

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE COBRE COMO TRANSPORTADOR DE OXIGÊNIO NO PROCESSO COMBUSTÃO POR RECIRCULAÇÃO QUÍMICA DO METANO

AUTORES:

Tiago R. Costa¹⁻³, Amirhossein Filsouf³, Iñaki Adánez-Rubio³, Dulce M. A. Melo^{2,4}, Renata M. Braga^{2,5}, Juan Adanez Elorza³.

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto Federal do Rio Grande do Norte (Campus Caicó), ²Laboratório de Tecnologia Ambiental-UFRN, ³Instituto de Carboquímica, ICB/CSIC (Espanha), ⁴Instituto de Química-UFRN, ⁵Escola Agrícola de Jundiá-UFRN

OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE COBRE COMO TRANSPORTADOR DE OXIGÊNIO NO PROCESSO COMBUSTÃO POR RECIRCULAÇÃO QUÍMICA DO METANO

Resumo

Considerando os processos de captura e armazenamento de CO₂ (CAC), a tecnologia de recirculação química-RQ (*Chemical Looping*) é promissora por ser altamente versátil, possibilitando a utilização de diferentes combustíveis, podendo atingir diferentes objetivos como a geração de calor, eletricidade, gás de síntese ou H₂ através dos processos de combustão, reforma ou gaseificação, incluindo a possibilidade de captura e armazenamento de CO₂ (CAC) com custo inferior aos respectivos processos convencionais. Com isso, a recirculação química (RQ) é uma alternativa viável e atrativa para promover uma transição energética, oferecendo a possibilidade da utilização de combustíveis renováveis e fósseis, minimizando o impacto ao meio ambiente, através da redução de emissões de gases intensificadores do efeito estufa para atenuar as mudanças climáticas. O processo de RQ utiliza transportadores de oxigênio (TO), que geralmente são óxidos metálicos que possuem a propriedade de fornecer o oxigênio necessário para converter o combustível no produto desejado, após essa reação o TO fica reduzido e será submetido uma etapa de oxidação com ar (regeneração), estando apto para iniciar um novo ciclo redox. Apesar de vantajosa, a aplicabilidade dos sistemas de RQ necessitam do desenvolvimento de TOs com propriedades adequadas para o processo. Os materiais a base de cobre parecem ser a principal aposta como TO, pois o Cu possui uma das maiores capacidades de transportes de oxigênio (Roc) e não apresenta restrições termodinâmicas nas condições de operação. Considerando o que foi exposto, este trabalho objetiva avaliar um minério concentrado de cobre como TO no processo de combustão por recirculação química (CRQ) do biogás. O material de Cu foi submetido em diferentes condições de calcinação, para remoção do enxofre, formação das fases ativas e aumento de suas propriedades mecânicas. Posteriormente o material obtido (MBRCu) foi caracterizado por Difração de raios X (DRX), resistência mecânica, área específica (BET), densidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A reatividade para CLOU e com metano foi avaliada em uma termobalança adaptada. Os resultados mostraram que as fases ativas presentes no MBRCu são o CuO e CuFe₂O₄, que possui 19,9% de Roc e 2,18 N de resistência a fratura, apresentando alta conversão para CLOU, H₂ e moderada com metano, além de uma rápida regeneração, as etapas de redução e oxidação se mostraram altamente exotérmicas. Com isso, o MBRCu é altamente promissor para maiores estudos e aplicação nos processos de recirculação química.

Palavras-chave: Captura de CO₂, recirculação química, minério de cobre e transportadores de oxigênio.

Abstract

Considering the CO₂ capture and storage (CCS) processes, the Chemical Looping technology is promising because it is highly versatile, enabling the use of different fuels, and can achieve different objectives such as the generation of heat, electricity, synthesis gas or H₂ through combustion, reforming or gasification processes, including the possibility of capturing and storing CO₂ at a lower cost than the respective conventional processes. Therefore, Chemical Looping (CL) is a viable and attractive

alternative to promote an energy transition, offering the possibility of using renewable and fossil fuels, minimizing the impact on the environment, through the reduction of greenhouse gas emissions to mitigate climate change. The CL process uses oxygen carriers (OC), which are generally metal oxides that have the property of providing the oxygen necessary to convert the fuel into the desired product. After this reaction, the OC is reduced and will undergo an oxidation stage with air (regeneration), being able to start a new redox cycle. Although advantageous, the applicability of CL systems requires the development of OCs with properties suitable for the process. Copper-based materials seem to be the main bet as OC, since Cu has one of the highest oxygen transport capacities (Roc) and does not present thermodynamic restrictions under operating conditions. Considering the above, this work aims to evaluate a concentrated copper ore as OC in the chemical looping combustion (CLC) process of biogas. The Cu material was subjected to different calcination conditions, to remove sulfur, form active phases and increase its mechanical properties. Subsequently, the obtained material (MBRCu) was characterized by X-ray diffraction (XRD), mechanical strength, specific area (BET), density and scanning electron microscopy (SEM). The reactivity to CLOU and methane was evaluated in an adapted thermobalance. The results showed that the active phases present in MBRCu are CuO and CuFe₂O₄, which has 19.9% Roc and 2.18 N of fracture strength, presenting high conversion to CLOU, H₂ and moderate with methane, in addition to a fast regeneration, the reduction and oxidation steps were highly exothermic. Therefore, MBRCu is highly promising for further studies and application in chemical looping processes.

Keywords: CO₂ capture, chemical looping, copper ore and oxygen carriers.

Introdução

O processo de Recirculação química (RQ) baseia-se na transferência do oxigênio do ar para o combustível através de um transportador sólido de oxigênio (TO), geralmente um óxido metálico, evitando o contato direto entre o combustível e o ar (COSTA et al., 2018). O sistema de RQ mais difundido e utilizado, consiste em dois reatores de leito fluidizado interconectados, um denominado de reator de combustível (RC), onde ocorre a oxidação do comburente provocada pela redução do TO, o qual posteriormente é transferido para o segundo reator (reator de ar – RA), onde sobre um fluxo constante de ar sofre oxidação (regeneração), tornando-se apto para iniciar um novo ciclo redox.

Neste contexto, um dos processos de RQ para combustíveis gasoso e sólidos é o denominado de Desacoplamento de Oxigênio por Recirculação Química (do inglês chemical looping with oxygen uncoupling - CLOU), que ocorre quando os transportadores de oxigênio possuem a propriedade de liberar oxigênio gasoso nas condições operacionais do reator de combustível, e promover a queima do combustível através de um mecanismo semelhante à uma combustão convencional (FILSOUF et al., 2023; MATTISSON; LYNKFELT; LEION, 2009). No sistema CLOU é possível atingir combustões completas com baixas quantidades de TO no reator de combustível, e não sendo necessário utilizar vapor de água para atingir altas taxas de captura do CO₂, sendo viável reintroduzir o CO₂ produzido no RC para atuar como agente fluidizante (ADÁNEZ; ABAD, 2019). Considerando as condições de operação e questões termodinâmicas, estudos relatam que os pares redox CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/Mn₃O₄ e Co₃O₄/CoO são as fases ativas mais promissoras para os TOs em processos de CLOU (IMTIAZ et al., 2013, 2022; MATTISSON, 2013; MATTISSON; LYNKFELT; LEION, 2009; MEI et al., 2021).

Neste cenário, os materiais baseados no cobre parecem ser a principal aposta, pois o cobre possui uma das maiores capacidade de transporte de oxigênio, fornecendo o oxigênio da rede para aplicação em RQ (DE DIEGO, Luis F. et al., 2007) e se beneficia de uma alta Roc para processos CLOU (10% em peso para o CuO puro) de acordo com a reação 1 (GAYÁN et al., 2012; MATTISSON; LYNKFELT;

LEION, 2009), não possui restrições termodinâmicas nas condições de operação (DANESHMAND-JAHROMI; SEDGHKERDAR; MAHINPEY, 2023), e que a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio aumenta mais de 700% em temperaturas típicas de operação de 850° até 950°C (1) (FILSOUF et al., 2023) oferecem bom desempenho com combustíveis contendo H₂S, operando com concentrações típicas de H₂S sem sofrerem desativação (ADÁNEZ; ABAD, 2019; DE DIEGO, L.F. et al., 2014) permite a combustão completa de combustíveis gasosos e sólidos, formando CO₂ e H₂O (ABAD et al., 2012; MERRETT; WHITTY, 2019), dessa maneira favorecendo a eficiência de praticamente 100% na captura do CO₂. As temperaturas típicas de operação do reator de ar favorecem a reoxidação do Cu₂O para CuO (reação inversa da 1) (ADÁNEZ-RUBIO, Iñaki et al., 2017).



Considerando o que foi relatado, os minérios de cobre possuem alto potencial para aplicação em processos de RQ, em especial aos sistemas que operam com CLOU, dando principalmente atenção para solucionar problemas de aglomeração em temperaturas superiores a 950°C e taxa de perda por atrito. Ressaltando que há poucas publicações nesse cenário, o presente estudo busca mostrar a viabilidade de um minério natural de cobre com a presença de ferro em sua composição, para aplicação em CLOU, a partir de teste de reatividade em uma termobalança adaptada, determinando a capacidade de transporte de oxigênio para CLOU e RQ, avaliando a taxa de liberação de oxigênio e oxidação em diferentes condições, além de sua reatividade com biogás sintético. De igual maneira, estudar suas propriedades morfológicas, estruturais e físico-químicas antes e após os experimentos.

Metodologia

O concentrado de cobre possui a presença dos compostos sulfurados devido ao processo de concentração do cobre (XIONG; ZHENG, 2013). Considerando isso, e com o intuito de remover os compostos sulfurados e aumentar a resistência mecânica das partículas, o concentrado de Cu foi submetido a duas calcinações sucessivas, em que na primeira até temperatura máxima foi até 900 °C, a segunda até 975°C, todas ocorrendo com rampa de aquecimento de 8°C/min e com isoterma de 6 horas na temperatura máxima, sendo a primeira para remoção do enxofre e a segunda para aumentar a resistência mecânica das partículas. Após o processo de calcinação o material obtido foi otimizado para tamanhos de partículas de 100-300µm e denominado de MBRCu, e posteriormente submetido as devidas caracterizações e aplicações propostas.

O MBRCu foi caracterizado por Difração de raios X (DRX) usando Bruker D-8 Advance Series 2, resistência mecânica utilizando um equipamento Shimpo FGN-5X, área específica pelo método BET em um equipamento Micromeritics ASAP-2020, densidade utilizando Micromeritics AccuPyc II 1340 e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Hitachi S-3400N. A reatividade do TO foi avaliada utilizando uma termobalança adaptada da CI Eletronics, o equipamento já foi descrito por (COSTA et al., 2017, 2018). Os experimentos termogravimétricos foram importantes para determinar a quantidade de fase ativa, reatividade redox e a capacidade de transporte de oxigênio em processos de CRQ e CLOU, o procedimento experimental adotado foi semelhante ao realizados por ADÁNEZ-RUBIO, I. et al., 2014; FILSOUF et al., 2023. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais que o MBRCu foi submetido na termobalança adaptada.

Tabela 1 – Condições experimentais que o MBRCu foi submetido na termobalança adaptada.

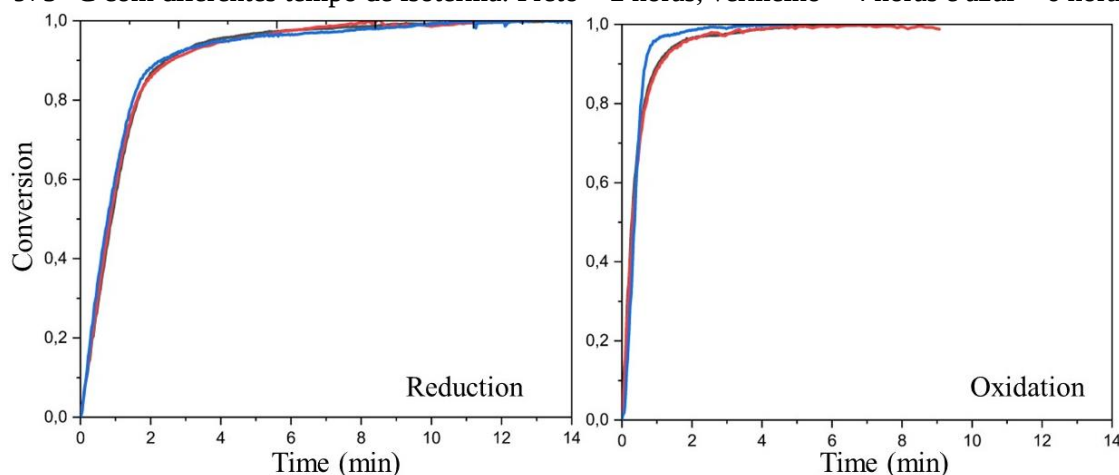
	Temperatura (°C)	Etapa de Redução	Etapa de Oxidação
RQ	800	15%CH ₄ +20%H ₂ O + 65% N ₂ 15%CH ₄ +20%H ₂ O + 65% N ₂	21%O ₂ (ar sintético)
CLOU	950	100%N ₂	

Resultados e Discussão

As estruturas cristalinas do concentrado de cobre in natura, após a primeira calcinação para remoção do enxofre e após a segunda calcinação (MBRCu) foram determinadas por DRX. A partir dos difratogramas foram encontradas no material in natura as fases calcopirita (chalcopirite – CuFeS_2) com estrutura tetragonal, bornita (bornite – $\text{Cu}_{5,43}\text{Fe}_{1,08}\text{S}_4$) com estrutura cúbica e silicato de alumínio e cálcio (calcium aluminum silicate – $\text{Al}_{3,9}\text{Ca}_{1,95}\text{O}_{24}\text{Si}_{8,1}$) de rede romboédrica, de acordo as respectivas fichas cartográficas 00-035-0752, 01-083-0985 e 01-085-0594 do JCPDS. Com a primeira calcinação a 900°C, foram identificadas as seguintes fases ativas: CuO com sistema cristalino monoclinico (JCPDS 01-089-5897) e CuFe_2O_4 com estrutura cúbica (JCPDS 01-077-0010), esses dados indica que o processo de calcinação foi eficaz na remoção do enxofre e promoveu a formação das fases ativas, também sendo identificada a fase inerte de quartzo com rede hexagonal (JCPDS 03-065-0466), formada a partir da decomposição do silicato na amostra in natura. Após o segundo processo de calcinação (MBRCu), além das estruturas cristalinas identificadas na primeira calcinação, foi possível identificar o óxido misto $\text{Cu}_{0,915}\text{Fe}_{2,085}\text{O}_4$, cuja formação deve ter sido favorecida pelo aumento da temperatura de calcinação e o tempo de isoterma nessa condição.

Os materiais que foram submetidos a prova de dureza tiveram suas reatividades CLOU por TGA analisadas, para avaliar como o aumento de resistência mecânica afetaria suas reatividades, a conversão foi calculada a partir do Roc observado no terceiro ciclo redox e são mostrados na Figura 1. Verificando que apesar do aumento do tempo de isoterma ter favorecido a resistência mecânica do material, não ocorreu prejuízo a sua reatividade, aliás, sendo observado um pequeno favorecimento a reação redox, principalmente durante a oxidação em que a regeneração completa ocorre em um menor intervalo de tempo.

Fig. 1. Experimentos de CLOU por TG na $T = 950^\circ\text{C}$, usando o MBRCu na segunda calcinação de 975°C com diferentes tempo de isoterma: Preto = 2 horas, vermelho = 4 horas e azul = 6 horas.



A Tabela 2 mostra a resistência a fratura, rate index na redução e oxidação, conversão alcançada após os 10 min de redução e capacidade de transporte de oxigênio (Roc), os dados foram obtidos utilizando o terceiro ciclo redox desses materiais utilizando a balança de ciclos químicos. Os resultados comprovam o aumento da resistência mecânica com o aumento de tempo de calcinação, mas não foi observado alteração significativa na reatividade do material, devido isso, o material calcinado a $975^\circ\text{C}/6$ horas, e denominado de MBRCu, foi escolhido para prosseguir com a investigação. O Roc apresenta um diminuição com o aumento do tempo de isoterma, provavelmente um tempo maior de exposição das partículas na temperatura de 975°C favoreceu reações no estado sólido, e uma pequena parte do cobre

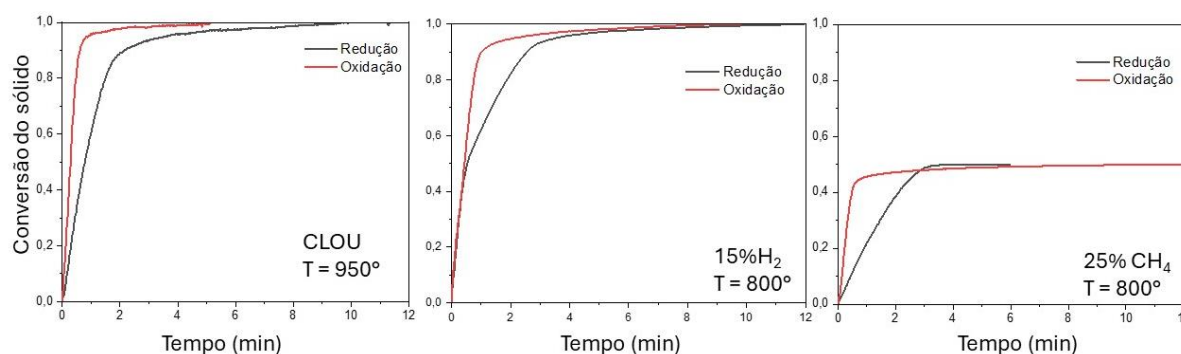
migrou para formar óxido misto com o ferro, como verificado no DRX, diminuindo assim a fase CuO que possui capacidade desacoplamento e como consequência uma diminuição no Roc.

Tabela 2 – Resistência a fratura e rate index do MBRCu calcinado a 975°C com diferentes tempos de isotermas.

Isoterma 975°C	Resistencia a fratura (N)/ desvio	Rate index (%/min) Redução	Oxidação	Capacidade de transporte de O ₂ (gO ₂ /gOC)	Conversão por TGA
2 horas	1,40 (0,85)	2,33	3,37	4,14	0,99
4 horas	1,89 (0,88)	2,37	3,17	4,03	0,98
6 horas	2,18 (1,05)	2,50	3,16	3,98	1,00

Após a determinação da condições de calcinação para o MBRCu, foram realizados testes de reatividade na termobalança adaptada, avaliando diferentes condições reacionais. A Figura 2 apresenta o resultado de reatividade para diferentes condições de Recirculação Química.

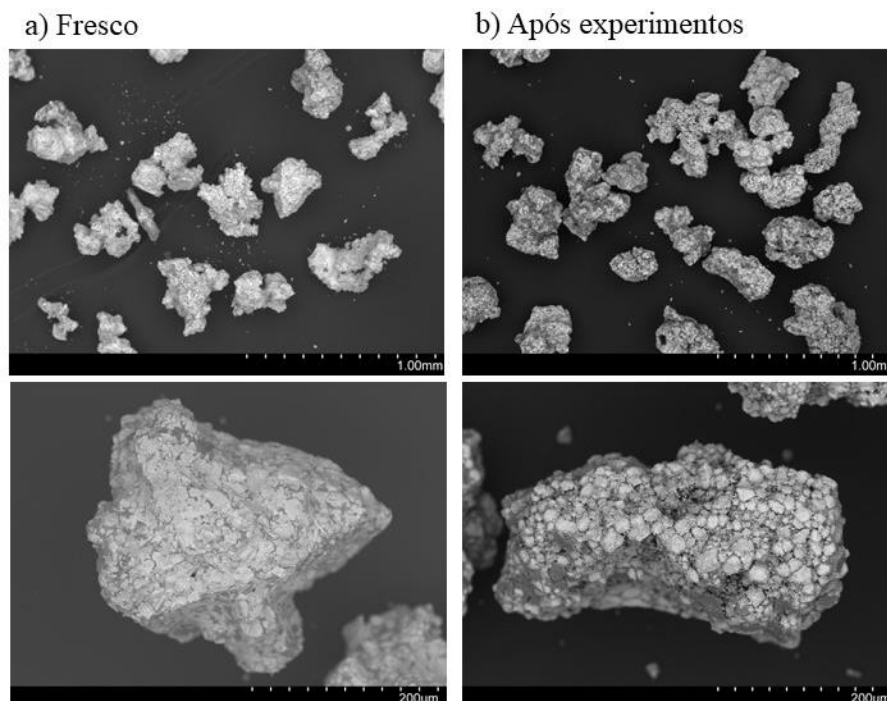
Figura 2 – Reatividade do MBRCu em diferentes condições de recirculação química: (a) xx, (b)xx e (c) xx.



A partir da Fig. 2 observa que o desacoplamento do oxigênio do MBRCu ocorreu completamente antes dos 10 min, sendo que 90% ocorrem nos dois primeiros minutos, enquanto a regeneração completa do TO ocorreu antes dos 5 min. Na reatividade com hidrogênio, ocorre uma conversão completa do gás, de igual maneira, a etapa de oxidação foi mais rápida. Por outro lado, o MBRCu apresentou baixa reatividade com metano, sendo de aproximadamente 50% na redução e oxidação, possivelmente essa baixa reatividade é devido a questões termodinâmicas, pois espera-se que o aumento da temperatura favoreça a conversão com metano. Considerando a capacidade de transporte de oxigênio, e que apenas a fase CuO contribui para o desacoplamento de oxigênio e não a fase CuFe₂O₄ (FILSOUF et al., 2023; ZHAO et al., 2014), e a partir dos dados de reatividade CLOU e com H₂, e suas respectivas reações (1) e (2), foi possível estimar as porcentagens das fases ativas, sendo 38,8% de CuO e 42,21% para o CuFe₂O₄.



As principais propriedades do MBRCu foram comparadas antes e após os processos reativos, a Figura 3 mostra as micrografias para comparação, enquanto a as principais propriedades físicas e químicas estão listados na Tabela 3.

Figura 3 – Microscopia Eletronica de Varredura do MBRCu: a) antes e b) após os experimentos.

De acordo que a Fig. 3, fica evidente que o MBRCu apresentou pouca mudança morfológica, as partículas continuaram com formatos irregulares e verifica um aumento nos contornos de grãos, possivelmente provocado pelo aumento da porosidade do material, como pode ser verificado na Tabela 3. Comparando o resultado de porosidade, verifica-se um aumento considerado entre as partículas frescas e usadas, que pode ser consequência da diminuição da densidade do material. Por outro lado, ocorre uma diminuição considerável na resistência a fratura do MBRCu, saindo 2,18 N que é aceitável para uso em leito fluidizados, para menor do que 1 N após os experimentos no reator batch, valor que não é aconselhável (ADÁNEZ-RUBIO, Iñaki et al., 2021; JOHANSSON; MATTISSON; LYNKFELT, 2004).

Como esperado, os valores de área específica foram baixo, semelhante aos encontrados para outros transportadores de oxigênio a base de minério de cobre (ZHAO et al., 2014). Nos resultados de DRX para o MBRCu fresco e usado foram identificadas as mesmas estruturas cristalinas, que foram CuO, CuFe₂O₄ and Cu_{0.915}Fe_{2.085}O₄, mostrando que os processos reativos que o material foi submetido, não afetou sua composição química, em nenhum caso foi possível identificar a fase SiO₂, indicando que deveriam estar na fase amorfa, portanto, não podendo ser detectadas pelo DRX.

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do MBRCu.

Propriedades	Fresco	Após experimentos
Tamanho de partículas (µm)	100-300	100-300
Porosidade (%)	9,3	30,12
Área Específica BET (m ² /g)	<0.1	0.2
Densidade (kg/m ³)	4948	4863
Resistência a fratura (N)	2,18 (1,05)	0,98 (0,48)
Fases por DRX	CuO, CuFe ₂ O ₄ and Cu _{0.915} Fe _{2.085} O ₄	CuO, CuFe ₂ O ₄ and Cu _{0.915} Fe _{2.085} O ₄

Conclusões

O concentrado de cobre Brasileiro apresentou propriedades satisfatórias para confecção de transportadores de oxigênio para aplicação em processos de recirculação química, o TO obtido foi denominado de MBRCu, com elevado Roc, sendo 3,9% e 19,9 para os processos CLOU e CRQ, respectivamente. As propriedades reativas são promissoras, mostrando alta e rápida taxa de conversão com H₂ e CLOU, além de moderada com metano. Suas propriedades mecânicas devem ser estudadas para aumentar o tempo de vida em reatores fluidizados e favorecer uma possível aplicação industrial. Os resultados de DRX e MEV mostram que os processos reativos pouco afetaram estrutura cristalina e morfológica do TO, por outra lado, verificou um aumento na porosidade e diminuição considerável da resistência a fratura.

Agradecimentos

Ao CNPq pelos financiamentos dos projetos de pesquisa: 402558/2022-7 (Apoio à Pesquisa Científica, Tecnológica e de Inovação: Bolsas no Exterior) e 408133/2022-8.

Referências Bibliográficas

- ABAD, A. et al. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 6, p. 189–200, jan. 2012.
- ADÁNEZ, J.; ABAD, A. Chemical-looping combustion: Status and research needs. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 4, p. 4303–4317, 2019.
- ADÁNEZ-RUBIO, I. et al. Biomass combustion with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 104–114, ago. 2014.
- ADÁNEZ-RUBIO, Iñaki et al. Cu-Mn oxygen carrier with improved mechanical resistance: Analyzing performance under CLC and CLOU environments. **Fuel Processing Technology**, v. 217, p. 106819, jun. 2021.
- ADÁNEZ-RUBIO, I. Spray granulated Cu-Mn oxygen carrier for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 65, p. 76–85, out. 2017.
- COSTA, T. R. et al. Mn-based oxygen carriers prepared by impregnation for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 178, p. 236–250, set. 2018.
- COSTA, T. R. et al. Promising Impregnated Mn-based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Gaseous Fuels. **Energy Procedia**, v. 114, p. 334–343, jul. 2017.
- DANESHMAND-JAHROMI, S.; SEDGHKERDAR, M. H.; MAHINPEY, N. A review of chemical looping combustion technology: Fundamentals, and development of natural, industrial waste, and synthetic oxygen carriers. **Fuel**, v. 341, p. 127626, jun. 2023.
- DE DIEGO, L.F. et al. Performance of Cu- and Fe-based oxygen carriers in a 500 W th CLC unit for sour gas combustion with high H₂ S content. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 28, p. 168–179, set. 2014.

DE DIEGO, Luis F. et al. Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier. **Fuel**, v. 86, n. 7–8, p. 1036–1045, maio 2007.

FILSOUF, A. et al. Developing magnetic, durable, agglomeration resistant and reactive copper-based oxygen carrier particles by promoting a kaolin-reinforced, manganese-iron mixed oxide support. **Fuel Processing Technology**, v. 241, p. 107616, mar. 2023.

GAYÁN, P. et al. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. **Fuel**, v. 96, p. 226–238, jun. 2012.

IMTIAZ, Q. et al. CuO-based materials for thermochemical CO₂ capture cycles: The influence of the formation of a CuO percolation network on oxygen release and oxidation kinetics. **Research Square**, p. 1–17, 2022.

IMTIAZ, Q.; HOSSEINI, D.; MÜLLER, C. R. Review of Oxygen Carriers for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU): Thermodynamics, Material Development, and Synthesis. **Energy Technology**, v. 1, n. 11, p. 633–647, 25 nov. 2013.

JOHANSSON, M.; MATTISSON, T.; LYNKFELT, A. Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for Chemical-Looping Combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 22, p. 6978–6987, 1 out. 2004.

MATTISSON, T. Materials for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2013, p. 1–19, 8 maio 2013.

MATTISSON, T.; LYNKFELT, A.; LEION, H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 1, p. 11–19, jan. 2009.

MEI, D. et al. Reactivity and lifetime assessment of an oxygen releasable manganese ore with biomass fuels in a 10 kWth pilot rig for chemical looping combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 215, p. 106743, maio 2021.

MERRETT, K. M.; WHITTY, K. J. Evaluation of coal conversion pathways in fluidized bed chemical looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU). **Fuel**, v. 258, p. 116157, dez. 2019.

XIONG, K.; ZHENG, G. S. Process Mineralogy and Flotation Kinetic of a Copper Oxide Ore during Sulfuration Flotation. **Advanced Materials Research**, v. 634–638, p. 3460–3465, jan. 2013.

ZHAO, H. et al. Characterization of natural copper ore as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling of anthracite. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 22, p. 154–164, mar. 2014.