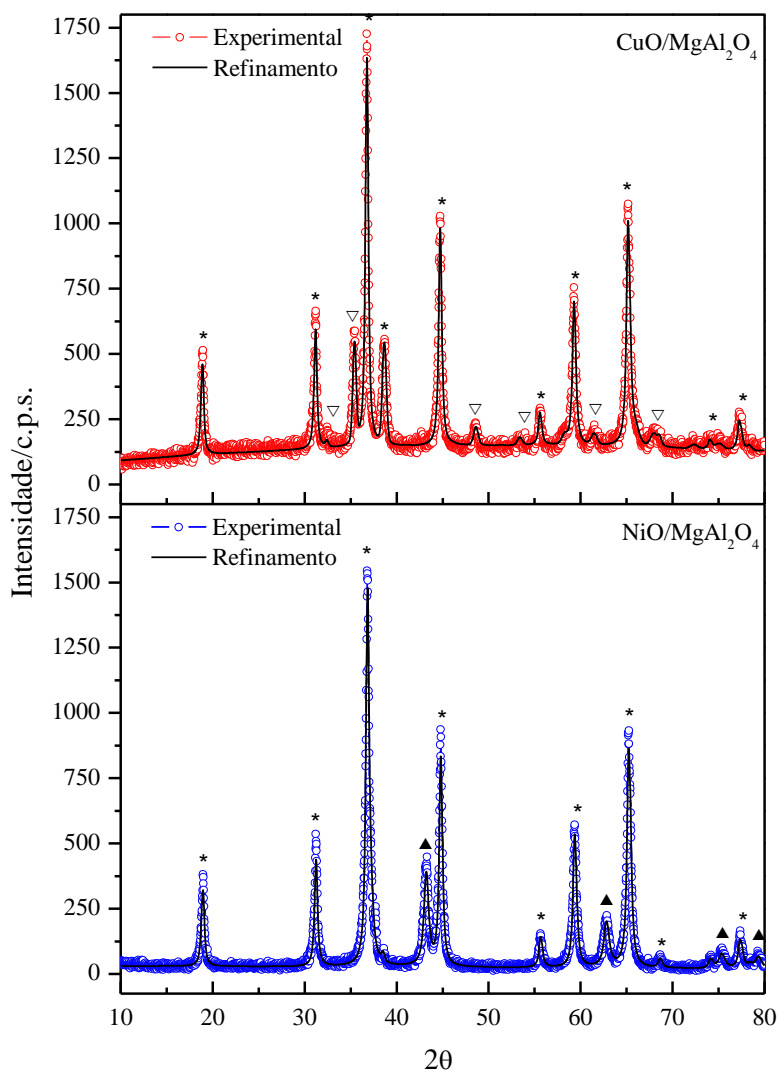
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.2 são ilustrados os difratogramas dos TSO's  $NiO/MgAl_2O_4$  e  $CuO/MgAl_2O_4$ . A análise de difração revela que além dos picos atribuídos à fase espinélio  $MgAl_2O_4$ , a impregnação de 10% (m/m) dos metais (Ni e Cu) favoreceu a formação da fase  $NiO$  (ICSD 61318) para o TSO  $NiO/MgAl_2O_4$ , que é confirmada pela presença de picos em  $2\theta = 43,3^\circ$ ;  $62,8^\circ$ ;  $75,4^\circ$  e  $79,4^\circ$  e, a fase  $CuO$  (ICSD 69757) para o TSO  $CuO/MgAl_2O_4$ , evidenciada através do pico principal em  $2\theta = 35,4^\circ$ . Os resultados demonstraram também a ausência das fases  $NiAl_2O_4$  e  $CuAl_2O_4$  para ambos os TSO's ( $NiO/MgAl_2O_4$  e  $CuO/MgAl_2O_4$ ), respectivamente. Um menor tamanho de

crystalitos foi observado para o TSO NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que era esperado em função do alargamento do pico principal da fase espinélio.

### 5.2- Padrões de difração de raios X dos TSO's NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

\*= MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ▲ = NiO ▽ = CuO.



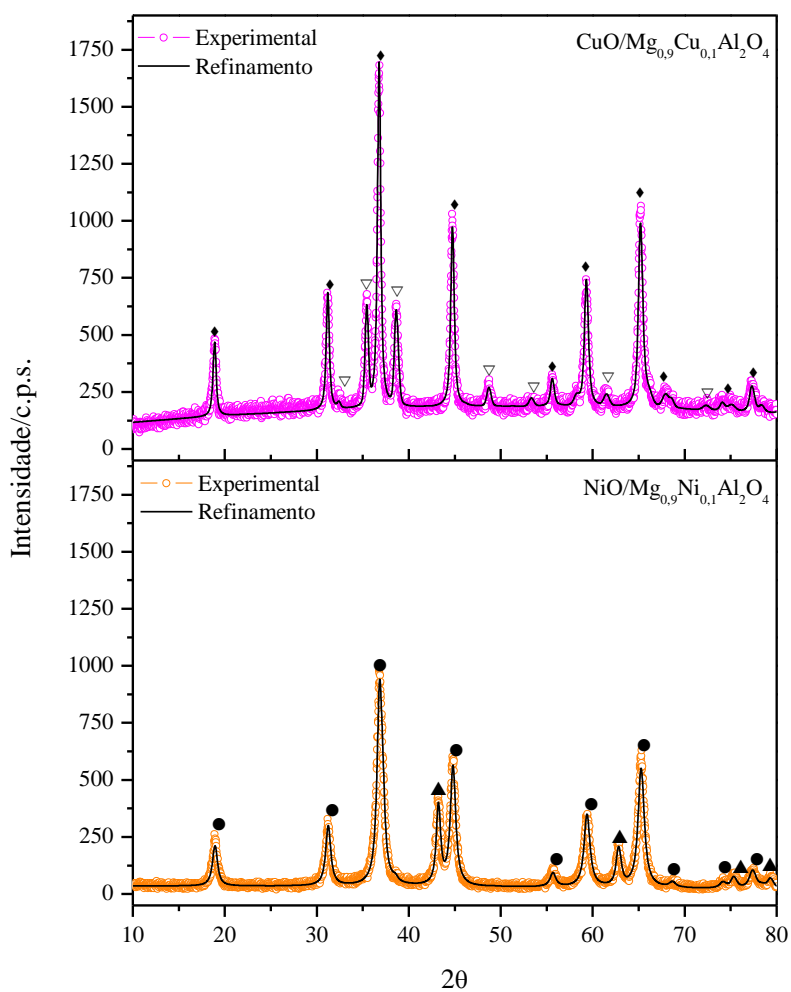
Fonte: Próprio autor.

Para o TSO NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o difratograma revelou a presença de picos referentes as fases NiO e Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 5.3). De acordo com os dados obtidos do refinamento Rietveld, verificou-se que a introdução da fase ativa NiO no suporte parcialmente ativo Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> praticamente não alterou o parâmetro de rede, assim

como o tamanho médio de cristalitos. Para o TSO  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , linhas de difração características das fases  $\text{CuO}$  e  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  foram observadas. Da mesma forma para o TSO  $\text{NiO/Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , os parâmetros de rede e tamanho de cristalitos não apresentaram alterações.

### 5.3- Padrões de difração de raios X dos TSO's $\text{NiO/Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

● =  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$  ▲ =  $\text{NiO}$  ◆ =  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  ▽ =  $\text{CuO}$ .



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 5.1 são mostradas as quantidades de cada fase, tamanho médio de cristalitos e os parâmetros de rede dos suportes e TSO's.

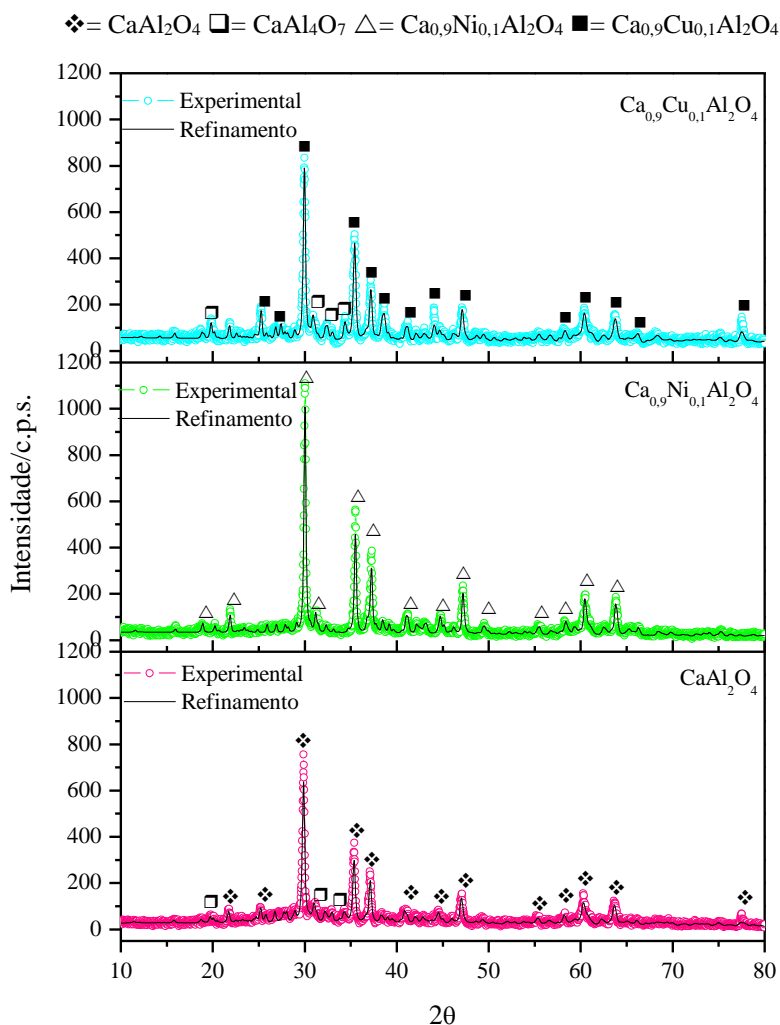
Tabela 5.1- Dados obtidos através do refinamento pelo método Rietveld para as amostras do Grupo Mg.

<b>Amostras</b>	<b>Sig Rw</b>	<b>Fases</b>	<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>	<b>%</b>
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,12	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,086	36,8	99,25
	14,35	MgO	4,223	99	0,75
<b>NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,20	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,083	33	90
	13,27	NiO	4,181	20	10
<b>CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,17	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,087	36	91
	8,48	CuO	a= 4,694	92,5	9
			b= 3,427		
c= 5,133					
<b>Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,12	Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,083	17,7	100
	12,76				
<b>NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,12	Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,084	17,4	92
	12	NiO	4,182	23	8
<b>Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,12	Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,087	34	100
	9,60				
<b>CuO/Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,24	Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,086	33	92
	8,19	CuO	a= 4,687	81	8
			b= 3,431		
c= 5,132					

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.4 são mostrados os difratogramas de raios X dos suportes  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ . De acordo com a análise de difração, foram indexados picos referentes a fase espinélio  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (ICSD 260) de estrutura monoclinica, além de linhas de difração relacionadas à fase  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (ICSD 34487) de estrutura monoclinica para o suporte puro  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Para o suporte dopado com níquel não foram observados a presença de fases secundárias. Este resultado sugere que todo o níquel adicionado foi incorporado à estrutura espinélio. Contrariamente, para o suporte dopado com cobre, são observadas linhas de reflexão atribuídas à fase  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , além da intensificação e o aparecimento de novos picos que podem estar relacionados à uma fase aluminato de cálcio contendo cobre.

5.4- Padrões de difração de raios X dos suportes  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



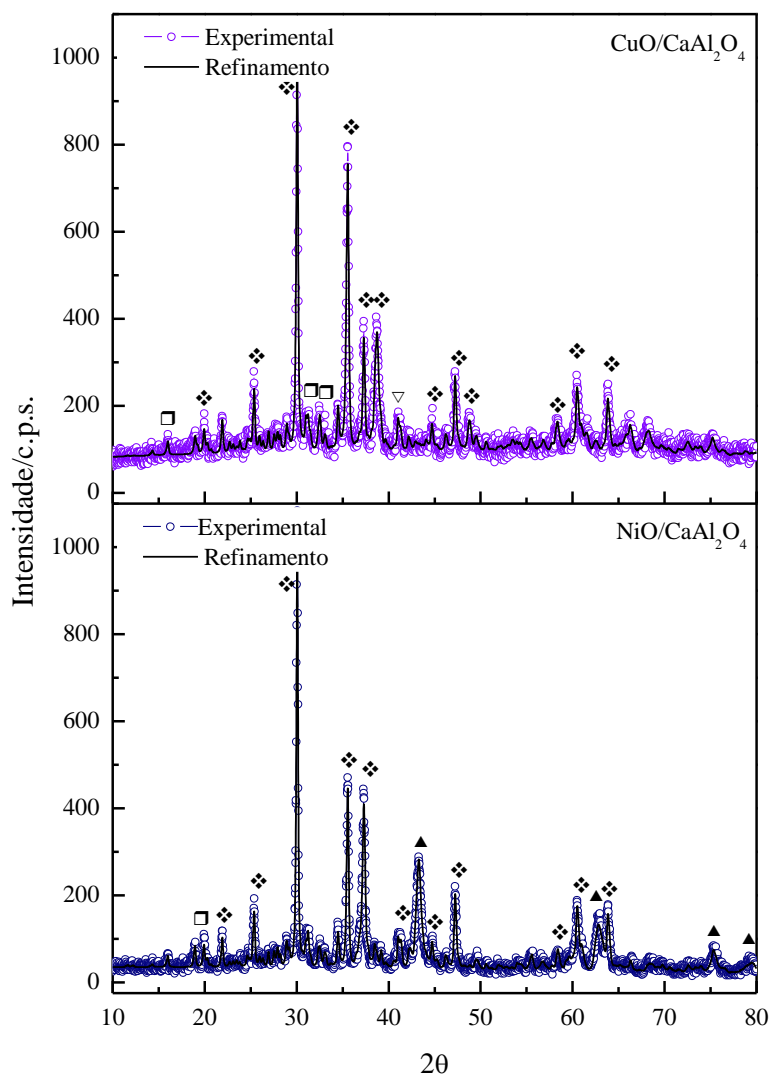
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.5 são apresentados os difratogramas de raios X dos TSO's NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Linhas de reflexão características relacionadas as fases CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 260) e CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ICSD 34487) foram identificadas. Resultados similares também foram observados por Gayán et al., (2013). Para o TSO NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observou-se uma intensificação dos picos em  $2\theta = 37,8^\circ$  e  $43,3^\circ$  para a fase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e em  $2\theta = 22,1^\circ$  e  $34,5^\circ$  para a fase CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, além de picos em  $2\theta = 62,9^\circ$ ;  $75,3^\circ$  e  $79,5^\circ$  atribuídos à fase NiO (ICSD 61318). A intensificação dos picos observada para as fases CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> podem estar relacionadas com o efeito da temperatura de tratamento térmico, além da sobreposição da fase NiO que ocorre na mesma região angular, no caso do espinélio CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já para o TSO CuO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi verificado um comportamento semelhante, onde linhas de difração características da fase CuO (ICSD 69757) também podem estar sobrepostas à fase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contribuindo para o aumento da cristalinidade do TSO. Um outro fator para este aumento pode ser atribuído ao tratamento térmico utilizado.



5.5- Padrões de difração de raios X dos TSO's NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

◆ = CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> □ = CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ▲ = NiO ▽ = CuO

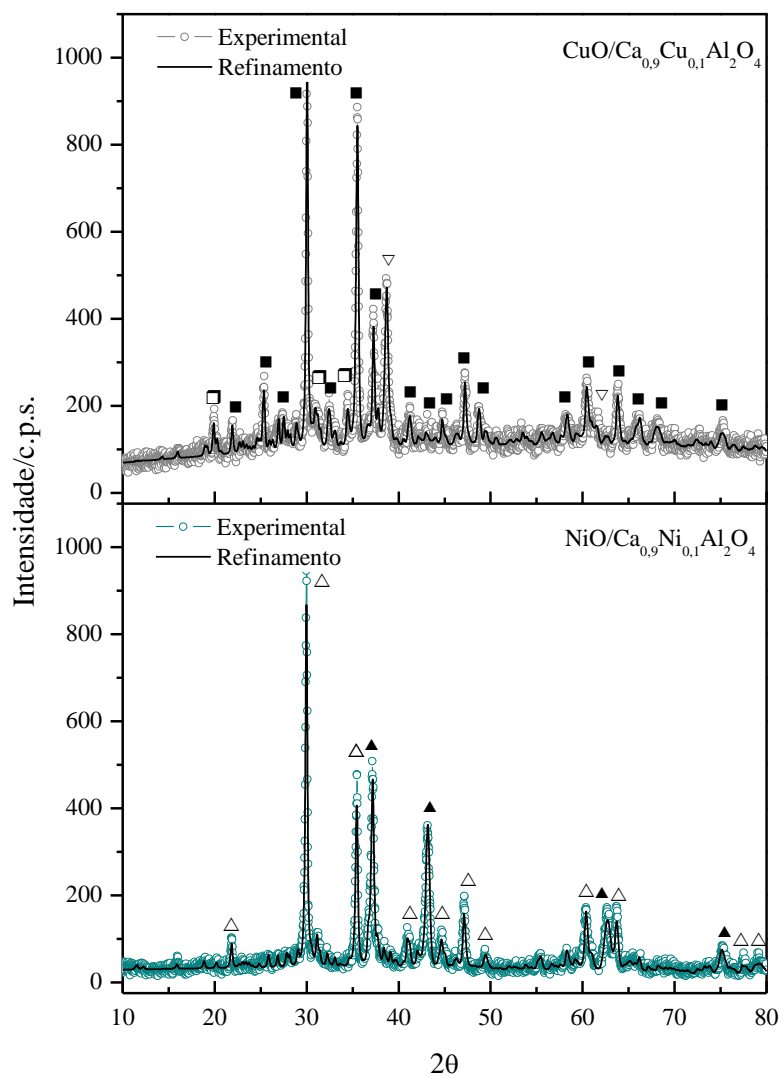


Fonte: Próprio autor.

Para o TSO NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 5.6), o difratograma revelou a presença de picos referentes as fases NiO ( $2\theta= 62,8^\circ$ ;  $75,3^\circ$  e  $79,1^\circ$ ) e Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já para o TSO Cu/Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, linhas de difração referentes as fases CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CuO ( $2\theta= 61,5^\circ$ ) e Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram observadas.

5.6- Padrões de difração de raios X dos TSO's  $\text{NiO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

□ =  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  △ =  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  ▲ =  $\text{NiO}$  ■ =  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  ▽ =  $\text{CuO}$



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 5.2 são mostradas as quantidades de cada fase, tamanho médio de cristalitos e os parâmetros de rede dos suportes e TSO's

Tabela 5.2- Dados obtidos através do refinamento pelo método Rietveld para as amostras do Grupo Ca.

<b>Amostras</b>	<b>Sig Rw</b>	<b>Fases</b>	<b>Parâmetros de rede (Å)</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>	<b>%</b>
<b>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,28	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,746	50	87
	18,69		b= 8,093 c= 15,141		
		CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	a= 12,904 b= 8,901 c= 5,437	100	13
<b>NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,18	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,738	88	63
	14,98		b= 8,098 c= 15,147		
		NiO	a= 4,179	98	9
		CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	a= 12,907 b= 8,894 c= 5,439	28	28
<b>CuO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,10	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,742	76	70
	9,65		b= 8,104 c= 15,158		
		CuO	a= 4,683 b= 3,427 c= 5,138	98	21
		CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	a= 12,914 b= 8,896 c= 5,441	72	9

<b>Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,36	Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,744	68	100
	18,72		b= 8,092		
			c= 15,142		
<b>NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,33	Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,762	64	82
	17,32		b= 8,100		
			c= 15,148		
		NiO	a= 4,184	86	18
<b>Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,24	Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,752	61	79
	14,35		b= 8,091		
			c= 15,125		
		CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	a= 12,869	115	21
			b= 8,893		
			c= 5,450		
<b>CuO/Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,14	Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a= 8,758	33	66
	9,70		b= 8,095		
			c= 15,144		
		CuO	a= 4,693	81	16
			b= 3,424		
			c= 5,135		
		CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	a= 12,914	115	18
			b= 8,908		
			c= 5,441		

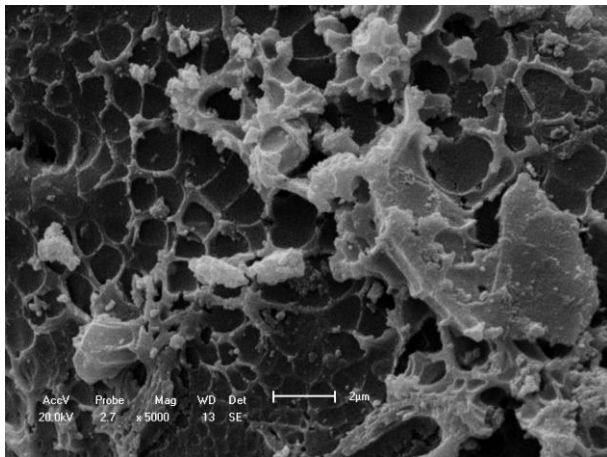
Fonte: Próprio autor.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

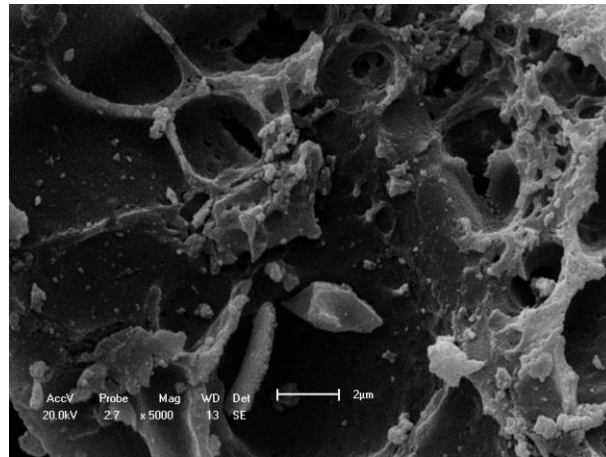
Os aspectos morfológicos dos transportadores sólidos de oxigênio preparados pela reação de combustão assistida por micro-ondas e impregnação úmida podem ser observados nas Figuras 5.7 a 5.13. De uma forma geral, foi possível observar que todas as amostras apresentaram uma morfologia característica da reação de combustão, tais como a presença de poros e aglomerados constituídos por partículas em escala nanométrica.

Para o TSO NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 5.7), a morfologia revelou a presença de aglomerados que pode estar relacionada à fase NiO livre, conforme observado nos difratogramas de raios X. Além disso, pôde-se verificar uma distribuição uniforme no tamanho das partículas, assim como a formação de células porosas distribuídas ao longo da superfície do transportador.

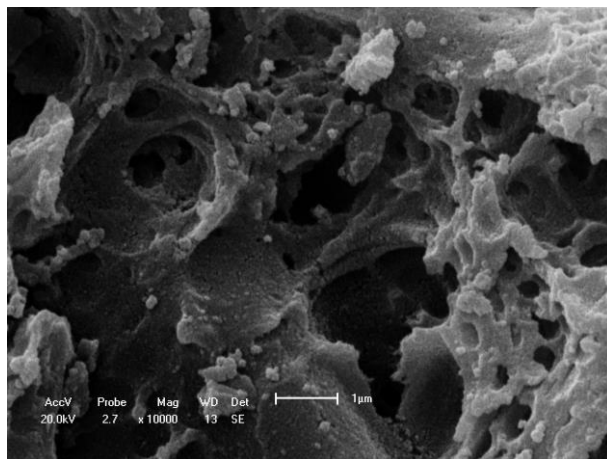
5.7- Micrografias obtidas por MEV do TSO NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com aumento de (a) e (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 18000x.



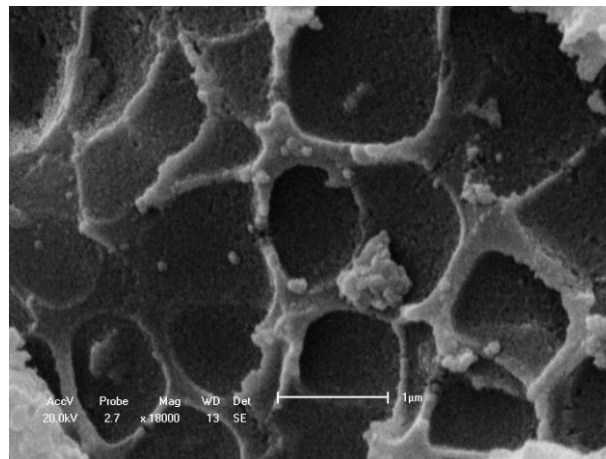
(a)



(b)



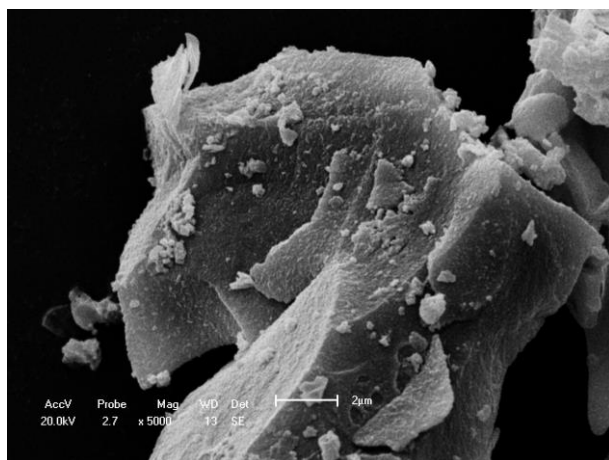
(c)



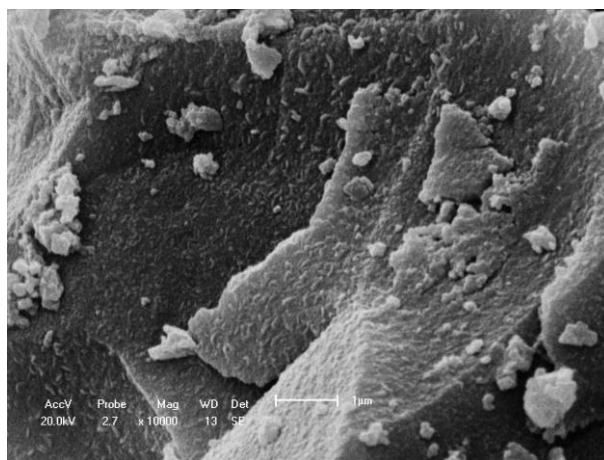
(d)

Fonte: Próprio autor.

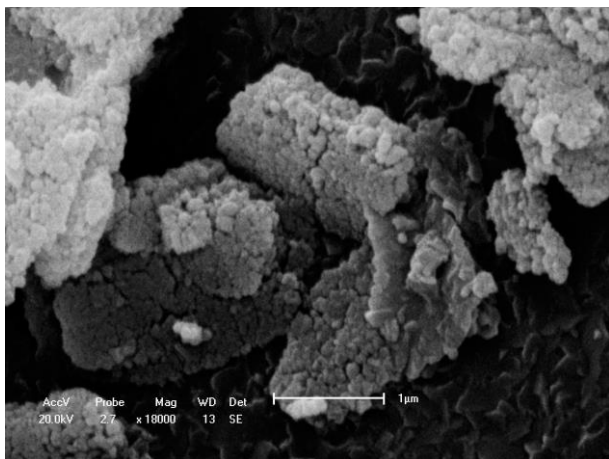
5.8- Micrografias obtidas por MEV do TSO NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 18000x e (d) 27000x.



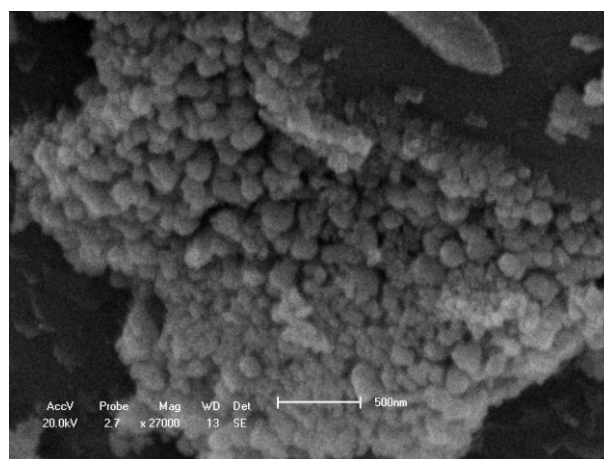
(a)



(b)



(c)

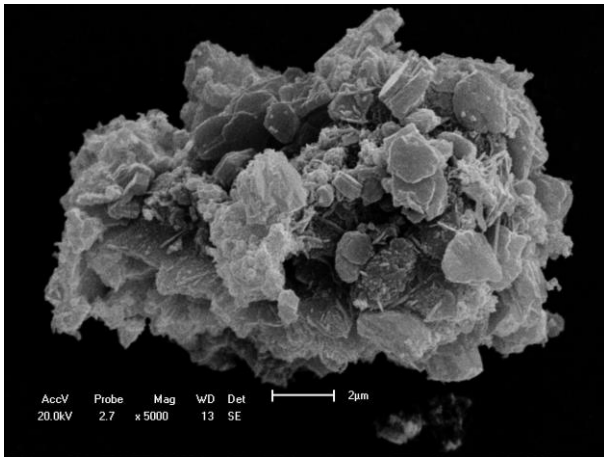


(d)

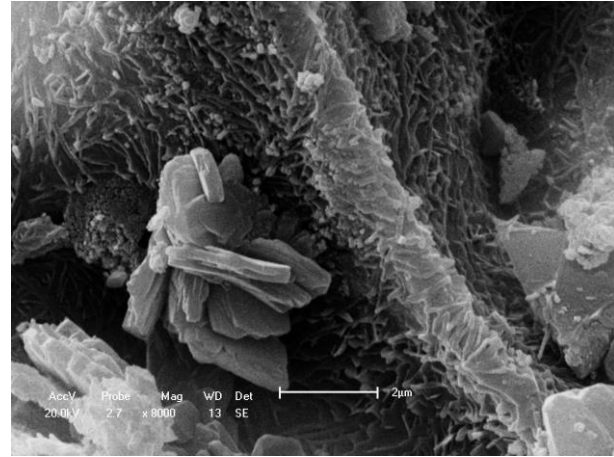
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.9 são mostradas as micrografias do transportador NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Diferentes microestruturas são observadas, sendo evidenciado, em algumas regiões, a formação de cristais alongados que estão uniformemente distribuídos na superfície do material, além de aglomerados de partículas com formatos irregulares.

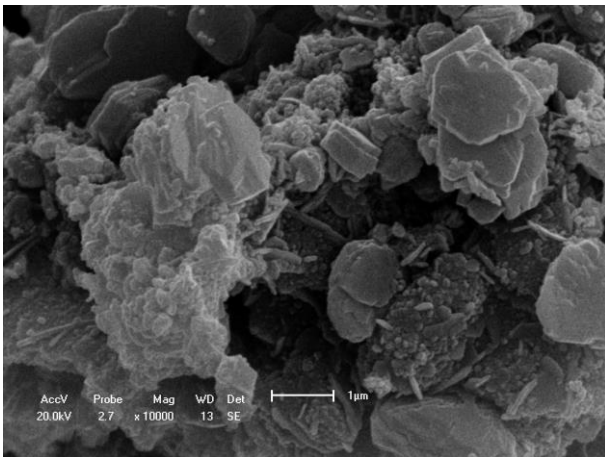
5.9- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $\text{NiO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 8000x e (c) 10000x, (d) 27000x.



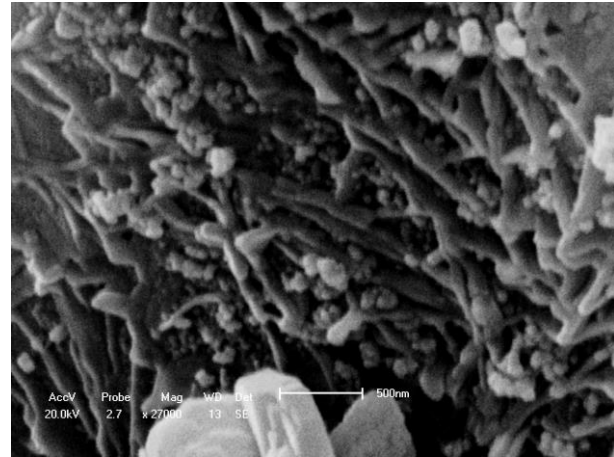
(a)



(b)



(c)



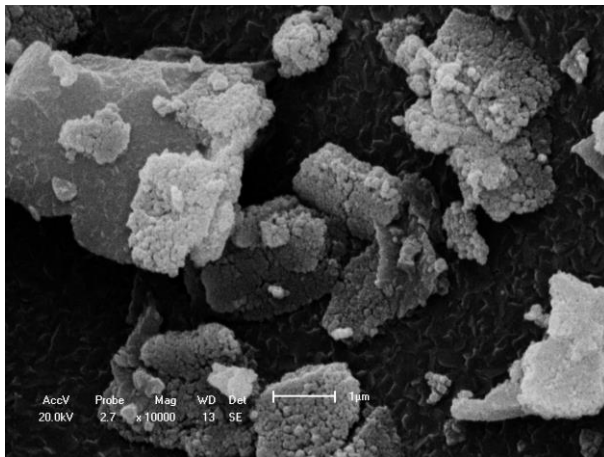
(d)

Fonte: Próprio autor.

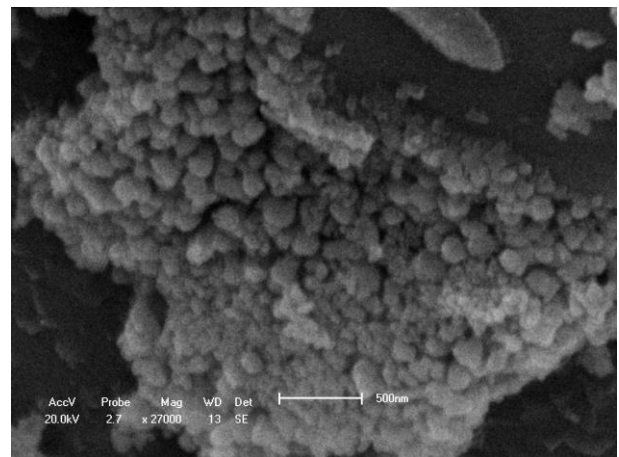
Para o TSO  $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Figura 5.10), a morfologia revelou aglomerados constituídos por partículas com formas arredondadas, que podem ser atribuídos à fase  $\text{CuO}$ , distribuídos ao longo da superfície do transportador. Uma homogeneidade no tamanho das partículas aglomeradas, assim como a presença de poros também foram observadas. Morfologia semelhante foi verificada para o transportador  $\text{CuO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  (Figura 5.11).



5.10- Micrografias obtidas por MEV do TSO CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com aumento de (a) 10000x e (b) 27000x.



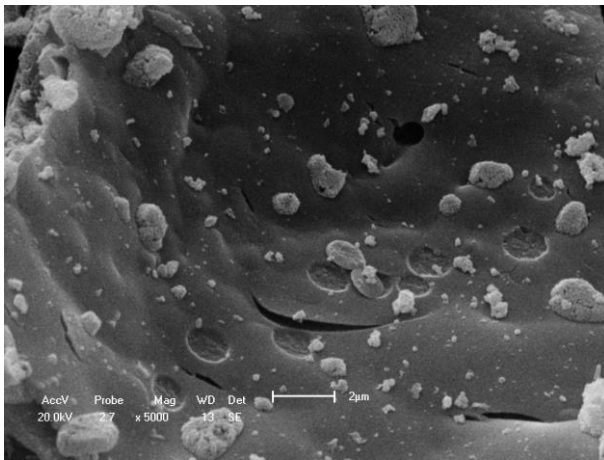
(a)



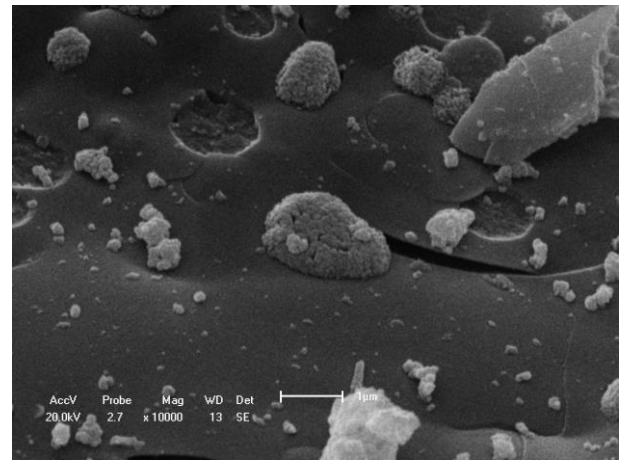
(b)

Fonte: Próprio autor.

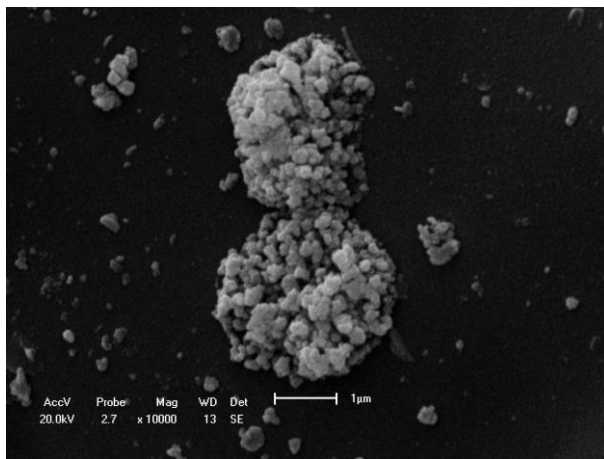
5.11- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 18000x e (d) 27000x.



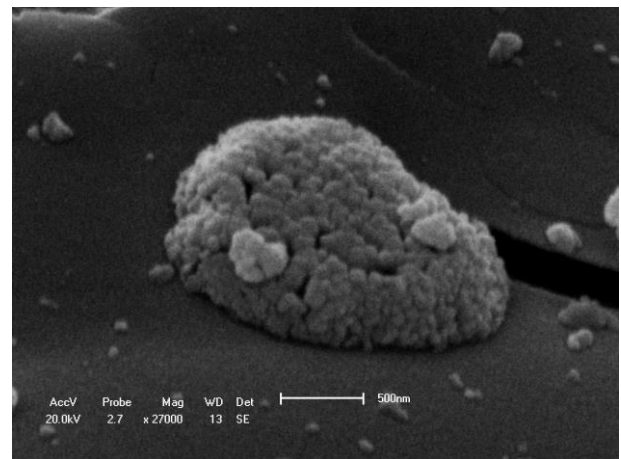
(a)



(b)



(c)

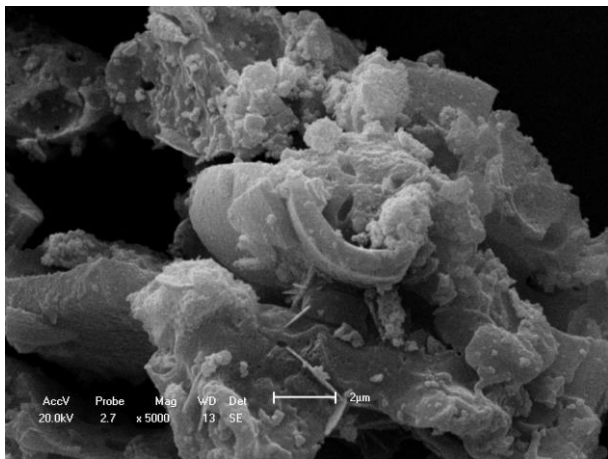


(d)

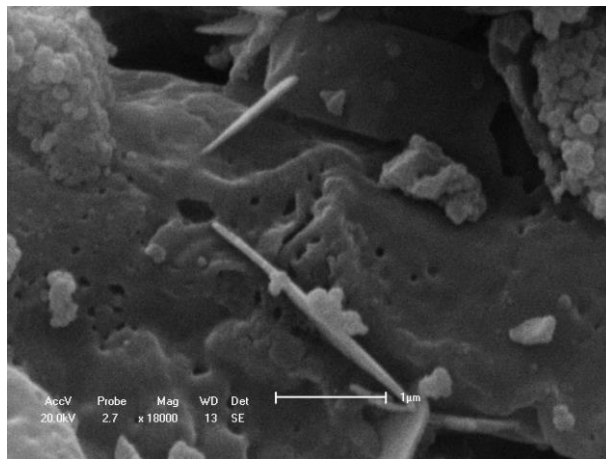
Fonte: Próprio autor.

As morfologias para os transportadores  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  são ilustradas nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente. Em ambos os transportadores, observou-se microestruturas diferentes, incluindo aglomerados e a formação de cristais alongados, que podem estar relacionadas à fase  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  indexada pela difração de raios X. Uma maior formação desses cristais é evidenciada para a amostra  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

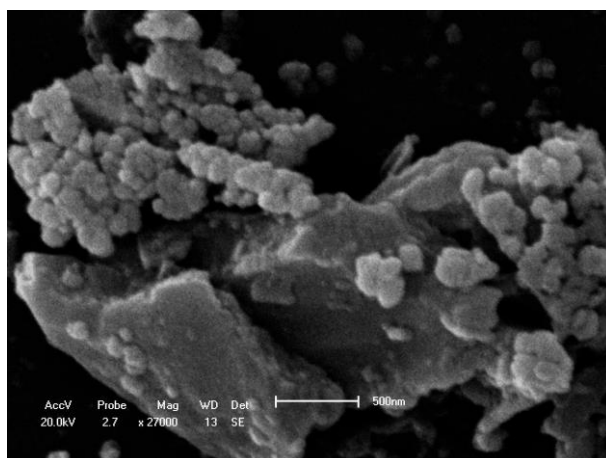
5.12- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $\text{CuO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 18000x e (c) 27000x.



(a)



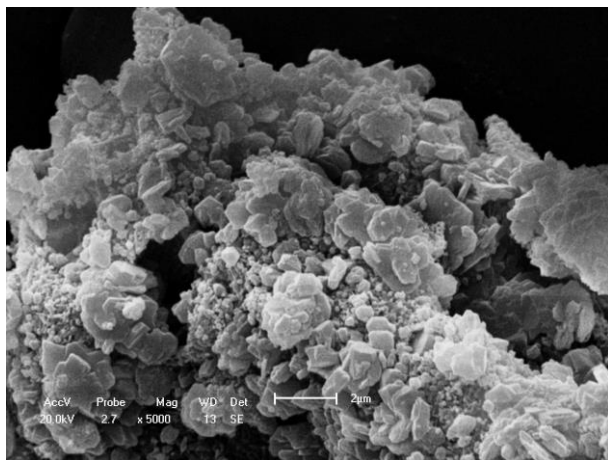
(b)



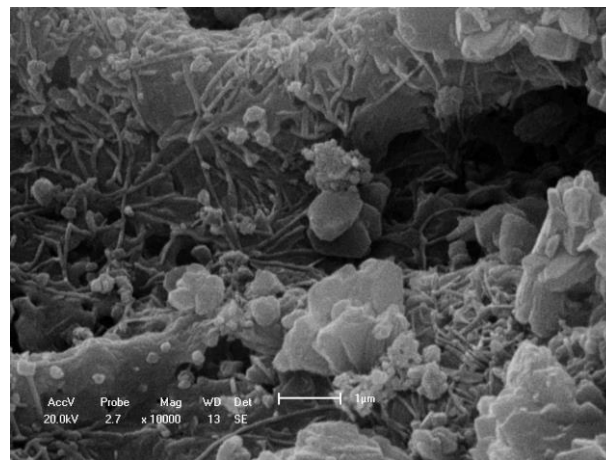
(c)

Fonte: Próprio autor.

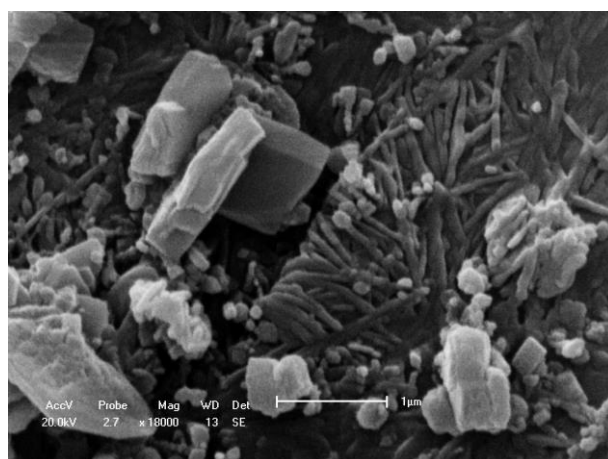
5.13- Micrografias obtidas por MEV do TSO  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  com aumento de (a) 5000x, (b) 10000x e (c) 18000x, (d) 27000x.



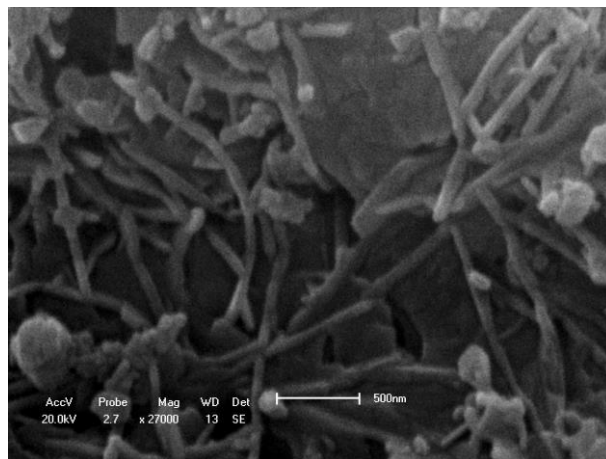
(a)



(b)



(c)



(d)

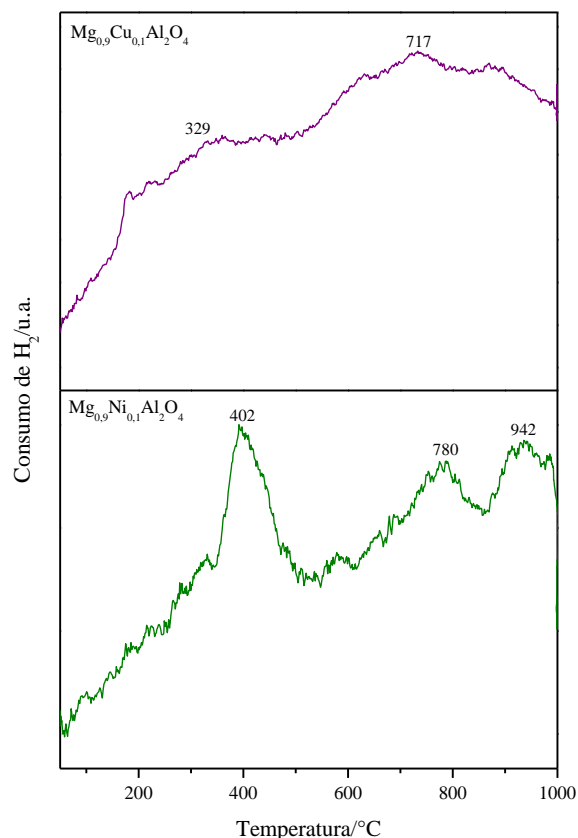
Fonte: Próprio autor.

### 5.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada tem sido amplamente utilizada para caracterização da redutibilidade de metais suportados e, desta forma, caracterizar as diferentes espécies suportadas. A redução de diferentes metais suportados depende principalmente do seu potencial de redução e de sua interação com o suporte. Desse modo, podemos observar que em materiais suportados de uma forma geral a redução de espécies ativas é fortemente influenciada pelas interações fase ativa-suporte. Os perfis de redução à temperatura programada dos suportes parcialmente ativos e transportadores sólidos de oxigênio foram relacionados com a tabela 5.3 e são apresentados nas Figuras 5.14 a 5.23.

Na Figura 5.14 são mostrados os perfis de RTP dos suportes parcialmente ativos  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ . Para o suporte  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ , verificou-se três etapas de consumo de  $H_2$  com máximos nas temperaturas de  $402^\circ$ ,  $780^\circ$  e  $942^\circ C$ . Estas temperaturas podem estar relacionadas com a redução das espécies  $Ni^{2+}$  para  $Ni^0$  da fase espinélio  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ , uma vez que não foram observadas a presença de fases secundárias através da análise de DRX. Em contrapartida, o suporte  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$  não apresentou um perfil de RTP bem definido, já que o consumo de  $H_2$  ocorreu em uma larga faixa de temperatura ( $150-900^\circ C$ ), que pode estar relacionado a redução das espécies  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  da fase espinélio  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ . Guil-López et al., (2011) relataram que a redução do níquel da fase NiMgAl ocorre acima de  $750^\circ C$ , que segundo os autores, pode estar associada as diferentes interações entre os íons  $Ni^{2+}$  do tipo  $Ni^{2+}-Mg^{2+}$  e  $Ni^{2+}-Al^{3+}$ . Os autores também estudaram o perfil de RTP da fase CuMgAl e verificaram um consumo de  $H_2$  em  $570^\circ C$ , que foi atribuído a redução das espécies de cobre da fase espinélio  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ . Com base nesses resultados, podemos concluir que o suporte contendo cobre apresentou uma maior redutibilidade, pois favoreceu um maior consumo de  $H_2$  em temperaturas mais baixas.

Figura 5.14- Perfis de RTP dos suportes parcialmente ativos  $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ .

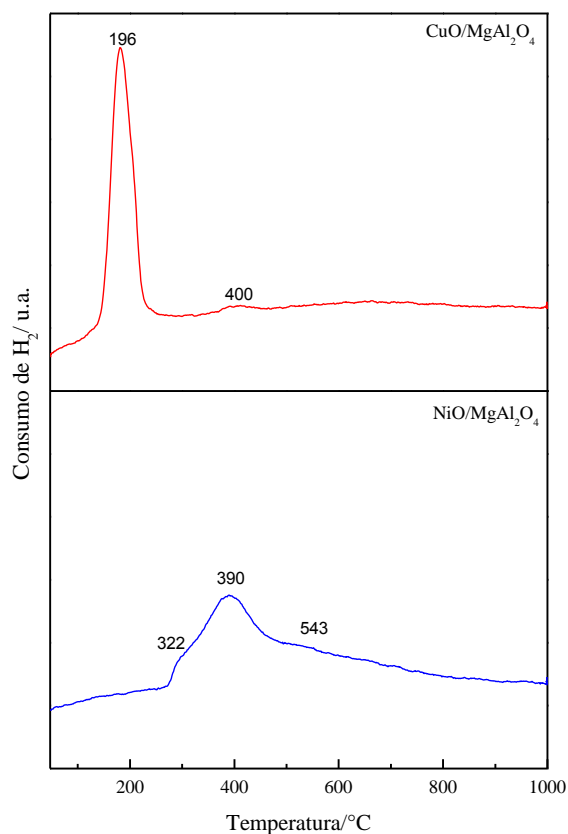


Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.15 mostra os perfis de RTP dos TSO's  $NiO/MgAl_2O_4$  e  $CuO/MgAl_2O_4$ . É possível observar dois eventos de redução no intervalo de temperatura de 300-500°C e 500-600°C para o  $NiO/MgAl_2O_4$ . O pico de consumo de  $H_2$  em mais baixa temperatura é atribuído à redução das espécies  $Ni^{2+}$  da fase  $NiO$  livre, enquanto que a faixa de temperatura mais alta está associada a interação das espécies  $NiO$  que interagem fortemente com o suporte. Young Koo et al., (2014) analisaram o perfil de RTP do catalisador  $NiO/MgAl_2O_4$  e observaram dois eventos de redução, sendo o primeiro em 350°C atribuído ao  $NiO$  livre e, o segundo em 780°C, relacionado a interação entre o níquel e o suporte. Os resultados estão em concordância com os encontrados pelos autores, porém as temperaturas de redução são menores, o que pode estar associado com o método empregado na preparação dos TSO's. No caso do  $CuO/MgAl_2O_4$  foram também observados dois eventos de consumo de  $H_2$ , sendo o primeiro situado em 196°C, o qual pode ser atribuído a redução das espécies  $Cu^{2+}$  para

$\text{Cu}^0$ , enquanto que o segundo evento de redução ocorreu a  $400^\circ\text{C}$ , podendo ser associado à redução de  $\text{CuO}$  na forma mássica que interage fortemente com o suporte. Hoang et al., (2011) relataram que os óxidos de cobre na forma de pós, assim como suportados em alumina ou em uma mistura com outros óxidos, são reduzidos em uma única etapa de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$  em temperaturas inferiores a  $300^\circ\text{C}$ .

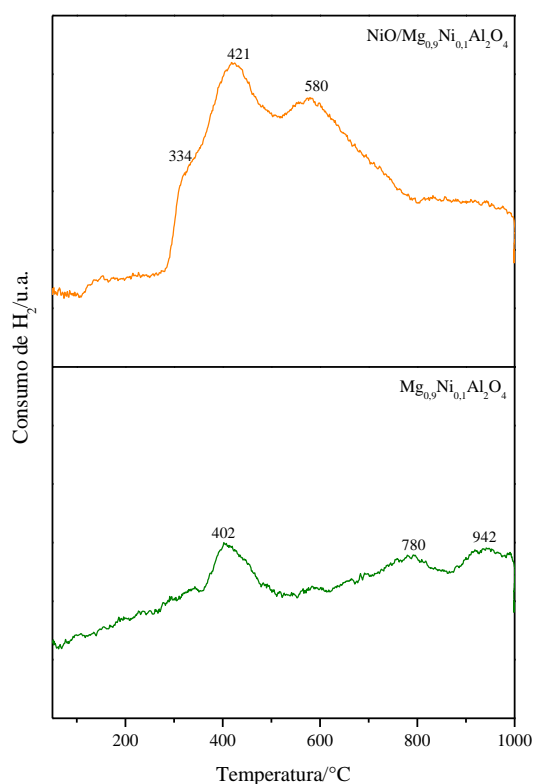
Figura 5.15- Perfis de RTP para os TSO's  $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.16 são mostrados os perfis de redução para o suporte parcialmente ativo  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e o TSO  $\text{NiO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Os resultados revelaram que o transportador também apresentou três eventos de redução, situados em 334°C, 421°C e 580°C para o TSO suportado. O primeiro pode estar associado a redução das espécies  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$  da fase  $\text{NiO}$  livre, seguida da redução das espécies  $\text{Ni}^{2+}$  da fase espinélio  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  e por último, as fortes interações entre  $\text{NiO}$  livre e o suporte. Um maior consumo de  $\text{H}_2$  é verificado para o  $\text{NiO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , que pode estar relacionado à presença de espécies de níquel mais facilmente redutíveis, uma vez que é observado um deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais baixas com o aumento do teor metálico. Esse efeito pode ser correlacionado com a disponibilidade de oxigênio na estrutura. Ma et al., (2011) perceberam que a redutibilidade do íon metálico e a mobilidade de oxigênio podem ser alteradas de acordo com o metal em questão. Os autores concluíram que quanto menor a temperatura do pico de redução, maior é a mobilidade de oxigênio do catalisador e vice-versa.

Figura 5.16- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo  $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{NiO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

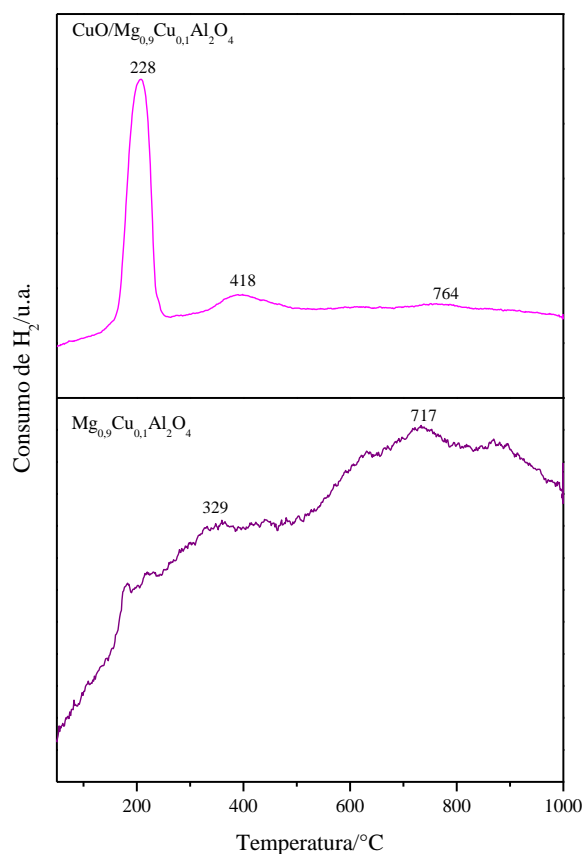


Fonte: Próprio autor.



Na Figura 5.17 são mostrados os perfis de RTP do suporte  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{CuO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Diferentemente do suporte, o transportador apresentou três etapas de redução, onde a primeira pode estar relacionada com a redução das espécies de  $\text{CuO}$  livre, enquanto que as demais etapas podem ser atribuídas as fracas interações metal/suporte. Em relação ao consumo total de  $\text{H}_2$ , este praticamente não sofreu alteração para o transportador usando o suporte parcialmente ativo. Na Tabela 5.3 são apresentados o consumo total de  $\text{H}_2$  dos suportes e TSO's do grupo Mg.

Figura 5.17- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo  $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{CuO}/\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



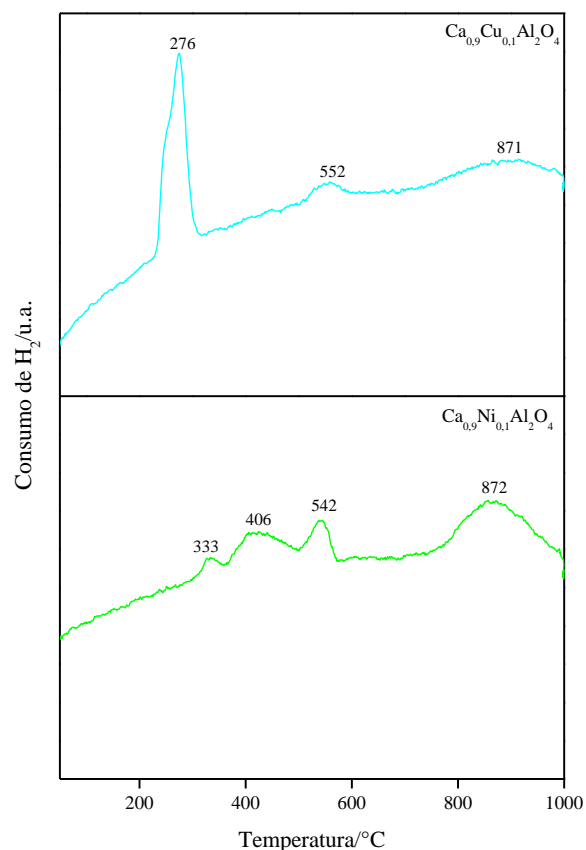
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.3- Consumo total de H<sub>2</sub> dos suportes parcialmente ativos e TSO's do Grupo Mg.

<b>Amostras</b>	<b>Consumo Total de H<sub>2</sub> (mL/g)</b>
NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,63
CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,55
Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,17
Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,62
NiO/Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25,17
CuO/Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,01

Os perfis de RTP para os suportes parcialmente ativos Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são ilustrados na Figura 5.18. O perfil de redução do Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostrou quatro etapas de consumo de H<sub>2</sub> situadas em 333°C, 406°C, 542°C e 872°C. Os picos em baixas temperaturas, 333°C e 406°C, podem estar atribuídos à redução de Ni<sup>2+</sup> da fase espinélio Ca<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enquanto que os picos situados em temperaturas maiores podem estar relacionados as diferentes interações do metal, tais como Ni<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>. Para o suporte Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram observados três etapas de consumo de H<sub>2</sub> situadas em 276°C, 552°C e 871°C, onde em temperaturas inferiores a 500°C, o consumo de H<sub>2</sub> pode ser atribuído à redução das espécies Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>0</sup>, enquanto que os demais eventos podem estar associados as diferentes interações das espécies de cobre no Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para ambos os suportes parcialmente ativos, o consumo de H<sub>2</sub> foi de 9 mL/g.

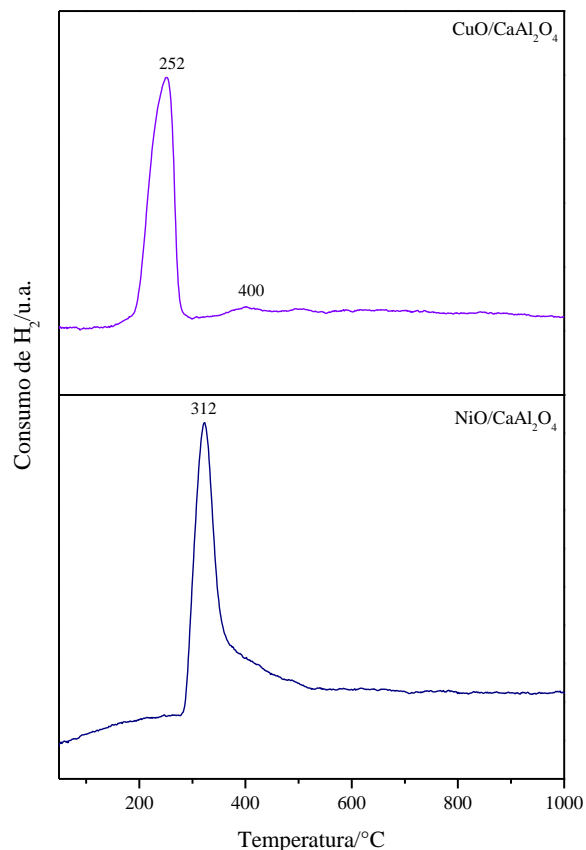
Figura 5.18- Perfis de RTP dos suportes parcialmente ativos  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



Fonte: Próprio autor.

Na figura 5.19 são mostrados os perfis de redução para os TSO's  $\text{NiO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Para o TSO  $\text{NiO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$  foi observado apenas um pico de redução situado em  $312^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuído às espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  livres uniformemente dispersas na superfície do suporte. Além disso, verificou-se um ombro em  $360^\circ\text{C}$ , o qual pode estar relacionado à redução de alguma espécie de  $\text{Ni}^{2+}$  que não foi completamente reduzida no primeiro evento. Já para o  $\text{CuO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , os eventos de redução foram observados nas temperaturas de  $252^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , onde o primeiro pico pode estar associado à redução completa das espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$  e, o segundo, a uma pequena fração de  $\text{CuO}$  mássico, que interage com o suporte.

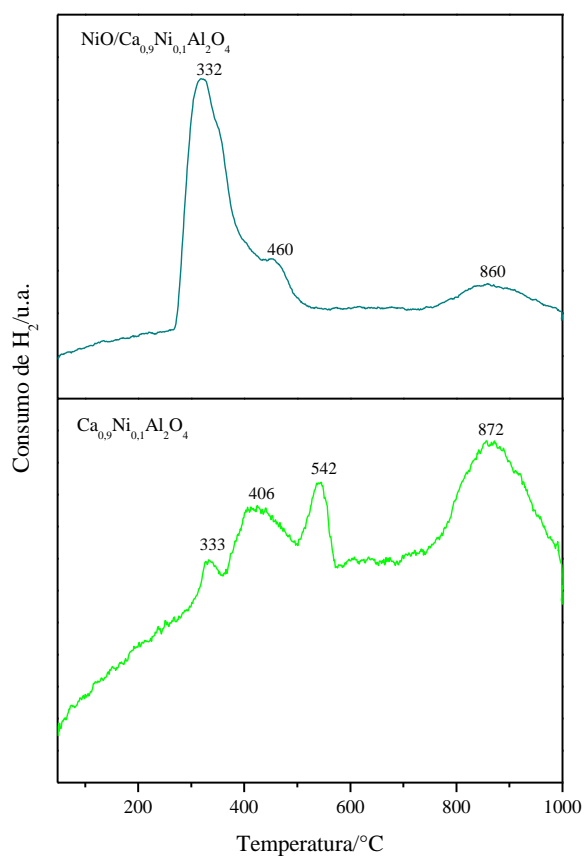
Figura 5.19- Perfis de RTP dos TSO's NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 5.20 são mostrados os perfis de redução para o suporte Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e TSO NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Diferentemente do suporte Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o TSO NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou apenas três etapas de consumo de H<sub>2</sub> com máximos situados em 332°, 460° e 860°C. O primeiro pode estar associado a redução das espécies Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> da fase NiO livre, seguida da redução das espécies Ni<sup>2+</sup> da fase espinélio Ca<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e por último, as fortes interações entre NiO livre e o suporte. Um maior consumo de H<sub>2</sub> é observado para o NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que pode estar relacionado à presença de espécies de níquel mais facilmente redutíveis.

Figura 5.20- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{NiO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

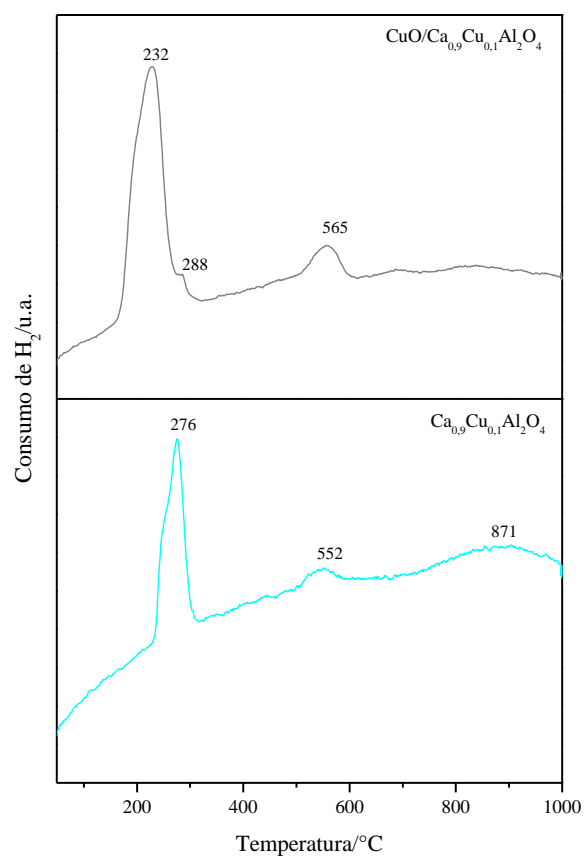


Fonte: Próprio autor.

Os perfis de RTP do suporte  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  são ilustrados na Figura 5.21. Os resultados revelaram que o transportador também apresentou três eventos de redução, onde o primeiro pode ser atribuído a redução das espécies de  $\text{CuO}$  livre, o segundo, a redução das espécies  $\text{Cu}^{2+}$  da fase espinélio  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , e o último, as fracas interações metal/suporte. Estes resultados estão consistentes com os obtidos por Chmielarz et al., (2012), Guil-López et al., (2011) e Maia et al., (2007) que relataram a redução do  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}^0$  na faixa de temperatura de 200-300°C, podendo variar dependendo do tamanho e da natureza dos cristais de  $\text{CuO}$ .

De forma semelhante ao transportador  $\text{NiO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , um maior consumo total de  $\text{H}_2$  foi também observado para o TSO  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Na Tabela 5.4 são apresentados o consumo total de  $\text{H}_2$  dos suportes e TSO's do grupo Ca.

Figura 5.21- Perfis de RTP do suporte parcialmente ativo  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e do TSO  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



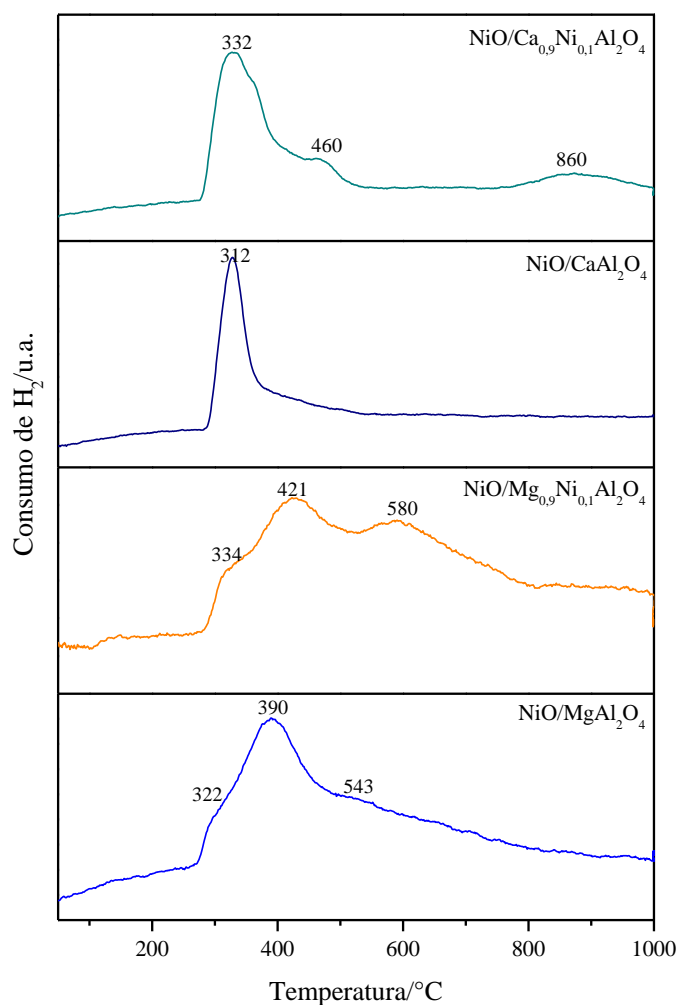
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.4- Consumo de H<sub>2</sub> dos suportes parcialmente ativos e TSO's do Grupo Ca.

Amostras	Consumo Total de H <sub>2</sub> (mL/g)
NiO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,67
CuO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,18
Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9
Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9
NiO/Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,41
CuO/Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,72

Na Figura 5.22 estão ilustrados os perfis de RTP da fase ativa NiO sobre os diferentes suportes. Analisando-se a redutibilidade dos transportadores, pôde-se observar que os transportadores impregnados no suporte parcialmente ativo apresentaram um maior consumo total de H<sub>2</sub>, que pode ser atribuído à uma maior quantidade de espécies de Ni facilmente redutíveis.

Figura 5.22- Perfis de RTP dos transportadores de oxigênio variando os suportes e mantendo NiO como fase ativa.

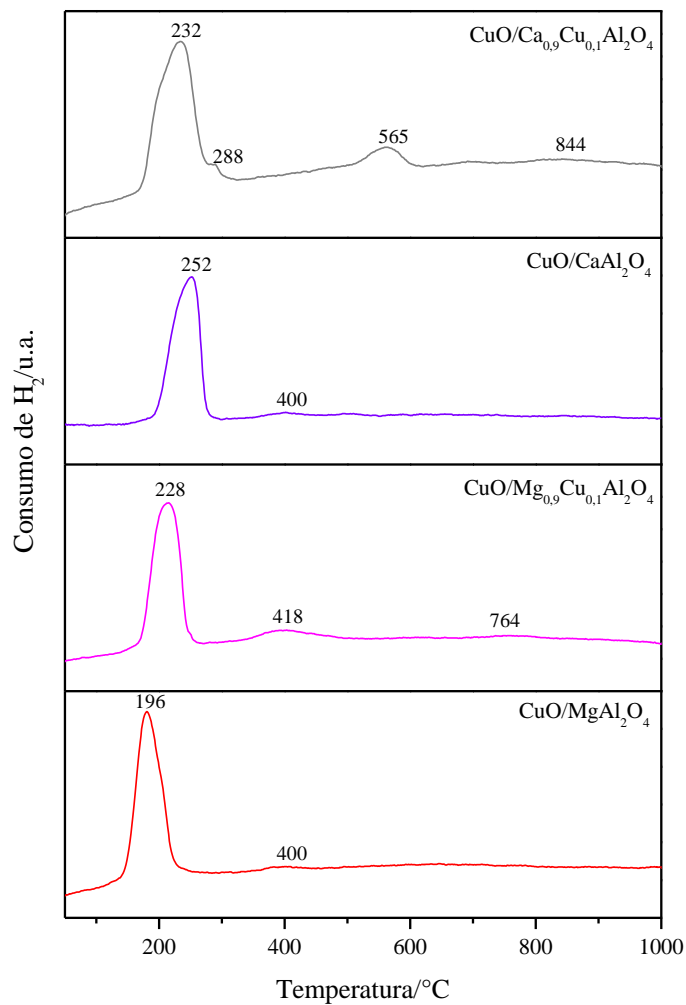


Fonte: Próprio autor.

Contrariamente, para a fase ativa CuO (Figura 5.23), os perfis de RTP mostraram-se bastante semelhantes para todos os transportadores. Um pico bem definido e intenso variando entre 200-300°C foi observado para todas as amostras suportadas, sendo atribuído a redução das espécies  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Cu}^0$ , que estão de acordo com Zhang et al., 2004 e Souza et al., 2008. A segunda etapa de redução é verificada em 400°C para os TSO's  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$ , enquanto que para o TSO  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  ocorre em 565°C. Estas temperaturas podem estar relacionadas as espécies de CuO mássico que interagiram fortemente com o suporte. Além disso, é possível observar um deslocamento dos picos para faixas de temperaturas maiores para os TSO's suportados em  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , o que pode estar associado a uma maior estabilidade estrutural do suporte  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Os resultados demonstraram que a redução do  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$  ocorreu em temperaturas mais baixas quando comparada aos demais TSO's. Contudo, o maior consumo total de  $\text{H}_2$  foi observado para o  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  (23mL/g), enquanto para as amostras  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  não houveram mudanças significativas, o que sugere uma forte influência do suporte sobre as propriedades finais do transportador de oxigênio.



Figura 5.23- Perfis de RTP dos transportadores de oxigênio variando os suportes e mantendo CuO como fase ativa.



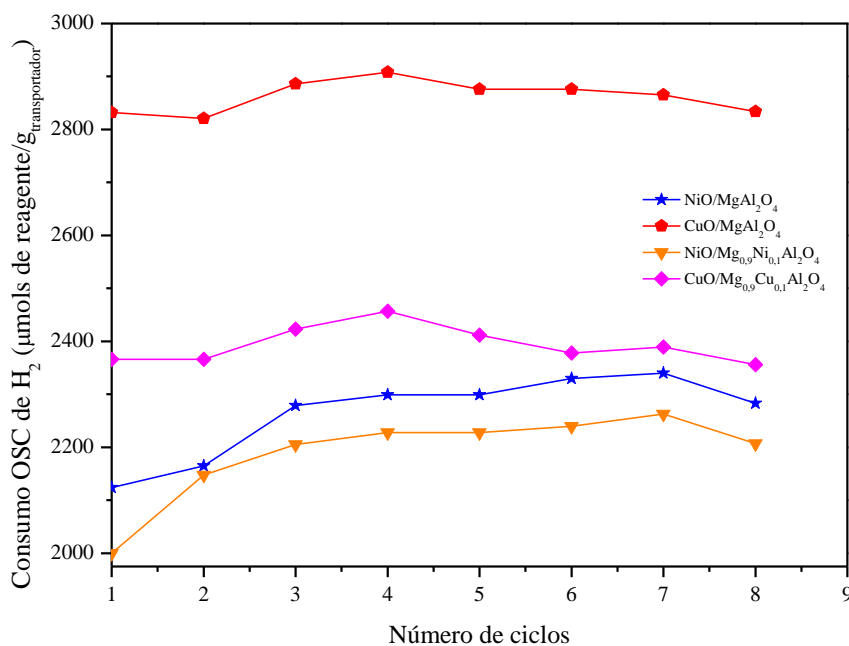
Fonte: Próprio autor.

Os perfis de RTP confirmaram que a utilização do CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como suportes evita a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, uma vez que esta fase não foi detectada a partir da análise de DRX.

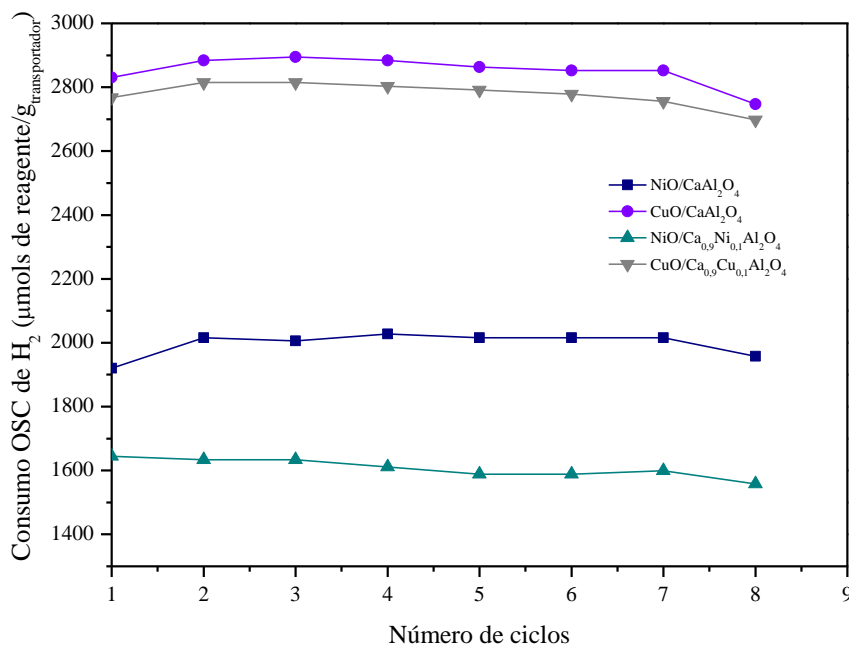
## 5.4 Avaliação da reatividade dos transportadores sólidos de oxigênio no processo de Combustão por Recirculação Química

O comportamento dos TSO's do Grupo Mg ( $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) e do Grupo Ca ( $\text{NiO/CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) foram avaliados em leito fixo, simulando o sistema de CRQ, através das variações das atmosferas redutoras (pulsos de  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) seguidas da atmosfera oxidante (pulsos de  $\text{O}_2$ ). A capacidade de armazenamento de oxigênio de ambos os grupos foi avaliada com base nos ciclos OSC relativos ao consumo de  $\text{H}_2$  (Figuras 5.24 e 5.25) e, os resultados mostraram que todos os materiais estudados liberam uma quantidade significativa de oxigênio para o sistema de reação, uma vez que o consumo de  $\text{H}_2$  é alto e encontra-se na faixa de 2900-1400  $\mu\text{mols/g}_{\text{transportador}}$ .

Figura 5.24- Ciclos OSC relativos ao consumo de  $\text{H}_2$  dos transportadores do grupo Mg.

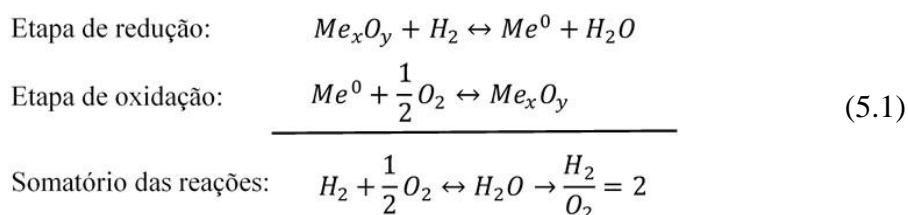


Fonte: Próprio autor.

Figura 5.25- Ciclos OSC relativos ao consumo de H<sub>2</sub> dos transportadores do grupo Ca.

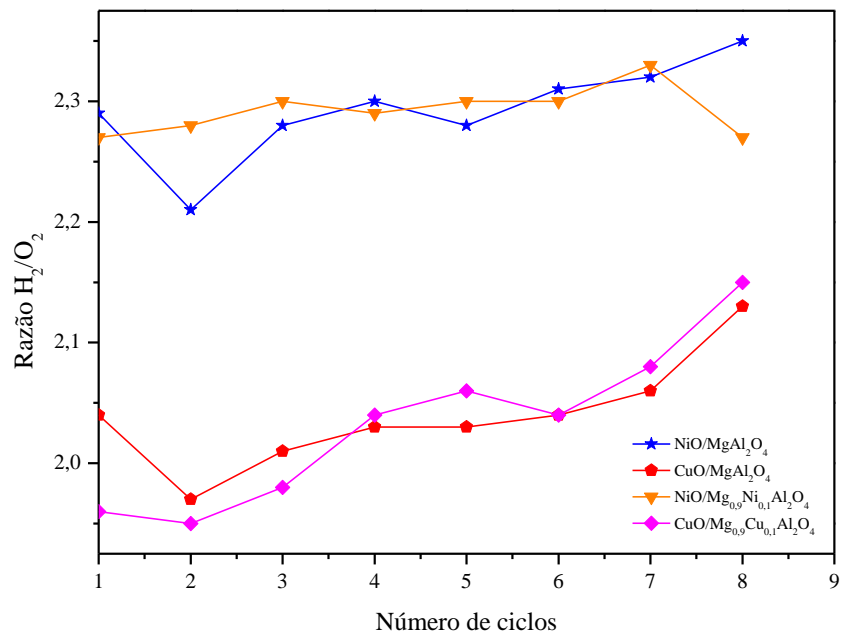
Fonte: Próprio autor.

As médias das razões molares H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> para o grupo Mg e grupo Ca são apresentadas nas Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente. Conforme verificado para o grupo Mg, os valores de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> estão próximos de 2 para os TSO's baseados em cobre (CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), assim como para os TSO's do grupo Ca (NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Estes resultados indicaram que os transportadores possuem uma elevada mobilidade de elétrons na estrutura, sem modificar seu arranjo estrutural. Este comportamento é coerente com a estequiometria das reações OSC, que são apresentadas abaixo, considerando Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Me= Ni e Cu) como principal espécie ativa transportadora de oxigênio.



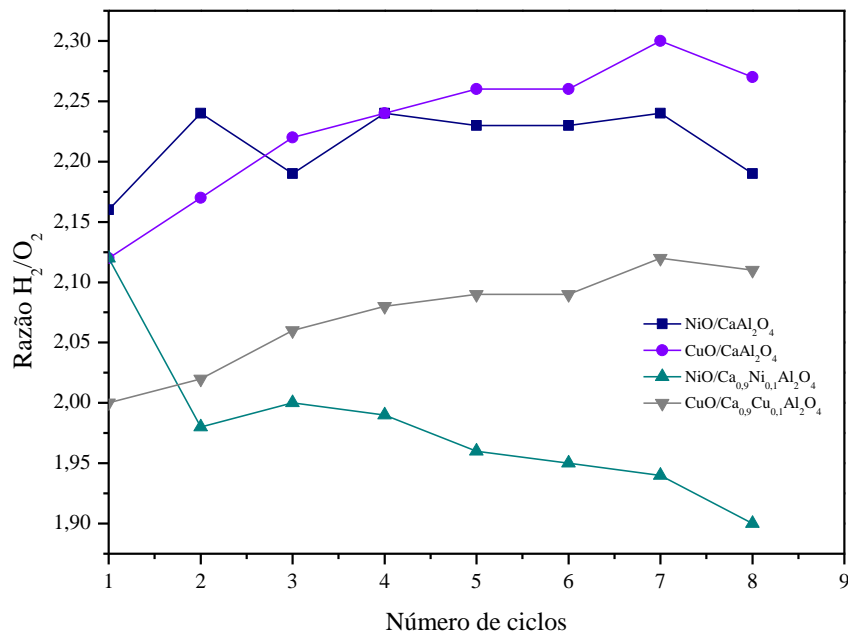
Para os demais transportadores ( $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO/CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO/CaAl}_2\text{O}_4$ ), a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ficou em torno de 2,3, sugerindo que estes TSO's não foram completamente reduzidos após os ciclos OSC.

Figura 5.26- Média das razões  $\text{H}_2/\text{O}_2$  dos transportadores do grupo Mg.



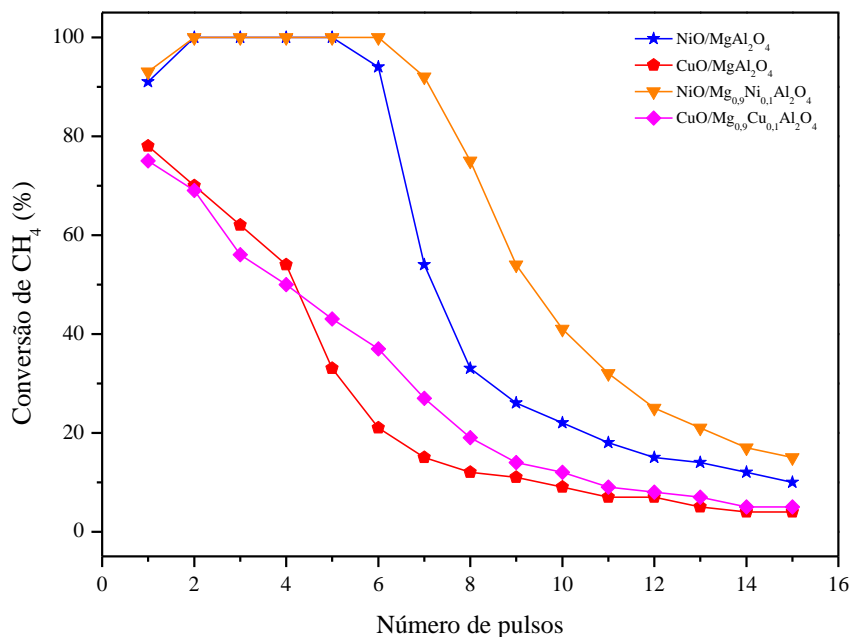
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.27- Média das razões  $H_2/O_2$  dos transportadores do grupo Ca.



Fonte: Próprio autor.

Logo após os ciclos OSC, empregou-se a mesma metodologia para determinação da quantidade de  $CH_4$  e  $O_2$  a fim de avaliar a capacidade de conversão do transportador antes de iniciar o processo de desativação. Os gráficos da conversão de  $CH_4$  para o grupo Mg e grupo Ca são apresentados nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente.

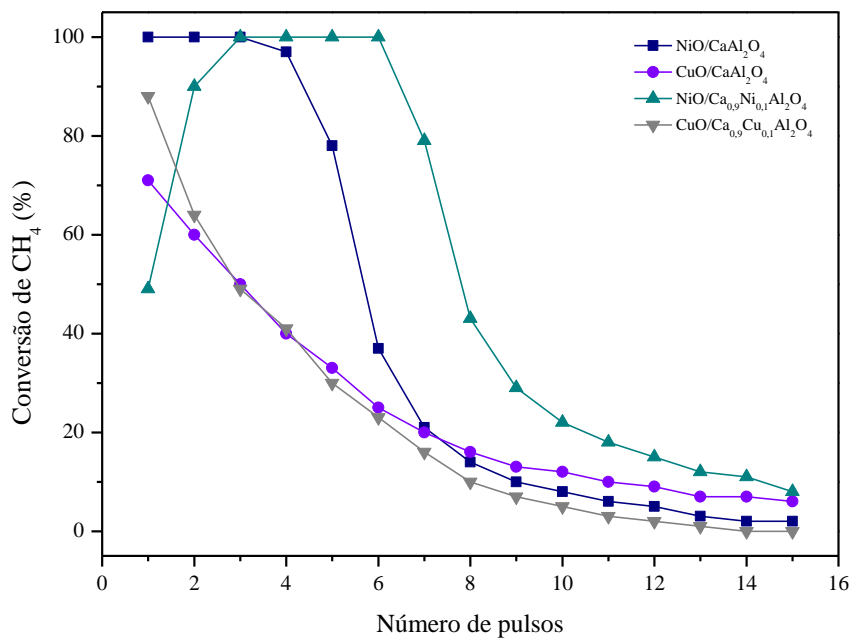
Figura 5.28- Conversão de CH<sub>4</sub> dos transportadores do grupo Mg.

Fonte: Próprio autor.

A influência das diferentes fases ativas no suporte MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi estudada e, verificou-se que os níveis de conversão inicial do CH<sub>4</sub> ficaram em torno de 90% para o transportador NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e acima de 70% para o CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, observou-se que para o transportador NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o processo de desativação iniciou a partir do sexto pulso, enquanto que para o CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ocorreu a partir do segundo pulso. Os percentuais de conversão de CH<sub>4</sub> para os transportadores NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ficaram em torno de 100% a partir do segundo pulso, contudo, o TSO NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostrou-se mais estável, iniciando a desativação a partir do sétimo pulso. As curvas de conversão de CH<sub>4</sub> para os TSO's CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> revelaram que o uso do suporte parcialmente ativo também favoreceu níveis de conversão iniciais próximo de 70%, e o processo de desativação ocorreu de forma semelhante aumentando gradualmente a partir do segundo pulso. Estes resultados demonstraram que os TSOs contendo a fase ativa NiO foram mais reativos comparados aos da fase CuO, o que está em concordância com os dados obtidos da literatura. Ruckestein et al., 1999 relataram que a impregnação de níquel na estrutura do suporte aumenta o grau de dispersão das partículas melhorando a reatividade. Este fato também foi observado por Gayán et al., 2008. Os autores analisaram a reatividade de transportadores com diferentes teores de NiO e perceberam que todas as amostras

apresentaram altas reatividades, sendo verificado um aumento na conversão de  $\text{CH}_4$  para o transportador contendo maior quantidade de NiO.

Figura 5.29- Conversão de  $\text{CH}_4$  dos transportadores do grupo Ca.



Fonte: próprio autor.

De forma semelhante ao grupo Mg, as fases ativas NiO e CuO foram avaliadas no suporte  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Para o TSO  $\text{NiO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , os percentuais de conversão de  $\text{CH}_4$  foram de 100% e, o processo de desativação iniciou-se a partir do quinto pulso. Já para o transportador  $\text{CuO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , os níveis de conversão foram baixos e a desativação do mesmo aumentou gradualmente. Analisando-se a fase ativa NiO sobre os suportes  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , verificou-se que o TSO  $\text{NiO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  atingiu 100% a partir do terceiro pulso permanecendo até o sexto, onde o início de desativação foi observado a partir do sétimo pulso. Para os transportadores  $\text{CuO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuO}/\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , as curvas de conversão de  $\text{CH}_4$  apresentaram perfis semelhantes, iniciando a desativação a partir do segundo pulso. Os resultados mostraram que os melhores níveis de conversão foram obtidos para os TSO's baseados em níquel, de ambos os grupos, usando os suportes parcialmente ativos. Na Tabela 5.5 são apresentados os valores da capacidade de armazenamento de oxigênio, assim como as

contribuições das fases ativas e dos suportes parcialmente ativos para a reatividade dos transportadores baseados em níquel e cobre, de ambos os grupos. Os valores de  $R_O$  foram previamente calculados usando valores tabelados obtidos da literatura (ADANEZ et al., 2012). As contribuições dos suportes foram obtidas a partir da diferença dos valores de  $R_{O_{exp}}$  e da contribuição da fase ativa.

Tabela 5.5- Valores da capacidade de armazenamento de oxigênio ( $R_O$ ) e ( $R_{O_{exp}}$ ), contribuições da fase ativa e dos suportes parcialmente ativos dos transportadores contendo NiO e CuO.

Transportadores	$R_O$	$R_{O_{exp}}$	Contribuição da fase ativa	Contribuição do suporte
NiO/Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,2	3,6	2,16	1,44
NiO/Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,6	2,5	2,16	0,34
CuO/Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,6	3,8	2	1,8
CuO/Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,5	4,4	2	2,2

Os resultados mostraram que os suportes parcialmente ativos podem contribuir para o processo de recirculação química, melhorando, em alguns casos, as propriedades dos transportadores. Essas propriedades dependem do valor de  $R_O$  e do teor metálico presente no TSO. Foi possível notar que os suportes Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> forneceram as maiores contribuições para as reações redox, entretanto, os transportadores utilizando esses suportes apresentaram baixos níveis de conversão do CH<sub>4</sub>. Este fato pode ser atribuído a problemas de aglomeração, característicos dos transportadores de cobre, devido a uma maior quantidade de cobre presente no material, assim como ao seu baixo ponto de fusão (1085°C) (CHUANG et al, 2008; CHUANG et al., 2009; ADANEZ et al., 2012). Nas Tabelas 5.6 e 5.7 são mostrados os valores de reatividade para os transportadores do grupo Mg e do grupo Ca, respectivamente.



Tabela 5.6- Valores de reatividade para os transportadores do Grupo Mg.

Amostras	Reatividade
	Reação/ Massa
NiO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,99
CuO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,74
NiO/Mg <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,36
CuO/Mg <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,9

Tabela 5.7- Valores de reatividade para os transportadores do Grupo Ca.

Amostras	Reatividade
	Reação/ Massa
NiO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,7
CuO/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,44
NiO/Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,07
CuO/Ca <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,02

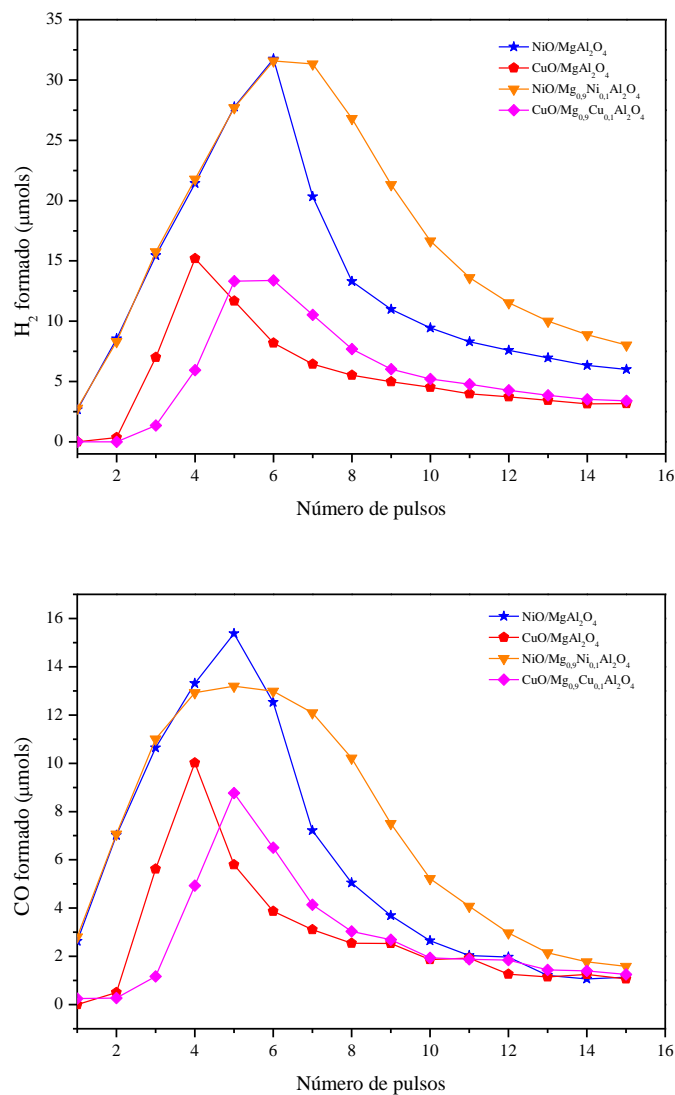
Os maiores valores de reatividade foram encontrados para os transportadores NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e o NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Entretanto, uma diminuição na reatividade foi observada com o uso do suporte Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que não está em concordância com o consumo total de H<sub>2</sub>, visto no perfil de RTP, e com os níveis de conversão de CH<sub>4</sub> obtidos que foram de 1256 μmols/g<sub>transportador</sub> e 1534 μmols/g<sub>transportador</sub> para os TSO's NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Para os transportadores CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO/Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o uso do suporte Mg<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ocasionou uma queda na reatividade devido a problemas de aglomeração de partículas de cobre, conforme discutido anteriormente.

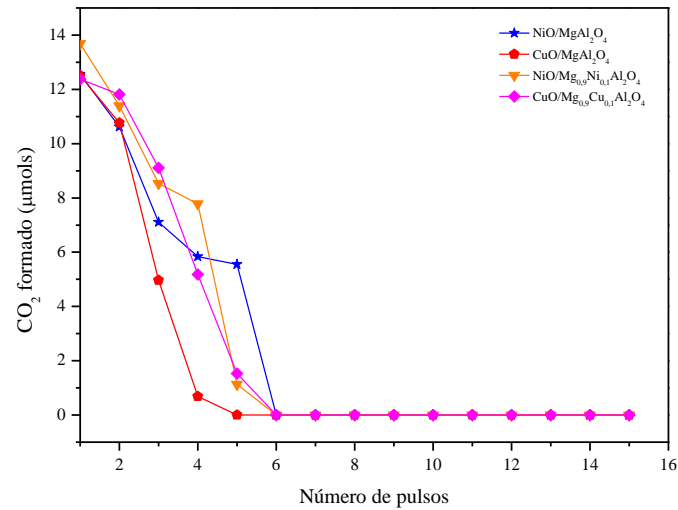
Comportamento semelhante foi observado para os TSO's de níquel do grupo Ca, onde verificou-se uma diminuição no valor de reatividade para o transportador NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estes resultados também não estão em concordância com os valores de conversão de CH<sub>4</sub> e também com os perfis de RTP. Os valores de conversão de CH<sub>4</sub> obtidos foram de 846 μmols/g<sub>transportador</sub> para o TSO NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 1225 μmols/g<sub>transportador</sub> para o TSO NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Da mesma forma, a reatividade foi

menor para o transportador de cobre usando o suporte  $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , o que era esperado, conforme discutido para os TSO's de cobre do grupo Mg.

Nas Figuras 5.30 e 5.31 estão ilustrados os perfis dos produtos de reação ao longo dos pulsos de redução para ambos os grupos de transportadores.

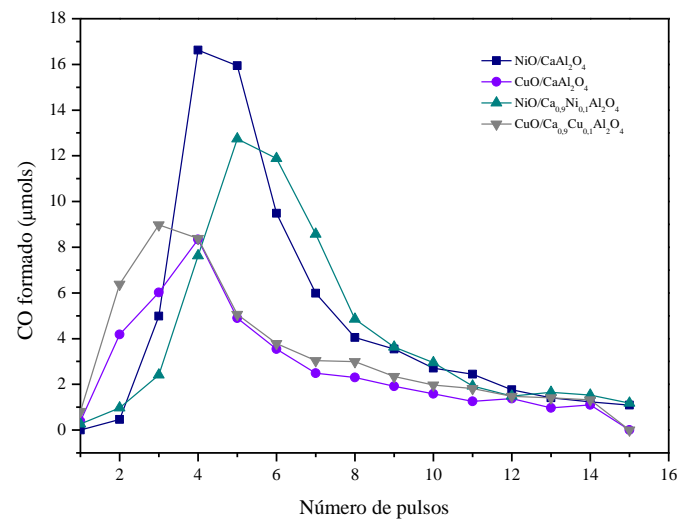
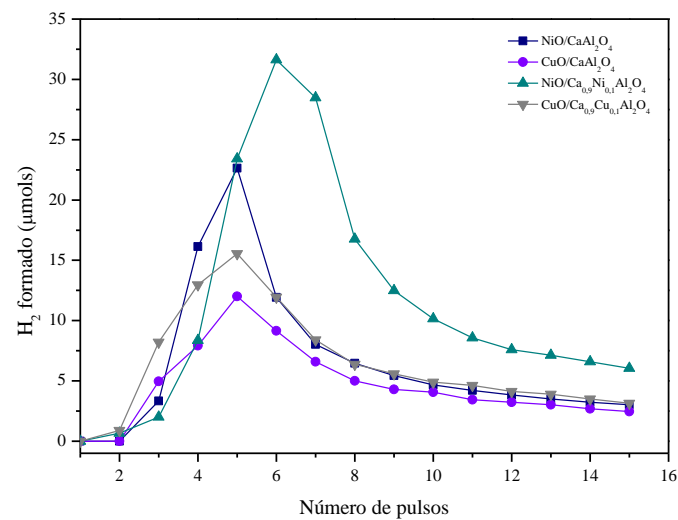
Figura 5.30- Produtos formados na etapa de redução dos transportadores do grupo Mg.

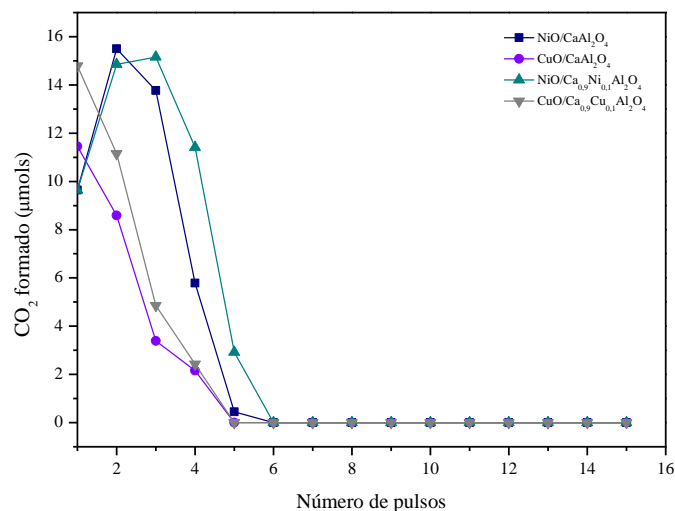




Fonte: Próprio autor.

Figura 5.31- Produtos formados na etapa de redução dos transportadores do grupo Ca.

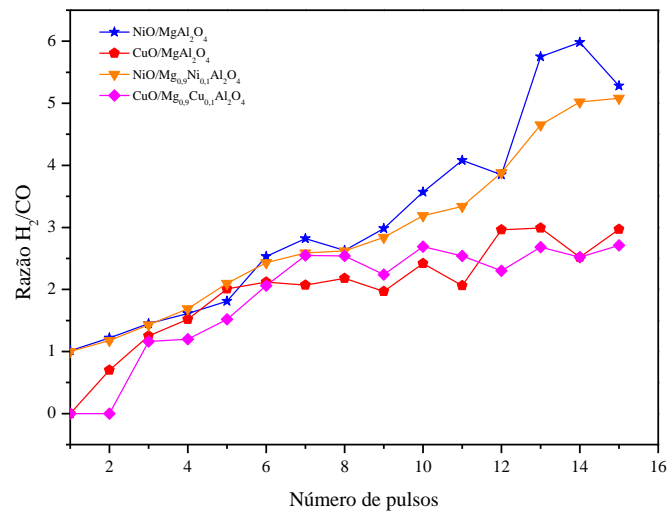




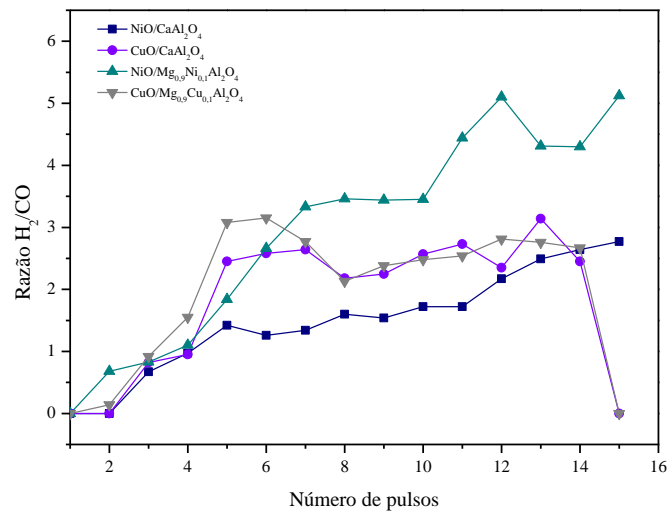
Fonte: Próprio autor.

Durante a etapa de redução, é possível notar que todos os transportadores de oxigênio, tanto do grupo Mg quanto do grupo Ca, promoveram a reação de combustão do metano em paralelo com a reação de reforma até o sexto pulso. Estes resultados estão em concordância com a capacidade de fornecer oxigênio dos transportadores observada nos ciclos OSC.

Após a etapa de combustão, até o sexto pulso, ocorre preferencialmente a reação de reforma do metano, que é evidenciada pela diminuição na produção de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, pelo aumento significativo dos produtos H<sub>2</sub> e CO até o consumo total de oxigênio do transportador. A razão H<sub>2</sub>/CO dos produtos formados na etapa de redução é mostrada nas Figuras 5.32 e 5.33 para os transportadores do grupo Mg e grupo Ca, respectivamente. Os resultados revelaram que os transportadores de níquel NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO/Mg<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiO/Ca<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de ambos os grupos, favoreceram tanto a reação de combustão quanto a de reforma. Contudo, os maiores níveis de conversão de H<sub>2</sub> e CO foram obtidos para os TSO's usando os suportes parcialmente ativos, que pode ser explicado em função destes apresentarem um maior teor de níquel. Segundo Adanez et al., 2006 o aumento na formação de CO e H<sub>2</sub> é proporcional a uma maior quantidade de níquel na estrutura.

Figura 5.32- Razão  $H_2/CO$  para as amostras do grupo Mg.

Fonte: Próprio autor.

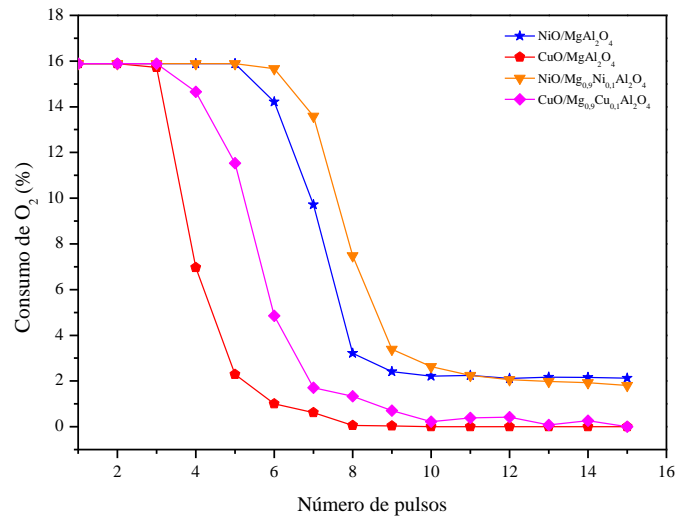
Figura 5.33- Razão  $H_2/CO$  para as amostras do grupo Ca.

Fonte: Próprio autor.

A capacidade que o transportador possui de reagir com o  $O_2$  fornecido durante os pulsos da etapa de oxidação é demonstrada nas Figuras 5.34 e 5.35.

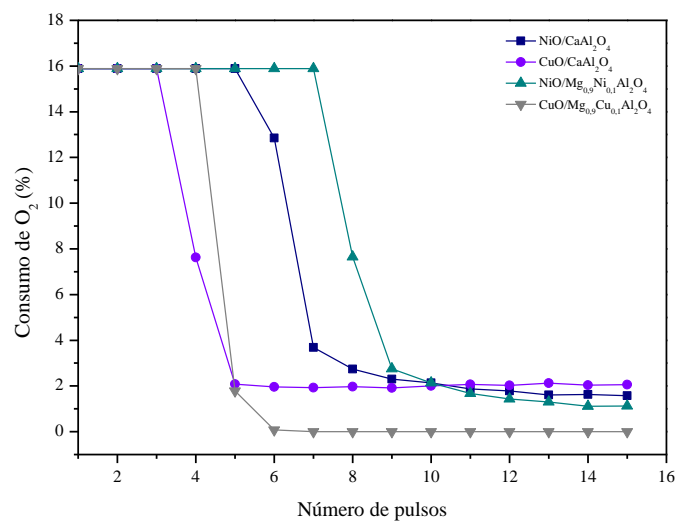
A reação entre o  $O_2$  e o óxido transportador é iniciada a fim de recuperar as fases iniciais, as quais estão novamente disponíveis para serem submetidas à uma nova etapa de redução. Desde modo, pôde-se verificar que o comportamento das amostras em ambos os grupos é semelhante, sugerindo que esses materiais não foram reduzidos completamente na etapa de redução, pois necessitam de menos oxigênio do sistema para formarem o óxido correspondente na etapa de oxidação.

Figura 5.34- Consumo de  $O_2$  para as amostras do grupo Mg.



Fonte: Próprio autor.

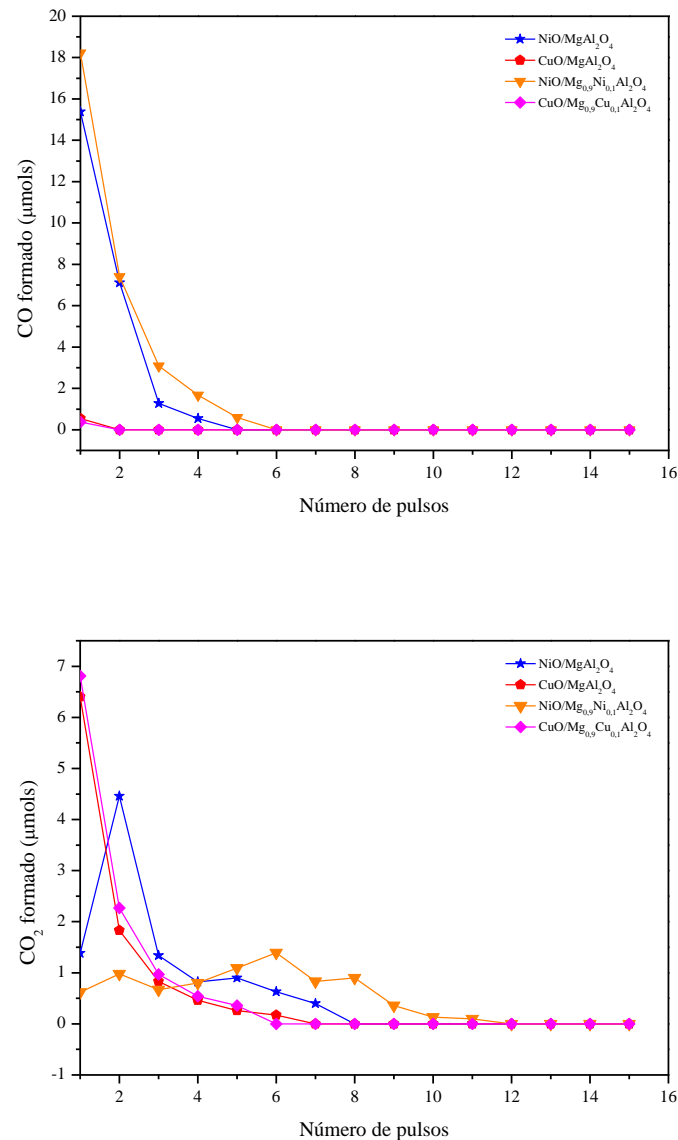
Figura 5.35- Consumo de  $O_2$  para as amostras do grupo Ca.



Fonte: Próprio autor.

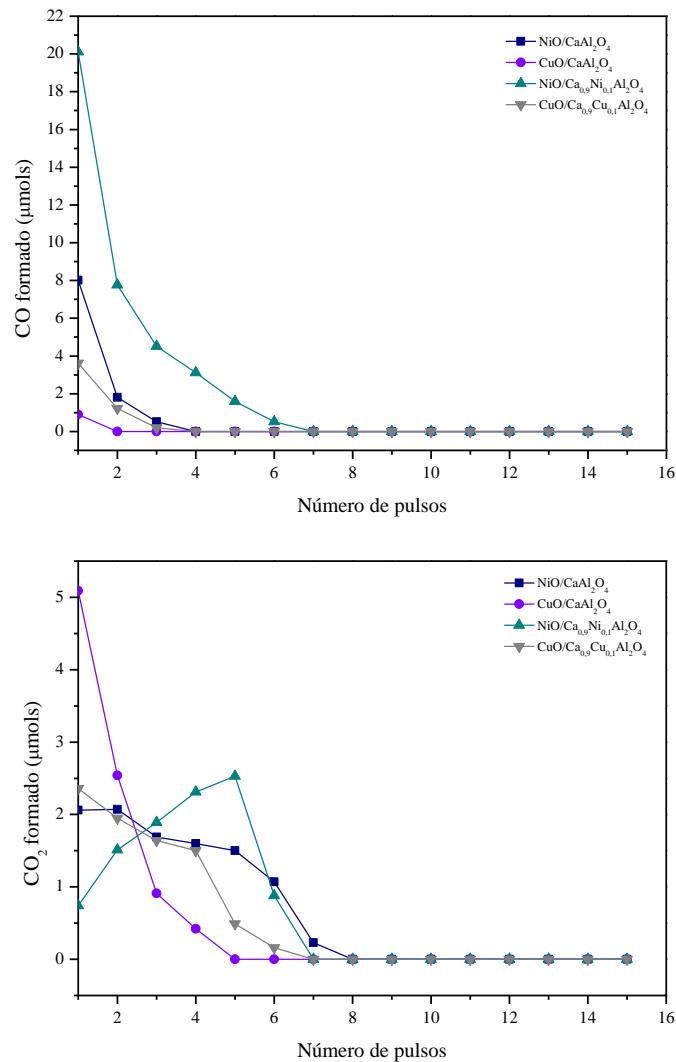
Após o consumo total de  $O_2$  disponível, o sistema passa a decompor  $CH_4$ , que é evidenciado pela formação de  $CO$  e  $CO_2$  (Figuras 5.36 e 5.37) nos primeiros pulsos, demonstrando que o mesmo além de repor o oxigênio retirado da estrutura, também limpa a superfície do transportador.

Figura 5.36- Produtos formados na etapa de oxidação das amostras do grupo Mg.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.37- Produtos formados na etapa de oxidação das amostras do grupo Ca.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os gráficos das Figuras 5.36 e 5.37, é possível observar a formação de CO e CO<sub>2</sub> na etapa de oxidação, o que é um indicativo da decomposição do metano, resultando na formação de carbono na superfície do transportador. Os TSO's do grupo Ca apresentaram uma menor formação de CO e CO<sub>2</sub>, favorecendo a diminuição do coque.



## 6 CONCLUSÕES

A síntese por combustão assistida em micro-ondas mostrou-se uma rota eficiente e rápida para obtenção de aluminatos tanto de magnésio quanto de cálcio e seus compostos dopados. Da mesma forma, o método de impregnação também foi adequado para a preparação dos transportadores de oxigênio.

Os difratogramas de raios X dos suportes e TSO's preparados e refinados pelo método Rietveld, confirmaram a formação da fase espinélio do tipo  $AB_2O_4$  e de fases secundárias. As fases NiO e CuO foram observadas para os transportadores impregnados com 10% de óxidos (NiO e CuO).

Os perfis de RTP evidenciaram um aumento no consumo total de  $H_2$  com a introdução de níquel ( $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ ) e cobre ( $Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ) no suporte  $MgAl_2O_4$ . Já para o suporte  $CaAl_2O_4$ , a incorporação de níquel e cobre praticamente não alterou o consumo total de  $H_2$ . Um maior consumo total de  $H_2$  também foi observado para os TSO's usando os suportes parcialmente ativos, de ambos os grupos, que pode ser atribuído a presença de espécies metálicas, dependendo da fase ativa impregnada, mais facilmente redutíveis.

De acordo com os ciclos OSC relativos ao consumo de  $H_2$ , os resultados revelaram que todos os materiais estudados liberam uma quantidade significativa de oxigênio para o sistema de reação. Quanto aos níveis de conversão de metano, um aumento foi observado para os TSO's utilizando os suportes parcialmente ativos impregnados com a fase NiO ( $NiO/Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  e  $NiO/Ca_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ ).

Durante a etapa de redução, a maioria das amostras tanto do grupo Mg quanto do grupo Ca apresentaram uma tendência significativa para promover a reação de combustão do metano, mas após o sexto pulso, houve maior seletividade à formação de  $H_2$  e CO, tendo a reforma de metano como reação preferencial.

Analisando os perfis de conversão, os TSO's impregnados com a fase ativa CuO em diferentes suportes ( $CuO/MgAl_2O_4$ ,  $CuO/Mg_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ,  $CuO/CaAl_2O_4$  e  $CuO/Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ) apresentaram valores baixos de reatividade, que podem estar relacionados a problemas de aglomeração das partículas. Já os TSO's impregnados com a fase ativa NiO em diferentes suportes ( $NiO/MgAl_2O_4$ ,  $NiO/Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ ,  $NiO/CaAl_2O_4$  e  $NiO/Ca_{0,9}Cu_{0,1}Al_2O_4$ ) mostraram-se mais ativos tanto no processo de recirculação química para combustão quanto para reforma.

Por fim, uma menor formação de coque foi observada para todos os transportadores do grupo Ca.

## REFERÊNCIAS

- ABAD, A., ADÁNEZ, J., GARCÍA-LABIANO, F., DE DIEGO L. F., GAYÁN, P., CELAYA, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe- and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 533-549, 2007.
- ABAD, A., MATTISSON, T., LYNGFELT, A., RYDEN, M. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. **Fuel**, v. 85, p. 1174-1185, 2006.
- ADANEZ, J., ABAD, A., GARCÍA-LABIANO, F., GAYAN, P., DIEGO, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 215-282, 2012.
- ADÁNEZ, J., GARCÍA-LABIANO, F., DE DIEGO, L. F., GAYÁN, P., CELAYA, J., ABAD, A. Nickel-Copper oxygen carriers to reach zero CO and H<sub>2</sub> emissions in chemical-looping combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2617-2625, 2006.
- ADÁNEZ-RUBIO, I., ABAD, A., GAYÁN, P., DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., ADÁNEZ, J. Identification of operational regions in the chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier. **Fuel**, v. 102, p. 634–645, 2012.
- ADÁNEZ-RUBIO, I., GAYÁN, P., ABAD, A., DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., ADÁNEZ, J. Evaluation of a Spray-dried CuO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carrier for the chemical looping with oxygen uncoupling process. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 3069-3081, 2012.
- BARROS, B. S. **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos LaNiO<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por autocombustão assistida por micro-ondas**. 190f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

CABELLO, A., GAYÁN, F., GARCÍA-LABIANO, F., DE DIEGO, L. F., ABAD, A., IZQUIERDO, M. T., ADÁNEZ, J. Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carrier in a CLC process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 980-987, 2014.

CAO, Y., CASENAS, B., PAN, W. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reactions kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1845-1854, 2006.

CARVALHO, F. C. **Tranportadores sólidos de oxigênio a base de cobre para a tecnologia de recirculação química**. 100f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CHIU, P-C.; KU, Y. Chemical looping process – A novel technology for inherent CO<sub>2</sub> capture. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 1421-1432, 2012.

CHMIELARZ, L., PIWOWARSKA, Z., RUTKOWSKA, M., WOJCIECHOWSKA, M., DUDEK, B., WITKOWSKI, S., MICHALIK, M. Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 118-125, 2012.

CHO, P., MATTISSON, T., LYNGFELT, A. Carbon formation on nickel and iron oxide containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 668-676, 2005.

CHO, P., MATTISSON, T., LYNGFELT, A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 83, p. 1215-1225, 2004.

CHUANG, S. Y., DENNIS, J. S., HAYHURST, A. N., SCOTT, S. A. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Combustion and Flame**, v. 154, p. 109-121, 2008.

- CHUANG, S. Y., DENNIS, J. S., HAYHURST, A. N., SCOTT, S. A. Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, p. 2633-2640, 2009.
- COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. 221f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- DE DIEGO, L. F, GARCIA-LABIANO, F., ADANEZ, J, GAYÁN, P, ABAD, A, CORBELL, B, F, PALACIOS, J. M. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical looping combustion. **Fuel**, v. 83, p. 1749-1757, 2004.
- DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., GAYÁN, P., CELAYA, J., PALACIOS, J. M., ADÁNEZ, J. Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier . **Fuel**, v. 86, p. 1036–1045, 2007.
- DURÃES, L., MATIAS, T., SEGADÃES, A. M., CAMPOS, J., PORTUGAL, A. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel synthesis by combustion and detonation reactions: A thermochemical evaluation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 3161-3170, 2012.
- ESTEVES, V. P. P.; MORGADO, C. R. V. Captura e Sequestro Geológico de Carbono - Tecnologias e Perspectivas para Utilização no Brasil. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2010. São Paulo, Brasil.
- FANG, H., HAIBIN, L., ZENGLI, Z. Advancements in development of chemical-looping combustion: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2009, p. 1-16, 2009.
- FIGUEROA, J. D., FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H., SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.
- FILHO, A. C. G. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão**. 106f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

FORERO, C. R., GAYÁN, P., DE DIEGO, L. F., ABAD, A., GARCÍA-LABIANO, F., ADÁNEZ, J. Syngas combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier. **Fuel**, v 90, p. 1471-1479, 2009.

FORERO, C. R., GAYÁN, P., GARCÍA-LABIANO, F., DE DIEGO, L. F., ABAD, A., ADANÉZ, J. High temperature behaviour of a CuO/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 659-667, 2011.

GANESH, I., JOHNSON, R., RAO, G. V. N., MAHAJAN, Y. R., MADAVENDRA, S. S., REDDY, B. M. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder. **Ceramics International**, v. 31, p. 67-74, 2005.

GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, L.F.; ADÁNEZ, J.; ABAD, A.; GAYÁN, P. Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 851–862, 2005

GARCÍA-LABIANO, F., ADANEZ, J., DE DIEGO, L.F., GAYÁN, P., ABAD, A. Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 26-33, 2006.

GAYÁN, P., DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F., ADANÉZ, J., ABAD, A., DUESO, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for Chemical-Looping Combustion. **Fuel**, v. 87, p. 2641-2650, 2008.

GAYÁN, P., DUESO, C., ABAD, A., ADÁNEZ, J., DE DIEGO, L. F., GARCÍA-LABIANO, F. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for Chemical- Looping Combustion prepared by impregnation and deposition- precipitation methods. **Fuel**, v. 88, p. 1016-1023, 2009.

GAYÁN, P., CABELLO, A., GARCÍA-LABIANO, F., ABAD, A., DE DIEGO, L. F., ADÁNEZ, J. Performance of a low Ni content oxygen carrier for fuel gas combustion in a continuous CLC unit using CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as support. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, v. 14, p. 209-219, 2013.

GHOSE, J., MURTHY, K. S. R. C. Activity of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on the tetrahedral and octahedral sites of spinel oxide catalysts for CO oxidation. **J. Catal.**, v. 162, p. 359-360, 1996.

GRANITE, E. J., O'BRIEN, T. Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1423-1434, 2005.

GUILHAUME, N., PRIMET, M. Catalytic combustion of methane: copper oxide supported on high-specific-area spinels synthesized by a sol-gel process. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 90, p. 1541-1545, 1994.

GUIL-LÓPEZ, R., NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1512-1523, 2011.

HAKONSEM, S.; DAHL, I.; STANGE, M.; SPEJELKAVIK, A.; BLOM, R. On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion-part 2. In: Proc 1<sup>st</sup> Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France; 2010.

HOANG, D. L., DANG, T. T. H., ENGELDINGER, J., SCHNEIDER, M., RADNIK, J., RICHTER, M., MARTIN, A. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolite Y and SAPO-5. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 1915-1923, 2011.

HOSSAIN, M. M., DE LASA, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent  $\text{CO}_2$  separations – a review. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 4433-4451, 2008.

IEA- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Redrawing The Energy-Climate Map**, Paris, França, p. 125, 2013. Disponível em: <[www.iea.org](http://www.iea.org)>. Acesso em: 24 jul. 2014.

IMRAN, M., KIM, D. H., AL-MASRY, W. A., MAHMOOD, A., HASSAN, A., HAIDER, S., RAMAY, S. M. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) via glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 904-915, 2013.

IPCC (International Panel on Climate Change), 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (METZ, B., DAVIDSON, O., CONINCK, H. C., LOOS, M., MEYER, L. A. (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

IPCC (International Panel on Climate Change), 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.), IPCC, Geneva, Switzerland.

ISHIDA, M., JIN, H. A new advanced power-Generation system using chemical-looping combustion. **Energy**, v. 19, p. 415- 422, 1994.

ISHIDA, M., JIN, H. A novel chemical-looping combustor without NO<sub>x</sub> formation. *Ind Eng Chem Res*, v. 35, p. 2469-2471, 1996.

ISHIDA, M., YAMAMOTO, M., OHBA T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle circulation at 1200°C. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1469-1478, 2002.

ISHIDA, M., JIN, H. A new type of coal gas fuelled chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 83, p. 2411-2417, 2004.

ISHIDA, M., ZHENG, D., AKEHATA, T. Evaluation of a chemical-looping combustion power-generation system by graphic exergy analysis. **Energy**, v.12, p.147-154, 1987.

JAIN, S. R., ADIGA, K. C., PAI-VERNEKER, V. R. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JERNDAL, E., MATTISSON, T., THIJS, I., SNIJKERS, F., LYNGFELT, A. Investigation of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion produced by spray-drying. **International Journal Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 23-35, 2010.



- JOHANSSON, M., MATTISSON, T., LYNGFELT, A. Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a Chemical-Looping Combustion reactor. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2399-2407, 2006.
- KETZER, J. M., IGLESIAS, R. S., EINLOFT, S. Reducing Greenhouse Gas Emission with CO<sub>2</sub> capture and geological storage. In: CHEN, W., SEINER, J., SUZUKI, T., LACKNER, M. (Org.). *Handbook of Climate Change Mitigation*. New York: Springer. Science + Business Media, v. 1, p. 1405-1440, 2012.
- KIMINAMI, R. G. A., MORELLI, M. R., FOLZ, D. C., CLARCK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **The Amer. Ceram. Soc. Bull.**, v. 70, n. 3, p. 63-67, 2000.
- KUO, Y-L., HSU, W-M., CHIU, P-C., TSENG, Y-H., KU, Y. Assessment of redox behavior of nickel ferrite as oxygen carriers for chemical looping process. **Ceramics International**, v. 39, p. 5459-5465, 2013.
- LAMBERT, A., BRIAULT, P., COMTE, E. Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion. **Energy Procedia**, v. 4, p. 318-323, 2011.
- LEGGET, J. A. **Natureza da Ameaça do Efeito Estufa**. In: AQUECIMENTO GLOBAL: RELATÓRIO DO GREENPEACE. 1992, Tradução de Alexandre Lissovsky et. al., Rio de Janeiro.
- LI, L., ZHAO, N., WEI, W., SUN, Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. **Fuel**, v. 108, p. 112-130, 2013.
- LIMA, A. C. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de ortoferritas de lantânio dopadas com manganês**. 154f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

- MA, Z., GAO, X., YUAN, X., ZHANG, L., ZHU, Y., LI, Z. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates over La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>4</sub> perovskite-type oxides. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 817–821, 2011.
- MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Quím. Nova**, v. 30 n.2, p. 339-345, 2007.
- MARKEWITZ, P.; KUCKSHINRICH, W., WALTER, L. W., JOCHEN, L. J., ZAPP, P., BONGARTZ, R., SCHREIBER, A., MULLER, T. E. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7281-7205, 2012.
- MATTISSON, T., ADÁNEZ, J., PROLL, T., KUUSIK, R., BEAL, C., ASSINK, J. Chemical looping combustion CO<sub>2</sub> ready gas power. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1557-1564, 2009.
- MATTISSON, T., JÄRDNÄS, A., LYNGFELT, A. Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen Application for Chemical-Looping Combustion. **Energy Fuels**, v. 17, p. 643-651, 2003.
- MATTISSON, T., JOHANSSON, M., LYNGFELT, A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical looping combustion. **Fuel**. v. 85, p. 736–747, 2006.
- MOURA, A. E. G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**. 105f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- MOURE, G.T. Tecnologias de Seqüestro de Carbono para Mitigação das Mudanças Climáticas (PETROBRAS/ CENPES), Colóquio Anual de Engenharia Química COPPE/ UFRJ, 2008.
- NOORMAN, S., ANNALAND, M. V. S., KUIPERS, J. A. M. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 92-97, 2010.

POLETI, D., VASOVIC, D., KARANOVIC, L., BRANKOVIC, Z. Synthesis and characterization of ternary zinc-antimony-transition metal spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 112, p. 39-44, 1994.

REZLESCU, E., SACHELARIE, L., POPA, P. D., REZLESCU, N. Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me ferrites. **Ieee Transactions on Magnetics**, v. 36, p. 3962-3967, 2000.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1969.

RITCHER, H. J., KNOCHE, K. F. Reversibility of combustion process. **ACS Symposium Series**, v. 235, p. 71–85, 1983.

RUCKESTEIN, E., HU, Y. M. Methane partial of oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysts A: General**, v.183, p.85-92, 1999.

RUIZ, J. A. C., CARVALHO, F. C., SILVA, F. A., SILVEIRA, V. R., NASCIMENTO, J. C., MELO, D. M. A., SILVA, A., MOURE, G. T., ROJAS, L. O. A. **Síntese e Avaliação de Carreadores de Oxigênio para a Tecnologia de Recirculação Química**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, São Paulo, Brasil.

RYDÉN M., LYNGFELT, A., MATTISSON, T. Combined manganese/iron oxides as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) in a circulating fluidized bed reactor system. **Energy Procedia**, v. 4, p. 341-348, 2011.

RYU, H. J., LIM, N. Y., BAE, D. H., JIN, G.T. Carbon deposition characteristics and regenerative ability of oxygen carrier particles for Chemical-looping Combustion. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 20, p. 157–162, 2003.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEGADÃES, A. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. G. A. Combustion synthesis of aluminium titanate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 771-781, 1998.

- SICKAFUS, K.E., WILLS, J. M., GRIMES, N. W. Structure of spinel. **Journal American Ceramic Society**, v. 82, p. 3279-3292, 1999.
- SILVA, F. A., NASCIMENTO, J. C., CARVALHO, F. C., SILVA, A. C., MOURE, G. T., ADANÉZ, J., ROJAS, L. O. A., RUIZ, J. A. C. **A new methodology to characterize oxygen carriers for chemical cycles processes**. In: NORTH AMERICAN MEETING, 22., 2011, Detroit, Estados Unidos.
- SILVA, E. M. F. **Materiais estruturados à base de níquel, cobalto, cobre e manganês para combustão de metano por recirculação química**. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- SILVA, F. A. **Estudo do efeito da dopagem da alumina com cério em catalisadores Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de oxidação parcial do metano**. 107f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2007.
- SIRIWARDANE, R., TIAN, H., SIMONYI, T., POSTON, J. Synergetic effects of mixed copper-iron oxides oxygen carriers in chemical looping combustion. **Fuel**, v. 108, p. 319-333, 2013.
- SLOCZYNSKI, J., ZIOLKOWSKI, J., GRZYBOWSKA, B., GRABOWSKI, R., DARIUSZ, J., WCISLO, K., GENGEMBRE, L. **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 410-418, 1999.
- SOUSA, V. C., SEGADÃES, A. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal Inorganic Materials**, v. 1, p. 235-241, 1999.
- SOUZA, M. M. V. M., FERREIRA, K. A., NETO, O. R. M., RIBEIRO, N. F. P., SCHMAL, M. Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors Hfor shift reaction at low temperatures. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 750-754, 2008.
- SREEKUMAR, K., JYOTHI, T. M., MATHEW, T., TALAWAR, M. B., SUGUNAN, S., RAO, B. S. Selective N-methylation of aniline with dimethyl carbonate over Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0, 0.2, 0.5, 0.8 and 1.0) type systems. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 159, p. 327-334, 2000.

- SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, p. 269-280, 1980.
- TAILHADES, P., VILLETTE, C., ROUSSET, A., KULKARNI, G. U., KANNAN, K. R., RAO, C. N. R., LENGLET, M. Cation migration and coercivity in mixed cooper-cobalts spinel ferrite powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p. 56-63, 1998.
- TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. 137f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2006.
- TANS, P. Trends in atmospheric carbon dioxide – Mauna Loa National Organic & Atmospheric Administration, 2013, Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acesso em: 16 dez. 2014.
- VILLA, R., CRISTIANI, C., GROPPI, G., LIETTI, L., FORZATTI, P., CORNARO, U., ROSSINI, S. Ni based mixed oxide materials for CH<sub>4</sub> oxidation under redox cycle conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 204–205, p. 637–646, 2003.
- WANG, B., GAO, C., WANG, W., KONG, F., ZHENG, C. TGA-FTIR investigation of chemical looping combustion by coal with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> combined oxygen carrier. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 369-378, 2014.
- WANG, S., WANG, G., JIANG, F., LUO, M., LI, H. Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as oxygen carrier. **Energy Environmental Science**, v. 3, p. 1353-1360, 2010.
- WATSON, R. T.; CORE WRITING TEAM (Ed.). Climate change 2001: synthesis report: third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge: IPCC: Cambridge University Press, 2001, p. 397.
- YANG, H., XU, Z., FAN, M., GUPTA, R., SLIMANE, R. B., BLAND, A. E., WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 14-27, 2008.

YANG, S., KIM, K., BAEK, J-I., KIM, J-W., LEE, J. B., RYU, C. K., LEE, G. Spinel Ni(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution as an oxygen carrier for chemical looping combustion.

**Energy & Fuels**, v. 26, p. 4617-4622, 2012.

YOUNG KOO, K., LEE, S-H., JUNG, U. H., ROH, H-S., YOON, W. L. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts with enhanced coke resistance. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 151-157, 2014.

ZAFAR, Q., MATTISSON, T., GEVERT, B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 34-44, 2006.

ZHOU, Z., HAN, L., BOLLAS, G. M. Model-based analysis of bench-scale fixed-bed units for chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 331-348, 2013.