UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JORDAN SOUZA HIGA

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO_2 EM RESÍDUO DE CONCRETO PELO MÉTODO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA

SANTOS/SP
2016

JORDAN SOUZA HIGA

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO_2 EM RESÍDUO DE CONCRETO PELO MÉTODO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob orientação da Profa. Dra. Marlene Silva de Moraes e coorientação do Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior.

SANTOS/SP

2016

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

Higa, Jordan Souza.
Capacidade de adsorção de CO_2 em resíduo de concreto pelo método experimental da curva de ruptura/ Jordan Souza Higa. -- 2016.
83 f.

Orientadora: Marlene Silva de Moraes.
Coorientador: Deovaldo de Moraes Júnior.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2016.

1. Resíduo de concreto. 2. Dióxido de carbono. 3. Curva de ruptura. 4. Método de Warder. I. Moraes, Marlene Silva de, orient. II. Moraes Júnior, Deovaldo de, coorient. III. Capacidade de adsorção de CO_2 em resíduo de concreto pelo método experimental da curva de ruptura.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Maria do Socorro de Souza e Luiz Massaru Higa e também para todas as pessoas que me apoiaram nessa nova fase da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores Dra. Marlene Silva de Moraes e Dr. Deovaldo de Moraes Jr. por todos os conselhos, ensinamentos e pelas oportunidades que dadas a mim em âmbito profissional e pessoal, sem as quais não seria uma fração do que sou hoje.

À equipe de docentes do Laboratório de Operações Unitárias pelas contribuições técnicas e pela amizade cultivada nesses longos anos, dando destaque para o Dr. Aldo Ramos Santos, a Dra. Karina Tamião de Campos Roseno, o Eng. Lucas Bernardo Monteiro, o MSc. Vitor da Silva Rosa e a MSc. Nelize Maria de Almeida Coelho.

Aos técnicos do Laboratório de Operações Unitárias Volnei de Lemos, Gilmar Alcântara e Irineu da Penha Ressurreição pela construção e evolução da unidade experimental.

Ao MSc. Orlando Carlos Batista Damin por me conceder a oportunidade de ajudá-lo e sucedê-lo nessa linha de pesquisa.

Ao MSc. Maurício Andrade Nunes pelas discussões técnicas e auxílio na parte analítica, algo que engrandeceu o trabalho.

Aos meus colegas de mestrado Alexandre Jusis Blanco e Nestor Ferreira de Carvalho pelo apoio nas diversas disciplinas.

Aos estagiários e orientandos de iniciação científica Elena Kalinin Toss, Lincoln de Souza Constantino, Letícia Chiedde, Roberta Michelim Antonio, Amanda Noronha de Medeiros, Andressa Bonato Tomaz, Anna Cláudia Igari, David Alexandre de Jesus, Elizabete Cristina Rodrigues, Elveston da Silva de Lima, Fabrício da Silva Araújo, Jônatas Ronaldo Galdino Sampaio, Matheus Myuri da Silva Delabona, Natanaelson Santana Fonseca e Osmar dos Santos Nascimento pela oportunidade de passar meu conhecimento e também de aprender com cada um de vocês.

EPÍGRAFE

“Uma coisa é você achar que está no caminho certo, outra é achar que o seu caminho é o único. Nunca podemos julgar a vida dos outros, porque cada um sabe da sua própria dor e renúncia.”

Paulo Coelho

RESUMO

Altas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera são capazes de provocar diversos danos ao meio ambiente, normalmente relacionados à intensificação do efeito estufa, que gera um aumento da temperatura global. Dentre as diversas fontes de emissão de CO_2 pode-se destacar a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, seja ela usada na área de transportes ou em outros processos como a produção do cimento Portland. Uma das principais alternativas para a sua mitigação se encontra na técnica da adsorção, que pode utilizar resíduos como os de concreto como adsorvente. O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção de CO_2 em uma coluna de leito fixo em escala de bancada empregando o resíduo de concreto da construção civil como adsorvente. A unidade experimental consistiu de uma coluna de vidro com diâmetro interno de 32,7 mm que foi alimentada pelo topo uma mistura de ar sintético (4,97 a 31,21 L/h) e CO_2 (8,28 a 23,83 L/h), trabalhando com dois tempos de residência distintos (12 e 19 s). O adsorvente da coluna foi composto de 100 g de resíduo de concreto com granulometria de -0,149+0,297 mm em condição seca, formando um leito com 151 mm de altura. Foram analisadas as concentrações de CO_2 na entrada e saída da coluna para a construção da curva de ruptura do resíduo nas condições estudadas. Pela análise das áreas das curvas de ruptura calculou-se a capacidade de adsorção do resíduo de concreto. As concentrações de CO_2 foram quantificadas por meio de uma modificação do método de Warder, onde o CO_2 foi difundido numa solução com NaOH para formar os sais a serem analisados com a titulação de H_2SO_4. Os resultados indicaram que o aumento do tempo de residência do CO_2 melhora a capacidade de adsorção do resíduo, variando entre 0,0145 e 0,0624 $mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ para o tempo de 12 s e entre 0,0442 e 0,0928 $mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ para o tempo de 19 s. A velocidade superficial para o tempo de 12 s foi de 0,0126 m/s e para o de 19 s foi 0,0079 m/s. A saturação do leito ocorreu entre 70 e 110 s e apresentou uma eficiência máxima de remoção do CO_2 entre 42 e 78%. Foi possível concluir que o resíduo de concreto possui um baixo desempenho como adsorvente, pois, além de sequestrar pequenas quantidades de CO_2, a sua rápida saturação e baixa eficiência tornam inviável o seu uso em escala industrial.

Palavras-chave: Resíduo de concreto. Dióxido de carbono. Curva de ruptura. Método de Warder.

ABSTRACT

High concentrations of carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere can causes different kinds of damage to the environment, usually related to the intensification of the greenhouse effect, which generates an increase in the global temperature. Several activities emit CO_2, including the use of fossil fuels to generate energy, been it for transportation or in other processes, like Portland cement production. One of the main alternatives for the CO_2 mitigation is the adsorption technique, which can use residue, as concrete or other sources, as adsorbent. The main goal of this work was the determination of the CO_2 adsorption capacity in a bench scale fixed-bed column using construction concrete residue as an adsorbent. The experimental unit was composed of a glass column with an internal diameter of 32,7 mm. A misture of synthetic air (4,97 to 31,21 L/h) and CO_2 (8,28 a 23,83 L/h) was passed through the column in a downward flow, adjusted to fit two distinct residence times (12 and 19 s). 100 g of dry concrete residue with a -0,149+0,297 mm grain size was used as column packed bed, with a total height of 15,1 cm. The CO_2 concentrations before and after the column were analyzed for the construction of the breakthrough curve in each test. With the analysis of the areas in the breakthrough curves the concrete residue adsorption capacity was calculated. The CO_2 concentrations were analyzed with a modified Warder's test, where the gas flow was diffused on a NaOH solution that was titrated with H_2SO_4. The results indicated that with a longer residence time the adsorption capacity increased, with its total capacity varying between 0,0145 and 0,0624 $mmol_{CO2}/g_{adsorbent}$ for 12 s and between 0,0442 e 0,0928 $mmol_{CO2}/g_{adsorbent}$ for 19 s. The superficial velocity for 12 s time was 0,0126 m/s and for 19 s was 0,0079 m/s. The adsorbent saturation happened between 70 and 110 s and had a maximum CO_2 removal efficiency between 42 and 78%. The conclusion was that the concrete residue possesses a subpar performance as an adsorbent, capturing small CO_2 quantities while having fast saturation and low efficiency, preventing it's use on an industrial scale.

Keywords: Concrete residue. Carbon dioxide. Breakthrough Curve. Warder's test.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação do efeito estufa (RALOFF, 2015).....24
Figura 2 – Emissões totais dos GEE entre 1970 e 2010 (IPCC, 2013).....26
Figura 3 – Representação da adsorção de moléculas orgânicas em carvão ativado (MACROVENDA, 2015).....31
Figura 4 – Carvão ativado em diferentes formas: (I) Esferas; (II) Pó; (III) Grãos irregulares; (IV) Pastilhas. (UNITECH WATER TECHNOLOGIES, 2015).....31
Figura 5 – Distribuição da concentração de adsorbato ao longo de um leito fixo. (a) Desenvolvimento e progressão da adsorção ao longo do leito. (b) Curva de ruptura. (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002).....33
Figura 6 – Curvas de ruptura com zonas de transferência de massa (a) estreitas e (b) longas (MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 2005).....34
Figura 7 – Consumo aparente de cimento no Brasil (em milhões de toneladas) (SNIC, 2013).....35
Figura 8 – Emissão relativa de CO_2 por tonelada de cimento produzido (CSI, 2013).....36
Figura 9 – Teste de fenolftaleína em concreto com idade acima de 30 anos que sofreu exposição à atmosfera sem proteção de revestimento (Damin, 2013).....37
Figura 10 – Espectro de absorção infravermelho do benzaldeído (LOPES & FASCIO, 2004).....39
Figura 11 – Esboço da unidade experimental: 1) Cilindro de ar sintético; 2) Cilindro de CO_2; 3) Rotâmetros; 4) Válvula de três vias; 5) Coluna de adsorção; 6) Manômetro em “U” com mercúrio; 7) Difusor; 8) Recipiente; 9) Bureta volumétrica; 10) Barra magnética; 11) Agitador magnético.....43
Figura 12 – Cilindros pressurizados com (a) ar sintético e (b) CO_2.....44
Figura 13 – Rotâmetro para o ar.....44
Figura 14 – Rotâmetro para o CO_2.....44
Figura 15 – Coluna de adsorção.....45
Figura 16 – Difusor.....45
Figura 17 – Recipientes.....45
Figura 18 – Cronômetro.....46

Figura 19 – Sistema para titulação das amostras, composto por dois agitadores magnéticos e duas buretas volumétricas.....46
Figura 20 – Unidade experimental para estudo da capacidade de adsorção de resíduos.....47
Figura 21 – Bolhômetro.....49
Figura 22 – Funil para aplicação do recheio.....50
Figura 23 – Representação da área que representa a adsorção de CO_2.....54
Figura 24 – Curva de ruptura para o ensaio com carvão ativado (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).....57
Figura 25 – Curva de ruptura para o Ensaio 1 (Tempo de residência = 11,56 s; Q_{CO_2} = 8,28 L/h; Q_{AR} = 31,21 L/h).....60
Figura 26 – Curva de ruptura para o Ensaio 2 (Tempo de residência = 11,99 s; Q_{CO_2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 25,52 L/h).....60
Figura 27 – Curva de ruptura para o Ensaio 3 (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).....61
Figura 28 – Curva de ruptura para o Ensaio 4 (Tempo de residência = 11,71 s; Q_{CO_2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 15,16 L/h).....61
Figura 29 – Curva de ruptura para o Ensaio 5 (Tempo de residência = 19,04 s; Q_{CO_2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 11,41 L/h).....62
Figura 30 – Curva de ruptura para o Ensaio 6 (Tempo de residência = 18,38 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 7,70 L/h).....62
Figura 31 – Curva de ruptura para o Ensaio 7 (Tempo de residência = 18,22 s; Q_{CO_2} = 20,09 L/h; Q_{AR} = 4,97 L/h).....63
Figura 32 – Curva de ruptura para o Ensaio 8 (Tempo de residência = 19,16 s; Q_{CO_2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 0 L/h).....63
Figura 33 – Curvas de ruptura ajustadas dos Ensaios 1 ao 4 (Tempo de residência = 12 s).....65
Figura 34 – Curvas de ruptura ajustadas dos Ensaios 5 ao 8 (Tempo de residência = 19 s).....66
Figura 1 do ANEXO A – Curva granulométrica de amostra do RCD enviada pela empresa Foccus Gerenciadora de Resíduos (Damin, 2013).....84

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Propriedades físicas do CO_2 puro (AIR LIQUIDE, 2013)..... 23
Tabela 2 – Potencial de aquecimento dos GEE (IPCC, 2013)..... 26
Tabela 3 – Classificação dos poros (IUPAC, 2014)..... 29
Tabela 4 – Pontos de calibração dos rotâmetros..... 49
Tabela 5 – Condições experimentais..... 50
Tabela 6 – Tempos de coleta das amostras..... 54
Tabela 7 – Coeficientes de correlação dos experimentos..... 64
Tabela 8 – Resultados finais dos experimentos realizados..... 67
Tabela 1 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do ensaio com carvão ativado (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h)..... 79
Tabela 2 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do ensaio com carvão ativado..... 79
Tabela 3 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 1 (Tempo de residência = 11,56 s; Q_{CO_2} = 8,28 L/h; Q_{AR} = 31,21 L/h)..... 80
Tabela 4 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 1..... 80
Tabela 5 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 2 (Tempo de residência = 11,99 s; Q_{CO_2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 25,52 L/h)..... 80
Tabela 6 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 2..... 80
Tabela 7 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 3 (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h)..... 81
Tabela 8 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 3..... 81
Tabela 9 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 4 (Tempo de residência = 11,71 s; Q_{CO_2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 15,16 L/h)..... 81

Tabela 10 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 4..... 81
Tabela 11 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 5 (Tempo de residência = 19,04 s; Q_{CO_2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 11,41 L/h)..... 82
Tabela 12 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 5..... 82
Tabela 13 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 6 (Tempo de residência = 18,38 s; Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 7,70 L/h)..... 82
Tabela 14 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 6..... 82
Tabela 15 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 7 (Tempo de residência = 18,22 s; Q_{CO_2} = 20,09 L/h; Q_{AR} = 4,97 L/h)..... 83
Tabela 16 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 7..... 83
Tabela 17 do APÊNDICE B – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 8 (Tempo de residência = 19,16 s; Q_{CO_2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 0 L/h)..... 83
Tabela 18 do APÊNDICE B – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 8..... 83
Tabela 1 do ANEXO A – Ensaio granulométrico do RCD (Damin, 2013)..... 84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al_2O_3 – Alumina ou óxido de alumínio;

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio;

CaO – Óxido de cálcio;

$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio;

CH_3SH – Metanotiol ou metilmercaptano;

CH_4 – Metano;

CO_2 – Dióxido de carbono ou gás carbônico;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

CSI - *Cement Sustainability Initiative* (Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento);

DEA – Dietanolamina;

DGA – Diglicolamina;

DIPA – Diisopropilamina;

EVA – *Ethylene Vinyl Acetate* (Espuma Vinílica Acetinada);

Fe_2O_3 – Óxido de ferro III;

F.T.I.R. – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho por Transformada de Fourier);

GEE – Gases do Efeito Estufa;

GWP – *Global Warming Potential* (Potencial de Aquecimento Global);

H_2CO_3 – Ácido carbônico;

H_2O – Água;

H_2S – Sulfeto de hidrogênio;

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico;

HCl – Ácido clorídrico;

HFCs – Hidrofluorocarbonetos;

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas);

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)*;*

MDEA – Metildietanolamina;

MEA – Monoetanolamina;

MgO – Óxido de magnésio;

N_2O – Óxido nitroso;

Na_2CO_3 – Carbonato de sódio;

$NaHCO_3$ – Hidrogenocarbonato de sódio ou carbonato ácido de sódio;

NaOH – Hidróxido de sódio;

NBR – Norma Brasileira;

NDIR – *Nondispersive Infrared* (Infravermelho Não Dispersivo);

NH_3 – Amônia;

NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional);

OMM – Organização Meteorológica Mundial;

ONU – Organização das Nações Unidas;

PFCs – Perfluorocarbonetos;

RCD – Resíduos de Construção e Demolição;

SF_6 – Hexafluoreto de enxofre;

SiO_2 – Sílica ou dióxido de silício;

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento;

TEA – Trietanolamina;

UNFCCC – *United Nations Framework Convention on Climate Change* (Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima);

USP – Universidade de São Paulo;

WBCSD – *World Business Council for Sustainable Development* (Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável).

LISTA DE SÍMBOLOS

pH – Potencial hidrogeniônico;

g/mol – Gramas por mol;

bar – Unidade de pressão equivalente à 0,987 atmosferas;

ºC – Graus Celsius;

kg/m^3 – Quilo por metro cúbico;

Cp – Calor específico à pressão constante;

cP – Centipoise;

%vv – Porcentagem volumétrica;

ppm – Parte por milhão;

$GtCO_{2eq}$/ano – Gigatonelada de CO_2 equivalente por ano;

nm – Nanômetro;

Å – Ângstrom;

m^2/g – Metro quadrado por grama;

K – Kelvin;

mm – Milímetro;

mg/L – Miligrama por litro;

t_1, t_2 e t_3 – Progressão da zona de transferência de massa ao longo do tempo;

t_b – Tempo de ruptura;

kg/habitante – Quilos por habitante;

H^+ – Hidroxônio;

OH^- – Hidroxila;

NL/h – Normal litro por hora (nas condições normais de temperatura e pressão – 1 atm e 0ºC);

mL – Mililitro;

N – Normalidade;

f – Fator de correção para padrões secundários;

s – Segundo;

rpm – Rotações por minuto;

µm – Micrômetro;

L/h – Litros por hora;

g – Grama;

cm – Centímetro;

Q_{CO_2} – Vazão volumétrica do CO_2;

Q_{AR} – Vazão volumétrica do ar sintético;

Q_{Total} – Vazão volumétrica total;

C/C_0 – Concentração final pela concentração inicial;

C – Concentração de CO_2 após o efluente passar pelo recheio;

C_0 – Concentração de CO_2 antes do efluente passar pelo recheio;

$C_{Na_2CO_3}$ – Concentração de carbonato de sódio na solução;

g/L – Gramas por litro;

$V'_{H_2SO_4}$ – Volume de ácido sulfúrico gasto até o segundo ponto de viragem;

$V_{H_2SO_4}$ – Volume de ácido sulfúrico gasto até o primeiro ponto de viragem;

$N_{H_2SO_4}$ – Normalidade do ácido sulfúrico utilizado;

neq/L – Número de equivalentes grama por litro;

$Eq_{Na_2CO_3}$ – Equivalente grama do carbonato de sódio;

$V_{solução}$ – Volume da amostra;

C_{NaHCO_3} – Concentração de hidrogenocarbonato de sódio na solução;

Eq_{NaHCO_3} – Equivalente grama do hidrogenocarbonato de sódio;

MM_{CO_2} – Massa molar do CO_2;

$MM_{Na_2CO_3}$ – Massa molar do Na_2CO_3;

$MM_{C_{NaHCO_3}}$ – Massa molar do $NaHCO_3$;

C_{total} – Concentração total de CO_2 na solução;

$\%CO_{2_{retido}}$ – Porcentagem de CO_2 retido no recheio;

$A_{adsorvida}$ – Área que representa a quantidade adsorvida;

A_{total} – Área que representa a quantidade total;

t_s – Tempo de saturação;

$C_{saturação}$ – Concentração onde se tem a saturação do recheio;

$CO_{2_{alimentado}}$ – Massa de CO_2 injetada na entrada da coluna;

w_{CO_2} – Vazão mássica de CO_2;

g/s – Gramas por segundo;

ρ_{CO_2} – Densidade do CO_2 nas condições experimentais;

P – Pressão interna da coluna;

atm – Atmosfera;

R – Constante dos gases;

T – Temperatura do CO_2;

$CO_{2_{retido}}$ – Massa de CO_2 retido no recheio;

W – Capacidade de adsorção de CO_2 do recheio;

$g_{CO_2}/g_{resíduo}$ – Grama de CO_2 por grama de resíduo;

$m_{recheio}$ – Massa de recheio inserida na coluna;

R^2 – Coeficiente de determinação;

mL/min – Mililitros por minuto;

$mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ – Milimol de gás carbônico por grama de adsorvente;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20

1.1. GENERALIDADES 20

1.2. OBJETIVOS 22

1.2.1. GERAL 22

1.2.2. ESPECÍFICO 22

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23

2.1. DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) 23

2.2. EFEITO ESTUFA 24

2.3. MITIGAÇÃO DE EFLUENTES GASOSOS 27

2.4. ADSORÇÃO 28

2.4.1. TIPOS DE ADSORÇÃO 30

2.4.2. ADSORVENTES COMERCIAIS 30

2.4.3. CURVA DE RUPTURA 33

2.5. CONCRETO 34

2.5.1. PRODUÇÃO ANUAL DE CIMENTO 35

2.5.2. CARBONATAÇÃO 36

2.5.3. RESÍDUO DE CONCRETO E SUAS APLICAÇÕES 38

2.6. ANÁLISE DE CO_2 39

2.6.1. ANÁLISE PELA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA E PELA TÉCNICA F.T.I.R. 39

2.3.2. CROMATOGRAFIA 40

2.3.3. ESPECTRÔMETROS DE MASSA 41

2.3.4. ANÁLISE TITRIMÉTRICA 41

3. MATERIAL E MÉTODO 43

3.1. UNIDADE EXPERIMENTAL 43

3.2. DETALHAMENTO DA UNIDADE EXPERIMENTAL 43

3.3. CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO DE CONCRETO 47

3.3.1. COLETA DAS AMOSTRAS 47

3.3.2. GRANULOMETRIA DO AGREGADO MISTO 48

3.3.3. TESTES PRELIMINARES 48

3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 48

3.4.1. CALIBRAÇÃO DOS ROTÂMETROS 48

3.4.2. SECAGEM DO RECHEIO E PREPARAÇÃO DO LEITO FIXO 49

3.4.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 50
3.4.4. MÉTODO DE WARDER 51
3.4.5. QUANTIFICAÇÃO DO CO_2 ADSORVIDO 52
3.5. VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL 56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 70
APÊNDICE A – ROTEIRO DE CÁLCULO 76
APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS 79
ANEXO A – CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO MISTO (RCD) 84

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

O efeito estufa mantém a temperatura média do planeta em um nível que permite a manutenção da vida na Terra. Todavia, no último século, essa temperatura aumentou de forma significativa. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), a temperatura média do planeta aumentou 0,85ºC em 130 anos. Como efeitos diretos podem ser citados a elevação do nível dos oceanos, extinção de espécies da flora e da fauna e intensificação de fenômenos naturais como furacões (ONU, 2015).

Esse processo de aquecimento ocorre naturalmente, porém as ações humanas, como a queima de combustíveis fosséis, implicaram no aumento da concentração de certos gases que intensificam o efeito estufa (SILVA & PAULA, 2009). Entre eles o dióxido de carbono (CO_2) é o que gera o maior impacto pelo volume de suas emissões. Em 2010, as emissões globais totalizaram 49 Gt de CO_2 equivalente, com 65% representando a queima de combustíveis e processos industriais diversos que emitem CO_2 (IPCC, 2013).

A contenção e controle de efluentes pode ser feita com duas técnicas distintas, a absorção e a adsorção. Na absorção eles ficam retidos num líquido solvente, cujas propriedades variam de acordo com a aplicação. Na adsorção esses gases aderem-se a um sólido, chamado de adsorvente (GOMIDE, 1988).

Os solventes recomendados para a absorção de CO_2 são as alcanolaminas por não serem voláteis e terem uma alta estabilidade térmica, mas apresentam como desvantagens alta corrosividade, reações paralelas e/ou baixa seletividade com o CO_2, preferindo absorver outros efluentes caso estejam presentes (KOHL & NIELSEN, 1997).

A técnica de adsorção possui alta eficiência e é aplicada em diversos setores da indústria, mas um de seus fatores principais é a escolha do adsorvente. A natureza do efluente e do sólido, a temperatura do sistema e a concentração dos gases passantes são dados importantes para o projeto de uma coluna que utilizará esse adsorvente como leito fixo, vulgo recheio (HIMMELBLAU & RIGGS, 2013). Entre os adsorventes principais tem-se o carvão ativado, as zeólitas, a silica gel, a alumina ativada, a terra fuller, a turfa, entre outros (MORAES JR. & MORAES, 2012).

Os adsorventes citados atendem a maioria das necessidades processuais, porém a sua aplicação para a mitigação de efluentes é contraprodutiva por causa da sua produção. Os adsorventes ativados requerem um tratamento físico-químico em altas temperaturas, consumindo muito combustível e emitindo grandes quantidades de CO_2 ao longo do processo (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002).

Diversos estudos foram realizados para identificar possíveis adsorventes de baixo custo, como a torta residual de *Moringa oleifera* (GONÇALVES Jr. *et al*., 2013), rejeito da produção de alumina (RUTZ *et al*., 2008) e carvão ativado oriundo de resíduos de erva-mate (GONÇALVES *et al*., 2007), mas aplicados apenas em efluentes líquidos.

Com efluentes gasosos Damin (2013a) e Higa *et al*. (2014) estudaram o uso de Resíduos de Construção e Demolição (RCD) para a captação de CO_2, visto que no processo de carbonatação, o cimento contido nesse resíduo retém o CO_2 de forma natural. A indústria do cimento gera cerca de 7% das emissões globais de CO_2, porém não possui alternativas claras para reduzí-las de forma eficiente (DAMTOFT *et al*., 2008 e MALHOTRA, 2002). O resíduo de concreto puro mostra potencial, contudo a literatura carece de dados de projeto para utilizar tal material como adsorvente.

Outro empecilho está presente na análise desses efluentes gasosos, necessária para averiguar o desempenho de um processo. O método mais empregado na indústria é a absorção de radiação infravermelha, mas o seu uso requer uma especificação rigorosa e um conhecimento profundo do efluente, impedindo variações em um experimento, por exemplo (COHN, 2006).

A titulação é um método utilizado amplamente para analisar amostras e para padronizar equipamentos industriais, podendo obter resultados direta ou indiretamente. A instabilidade do ácido carbônico, formado ao dissolver CO_2 numa solução aquosa, torna a análise direta muito imprecisa (MENDHAM *et al.*, 2002). O método de Warder é utilizado para determinar a concentração de carbonatos em uma amostra líquida, porém não há estudos na literatura para a sua aplicação na análise indireta de CO_2 dissolvido, principalmente ao utilizar outros tipos de ácidos na reação.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. GERAL

Determinação da capacidade de adsorção de CO_2 para o resíduo de concreto ao utilizá-lo em uma coluna de leito fixo em escala de bancada.

1.2.2. ESPECÍFICO

Modificação do método de Warder para realizar a análise indireta de CO_2 empregando ácido sulfúrico como reagente principal por ser mais estável que o recomendado pela técnica original.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

O dióxido de carbono (CO_2) representa 0,03% do ar atmosférico, também estando dissolvido nas águas dos rios, mares e lagos. Ele é fundamental para a manutenção da vida terrestre, pelo seu papel no ciclo do carbono. Nele os seres clorofilados retiram o gás carbônico presente no ar ou na água por meio da fotossíntese, processo que gera moléculas orgânicas a partir da energia solar. Subindo na cadeia alimentar, esses vegetais alimentam os animais, que utilizam essa energia na respiração celular e liberam o carbono utilizado na forma de gás carbônico (SPIRO & STIGLIANI, 2009).

O CO_2 é um composto químico inorgânico utilizado na produção de extintores de incêndio, gaseificação de bebidas, ajuste de pH de águas de aquários, como anestésico no abate de animais, entre outras aplicações. O CO_2 não é tóxico, não tem odor e não é inflamável. As propriedades físicas do CO_2 puro são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas do CO_2 puro (AIR LIQUIDE, 2013).

Peso molecular	44,01 g/mol
Massa específica do gás (1,013 bar e 15°C)	1,8714 kg/m³
Massa específica do líquido (-20°C e 19,7 bar)	1256,74 kg/m³
Ponto triplo	-56,56ºC e 5,187 bar
Ponto crítico	30,98ºC e 73,77 bar
Temperatura de sublimação	-78,45 ºC
Pressão do vapor (20ºC) :	57,291 bar
Calor específico (Cp) (1,013 bar e 25°C)	0,0374 kJ/(mol.K)
Viscosidade do gás (1,013 bar e 0°C)	0,0137 cP
Solubilidade em água (1,013 bar e 0°C)	1,7163 %vv

No século XVIII iniciou-se a Revolução Industrial, onde se utilizou quantidades exacerbadas de carvão mineral e petróleo como fontes de energia para as máquinas a vapor. Essa queima continua aumentou as concentrações de gás carbônico na atmosfera, crescendo de tal maneira que a concentração média do gás no planeta excedeu a marca de 400 ppm em 2015 como reportado pelo NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

2.2. EFEITO ESTUFA

O planeta Terra recebe energia térmica do Sol em todos os momentos, com parte dela sempre retornando para o espaço, aquecendo as regiões iluminadas de forma gradual, permitindo a manutenção dos diversos ciclos biológicos existentes no nosso planeta. Caso esse calor não consiga retornar para o espaço, a terra tenderá a se aquecer indefinidamente.

Nesse ciclo termodinâmico, a atmosfera assume um papel importante, tendo a sua temperatura média associada à tendência da atmosfera e da superfície do planeta de refletir, transmitir e absorver a radiação solar.

O efeito estufa ocorre naturalmente, quando radiações solares chegam à Terra e, devido a gases presentes na atmosfera, parte delas não conseguem retornar ao espaço, causando, assim, aquecimento da atmosfera e consequentemente, aumento da temperatura do planeta (HIGA *et al*., 2014). A Figura 1 exibe um esquema do efeito estufa na atmosfera:

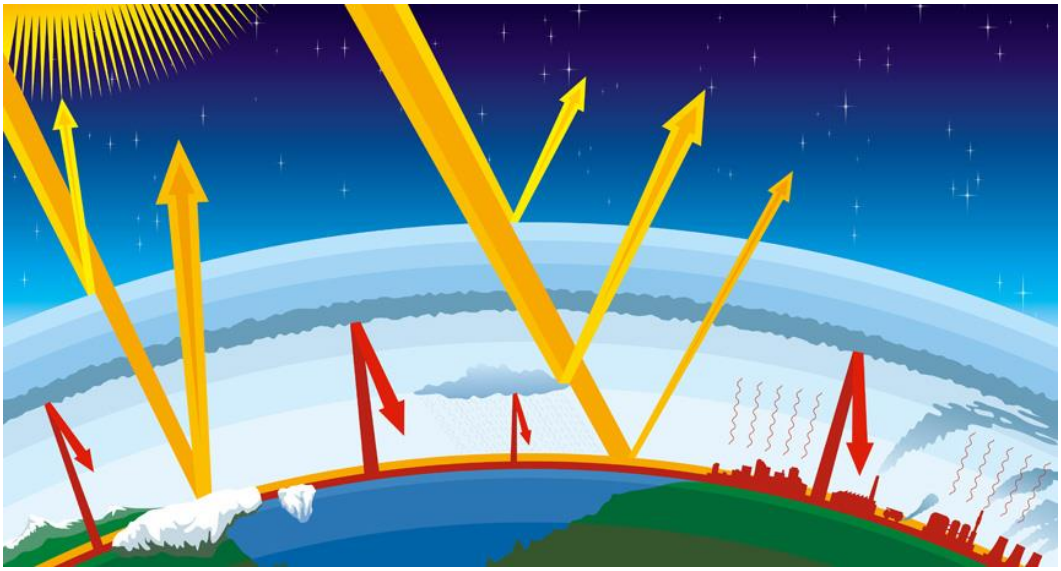

Figura 1 – Representação do efeito estufa (RALOFF, 2015).

A radiação solar, em amarelo na Figura 1, incide sobre a atmosfera da Terra continuamente, com parte dela sendo refletida de volta para o espaço. O restante é absorvido pela superfície do planeta, que emite parte dessa energia em forma de radiação infravermelha. Alguns gases na atmosfera, como o vapor d'água e o gás carbônico, não permitem que essa radiação escape da nossa atmosfera, mantendo essa energia na Terra (RALOFF, 2015).

Em condições normais, o efeito estufa mantém a temperatura do planeta em um nível saudável para os seres vivos, mas no último século a temperatura média global aumentou de forma significativa. De acordo com os dados de pesquisa de 2,5 mil cientistas do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), esse aquecimento se dá pelo excesso de emissões dos gases conhecidos como gases do efeito estufa (GEE). Apesar de ser um fenômeno natural, o seu agravamento é originado pelas ações humanas, pois atualmente tem-se uma queima exagerada de combustíveis fósseis, tais como o gás natural, o carvão mineral e o petróleo (SILVA & PAULA, 2009).

Segundo dados do IPCC (2007), algumas consequências desse aquecimento já podem ser notadas ao longo dos anos, como, por exemplo, o aumento de 0,85ºC da temperatura global em aproximadamente 130 anos e o derretimento de diversas calotas polares nas áreas mais frias do planeta.

Esse aumento da temperatura média do planeta provoca alterações em diversos ecossistemas, como o derretimento e desprendimento de geleiras na Antártica elevando o nível dos oceanos, desertificação de florestas, extinção de espécies da flora e fauna, intensificação de fenômenos naturais como o furacão Katrina, dentre outros (Organização das Nações Unidas - ONU, 2015).

Devido a essas alterações, o mundo entrou em alerta, criando medidas para reduzir essa produção exacerbada de CO_2. A ONU tomou a inicativa, criando conferências ambientais desde os anos 70 para discutir os efeitos do aquecimento global. Apenas a partir dos anos 90 que foram definidas metas para alguns países seletos naquilo que ficou conhecido como Protocolo de Kyoto, que visou obter o comprometimento dos países desenvolvidos para reduzir a emissão dos gases causadores do efeito estufa e consequentemente combater o aquecimento global.

No ano de 2005, o Protocolo de Kyoto entrou em vigor e, a partir daí todos os países, que tinham assinado esse protocolo, poderiam comprar e vender créditos de carbono, que é uma espécie de crédito que a empresa obtém ao reduzir a quantidade de emissão de gases do efeito estufa, e esses créditos podem ser vendidos para empresas que não conseguiram reduzir a sua emissão de GEE, tornando assim o carbono uma moeda de troca (*United Nations Framework Convention on Climate Change* - UNFCCC, 2014).

Conforme os dados do quinto relatório de avaliação do IPCC (2013), apesar do CO_2 não ser o gás com maior impacto no aquecimento global, é o mais emitido, tornando-se assim o mais poluente. A taxa global de emissões alcançou 49 bilhões de toneladas de CO_2 em 2010, a Figura 2 mostra a contribuição proporcional dos principais gases do efeito estufa:

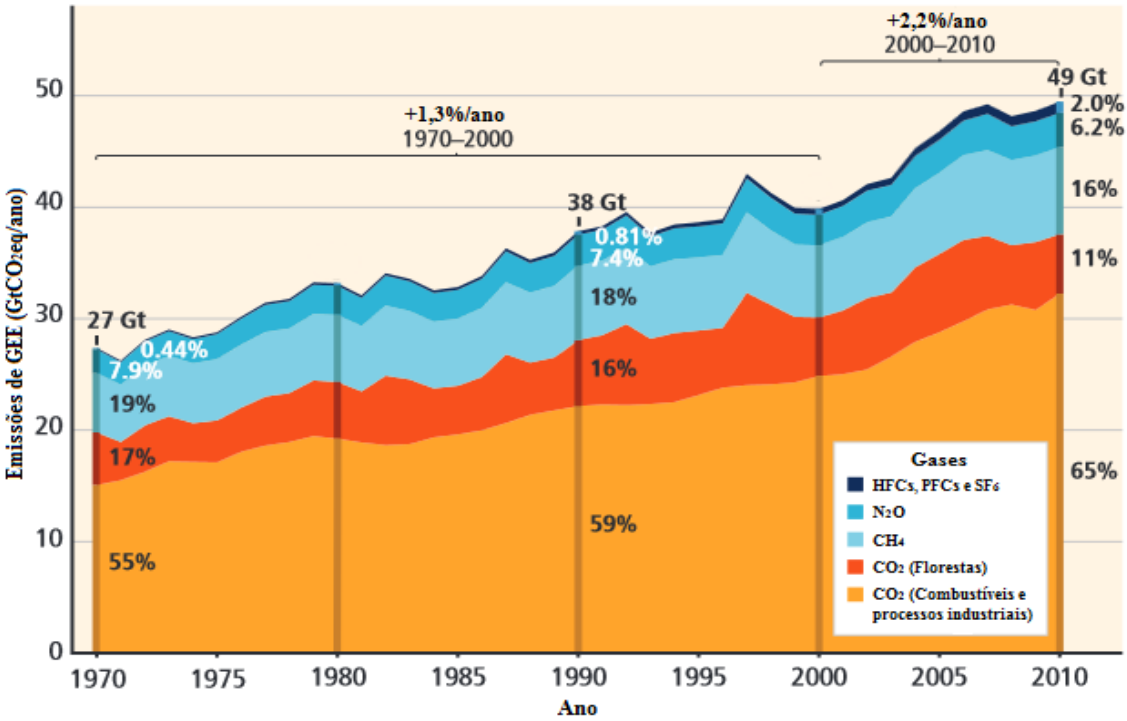

Figura 2 – Emissões totais dos GEE entre 1970 e 2010 (IPCC, 2013).

Em 2010 o CO_2 foi responsável por 76% das emissões, com 11% causado pela manipulação de florestas e terrenos agrícolas e 65% pela queima de combustíveis fósseis e por processos industriais diversos. Para as outras substâncias, o seu impacto, representado pela unidade CO_{2eq}, é calculado dividindo o seu potencial de aquecimento pelo potencial do CO_2. A Tabela 2 mostra o potencial dos gases mais relevantes, também chamado de GWP (Global Warming Potential):

Tabela 2 – Potencial de aquecimento dos GEE (IPCC, 2013).

Nome	Fórmula química	GWP ao longo de 100 anos
Dióxido de carbono	CO_2	1
Metano	CH_4	28
Óxido nitroso	N_2O	265
HFCs	Variável	4 a 12400
PFCs	Variável	6630 a 11100
Hexafluoreto de enxofre	SF_6	23500

2.3. MITIGAÇÃO DE EFLUENTES GASOSOS

As duas principais alternativas para reduzir a concentração de poluentes na atmosfera: a primeira consiste em alterar as condições dos processos para controlar as emissões na sua fonte e a segunda baseia-se em remover esses poluentes antes que eles se dispersem (SPIRO & STIGLIANI, 2009).

Na primeira alternativa, pode-se citar os combustíveis, que são capazes de emitir óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, porém ao variar a temperatura da combustão e as etapas da reação, é possível reduzir as suas emissões ao custo do aumento de emissões de CO_2, que possui um impacto negativo relativamente menor (SPIRO & STIGLIANI, 2009).

A recuperação, contenção e controle de efluentes gasosos na indústria normalmente baseam-se em duas técnicas distintas: a absorção e a adsorção. Na absorção um ou mais componentes de uma corrente gasosa são removidos após entrar em contato direto com um líquido, enquanto na adsorção um sólido é capaz de reter tanto componentes líquidos quanto componentes gasosos (GOMIDE, 1988).

Os equipamentos utilizados para absorção de gases podem ter diversas configurações, mas o fator mais importante é a escolha do solvente. A solubilidade do soluto no solvente deve ser a mais alta possível, levando em consideração o tipo de absorção que ocorrerá (física ou química), as suas propriedades físicas como pressão do vapor e viscosidade e o seu custo. Fatores como a corrosividade, toxicidade, estabilidade química e inflamabilidade do solvente também devem ser considerados com cuidado (CALDAS *et al*., 2007).

As alcanolaminas são as soluções mais recomendadas para a absorção de gases por possuírem baixa volatilidade, alta reatividade e alta estabilidade térmica. As que possuem maior valor industrial são as aminas primárias monoetanolamina (MEA) e diglicolamina (DGA), as secundárias dietanolamina (DEA) e diisopropilamina (DIPA) e as terciárias metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) (HIKITA *et al*., 1977 e VAIDYA & KENIG, 2007). Elas possuem como desvantagens alta corrosividade (MEA), reações paralelas (MEA, DEA), baixa reatividade (DEA) ou possuem baixa seletividade com o CO_2 (DIPA, MDEA) (KOHL & NIELSEN, 1997).

Na retenção de CO_2, a adsorção destaca-se pelo seu custo benefício, versatilidade e eficiência, com diversos estudos focando em diferentes tipos de recheio, como carvão ativado (PLAZA *et al*., 2007), grafeno (ZHOU *et al*., 2014) e polímeros microporosos (DAWSON, COOPER & ADAMS, 2013). Esses estudos obtiveram resultados satisfatórios ao sintetizar adsorventes com altas capacidades de adsorção e uma boa seletividade, porém sua aplicação em grande escala traria um aumento considerável no custo da operação, devido aos tratamentos físico-químicos necessários para a fabricação desses adsorventes em grande escala.

2.4. ADSORÇÃO

Diversos processos industriais utilizam a técnica da adsorção para sequestrar gases ou líquidos em um sólido. Himmelblau e Riggs (2013) destacam os seguintes exemplos:

a) Descoloração e secagem de frações de petróleo;
b) Remoção do odor, sabor e coloração no tratamento de água;
c) Descoloração de óleos vegetais e animais e de xaropes de açúcares;
d) Clarificação de bebidas e fórmulas farmacêuticas;
e) Purificação de efluentes de processos e de gases poluentes;
f) Recuperação de solventes no ar após a sua evaporação;
g) Desidratação de gases;
h) Remoção de odores ou gases tóxicos do ar ou de dutos de ventilação;
i) Separação de gases em baixas temperaturas;
j) Remoção de impurezas do ar antes do seu fracionamento;
k) Estocagem de hidrogênio.

Gomide (1988) afirma que o princípio de adsorção consiste basicamente em uma transferência de massa de um líquido ou um gás (adsorbato), para um sólido (adsorvente), onde os primeiros acabam ficando retidos na superfície do segundo. As moléculas do adsorbato condensam-se na superfície externa do adsorvente, nos seus poros e suas reentrâncias, sendo retidas pelos seus sítios ativos. O tipo e força da interação entre os dois indicam se a adsorção é química ou física.

A quantidade de moléculas gasosas que entram em equilíbrio com o adsorvente varia de acordo com a natureza do sólido, do adsorbato, da

temperatura do sistema e da concentração total de adsorbato que interage com o adsorvente (HIMMELBLAU & RIGGS, 2013). A qualidade do adsorvente está diretamente relacionada a quatro fatores: área superficial, massa molecular, forma espacial e polaridade. Como essa operação unitária é um fenômeno de superfície, a área superficial do adsorvente influi na sua capacidade de adsorção de forma geral, enquanto os demais fatores afetam a sua seletividade entre diferentes adsorbatos (MORAES JR. & MORAES, 2012).

A área superficial é influenciada pela granulometria do adsorvente e pela quantidade, tamanho e distribuição dos seus poros. A NBRNM 248:2003 define como granulometria a proporção relativa das massas de grãos de agregados de tamanhos diferentes expressa em percentagem da massa retida entre as diversas peneiras, o que permite traçar uma curva com o perfil de distribuição granulométrica.

Esse perfil de distribuição não é o suficiente para prever a sua capacidade de adsorção de forma precisa, mas influi na velocidade superficial do adsorbato, um dos parâmetros de projeto de colunas de adsorção com adsorventes líquidos e gasosos. McCabe, Smith e Harriott (2005) recomendam para a adsorção de gases a velocidade de 0,15 a 0,45 m/s ao empregar adsorventes típicos com granulometrias entre 4 e 10 mesh (-4,75+2,00 mm) ou 6 e 16 mesh (-3,35+1,18 mm). Essa faixa de velocidade tem o intuito de reduzir a formação de canais preferenciais, mitigar a movimentação do leito e gerar uma perda de carga de algumas polegadas de coluna de água por pé do leito.

Os poros presentes no adsorvente têm um impacto muito mais acentuado do que a granulometria do mesmo, podendo ser demonstrado na ativação de sólidos como o carvão e a alumina para gerar uma grande quantidade de poros. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014*) os poros presentes em sólidos são classificados de acordo com o seu diâmetro, como indicado na Tabela 3:

Tabela 3 – Classificação dos poros (IUPAC, 2014).

Nomenclatura	Diâmetro dos poros
Microporos	Menor que 2 nm (20 Å)
Mesoporos	Entre 2 e 50 nm (20 a 500 Å)
Macroporos	Maior que 50 nm (500 Å)

2.4.1. TIPOS DE ADSORÇÃO

O processo químico de adsorção é conhecido como adsorção ativada ou quimissorção e consiste em uma forte interação do líquido ou do gás em relação ao sólido adsorvente, onde as forças de valência têm participação e, portanto, há grande energia de ativação no processo, podendo ser suposto que esta é uma consequência de uma reação química entre uma molécula e um átomo e que provoca dissociação em átomos (GOMIDE, 1988).

Já a adsorção física não possui esse tipo de força na ligação entre as moléculas, tornando-se possível a separação do sólido do líquido ou do gás, uma vez que a atração entre o fluido e o sólido utilizado é inter-molecular-fraca. Há pequena energia liberada neste tipo de adsorção e o equilíbrio entre moléculas é rapidamente atingido (GOMIDE, 1988). Isso permite a regeneração do adsorvente, na técnica conhecida como dessorção, de forma bem menos custosa do que na quimissorção.

Operando com gases as maneiras mais empregadas para remover o adsorbato após o término do processo são a dessorção com vapor d'água, com gás carbônico a 800ºC, com nitrogênio ou com vácuo, podendo haver uma combinação dessas técnicas, dependendo da complexidade da operação (MORAES JR. & MORAES, 2012).

2.4.2. ADSORVENTES COMERCIAIS

Entre os principais materiais adsorventes podem ser citados: carvão ativado (300 a 1200 m^2/g de área superficial, utilizado primariamente para a adsorção de orgânicos), zeólitas (aluminossilicatos naturais ou sintéticos aplicados para sequestrar água, hidrocarbonetos, H_2S, NH_3, CH_3SH, entre outros), silica gel (600 a 800 m^2/g, água), alumina ativada (200 a 500 m^2/g, água), terra "fuller", argila ativada, bauxita e turfa (MORAES JR. & MORAES, 2012).

Percebe-se que todos eles possuem uma grande área superficial, o que permite que as moléculas passantes fiquem retidas no adsorvente, como representado pela Figura 3:

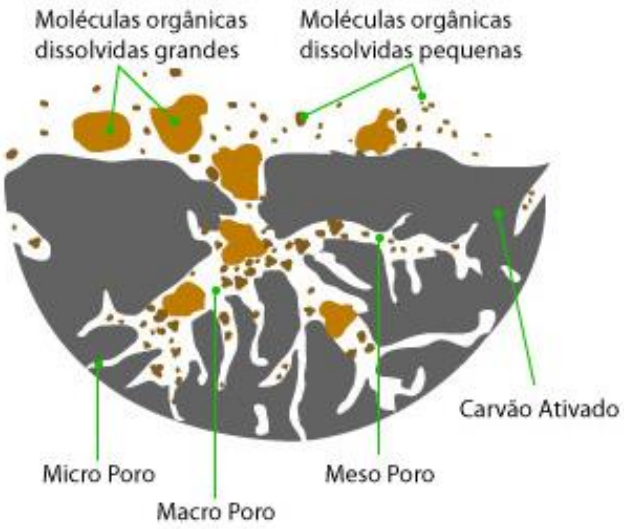

Figura 3 – Representação da adsorção de moléculas orgânicas em carvão ativado. (MACROVENDA, 2015).

Os adsorventes comerciais estão disponíveis em diversos formatos, como esferas, grãos irregulares, pastilhas e em pó, como indicado na Figura 4:

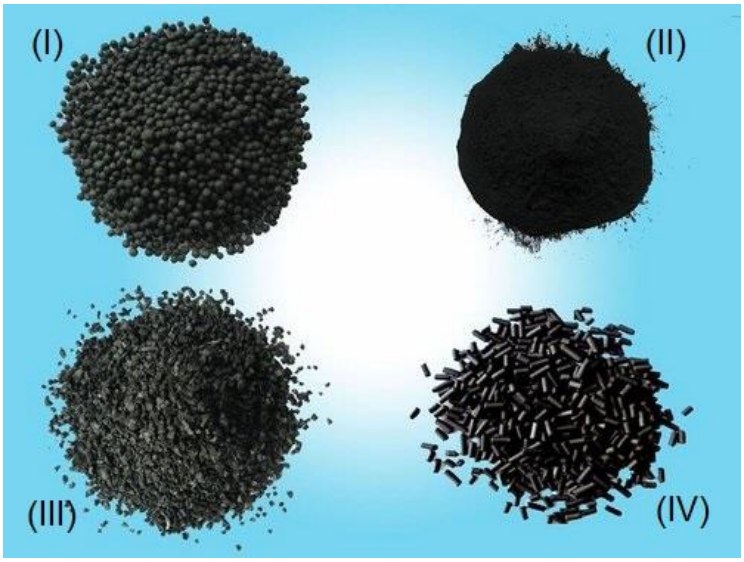

Figura 4 – Carvão ativado em diferentes formas:
(I) Esferas; (II) Pó; (III) Grãos irregulares; (IV) Pastilhas.
(UNITECH WATER TECHNOLOGIES, 2015).

A escolha varia de acordo com o volume de leito a ser preenchido, com o objetivo de obter a maior área superficial possível, minimizando a queda de pressão do efluente que passará pela coluna. Segundo Richardson, Harker e Backhurst (2002), para um adsorvente ser atrativo comercialmente ele deve possuir as seguintes características:

a) Grande área superficial;
b) Os poros devem ser largos o suficiente para permitir a passagem das moléculas que devem ser adsorvidas. Caso eles sejam pequenos o suficiente para barrar moléculas indesejadas isso é um bônus;

c) Deve ser regenerado facilmente;
d) Não pode ter uma vida útil curta, pois o processo demanda que ele seja reutilizado diversas vezes;
e) Deve ter uma resistência mecânica alta o suficiente para resistir aos impactos e vibrações presentes numa indústria.

Os adsorventes mencionados anteriormente atendem essas necessidades, porém os processos necessários para a sua fabricação são muito custosos. No caso das zeólitas a sua fabricação difere de acordo com a sua aplicação, enquanto os adsorventes ativados passam por processos que envolvem tratamentos químicos e altas temperaturas (800 a 1000K) (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002).

Visando reduzir esses custos, diversos pesquisadores estão aplicando resíduos orgânicos e inorgânicos como adsorventes. Gonçalves Júnior *et al*. (2013) obtiveram resultados positivos ao utilizar a torta residual de *Moringa oleifera* para remover cádmio, chumbo e cromo de efluentes líquidos sem precisar de tratamento prévio, tendo uma maior eficiência ao trabalhar num pH em torno de 5.

Rutz *et al*. (2008) testaram o desempenho do rejeito obtido em filtros eletrostáticos em plantas de produção de alumina, composto por um pó fino com granulometria entre 0,044 e 0,0298 mm. Utilizando esse pó, conseguiram remover cerca de 95% do corante amarelo remazol, presente numa solução aquosa que continha 50 mg/L dessa substância no período de uma hora.

Outra opção encontra-se na utilização de resíduos orgânicos como matéria-prima para a fabricação de carvão ativado. Gonçalves *et al*. (2007) realizaram a pirólise de resíduos de erva-mate, gerando um carvão com grande área superficial e com a presença de microporos. Foi testado o seu desempenho na adsorção do corante vermelho reativo, do corante azul de metileno e do herbicida atrazina em soluções aquosas, obtendo uma capacidade de adsorção máxima de 16, 230 e 35 mg/L, respectivamente.

Na adsorção de gases, pode-se destacar a utilização de Resíduos de Construção e Demolição (RCD) em colunas de adsorção em escala de bancada, obtendo resultados insatisfatórios devido à rápida saturação do leito, mesmo com diferentes granulometrias, ficando em torno de 120 segundos (DAMIN, 2013 e HIGA *et al*., 2014).

2.4.3. CURVA DE RUPTURA

Ao utilizar a técnica da adsorção em processos comerciais é comum que o adsorvente seja utilizado num leito fixo, com todos os seus grãos empacotados num trecho de uma coluna.

Numa operação continua utilizam-se duas ou mais colunas em paralelo para poder redirecionar o fluxo quando um dos leitos fica saturado (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002). A Figura 5 demonstra como o adsorbato distribui-se ao longo do leito fixo.

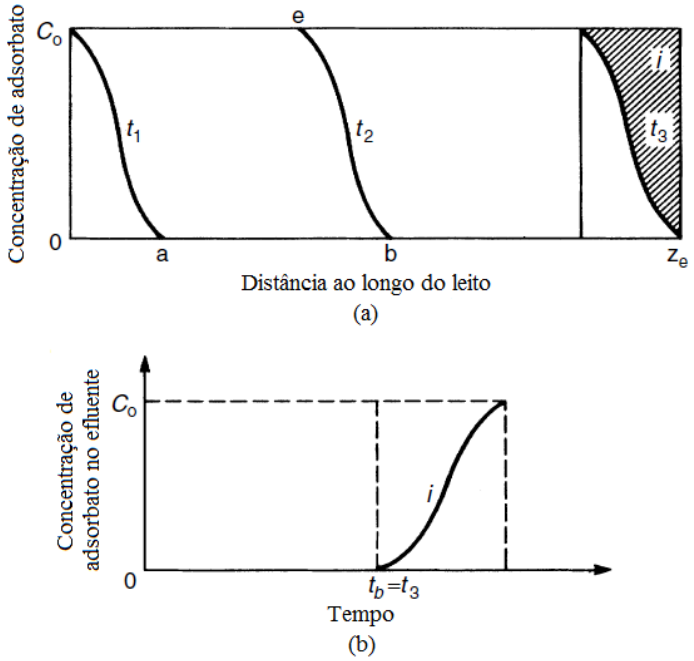

Figura 5 – Distribuição da concentração de adsorbato ao longo de um leito fixo. (a) Desenvolvimento e progressão da adsorção ao longo do leito. (b) Curva de ruptura. (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002).

Quando o adsorbato entra em contato com o leito, forma-se uma zona de transferência de massa que causa a queda da sua concentração. Em t_1 essa zona está completamente formada, e vai avançando ao longo do leito com o tempo; t_2 representa um tempo intermediário e t_3 é o tempo de ruptura (t_b), onde a zona de transferência começa a deixar a coluna. A partir desse ponto a concentração de adsorbato no efluente cresce rapidamente até se igualar à concentração de entrada, indicando a saturação completa do adsorvente (RICHARDSON, HARKER & BACKHURST, 2002 e MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 2005).

Essa zona de transferência de massa varia de acordo com a interação entre adsorbato e adsorvente e, dessa maneira, vai afetar como a curva de

ruptura irá progredir. Quanto maior for a interação, mais íngrime será a curva após o tempo de ruptura t_b, como exemplificado na Figura 6:

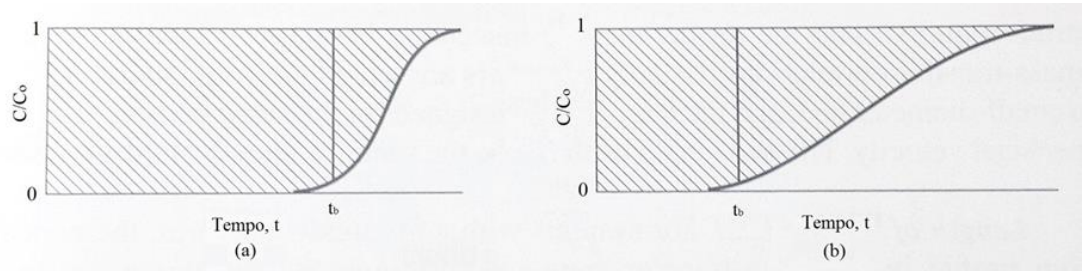

Figura 6 – Curvas de ruptura com zonas de transferência de massa (a) estreitas e (b) longas (MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 2005).

Caso a zona seja estreita, ao chegar no tempo de ruptura a maior parte da capacidade de adsorção do sólido já foi utilizada, com o inverso acontecendo com zonas de transferência longas. Deseja-se que essas zonas sejam curtas na prática para aumentar a eficiência do processo e reduzir os custos envolvidos com a regeneração do adsorvente (MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 2005).

2.5. CONCRETO

A construção civil é reconhecida como uma das mais importantes atividades para o desenvolvimento econômico e social, porém se apresenta como uma grande geradora de impactos ambientais, seja pelo consumo de recursos naturais, modificação da paisagem ou pela geração de resíduos. O setor tem o desafio de conciliar uma atividade produtiva dessa magnitude com condições que conduzam a um desenvolvimento sustentável, consciente e menos agressivo ao meio ambiente (PINTO, 2005 e KE *et al*., 2012).

Segundo Damtoft *et al*. (2008) e Malhotra (2002) as indústrias de cimento são responsáveis por até 7% do total de emissões dos gases do efeito estufa no planeta. A sua produção é realizada em algumas etapas, como a preparação e dosagem das matérias-primas, clinquerização e subsequente moagem do clínquer, o principal componente do cimento Portland. A maior parte do gás carbônico é emitida no processo de calcinação - essencial para o processo de produção do clínquer, onde é formado óxido de cálcio a partir do carbonato de cálcio presente no calcário (HASELBACH & THOMLE, 2014 e BENHELAL *et al*., 2013).

O clinquer do cimento Portland é constituído por: óxido de cálcio (CaO) - 60 a 70%; sílica (SiO_2) - 20 a 25%; alumina (Al_2O_3) - 2 a 9%; óxido de ferro III (Fe_2O_3) - 1 a 6%; óxido de magnésio (MgO) - 0 a 2%. A fabricação do clínquer pode ser dividida em quatro tipos de processos: via úmida, via semiúmida, via semisseca e via seca, dependendo da umidade das matérias-primas. Os fornos que operam na via seca possuem maior eficiência energética e menor emissão de poluentes, como o CO_2 (DAMIN, 2013).

Na Escola Politécnica da USP realizou-se um estudo onde adicionaram calcário fino no cimento para reduzir a quantidade de clínquer utilizado. Os seus resultados indicaram que é possível utilizar até 45% de calcário sem afetar de forma significativa a aderência da mistura, reduzindo drasticamente o consumo de clínquer e, consequentemente, a emissão de poluentes do processo (COSTA *et al*., 2015).

2.5.1. PRODUÇÃO ANUAL DE CIMENTO

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), em 2013 o Brasil possuia um total de 88 fábricas de cimento, com a maioria se concentrando na região sudeste (38 fábricas). Durante o ano foram consumidos 71 milhões de toneladas de cimento em todo o território nacional, resultando num valor de 353 kg/habitante. A Figura 7 mostra a taxa de consumo de cimento ao longo dos anos:

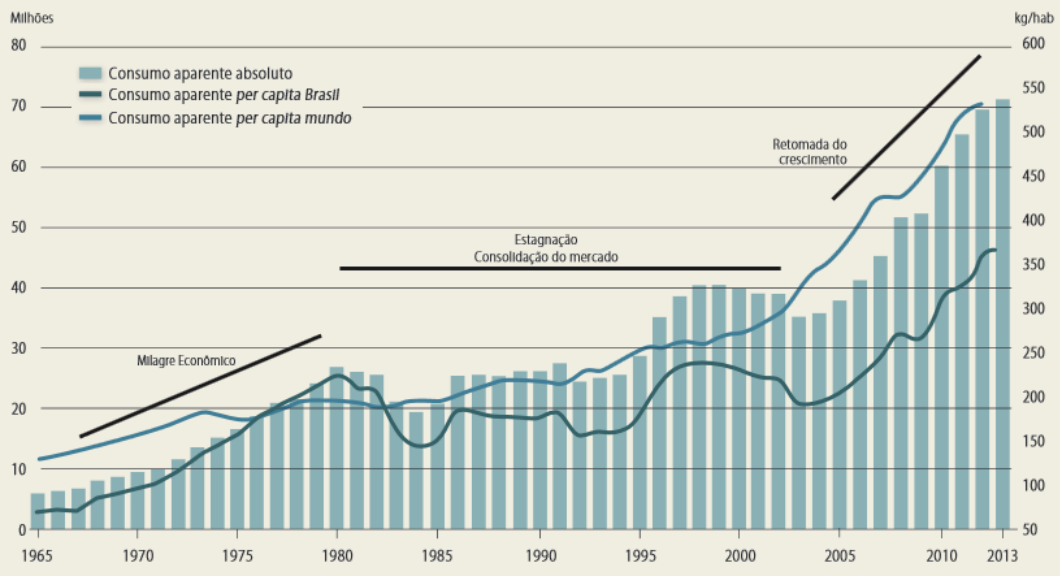

Figura 7 – Consumo aparente de cimento no Brasil (em milhões de toneladas) (SNIC, 2013).

Mesmo com esse consumo crescente de cimento, a indústria brasileira consegue manter um dos menores índices de emissões por tonelada de cimento produzido no mundo, como reportado pelo CSI (*Cement Sustainability Initiative*), uma subdivisão do WBCSD (*World Business Council for Sustainable Development*) em 2013. Ao comparar cerca de 21% de todas as fábricas de cimento no mundo, as situadas na América do Sul, incluindo o Brasil, são as que apresentam as menores emissões relativas, como indicado na Figura 8:

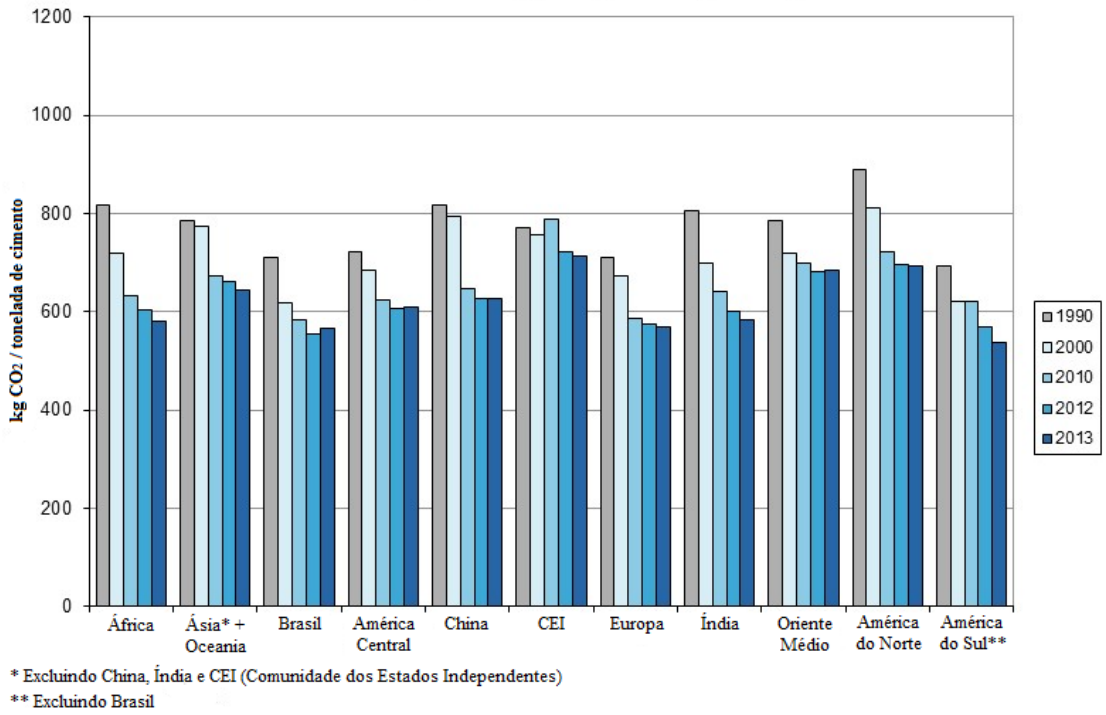

Figura 8 – Emissão relativa de CO_2 por tonelada de cimento produzido (CSI, 2013).

2.5.2. CARBONATAÇÃO

As rochas calcárias representam uma superfície estimada de 12% de todo o planeta, sendo o maior reservatório mundial de carbono. O processo de dissolução de carbonato nessas rochas consome o CO_2 na atmosfera para produzir íons bicarbonato, dissipando esse gás carbônico. Esses processos geoquímicos são capazes de capturar entre 3 a 8% do saldo anual de carbono em ecossistemas carbonatados (SERRANO-ORTIZ et al., 2010).

O concreto novo passa por um processo de carbonatação, fenômeno natural no qual o CO_2, presente no ar, penetra nos poros e fissuras superficiais do concreto quando eles estão umedecidos, também chamados de “frente de carbonatação”. Esse gás dissolvido em água forma ácido carbônico (H_2CO_3)

que, em contato com o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) presente no concreto, forma carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e água (H_2O) (CHUN, NAIK & KRAUS, 2007 e YANG, SEO & TAE, 2014).

No seu estado inicial, o concreto possui um pH com valor próximo ou igual a 12, diminuindo progressivamente por causa dos efeitos da carbonatação, podendo chegar a 8 ou 7. Com o tempo há uma diminuição do diâmetro dos poros devido à precipitação do carbonato, diminuindo a área de contato e reduzindo a velocidade da reação. Os principais fatores que influem no processo de carbonatação são a porosidade, quantidade e tipo de cimento, adensamento, tempo de cura e a relação água-cimento, bem como as condições ambientais (GARCIA *et al*., 2010).

Foi verificado por Damin (2013) que a porosidade superficial, consumo de cimento e condições de exposição são determinantes na captura do gás carbônico. O concreto da Figura 9, após aplicação de fenolftaleína, apresentou coloração levemente carmim (indicando pH alcalino), em apenas um pequeno trecho de 18 mm e profundidade de 24 mm da superfície, mostrando que os seus efeitos não ocorrem de maneira linear.

Figura 9 – Teste de fenolftaleína em concreto com idade acima de 30 anos que sofreu exposição à atmosfera sem proteção de revestimento
(Damin, 2013).

2.5.3. RESÍDUO DE CONCRETO E SUAS APLICAÇÕES

De acordo com a Resolução CONAMA nº 307 de 2002 os resíduos da construção civil são: “Os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha.”

Segundo dados da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (2012), anualmente são gerados entre 400 e 700 kg/habitante de resíduos da construção civil, representando cerca de 2/3 da massa dos resíduos sólidos municipais. Porém apenas 8% das empresas consultadas pelo relatório reciclam e/ou reutilizam os resíduos de concreto em suas obras, com o restante indo para aterros.

Visando dar uma utilidade ao RCD, Santiago *et al.* (2009) estudaram a viabilidade do seu uso como agregado para a fabricação de concreto leve, obtendo variações pequenas na resistência à compressão e no seu módulo de elasticidade em relação ao concreto comum. Ao utilizar resíduos de EVA (Espuma Vinílica Acetinada) em conjunto com o RCD, foi possível obter concretos com propriedades estruturais e não-estruturais, dependendo das concentrações utilizadas.

Rodrigues e Fucale (2014) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar RCD com 70% de concreto na sua composição como agregado miúdo, tendo um desempenho e consumo de insumos próximos do concreto comum ao substituir 50% do agregado natural pelo reciclado.

Os estudos realizados por Damin, Moraes Jr. e Santos (2013) e por Higa *et al*. (2014) indicaram que o RCD é capaz de reter CO_2 por adsorção ao utilizá-lo como leito fixo de uma coluna em escala de bancada, mas em quantidade muito inferior a dos adsorventes comerciais. Também verificou-se que quanto menor for a granulometria do resíduo maior a sua capacidade de adsorção, e que a umidade presente no recheio não influi de forma significativa. Não foi encontrado na literatura informações sobre o assunto para

o resíduo de concreto puro. A sua vantagem em relação ao RCD é que ele não possui impurezas que podem comprometer o processo de forma significativa, pois a composição do RCD varia de acordo com a sua fonte.

2.6. ANÁLISE DE CO_2

O gás carbônico não costuma ser monitorado próximo de suas fontes emissoras, sendo analisado para fins de processo ou para pesquisas ambientais. O método preferencial de medição é pela absorção de radiação infravermelha, mas também emprega-se a cromatografia, a espectrometria de massa e a medição pela técnica de espectroscopia F.T.I.R. (*Fourier Transform Infra Red*) (COHN, 2006).

2.6.1. ANÁLISE PELA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA E PELA TÉCNICA F.T.I.R.

Segundo Cohn (2006), as ligações entre átomos de moléculas heteroatômicas sofrem constantes movimentos de estiramento e flexão que dependem das massas envolvidas e do tipo de ligação entre eles. Ao observar a frequência desses movimentos, é possível obter o espectro de absorção da amostra estudada.

No espectro completo é possível notar uma série de fenômenos secundários, como sobreposição de bandas, frequências harmônicas e deslocamentos causados pela estrutura da molécula. Quanto maior for a resolução do equipamento, mais facilmente esses fenômenos podem ser observados (COHN, 2006). Na Figura 10 vê-se o espectro de absorção do benzaldeído exemplificando a presença desses fenômenos:

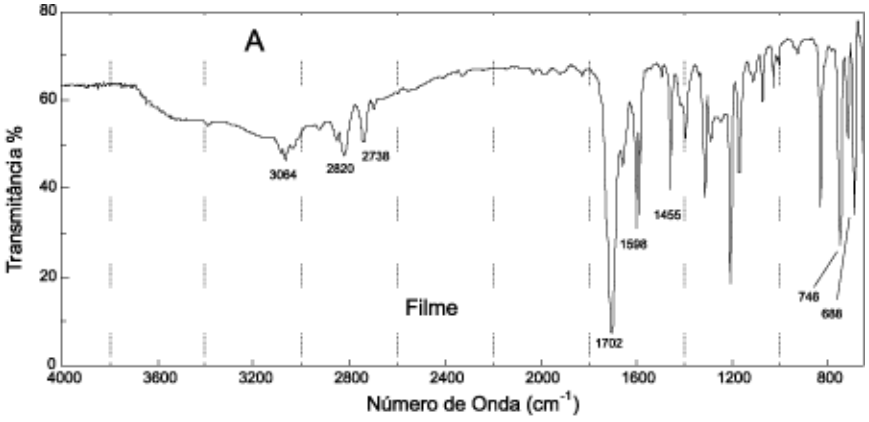

Figura 10 – Espectro de absorção infravermelho do benzaldeído (LOPES & FASCIO, 2004).

Numa aplicação processual costuma-se usar esses instrumentos para a obtenção da concentração de um determinado produto conhecido. Para filtrar as informações utiliza-se uma faixa fixa e estreita de frequências que coincida apenas com a substância desejada, sendo chamado de analisador não dispersivo. Quanto mais interferência existir, menor será essa faixa, tornando necessária a aplicação de um equipamento mais preciso. Essa limitação gera a necessidade de uma especificação muito rígida do equipamento a ser utilizado, sendo necessário conhecer tanto o produto alvo quanto qualquer contaminante que possa estar presente na amostra (COHN, 2006).

Caso seja necessário obter uma série de informações da amostra além da concentração, torna-se necessário alterar a banda de frequência utilizada, porém não é possível todas as análises de forma simultânea. Com a técnica F.T.I.R. um interferômetro é aplicado para gerar todas as absorções num mesmo momento, gerando um interferograma que é convertido num espectro pela transformada de Fourier utilizando algoritmos avançados. Os modelos de calibração do equipamento normalmente necessitam de dados laboratoriais ou de outros analisadores para serem elaborados (COHN, 2006).

Os analisadores F.T.I.R. são capazes de obter praticamente qualquer propriedade física ou química em tempo real, porém apresentam como limitações a incapacidade de obter dados que não influem significativamente no espectro, o tempo e custo para desenvolver os modelos de calibração, que podem demorar até um ano para estarem completos, e a possível necessidade de um acompanhamento de outros analisadores para garantir a consistência dos dados a longo prazo (COHN, 2006).

2.3.2. CROMATOGRAFIA

Os cromatógrafos conseguem determinar diversos componentes de uma amostra, porém a natureza deles devem ser conhecidas previamente. A análise é feita de forma descontínua, demorando alguns minutos normalmente, mas ele se destaca de outros analisadores por não se limitar a apenas um único componente ou propriedade específica (COHN, 2006).

Esse equipamento é composto por uma coluna central que contém a fase estacionária, composta por um sólido ou um líquido. Através da coluna percola-se um fluido (gás ou líquido) chamado de fase móvel que promove o

arraste da amostra pela coluna. Essas duas fases interagem de maneira distinta com cada componente da amostra, alterando a velocidade de propagação de cada um e, consequentemente, o seu tempo de residência (COHN, 2006).

O tempo de análise está diretamente ligado ao tempo de residência dos componentes, sendo possível limitar a quantidade de substâncias analisadas para agilizar o processo. O volume da amostra injetada fica na escala de mililitros para gases e de microlitros para líquidos, sendo necessário um controle de vazão refinado para manter a repetibilidade da análise, além de um condicionamento da amostra para garantir a integridade do equipamento. A escolha das fases móvel e estacionária vão depender do tipo de amostra a ser analisada, da sua concentração e do tipo de sensor que será empregado (COHN, 2006).

2.3.3. ESPECTRÔMETROS DE MASSA

Os espectômetros de massa são capazes de determinar qualitativamente e quantitativamente diversos componentes como os cromatógrafos, mas a sua principal vantagem está no seu ciclo de análise, que fica na ordem de segundos apenas (COHN, 2006).

Moléculas da amostra são inseridas numa câmera com vácuo e ionizadas. Os componentes são separados de acordo com a relação entre a sua massa e a sua carga elétrica, e detectados pelos sensores instalados. O maior impecílio para a sua operação é a necessidade de níveis elevados de vácuo, problema contornado pelos modelos mais modernos utilizando bombas turbomoleculares, entre outros aparatos (COHN, 2006).

2.3.4. ANÁLISE TITRIMÉTRICA

Todos os analisadores apresentados possuem alto custo, principalmente se for necessário importá-los, uma especificação muito bem definida para manter a estabilidade da operação e tempos de resposta incompatíveis com a operação de adsorção. Além disso, eles normalmente dependem de um padrão, definido por outros analisadores ou por métodos analíticos.

A titulação é o método utilizado para determinar a quantidade de uma substância por meio da adição de outra com quantidade e características

conhecidas. Essa segunda substância com medidas conhecidas é adicionada até o ponto de equivalência, sendo este, um ponto no qual se adiciona quantidade estequiometricamente equivalente dos dois reagentes. Através da estequiometria pode-se determinar a quantidade de ácido em uma amostra a partir da quantidade de base adicionada para atingir o ponto de equivalência. Na prática para saber o momento certo em que a concentração de H^+ se iguala a concentração de OH^- (ponto de viragem), utiliza-se um indicador, para que a solução mude de cor quando passar de ácida para básica ou vice e versa (REGER, GOODE & MERCER, 1997 e RUSSELL, 1994).

Essa técnica pode ser utilizada para determinar reagentes quantitativamente de forma direta ou indireta. Quando o CO_2 se dissolve em água, há a formação de ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco e instável, dissociando-se rapidamente com aumento de temperatura ou agitação intensa. Essa instabilidade invalida o uso de uma titulação direta por gerar um alto percentual de erro (MENDHAM *et al.*, 2002). Indiretamente pode ser utilizado qualquer técnica que gere um composto estável, mas que possa ser quantificado de maneira simples. Para a análise de carbonatos recomenda-se o método de Warder, porém não há dados na literatura no que se refere ao seu uso para analisar indiretamente o gás carbônico dissolvido em solução aquosa.

O método de Warder em sua forma original emprega ácido clorídrico (HCl) para determinar a concentração de hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) numa solução. A titulação é realizada em duas etapas: inicialmente adiciona-se fenolftaleína na amostra a ser analisada, titulando HCl até que a solução se torne transparente. A seguir emprega-se o indicador alaranjado de metila, continuando o procedimento até que a amostra fique com um tom alaranjado.

3. MATERIAL E MÉTODO

3.1. UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental foi montada no Laboratório de Operações Unitárias na Universidade Santa Cecília. A Figura 11 representa um esboço dos principais componentes do processo:

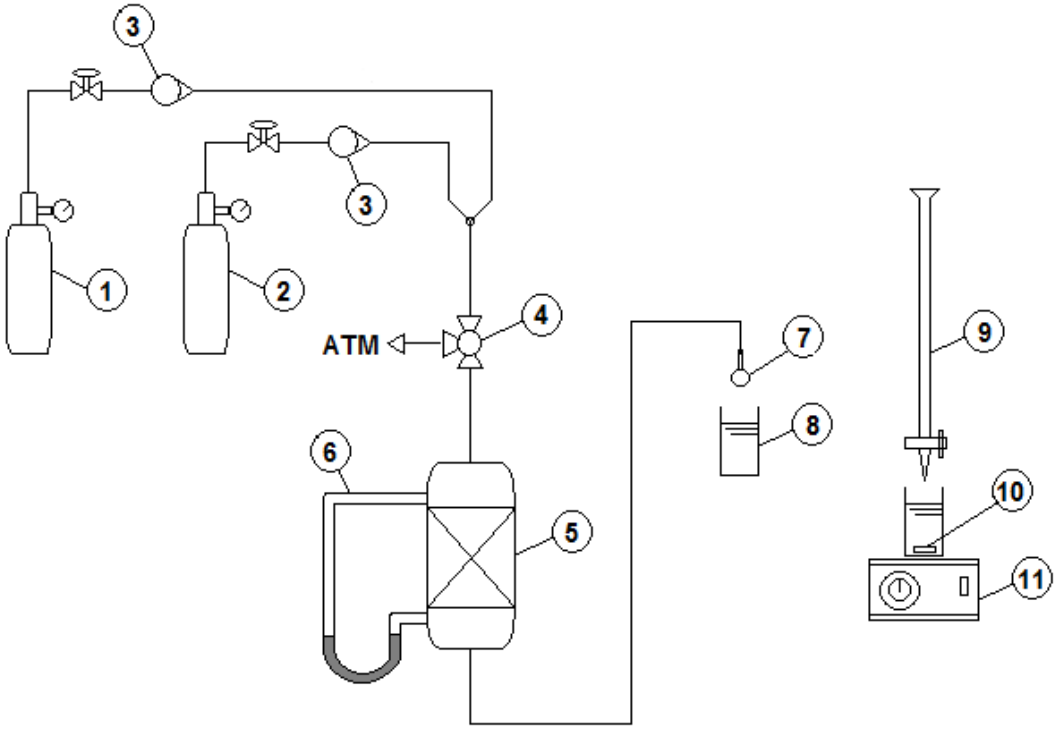

Figura 11 – Esboço da unidade experimental: 1) Cilindro de ar sintético; 2) Cilindro de CO_2; 3) Rotâmetros; 4) Válvula de três vias; 5) Coluna de adsorção; 6) Manômetro em "U" com mercúrio; 7) Difusor; 8) Recipiente; 9) Bureta volumétrica; 10) Barra magnética; 11) Agitador magnético.

3.2. DETALHAMENTO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Nos experimentos foram utilizados gases provenientes de dois cilindros pressurizados (Figura 12), um com ar sintético da *Air Liquide*, composto por 21%vv de O_2 e 79%vv de N_2, e outro com CO_2 tendo 99,99%vv de pureza, também da *Air Liquide*. As vazões volumétricas dos gases foram mensuradas por dois rotâmetros da marca Omel com uma faixa de medição de 0 até 60 NL/h (Figuras 13 e 14).

Figura 12 – Cilindros pressurizados com (a) ar sintético e (b) CO_2.

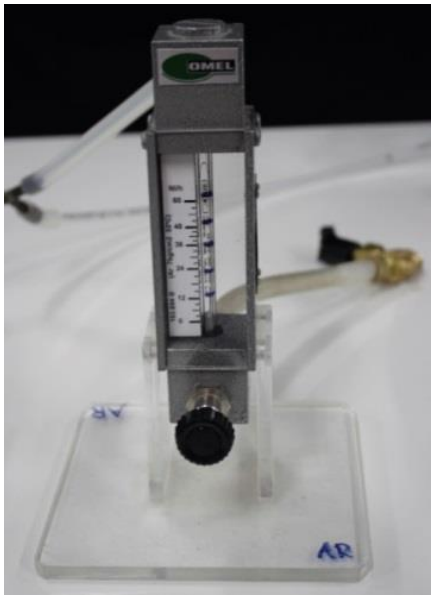

Figura 13 – Rotâmetro para o ar.

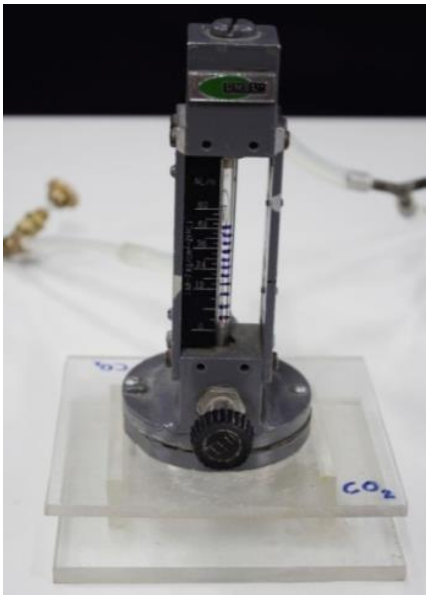

Figura 14 – Rotâmetro para o CO_2.

Os dois fluxos foram unidos por um Y, prosseguindo para uma válvula de três vias cuja função foi controlar a partida do experimento. Uma das saídas ficou aberta para a atmosfera enquanto a outra foi conectada ao topo da coluna de adsorção. O acionamento da válvula só ocorria após a estabilização das vazões escolhidas, acarretando no desvio do fluxo para a coluna.

A corrente gasosa entrou pelo topo da coluna de adsorção (Figura 15) feita de vidro borosilicato com diâmetro interno de 32,7 mm. Nela foi conectada um manômetro em “U” preenchido com mercúrio para a medição da pressão à montante do leito fixo. No topo da coluna há uma flange esmerilhada que permite a troca adequada do recheio entre os ensaios, sendo fixada por duas placas de acrílico com um conjunto de quatro parafusos.

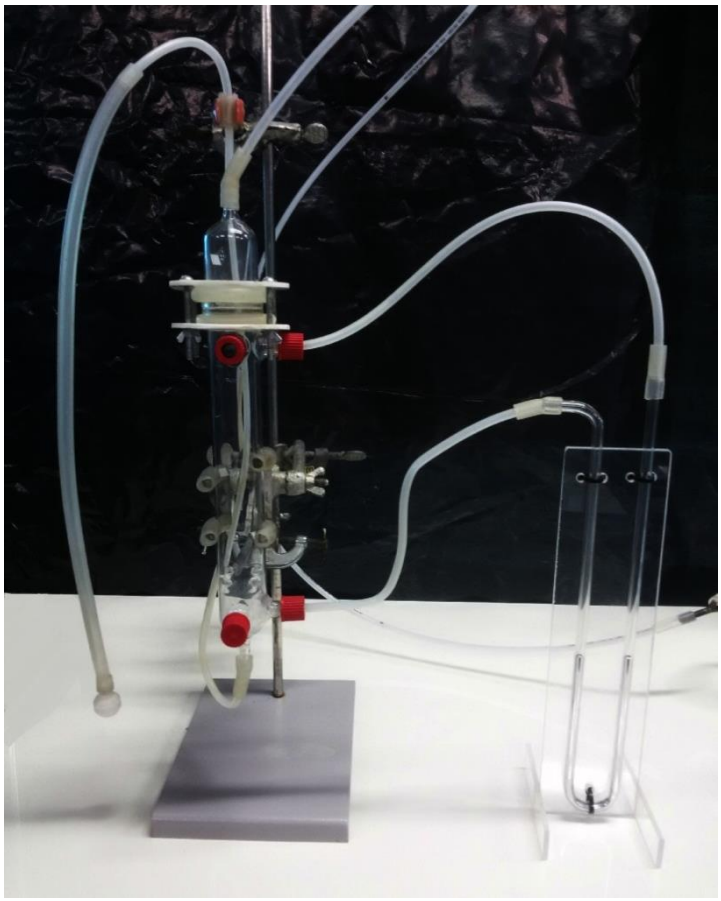

Figura 15 – Coluna de adsorção.

O gás após percolar o recheio foi direcionado para um difusor de aquário, feito com pedra porosa (Figura 16), onde foi borbulhado em recipientes plásticos com 350 mL de capacidade total (Figura 17). Cada recipiente continha uma solução composta por 25 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N com um fator de correção de f = 0,9860 e 75 mL de água destilada com um pH de 7,0.

Figura 16 – Difusor.

Figura 17 – Recipientes.

O difusor foi posicionado no fundo dos recipientes durante 10 s medidos com um cronômetro (Figura 18), tempo escolhido por permitir a passagem de uma quantidade mensurável de gás com margem o suficiente para que não haja saturação do mesmo no meio líquido.

Figura 18 – Cronômetro.

As amostras geradas foram analisadas com uma variação do método de Warder, sendo tituladas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1N com um fator de correção f = 1,0045 utilizando duas buretas volumétricas de 50 mL, uma da marca FGG e outra da VIDROLABOR.

A agitação das soluções foi realizada por meio de barras magnéticas com 25 mm de comprimento inseridas nas amostras, sendo movimentadas por dois agitadores magnéticos, um deles sendo o modelo Q261-22 da Quimis, possuindo uma faixa de agitação entre 50 e 1300 rpm e o outro sendo o modelo MA089 da Marconi, com uma faixa de agitação entre 50 e 3600 rpm (Figura 19).

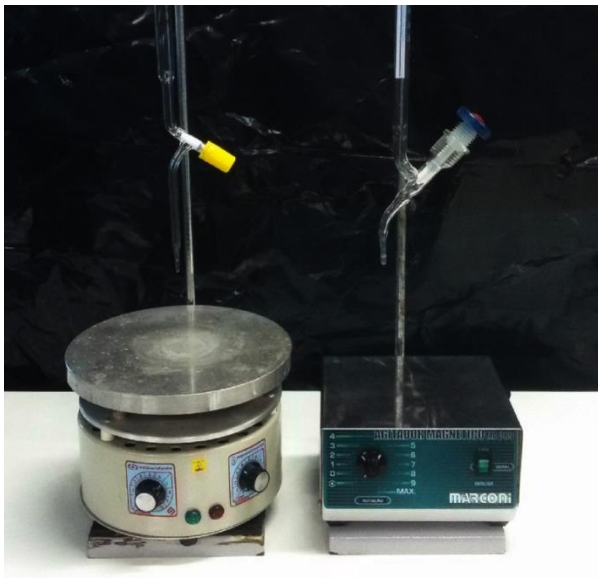

Figura 19 – Sistema para titulação das amostras, composto por dois agitadores magnéticos e duas buretas volumétricas.

A Figura 20 apresenta a unidade experimental completa:

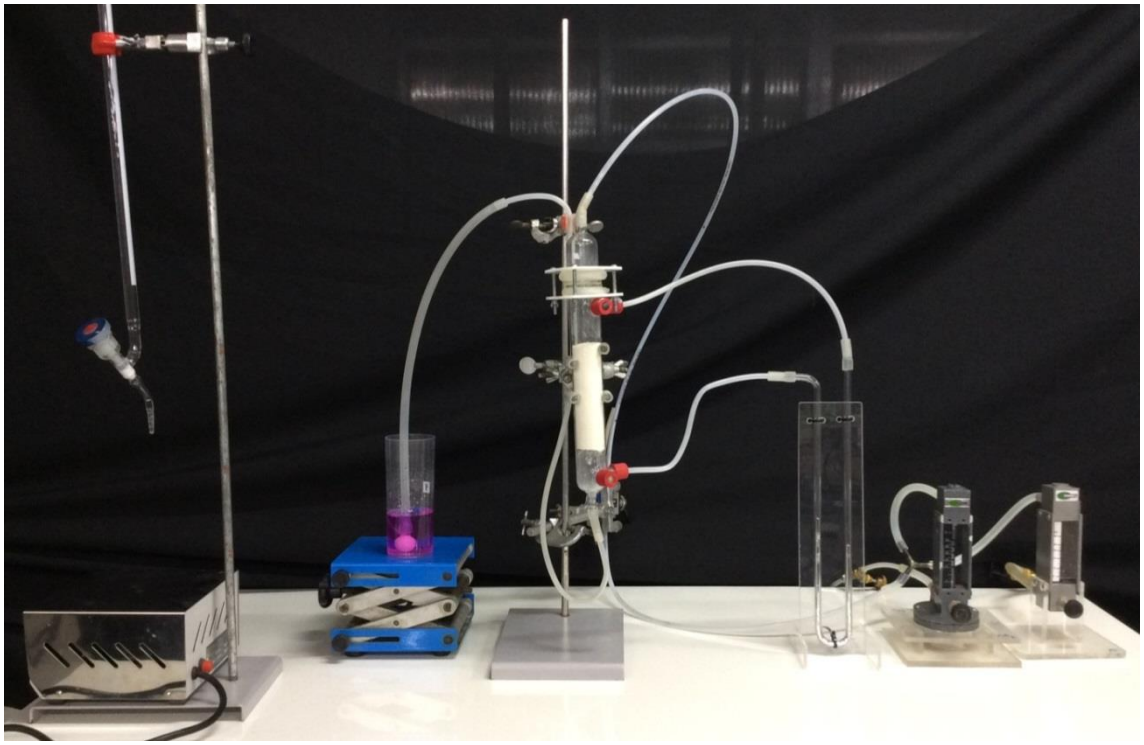

Figura 20 – Unidade experimental para estudo da capacidade de adsorção de resíduos.

3.3. CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO DE CONCRETO

3.3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

A amostra de campo foi obtida no mês de Janeiro de 2013 em partes aleatórias da fonte de produção e armazenamento de resíduos de concreto, construção e demolição da empresa Foccus - Gestão de Resíduos, localizada na cidade de Santos/SP. Sua coleta foi realizada de acordo com a NBRNM 26:2009 para se obter uma amostra representativa e posteriormente levada ao laboratório de materiais de construção da Universidade Santa Cecília, onde se procedeu aos testes para análise do perfil granulométrico do resíduo misto, composto por argila, argamassa e concreto.

Foram obtidos dois lotes de amostras, um composto pelo RCD (Resíduos de Construção e Demolição) e outro por resíduo de concreto puro. O RCD foi caracterizado de acordo com a sua granulometria e umidade, conforme feito por Damin, Moraes Jr. e Santos (2013) em um estudo anterior para avaliar o mecanismo de sequestro de CO_2 realizado pelo RCD em diversas condições experimentais.

3.3.2. GRANULOMETRIA DO AGREGADO MISTO

Para determinação da curva granulométrica foi efetuada a soma das percentagens retidas acumuladas, em massa de agregado, em todas as peneiras da série normal (Figura 21 do ANEXO A).

A série de peneiras utilizadas foi, em ordem decrescente: 75 mm; 37,5 mm; 19 mm e 9,5 mm da série normal, 63 mm; 50 mm; 31,5 mm; 25 mm; 12,5 mm e 6,3 mm da série intermediária e 4,75 mm; 2,36 mm; 1,18 mm; 600 µm; 300 µm e 150 µm para agregados miúdos (NBR 7211:2009).

3.3.3. TESTES PRELIMINARES

De acordo com as informações obtidas sobre a granulometria do RCD, ele se enquadra como um agregado miúdo, apresentando uma maior porcentagem retida nas faixas granulométricas -0,60+1,18 mm (18%) e -0,15+0,30 mm (15,5%) (Tabela 1 do ANEXO A). A granulometria escolhida para a obtenção das curvas de ruptura do resíduo de concreto foi a faixa granulométrica de -0,15+0,30 mm, o que permite uma avaliação do seu potencial de sequestro de CO_2.

3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.4.1. CALIBRAÇÃO DOS ROTÂMETROS

A calibração dos pontos de vazão de CO_2 e ar sintético foi realizada com um bolhômetro conectado à jusante de cada rotâmetro (Figura 21). O cilindro com o gás a ser mensurado foi conectado no rotâmetro onde, na sua jusante, o equipamento foi montado com uma bureta graduada de 50 mL conectada à mangueiras de silicone. Inseriu-se uma mistura de água e sabão pelo fundo da bureta de maneira que o gás passante conseguisse elevar uma bolha ao longo do corpo do bolhômetro. Utilizando um cronômetro para medir o tempo que a bolha levou para percorrer um certo volume da bureta, calculou-se a vazão de cada marcação do rotâmetro, com os resultados dispostos na Tabela 4.

Figura 21 – Bolhômetro.

Tabela 4 – Pontos de calibração dos rotâmetros.

Marcação no rotâmetro (NL/h)	Vazão real de CO_2 (L/h)	Vazão real de ar sintético (L/h)
6	4,79	4,97
12	8,28	7,70
18	-	11,41
24	12,56	15,16
36	17,14	21,13
48	20,09	25,52
60	23,83	31,21

3.4.2. SECAGEM DO RECHEIO E PREPARAÇÃO DO LEITO FIXO

A secagem das amostras utilizadas nos experimentos foi realizada com uma estufa que se manteve na temperatura de 120ºC, com pesagens sendo realizadas diariamente, até as suas massas se tornarem constantes. Isso foi feito para remover a influência da umidade nos experimentos, que poderia sequestrar o CO_2 por absorção.

Os recipientes que continham as amostras, após as suas respectivas pesagens, foram mantidos em dessecadores até que a sua temperatura

entrasse em equilíbrio com o ambiente, climatizado em 20ºC, para evitar que a temperatura do agregado influenciasse na adsorção do CO_2.

Um funil especial (Figura 22) foi utilizado para inserir 100 g de resíduo de concreto seco na faixa granulométrica de -0,15+0,30 mm no interior da coluna. O seu formato permitiu manter constante a altura de queda do recheio dentro da coluna, melhorando a sua compactação e reduzindo possíveis problemas com canais preferênciais.

Figura 22 – Funil para aplicação do recheio.

3.4.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Foram realizados 8 ensaios no total, variando a diluição do CO_2 na corrente injetada e utilizando dois tempos de residência distintos. O leito de resíduo de concreto possuiu uma altura de 15,1 cm e um volume total de 126,81 mL.

Na tabela 5 estão dispostas as condições experimentais definidas;

Tabela 5 – Condições experimentais.

Ensaio	Q_{CO2} (L/h)	Q_{Ar} (L/h)	Q_{Total} (L/h)	Tempo de residência (s)
1	8,28	31,21	39,49	11,56
2	12,56	25,52	38,08	11,99
3	17,14	21,13	38,27	11,93
4	23,83	15,16	38,99	11,71
5	12,56	11,41	23,97	19,04
6	17,14	7,70	24,84	18,38
7	20,09	4,97	25,06	18,22
8	23,83	-	23,83	19,16

3.4.4. MÉTODO DE WARDER

Conforme descrito no item 3.2, os recipientes com NaOH foram borbulhados com a corrente de saída da coluna, composta por ar sintético e uma quantidade desconhecida de CO_2. Ao entrar em contato com a base, o gás carbônico reage e forma os sais hidrogenocarbonato ($NaHCO_3$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), podendo ser analisados pelo método de Warder.

Originalmente o método de Warder utiliza ácido clorídrico (HCl) e é realizado para soluções que contém apenas carbonatos e hidrogenocarbonatos. Porém, neste trabalho utilizou-se H_2SO_4 por este ser mais estável e a análise foi direcionada para a quantificação indireta de CO_2, forçando a formação dos seus sais.

Ao passar pelo difusor, o CO_2 presente na saída se torna ácido carbônico (H_2CO_3), sendo imediatamente neutralizado nos seus sais sódicos. Utilizou-se um excesso significativo de NaOH para que todo o ácido carbônico formado na difusão dos gases fosse neutralizado rapidamente, o que evita eventuais perdas para o ambiente. As equações de (1) a (3) demonstram as reações que ocorrem após o borbulhamento do gás carbônico, enquanto a equação (4) representa a reação global:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (1)$$

$$NaOH + H_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + H_2O \quad (2)$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (3)$$

$$2NaOH + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O \quad (4)$$

Após o borbulhamento, a amostra a ser analisada continha apenas Na_2CO_3 e NaOH graças ao excesso utilizado. A titulação foi realizada com H_2SO_4 0,1N (f = 1,0045), utilizando-se 3 gotas de fenolftaleína como primeiro indicador de viragem para neutralizar o excesso de hidróxido e o carbonato de sódio, com a cor da solução indo de violeta para transparente. Nessa etapa, todo o carbonato se torna hidrogenocarbonato de sódio.

Em seguida foi adicionada uma gota do indicador alaranjado de metila para prosseguir com a titulação e neutralização do $NaHCO_3$, cuja cor da solução varia de amarelo para laranja. As equações de (5) a (7) exemplificam as reações realizadas durante as duas etapas da titulação;

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (5)$$

$$2Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2NaHCO_3 \quad (6)$$

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (7)$$

Pode-se observar pelas equações (6) e (7) que se consome a mesma quantidade de H_2SO_4 para neutralizar o Na_2CO_3 inicial ou o $NaHCO_3$, ou seja, o volume de titulante gasto na segunda etapa da titulação pode ser utilizado para calcular ambas as concentrações dos sais.

3.4.5. QUANTIFICAÇÃO DO CO_2 ADSORVIDO

O método escolhido para determinar a capacidade de adsorção do resíduo em cada experimento foi o da curva de ruptura, como descrito por McCabe, Smith e Harriott (2005). Esse método consiste na obtenção de uma razão C/C_0 ao longo do tempo, sendo C a concentração em g/L do fluido de interesse após ele passar pelo leito e C_0 a concentração máxima na corrente.

Esse perfil de concentração, além de permitir a determinação da capacidade total de adsorção, é capaz de fornecer o tempo de saturação do recheio e como ela ocorreu ao longo do tempo.

Para se determinar a concentração máxima da corrente gasosa o ensaio foi realizado nos mesmos parâmetros, porém sem nenhum recheio na coluna. Isso permitiu uma comparação direta com o gás percorrendo exatamente o mesmo caminho em ambas as condições.

O cálculo da concentração de carbonato de sódio na solução borbulhada na presença de NaOH foi feito utilizando a equação (8):

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{Na_2CO_3}}{V_{solução}} \quad (8)$$

Sendo:

$C_{Na_2CO_3}$ a concentração de carbonato de sódio na solução (g/L);

$V'_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o segundo ponto de viragem (mL);

$V_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o primeiro ponto de viragem (mL);

$N_{H_2SO_4}$ a normalidade do ácido sulfúrico utilizado (neq/L);

$Eq_{Na_2CO_3}$ o equivalente grama do carbonato de sódio (g);

$V_{solução}$ o volume da amostra (mL).

A concentração de hidrogenocarbonato de sódio na amostra foi calculada com a equação (9):

$$C_{NaHCO_3} = \frac{\left(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}\right) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{NaHCO_3}}{V_{solução}} \quad (9)$$

Sendo:

C_{NaHCO_3} a concentração de hidrogenocarbonato de sódio na solução (g/L);

$V'_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o segundo ponto de viragem (mL);

$V_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o primeiro ponto de viragem (mL);

$N_{H_2SO_4}$ a normalidade do ácido sulfúrico utilizado (neq/L);

Eq_{NaHCO_3} o equivalente grama do hidrogenocarbonato de sódio (g);

$V_{solução}$ o volume da amostra (mL).

Para o cálculo da concentração total de CO_2 dissolvido na amostra, foi utilizada a equação (12) para converter a concentração de cada sal em CO_2, utilizando a proporção entre as massas molares do sal e do gás seguindo a relação estequiométrica das reações descritas nas equações (10) e (11):

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (10)$$

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 + H_2O \quad (11)$$

$$C_{total} = \frac{\left(C_{Na_2CO_3}\right) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{Na_2CO_3}} + \frac{\left(C_{NaHCO_3}\right) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{C_{NaHCO_3}}} \quad (12)$$

Sendo:

MM_{CO_2} a massa molar do CO_2 (g/mol);

$MM_{Na_2CO_3}$ a massa molar do Na_2CO_3 (g/mol);

$MM_{C_{NaHCO_3}}$ a massa molar do $NaHCO_3$ (g/mol);

C_{total} a concentração total de CO_2 na solução (g/L);

$C_{Na_2CO_3}$ a concentração de carbonato de sódio (g/L);

C_{NaHCO_3} a concentração de hidrogenocarbonato de sódio (g/L).

Foram obtidas 10 amostras em cada ensaio para monitorar a variação de concentração ao longo do experimento. Elas foram coletadas de forma sucessiva desde a partida do experimento com intervalos curtos. A Tabela 6 mostra os tempos fixados em todos os experimentos:

Tabela 6 – Tempos de coleta das amostras

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tempo (s)	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190

Com os dados das titulações realizadas construiu-se a curva de ruptura de cada experimento. Segundo Moraes Jr. e Moraes (2012), a porcentagem do CO_2 na entrada da coluna, que é retida no recheio, pode ser determinada graficamente pela razão entre a área acima da curva sobre a área total até o ponto de saturação, de acordo com a equação (13):

$$\%CO_{2_{retido}} = \frac{A_{adsorvida}}{A_{total}} \cdot 100 \qquad (13)$$

Em que:

$\%CO_{2_{retido}}$ é a porcentagem de CO_2 retido no recheio (%);

$A_{adsorvida}$ é a área que representa a quantidade adsorvida (adimensional);

A_{total} é a área que representa a quantidade total (adimensional).

A obtenção da área acima da curva varia de acordo com o formato apresentado pela mesma, então a sua obtenção não tem uma equação definida. A Figura 23 mostra um exemplo de como essa área pode se apresentar dependendo dos dados obtidos:

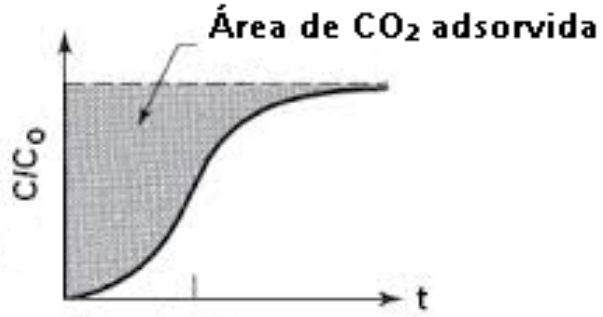

Figura 23 – Representação da área que representa a adsorção de CO_2.

A área total é calculada conforme a equação (14) englobando toda a região desde o início do ensaio até um certo tempo, denominado tempo de saturação, onde a razão C/C_0 se iguala a 1, pois ela representa todo o CO_2 injetado até o momento da saturação do adsorvente:

$$A_{total} = t_s \cdot C_{saturação} \qquad (14)$$

Sendo:

A_{total} a área total que representa a totalidade de CO_2 na entrada do leito (adimensional);

t_s o tempo de saturação (s);

$C_{saturação}$ a concentração onde se tem a saturação do recheio (adimensional).

A quantificação da quantidade de CO_2 adsorvida foi realizada com a multiplicação da sua massa alimentada na coluna pela porcentagem obtida pela curva de ruptura. A massa alimentada foi calculada de acordo com a equação (15):

$$CO_{2_{alimentado}} = w_{CO_2} \cdot t_s \quad (15)$$

Sendo:

$CO_{2_{alimentado}}$ a massa de CO_2 na entrada da coluna (g);

w_{CO_2} a vazão mássica de CO_2 (g/s);

t_s o tempo de saturação obtido na curva de ruptura (s).

A vazão mássica foi obtida com a utilização da equação (16):

$$w_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{3600} \cdot \rho_{CO_2} \quad (16)$$

Sendo:

w_{CO_2} a vazão mássica de CO_2 (g/s);

Q_{CO_2} a vazão volumétrica do CO_2 (L/h);

ρ_{CO_2} a densidade do CO_2 nas condições experimentais (g/L).

A densidade do CO_2 foi determinada com a equação de Clapeyron, considerando-se o CO_2 gás ideal nas condições experimentais (17):

$$\rho_{CO_2} = \frac{P \cdot MM_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (17)$$

Sendo:

ρ_{CO_2} a densidade do CO_2 (g/L);

P a pressão interna da coluna (atm);

MM_{CO2} a massa molar do CO_2 (g/mol);

R a constante dos gases (0,082 atm.L/mol.K);

T a temperatura do CO_2 (K).

Com isso, calculou-se a massa de CO_2 retido, multiplicando a massa de CO_2 alimentado pela porcentagem de CO_2 retido, conforme a equação (18):

$$\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}} = \mathrm{CO_2}_{\mathrm{alimentado}} \cdot \frac{\%\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}}}{100} \quad (18)$$

Sendo:

$\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}}$ a massa de CO_2 retido no recheio (g);

$\mathrm{CO_2}_{\mathrm{alimentado}}$ a massa de CO_2 na entrada da coluna (g);

$\%\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}}$ a porcentagem do CO_2 retido no recheio (%).

A capacidade de adsorção do resíduo W, conforme McCabe (2005) pode ser definida como a quantidade de um certo fluido retida em 1 g de adsorvente. Dessa maneira a adsorção do resíduo de concreto pode ser quantificada de acordo com a equação (19):

$$\mathrm{W} = \frac{\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}}}{\mathrm{m}_{\mathrm{recheio}}} \quad (19)$$

Sendo:

W a capacidade de adsorção de CO_2 do recheio ($g_{CO_2}/g_{resíduo}$);

$\mathrm{CO_2}_{\mathrm{retido}}$ a massa de CO_2 retida no recheio (g);

$\mathrm{m}_{\mathrm{recheio}}$ a massa de recheio inserida na coluna (g).

3.5. VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Antes do início dos experimentos, realizou-se um ensaio preliminar com a coluna de adsorção, utilizando carvão ativado pulverizado da marca LAFAN Química Fina Ltda. Utilizaram-se 65 g de carvão que, após a pesagem da amostra, permaneceu 72 h dentro de uma estufa na temperatura de 120ºC. Antes do experimento, ela foi mantida num dessecador até a sua temperatura se estabilizar com a do ambiente, climatizado em 20ºC.

O experimento foi conduzido empregando as mesmas condições do ensaio número 3 (Q_{CO_2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h), com o leito de carvão tendo uma altura de 14,9 cm, gerando um tempo de residência de aproximadamente 12 segundos. As amostras de CO_2 foram obtidas a cada 30 s desde a partida do experimento, sendo analisadas com o mesmo método utilizado para o resíduo de concreto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de ruptura, para o ensaio preliminar com carvão ativado, está exposta na Figura 24. O roteiro de cálculo das concentrações máximas e pontuais para a construção dessa curva está exemplificado no APÊNDICE A e utilizou o procedimento detalhado na seção 3.4.5. Utilizou-se o programa OriginPro (2015) para plotar os gráficos e realizar o tratamento estatístico de todos os ensaios.

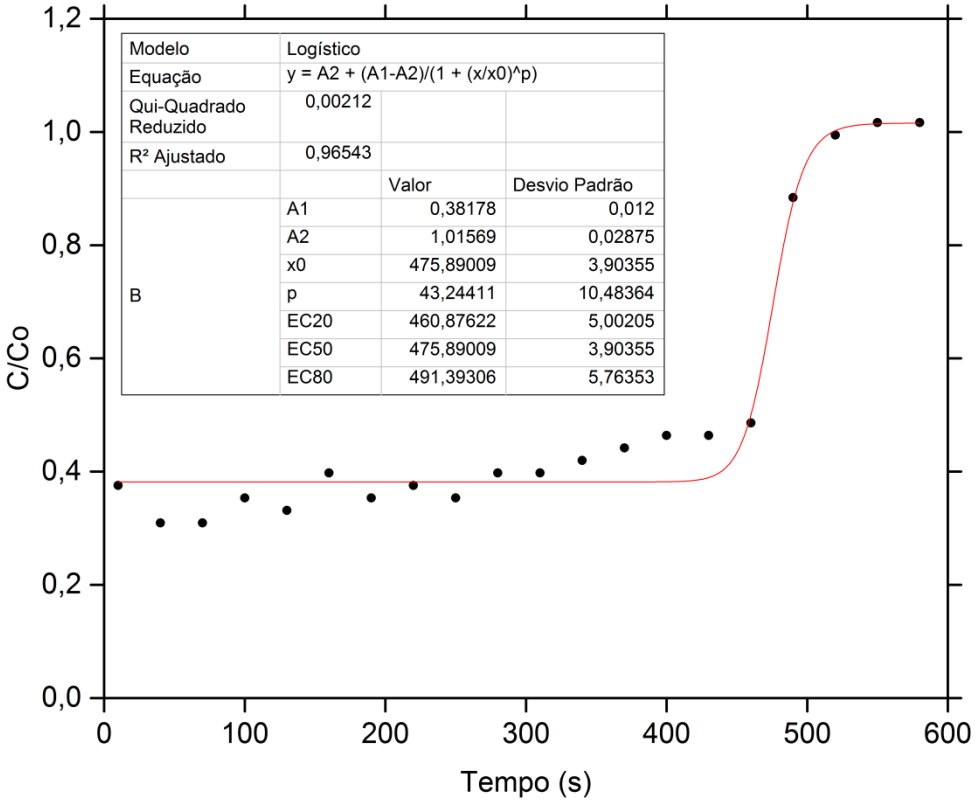

Figura 24 - Curva de ruptura para o ensaio com carvão ativado (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).

Nesse experimento, os dados obtidos seguiram o padrão de uma curva sigmoidal, com o modelo logístico sendo aquele que mais se adequou aos dados experimentais, tendo um R^2 de 0,965.

Percebe-se que não houve um tempo de ruptura, ou seja, o leito de carvão ativado adsorveu apenas parcialmente o fluxo gasoso empregado, tendo uma eficiência média de 62%. Isso se deve principalmente pela elevada concentração de CO_2 empregada e pelo curto tempo espacial do experimento, cerca de 12 segundos. Quanto menor é a vazão do adsorbato mais eficiente é a adsorção nesse estágio inicial, pois há uma maior disponibilidade de sítios

ativos para a captura do adsorbato. Combinado a isso, um tempo de residência curto impede que o adsorvente e o adsorbato entrem em equilíbrio antes que o efluente saia da coluna, prejudicando ainda mais o desempenho da mesma.

Esse fenômeno foi descrito por Ghorai e Pant (2004) ao estudar o desempenho de um leito fixo na adsorção de fluoretos em solução aquosa por alumina ativada, com a eficiência máxima da coluna alcançando 86% ao percolar 30 mL/min de fluoretos pelo leito. Tan *et al.* (2014) e Montagnaro *et al.* (2014) ao utilizar carvão ativado comercial para adsorver CO_2 reportaram esse mesmo comportamento. Segundo Tan *et al.* (2014) ao aumentar a vazão de CO_2 de 90 para 150 mL/min houve uma queda brusca no tempo de ruptura, caindo de 250 para 150 s. Enquanto Montagnaro *et al.* (2014) obtiveram um tempo de ruptura entre 30 e 40 s ao utilizar uma vazão total de 1500 mL/min com baixas concentrações de CO_2 (entre 1 e 15%) em um leito com um volume de 40,84 mL, tendo um tempo de residência de 1,64 s.

No ensaio realizado a concentração de CO_2 ficou em torno de 45% de uma vazão total de 640 mL/min, combinado ao tempo de residência de 12 s. Esses fatores combinados reduziram drasticamente a eficiência da operação, porém, ao operar com vazões totais menores há uma instabilidade crescente no seu controle ao longo do ensaio, mesmo com o ajuste manual das válvulas de controle. As pequenas dimensões da coluna impedem uma grande variação no tempo de residência dos gases, sem prejudicar a coesão do leito fixo ou sem alterar as vazões empregadas.

O carvão ativado retém diferentes tipos de adsorbato, principalmente por adsorção física num processo exotérmico, porém o aumento da temperatura reduz a capacidade total de adsorção pelo desequilíbrio gerado entre as moléculas do gás. Essa liberação de calor também afeta a curva de ruptura do processo, como observado por Rodrigues *et al.* (2007) ao trabalhar com amônia, reduzindo o tempo de saturação e deixando a zona de transferência de massa, representada pelo trecho ascendente da curva, mais instável.

Uma alternativa para evitar esse problema seria utilizar um trocador de calor em torno do leito para manter a temperatura do mesmo constante, porém isso gera um gradiente de calor entre o centro do leito e a parede da coluna, o que aumenta a temperatura média do leito ao longo do tempo. Saxena, Singh e Kumar (2014) estudaram o efeito do raio do leito e do coeficiente de

transferência de calor na adsorção de CO_2 realizada pelo carvão ativado. Ao aumentar o raio a capacidade de adsorção cai levemente, tendo um impacto mais significativo no tempo necessário para atingir o equilíbrio da operação. Verificou-se que a adsorção foi mais eficiente nas paredes da coluna devido à temperatura reduzida, com o centro tendo o pior desempenho. Para garantir que o carvão adsorva a maior quantidade de CO_2 possível, foi necessário empregar um alto coeficiente de transferência de calor (pelo menos acima de 100 $W/m^2.K$), pois, sem isso, a temperatura do leito cresce ao longo do tempo devido à baixa condutividade térmica do adsorvente.

A unidade experimental não possuia um sistema de refrigeração, então durante o ensaio houve um aumento perceptível da temperatura do leito ao longo do tempo, coincindindo com a queda da eficiência do processo indicada pelos pontos experimentais, variando de 69% aos 30 s até 54% aos 430 s. Essa queda de eficiência prejudicou a adsorção máxima da amostra de carvão e o modelo estatístico empregado.

Mesmo com essa queda no desempenho do carvão ativado, a capacidade de adsorção se manteve perto dos valores reportados na literatura para a pressão atmosférica. Shafeeyan *et al.* (2011) obtiveram uma capacidade de 1,2 $mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ ao realizar o experimento numa câmara onde se inseriu uma vazão de 75 mL/min de CO_2 puro na temperatura de 30ºC até a saturação do adsorvente. Hosseini *et al.* (2015) calcularam uma capacidade de 1,5 $mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ ao operar em uma coluna de leito fixo com um tempo de residência de 39 s e utilizando uma vazão total de 250 mL/min na mesma temperatura. Ambos os estudos corroboram o efeito negativo da temperatura na adsorção independentemente da pressão empregada.

Nesse ensaio preliminar obteve-se o valor de 0,934 $mmol_{CO_2}/g_{adsorvente}$ em 550 s de experimento, um valor ligeiramente menor do que o padrão para o carvão ativado comercial, mas, considerando a influência dos fatores citados anteriormente o experimento foi coerente com a literatura, e a análise pelo método modificado de Warder apresentou uma boa confiabilidade para ser aplicada nesse tipo de sistema.

Os experimentos realizados com o resíduo de concreto geraram as curvas de ruptura expostas nas Figuras 25 a 32, também utilizando o programa OriginPro para a modelagem estatística dos dados gerados:

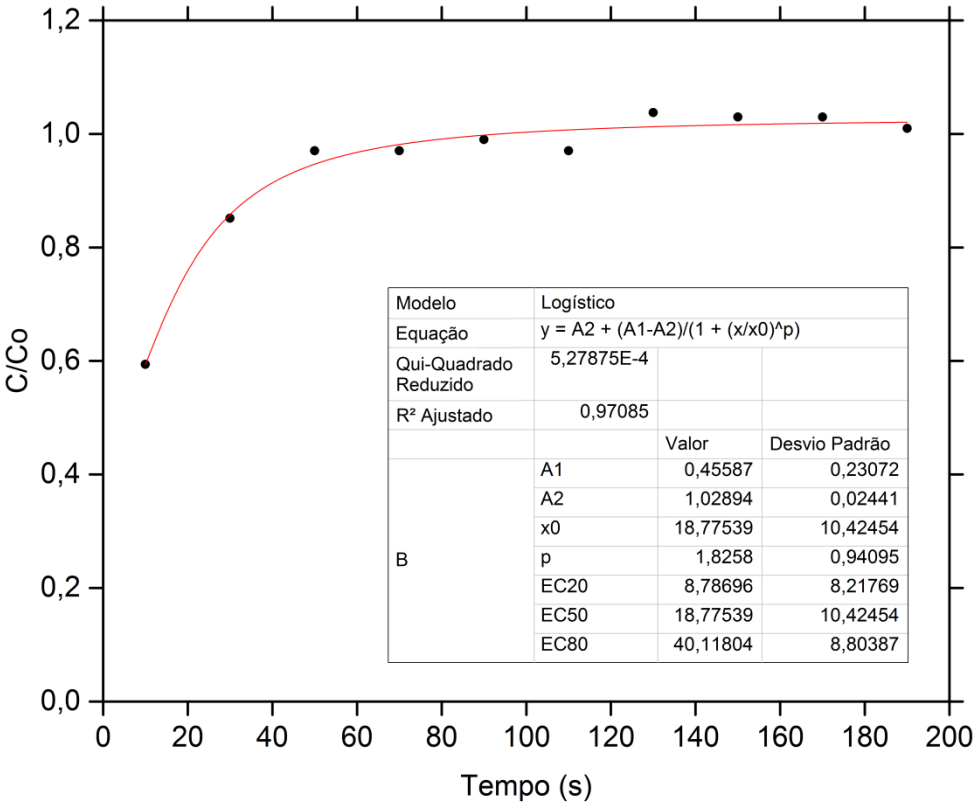

Figura 25 - Curva de ruptura para o Ensaio 1
(Tempo de residência = 11,56 s; Q_{CO2} = 8,28 L/h; Q_{AR} = 31,21 L/h).

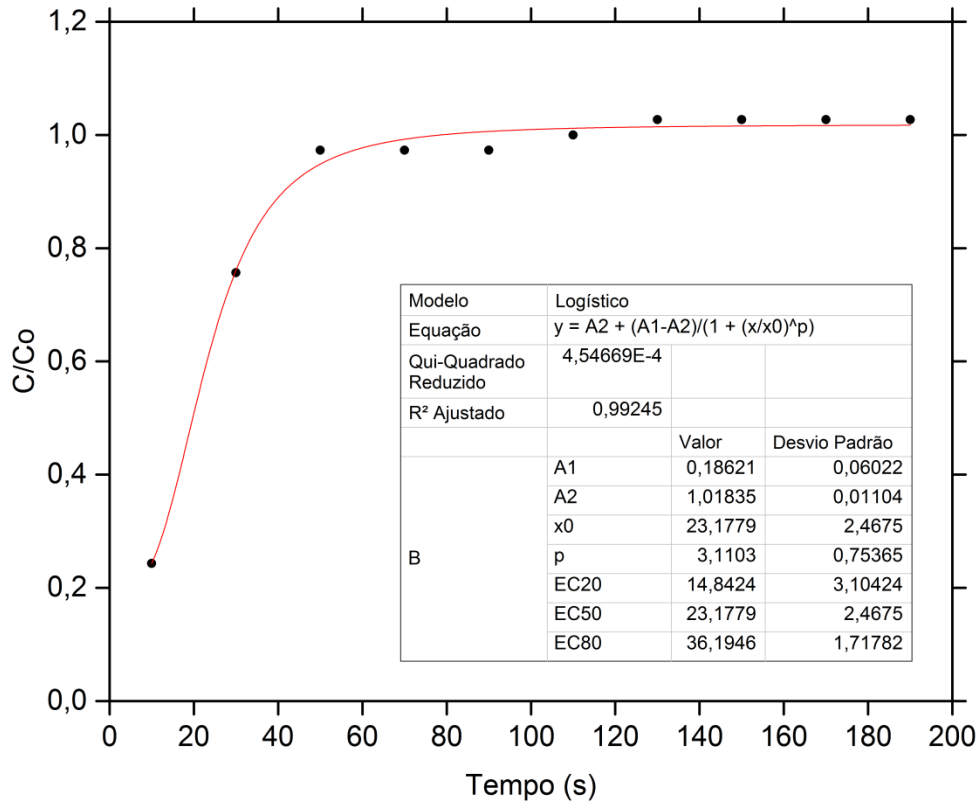

Figura 26 - Curva de ruptura para o Ensaio 2
(Tempo de residência = 11,99 s; Q_{CO2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 25,52 L/h).

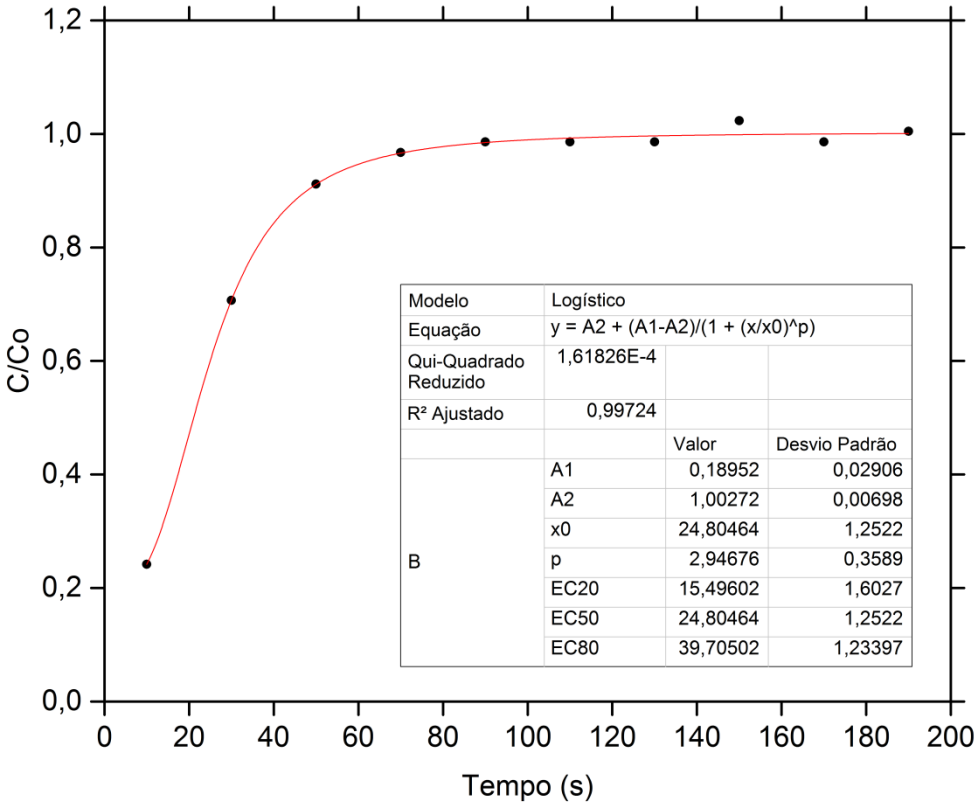

Figura 27 - Curva de ruptura para o Ensaio 3
(Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).

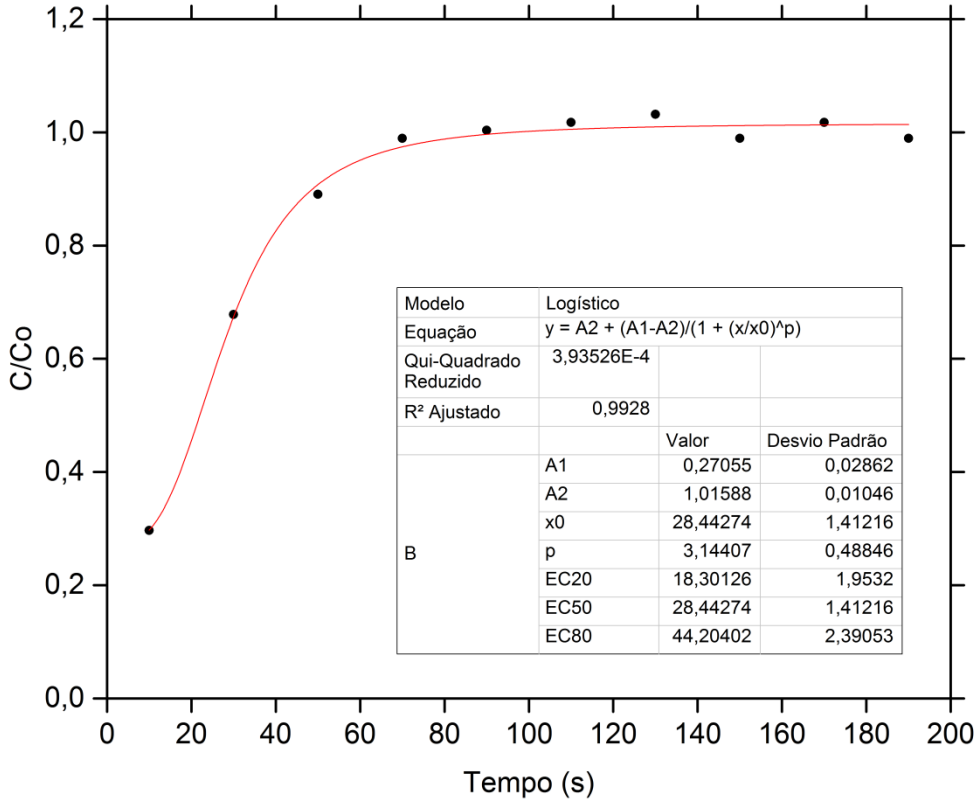

Figura 28 - Curva de ruptura para o Ensaio 4
(Tempo de residência = 11,71 s; Q_{CO2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 15,16 L/h).

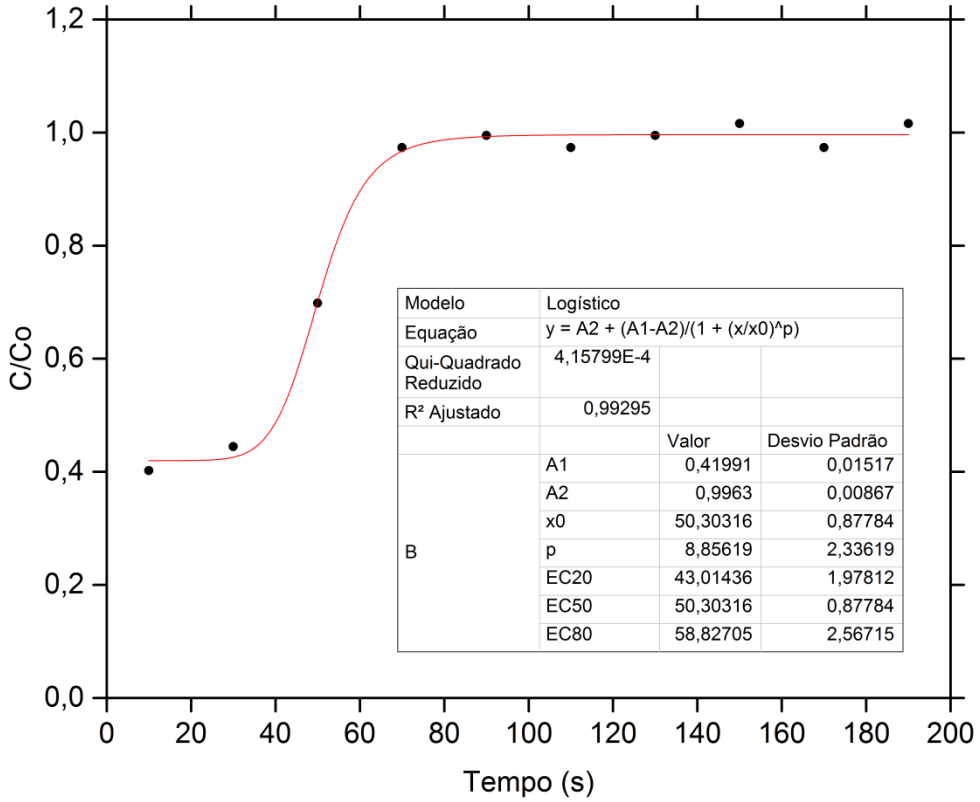

Figura 29 - Curva de ruptura para o Ensaio 5
(Tempo de residência = 19,04 s; Q_{CO2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 11,41 L/h).

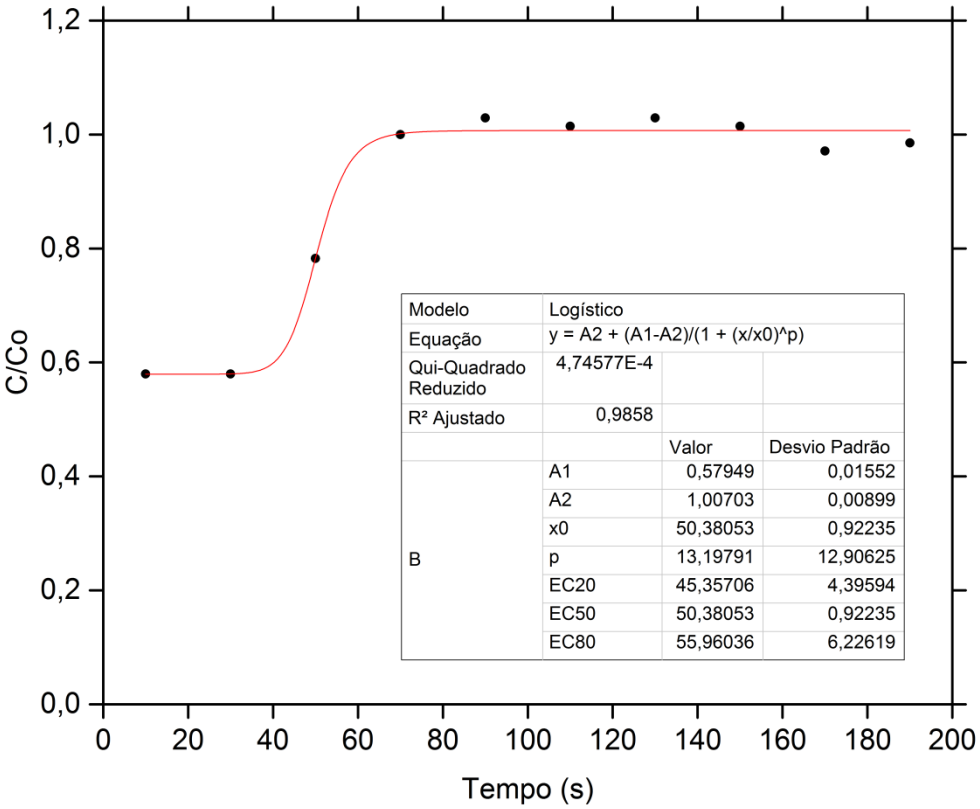

Figura 30 - Curva de ruptura para o Ensaio 6
(Tempo de residência = 18,38 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 7,70 L/h).

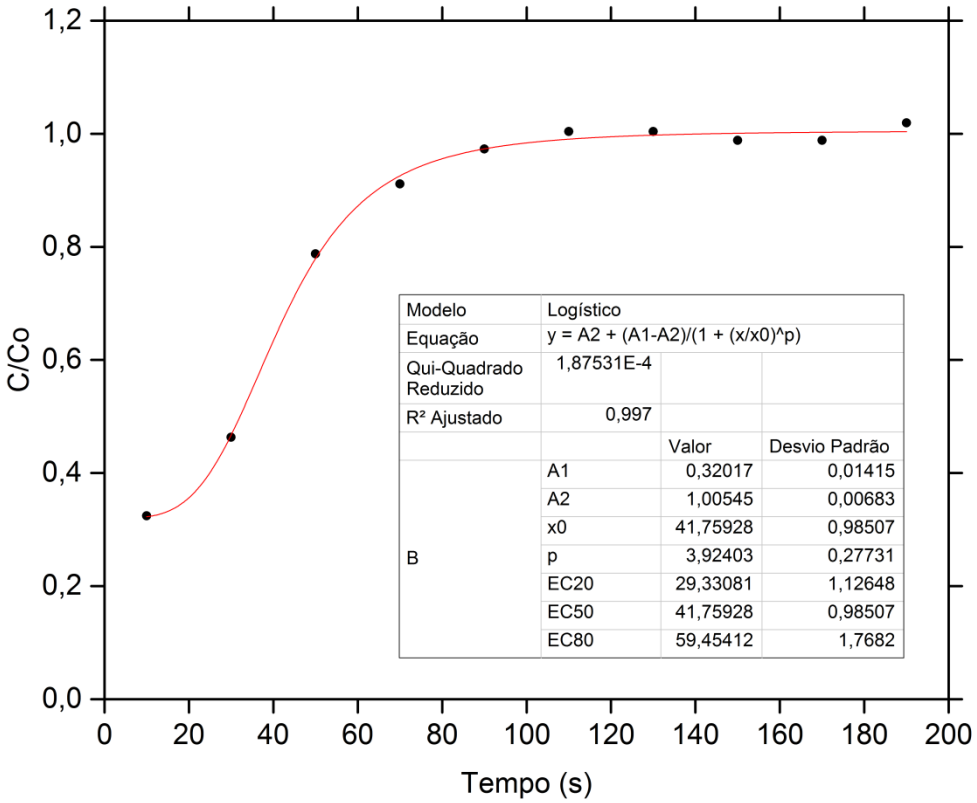

Figura 31 - Curva de ruptura para o Ensaio 7
(Tempo de residência = 18,22 s; Q_{CO2} = 20,09 L/h; Q_{AR} = 4,97 L/h).

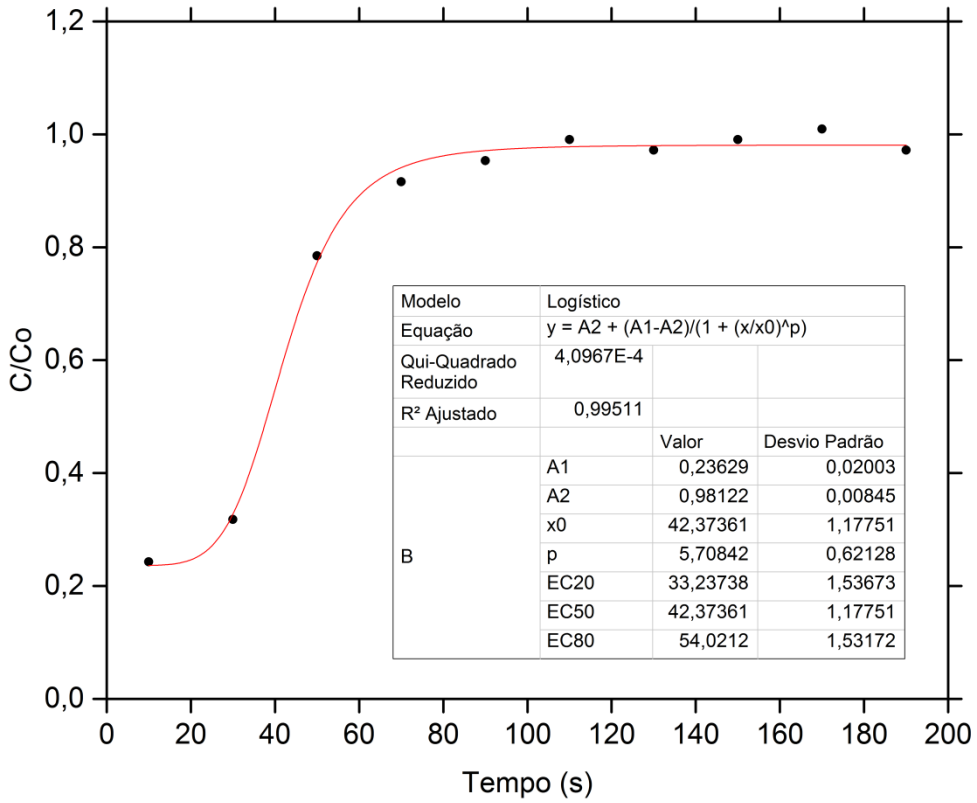

Figura 32 - Curva de ruptura para o Ensaio 8
(Tempo de residência = 19,16 s; Q_{CO2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 0 L/h).

Pode-se observar pelas curvas que todas elas apresentam um formato sigmoidal, característico das curvas de ruptura comuns, porém em todas elas não houve tempo de ruptura pelo mesmo motivo do ensaio com carvão ativado. Os coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado calculados pelo programa OriginPro (2015) estão dispostos na Tabela 7:

Tabela 7 – Coeficientes de correlação dos experimentos.

Ensaio	R^2	R^2 ajustado
Carvão	0,9709	0,9654
1	0,9806	0,9708
2	0,9950	0,9924
3	0,9982	0,9972
4	0,9952	0,9928
5	0,9953	0,9929
6	0,9905	0,9858
7	0,9980	0,9970
8	0,9967	0,9951

Os valores elevados de R^2 em conjunto com a pequena diferença numérica entre o R^2 e o R^2 ajustado indicam que o modelo escolhido ajustou-se de maneira adequada aos dados experimentais e que todas as constantes calculadas para o modelo logístico (A1, A2, x0 e p) são significativas.

O resíduo de concreto demorou entre 70 e 120 s para se saturar completamente, tendo um desempenho muito pior do que o carvão ativado com 550 s. Esse curto tempo de saturação indica que a zona de transferência de massa se moveu de maneira mais rápida pelo leito, acelerando a adsorção pelo aumento da turbulência das moléculas passantes.

Também foi possível verificar a desaceleração na ascendência das curvas ao se aproximarem das suas respectivas saturações, indicando que há uma difusão das moléculas de adsorbato entre os poros do concreto e a presença de diversos padrões de distribuição do fluxo.

Outro detalhe notável é que essa desaceleração é diretamente proporcional com o fluxo total de gases alimentados no leito fixo, sendo mais presente nos experimentos que utilizaram um tempo de residência menor (MONAZAM, SPENIK & SHADLE, 2013).

Mesmo se o equipamento estivesse otimizado para possuir um alto tempo de residência a saturação do resíduo ocorreu, na média, seis vezes

mais rápido do que o carvão ativado, e isso tornaria a troca do adsorvente na coluna muito mais frequente caso fosse empregado numa situação prática.

Com o intuito de comparar os ensaios as curvas geradas pelo modelo estatístico foram agrupadas em dois gráficos distintos. Na Figura 33 estão os experimentos que empregaram um tempo de residência de 12 s e na Figura 34 estão aqueles com um tempo de 19 s. No tempo de 12 s a velocidade superficial do adsorbato, determinada com a razão entre a altura do leito pelo tempo de residência, foi de 0,0126 m/s e a do tempo de 19 s foi de 0,0079 m/s. Esses valores ficaram muito distantes da faixa recomendada pela literatura (0,15 a 0,45 m/s), porém a granulometria utilizada nos experimentos se situa numa faixa que não possui dados de projeto bem definidos (MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 2005).

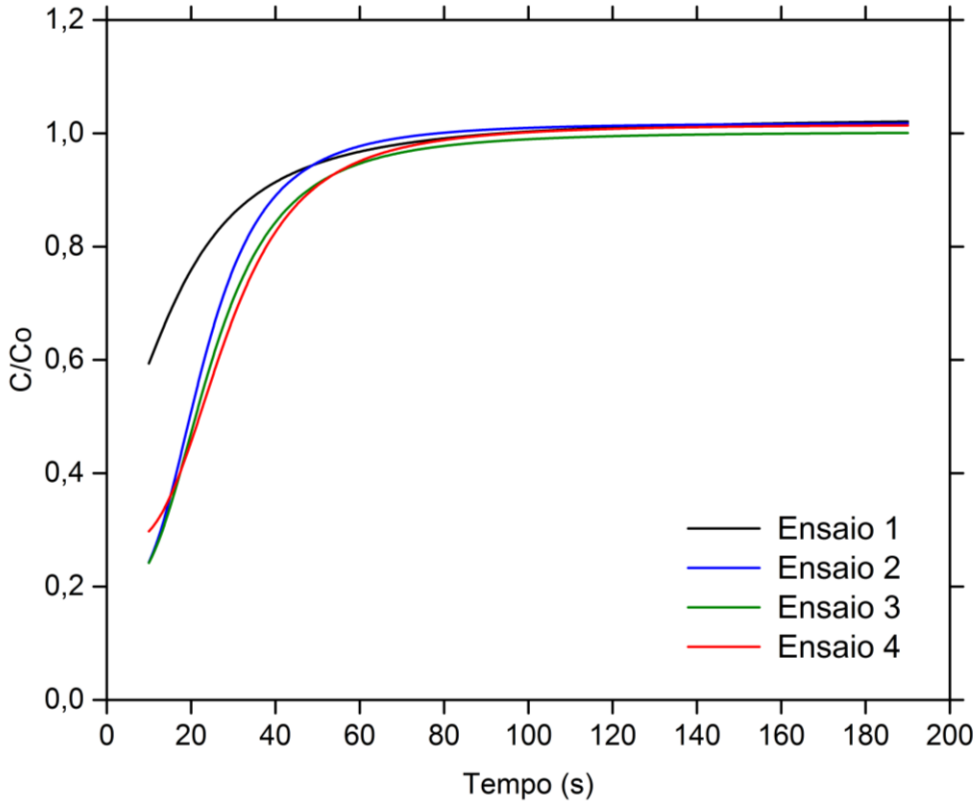

Figura 33 – Curvas de ruptura ajustadas dos Ensaios 1 ao 4 (Tempo de residência = 12 s).

Percebe-se no primeiro conjunto de curvas (Figura 33) que a variação da concentração de CO_2 afetou a curva de ruptura apenas no Ensaio 1. Como a transferência de massa entre adsorvente e adsorbato aumenta de acordo com a diferença de concentrações entre os dois, ao utilizar um valor menor isso diminui a eficiência do processo ao reduzir essa interação (AUTA & HAMEED,

2014). Em contra partida, essa queda também é capaz de aumentar o tempo de saturação do adsorvente, porém nas condições estudadas não foi possível perceber uma variação significativa entre eles, provavelmente pelo curto tempo de residência utilizado (12 s) que dificulta o equilíbrio entre as fases.

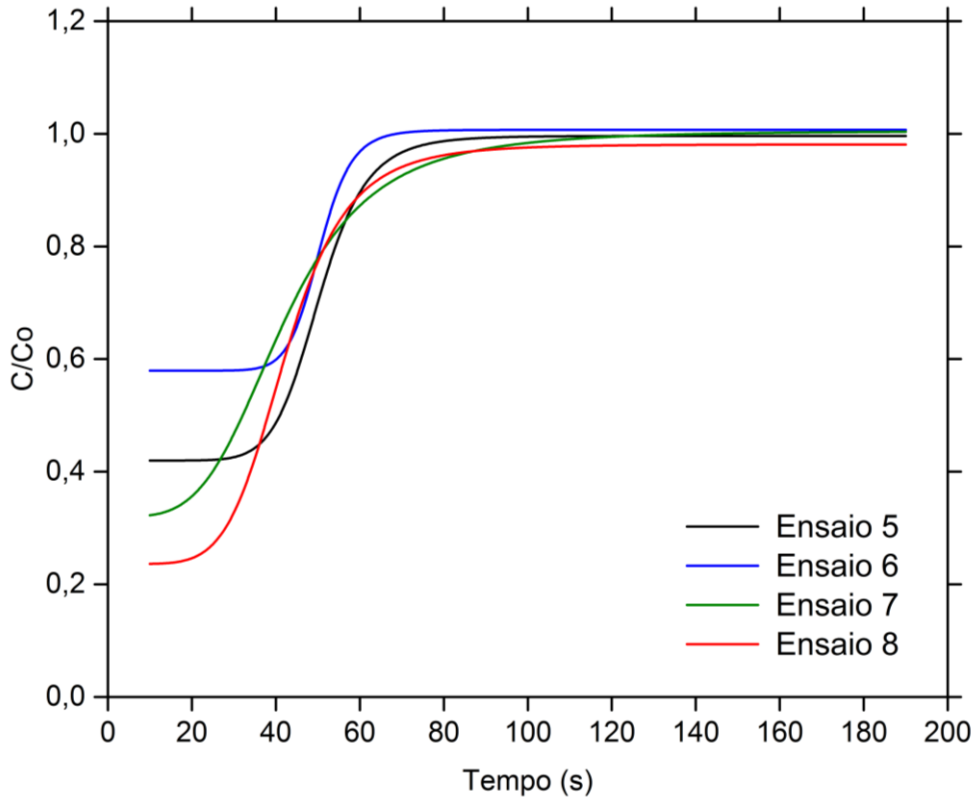

Figura 34 – Curvas de ruptura ajustadas dos Ensaios 5 ao 8 (Tempo de residência = 19 s).

Em comparação com o gráfico anterior, no segundo conjunto (Figura 34) a eficiência máxima caiu em todos os ensaios com exceção do Ensaio 8. Apesar disso, a ascendência que caracteriza a ruptura do leito se iniciou num tempo maior ao desacelerar o contato entre as fases. Essas oscilações nas eficiências máximas indicam que as concentrações usadas são muito elevadas para que o adsorvente seja capaz de retê-las adequadamente, mas a presença de um pseudo tempo de ruptura, capaz de gerar o traçado sigmoidal característico dessas curvas, demonstra que houve um equilíbrio aparente (MALKOC, NUHOGLU & ABALI, 2006).

Realizou-se o cálculo das capacidades máximas de adsorção (W) do resíduo em cada experimento calculando a área acima das curvas propostas pelo modelo logístico. O maior tempo de residência gerou um aumento na área

adsorvida dos ensaios realizados, o que aumentou a capacidade de adsorção calculada de forma significativa. Os resultados finais de cada ensaio estão explicitados na Tabela 8:

Tabela 8 – Resultados finais dos experimentos realizados.

Ensaio	Q_{CO2} (L/h)	Tempo de residência (s)	Tempo de saturação (s)	$\%CO_2$ retido	W ($mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$)
Carvão	17,14	12,15	520	59,1	0,9340
1	8,28	11,56	90	16,9	0,0145
2	12,56	11,99	70	31,2	0,0319
3	17,14	11,93	90	27,3	0,0485
4	23,83	11,71	90	25,3	0,0624
5	12,56	19,04	90	33,7	0,0442
6	17,14	18,38	70	30,7	0,0424
7	20,09	18,22	110	28,7	0,0732
8	23,83	19,16	90	37,6	0,0928

Pelos dados obtidos o resíduo de concreto demonstrou ter um desempenho muito inferior ao do carvão ativado, tanto no tempo de saturação quanto na capacidade de adsorção. O Ensaio 8 apresentou o melhor desempenho total, mas utilizou uma corrente com apenas CO_2, sendo uma situação que não ocorreria na prática. Pelas variações apresentadas com os experimentos é possível dizer que o resíduo de concreto agiu da mesma maneira que os outros adsorventes agiriam em condições similares, porém com uma eficiência drasticamente menor.

Rashidi e Yusup (2016) fizeram uma revisão de diferentes tipos de carvões ativados provenientes de diversas fontes, incluindo celulose, fungos, madeira, algas, bambu, entre outros. As capacidades de adsorção reportadas ficaram na faixa entre 0,6 e 4,8 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$. Como principais fatores para essa variação entre diferentes tipos de carvão, podem ser citados a área superficial dos mesmos, fundamental para formar uma interface de contato entre ambas as fases e a dimensão mais o arranjo dos poros em conjunto.

Caso esses poros sejam muito pequenos eles não permitirão a passagem das moléculas de CO_2, tornando irrelevante o aumento da área superficial que elas trazem. Além disso, o diâmetro desses poros irá ditar como ocorrerá a difusão intermolecular das moléculas de gás, tornando-a cada vez mais ineficiente se esse diâmetro estiver próximo das dimensões das moléculas passantes.

Além de possuir uma capacidade de adsorção muito inferior à de outros adsorventes testados, a baixa eficiência do processo, em conjunto com sua rápida saturação, indica que o resíduo de concreto possui uma pequena área superficial, cujos poros não possuem as dimensões adequadas para permitir o equilíbrio da operação. Como a adsorção física é regida principalmente pela difusão intermolecular nos poros, isso torna o resíduo de concreto um adsorvente de baixa qualidade no seu estado natural.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Conclui-se que:

a) A modificação do método de Warder possui a estabilidade necessária para analisar adequadamente efluentes gasosos que contém CO_2 em sua composição, pois ela foi capaz de identificar a saturação dos leitos fixos utilizados nos experimentos e gerar pontos que permitiram a convergência do modelo estatístico escolhido para a construção das curvas de ruptura;
b) O resíduo de concreto, em seu estado natural, apresenta-se como um adsorvente ineficaz para o gás carbônico, apresentando um curto tempo de saturação, baixa eficiência de remoção ao longo do experimento e uma pequena capacidade máxima de adsorção em comparação com os adsorventes recomendados pela literatura;
c) A sua capacidade de adsorção variou entre 0,0145 e 0,0928 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$, sendo necessário o emprego de uma grande massa para adsorver uma quantia significativa de CO_2 de um efluente. Devido aos seus pontos fracos, o resíduo de concreto seria mais bem aplicado como um tratamento primário, porém com um alto custo de operação.

Sugere-se para futuras pesquisas:

a) A ampliação de escala da coluna de adsorção, o que permitiria aumentar o tempo de residência das correntes alimentadas de maneira a permitir o equilíbrio adequado entre o adsorvente e o adsorbato;
b) A instalação de um sistema de controle de temperatura para manter o adsorvente numa temperatura constante, impedindo eventuais quedas de desempenho ao longo do experimento;
c) Realizar uma caracterização rigorosa do material para avaliar a viabilidade de tratamentos físico-químicos para alterar a sua estrutura a fim de melhorar a sua capacidade de adsorção;
d) Verificar se a adsorção ocorre de forma endotérmica ou exotérmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIR LIQUIDE; **Gas Encyclopedia**; 2013; Disponível em: http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=26. Acesso em 27/11/2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; **NBR NM 248:2003: Agregados – Determinação da composição granulométrica**; Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; **NBR NM 26:2009: Agregados – Amostragem**; Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; **NBR 7211:2009: Agregados para concreto – Especificação**; Rio de Janeiro, 2009.

AUTA, M., HAMEED, B. H.; **Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed**; Chemical Engineering Journal, vol. 253, p. 350-355, Outubro 2014.

BENHELAL, E., ZAHEDI, G., SHAMSAEI, E., BAHADORI, A.; **Global strategies and potentials to curb CO_2 emissions in cement industry**; Journal of Cleaner Production, vol. 51, p. 142-161, Julho 2013.

CALDAS, J. N., LACERDA, A. I., VELOSO, E., PASCHOAL, L. C. M.; **Internos de Torres – Pratos e Recheios**; Editora Interciência, Petrobrás, Rio de Janeiro, 2007.

CHUN, Y., NAIK, T. R., KRAUS, R. N.; **Carbon Dioxide Sequestration in Concrete in Different Curing Environments**; International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Conventry, Reino Unido, Junho 2007.

COHN, P. E.; **Analisadores Industriais: no processo, na área de utilidades, na supervisão da emissão de poluentes e na segurança**; Editora Interciência, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA; **Resolução Nº 307**, de 5 de julho de 2002.

COSTA, E. B. C., DAMINELI, B. L., FREITAS, V. B., JOHN, V. M.; **Efeito do teor de substituição do ligante na aderência de argamassas**; Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, vol. 8, nº 2, p. 66-87, Abril 2015.

CSI – WBCSD; **Getting the Number Right – Reporting CO_2**; 2013. Disponível em: http://www.wbcsdcement.org/GNR-2013/index.html. Acesso em 27/10/2015.

DAMIN, O. C. B.; **Sequestro de dióxido de carbono (CO2) por resíduos de construção e demolição**; Dissertação de Mestrado, Universidade Santa Cecília, PPG-ECOMAR, Santos/SP, Junho 2013.

DAMIN, O. C. B., MORAES Jr, D., SANTOS, A. R.; **Sequestro de dióxido de carbono (CO_2) por resíduos de construção e demolição**; Unisanta Science and Technology, vol. 2, Issue 2, p 50-55, Dezembro 2013.

DAWSON, R., COOPER, A. I., ADAMS, D. J.; **Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers**; Polymer International, vol. 62, Issue 3, p. 345-352, Março 2013.

DAMTOFT, J. S., LUKASIK, J., HERFORT, D., SORRENTINO, D., GARTNER, E. M.; **Sustainable development and climate change initiatives**; Cement and Concrete Research, vol 38, Issue 2, p. 115-127, Fevereiro 2008.

GARCIA, I. G., PERDRIX, C. A., RÁBADE, M. P., PERIS, P. M., AGÜI, J. C. L., BARBUDO, M. A. S.; **Estudio Del Efecto sumidero de CO_2 de los Materiales de Base cemento**; Cemento Hormigón, nº 939, p. 70-83, Agosto 2010.

GHORAI, S., PANT, K. K.; **Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed**; Chemical Engineering Journal, vol. 98, Issues 1-2, p. 165-173, Março 2004.

GOMIDE, R.; **Operações Unitárias Volume IV**; São Paulo; Edição do Autor, p. 444, 1988.

GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. I., DALLAGO, R. M.; **Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso**; Ciência e Agrotecnologia, vol. 31, nº 5, p. 1386-1391, Outubro 2007.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C., MENEGHEL, A. P., RUBIO, F., STREY, L., DRAGUNSKI, D. C., COELHO, G. F.; **Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters**; Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol. 17, nº 1, p. 94-99, Janeiro 2013.

HASELBACH, L.M., THOMLE, J.N.; **An alternative mechanism for accelerated carbon sequestration in concrete**; Sustainable Cities and Society, vol. 12, p. 25-30, Julho 2014.

HIGA, J. S., TOSS, E. K., SANTOS, A. R., MORAES Jr., D.; **Sequestro do dióxido de carbono (CO_2) por adsorção em resíduo de construção civil**; CONTECC, Teresina/PI, 2014.

HIKITA, H., ASAI, S., ISHIKAWA, H., HONDA, M.; **The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method**; The Chemical Engineering Journal, vol. 13, Issue 1, p. 7-12, 1977.

HIMMELBLAU, D. M., RIGGS, J. B.; **Engenharia Química – Princípios e Cálculos**; Editora LTC, 7ª edição, Rio de Janeiro, 2013.

HOSSEINI, S., BAYESTI, I., MARAHEL, E., BABADI, F. E., ABDULLAH, L. C., CHOONG, T. S. Y.; **Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc**; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 52, p. 109-117, Julho 2015.

IPCC; **Climate Change 2007: "The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change"**; Disponível em: https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html. Acesso em 15/03/2015.

IPCC; **Climate Change 2013: "The Physical Science Basis. Working group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change"**; Disponível em: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/. Acesso em 16/03/2015.

IUPAC; **Compendium of Chemical Terminology**; Blackwell Scientific Publications, 2ª edição, Oxford. Versão digital revisada em 24/02/2014 disponível em: http://goldbook.iupac.org/M03853.html. Acesso em 30/10/2015.

KE, J., ZHENG, N., FRIDLEY, D., PRICE, L., ZHOU, N.; **Potential energy savings and CO_2 emissions reduction of China's cement industry**; Energy Policy, vol. 45, p. 739-751, Junho 2012.

KOHL, A. L., NIELSEN, R. B.; **Gas Purification**; Gulf Publishing Company, 5ª edição, Texas, 1997.

LOPES, W. A., FASCIO, M.; **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**; Química Nova, vol. 27, nº 4, p. 670-673, Agosto 2004.

MACROVENDA VENTILAÇÃO INDUSTRIAL; **Carvão ativado**; 2015. Disponível em: http://www.macrovenda.com.br/index.php/diversos/carvao-ativado/. Acesso em 08/11/2015.

MALHOTRA, V. M.; **Introduction: Sustainable Development and Concrete Technology**; ACI Concrete International, vol. 24, Issue 7, p. 22, Julho 2002.

MALKOC, E., NUHOGLU, Y., ABALI, Y.; **Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves**; Chemical Engineering Journal, vol. 119, Issue 1, p. 61-68, Junho 2006.

MC CABE, W. L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**; McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, 7ª edição, p. 840-844, 2005.

MONAZAM, E. R., SPENIK, J., SHADLE, L. J.; **Fluid bed adsorption of carbon dioxide on immobilized polyethylenimine (PEI): Kinetic analysis and breakthrough behavior**; Chemical Engineering Journal, vol. 223, p. 795-805, Maio 2013.

MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D., THOMAS, M. J. K.; **Vogel – Química Analítica Quantitativa**; Editora LTC, 6ª edição, 2002.

MONTAGNARO, F., SILVESTRE-ALBERO, A., SILVESTRE-ALBERO, J., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., ERTO, A., LANCIA, A., BALSAMO, M.; **Post-combustion CO_2 adsorption on activated carbons with different textural properties**; Microporous and Mesoporous Materials, vol. 209, p. 157-164, Junho 2015.

MORAES Jr, D., MORAES, M. S.; **Laboratório de Operações Unitárias II**. Edição do Autor, p. 127-132, 2012.

NOAA; **Greenhouse gas benchmark reached**; 2015. Disponível em: http://research.noaa.gov/News/NewsArchive/LatestNews/TabId/684/ArtMID/1768/ArticleID/11153/Greenhouse-gas-benchmark-reached-.aspx. Acesso em 20/11/2015.

ONU; **Global Issues - Climate Change**; 2015. Disponível em: http://www.un.org/en/globalissues/climatechange/. Acesso em 18/11/2015.

OriginPro 2015 SR2 b9.2.272; OriginLab Corporation, 2015.

PINTO. T. P.; **Gestão Ambiental de Resíduos da Construção Civil – A experiência do SindusCon-SP**; 2005. Disponível em: http://www.sindusconsp.com.br/downloads/prodserv/publicacoes/manual_residuos_solidos.pdf. Acesso em 25/10/2015.

PLAZA, M. G., PEVIDA, C., ARENILLAS, A., RUBIERA, F., PIS, J. J.; **CO_2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons**; Fuel, vol. 86, Issue 14, p. 2204-2212, Setembro 2007.

RALOFF, J.; **Scientists confirm 'greenhouse' effect of human's CO_2**; Student Science, 2015. Disponível em:

https://student.societyforscience.org/article/scientists-confirm-‘greenhouse’-effect-human’s-co2. Acesso em 15/11/2015.

RASHIDI, N. A., YUSUP, S.; **An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture**; Journal of CO_2 Utilization, vol. 13, p. 1-16, Março 2016.

REGER, D.; GOODE, S.; MERCER, E.; **Química: Princípios e Aplicações**; Calouste Gulbenkian, 1ª edição, 1997.

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., BACKHURST, J. R.; **Coulson & Richardson’s Chemical Engineering – Particle Technology & Separation Processes**; Butterworth-Heinemann, vol. 2, 5ª edição, 2002.

RODRIGUES, C. C. MORAES Jr, D., NÓBREGA, S. W., BARBOZA, M. G.; **Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon**; Bioresource Technology, vol. 98, Issue 4, p. 886-891, Março 2007.

RODRIGUES, C. R. DE SÁ; FUCALE, S.; **Dosagem de concretos produzidos com agregado miúdo reciclado de resíduo da construção civil**; Ambiente Construído, vol. 14, nº 1, p. 99-111, Março 2014.

RUSSELL, J. B.; **Química Geral**; Makron Books, vol. 2, 2ª edição, 1994.

RUTZ, E. G., CARVALHO, C. F., PIRES, C. S., CURIEL, G. L.; **Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente**; Revista Escola de Minas, vol. 61, nº 4, p. 443-448, Dezembro 2008.

SANTIAGO, E. Q. R., LIMA, P. R. L., LEITE, M. B., TOLEDO FILHO, R. D.; **Mechanical behavior of recycled lightweight concrete using EVA waste and CDW under moderate temperature**; Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, vol. 3, nº 3, p. 211-221, Setembro 2009.

SAXENA, R., SINGH, V. K., KUMAR, E. A.; **Carbon dioxide capture and sequestration by adsorption on activated carbon**; Energy Procedia, vol. 54, p. 320-329, Agosto 2014.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, SINDUSCON-SP; **Resíduos da Construção Civil e o Estado de São Paulo**; São Paulo/SP, 2012.

SERRANO-ORTIZ, P., CUEZVA S., KOWALSKI, A. S., SÁNCHEZ-MORAL, S.; **Cuantificatiión y procedência de los intercâmbios de CO_2 em um ecosistema carbonatado mediante a técnica de eddy covariance y El**

análisis de los isótopos estables de carbono; Revista Científica Y Técnica de Ecologia Y Medio Ambiente, vol. 19(3), p. 41-51. Setembro 2010.

SHAFEEYAN, M. S., DAUD, W. M. A. W., HOUSHMAND, A., ARAMI-NIYA, A.; **Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation**; Applied Surface Science, vol. 257, Issue 9, p. 3936-3942, Fevereiro 2011.

SILVA, R. W. C., PAULA, B.L.; **Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural**. Terræ Didática, vol. 5, p. 42-49, Outubro 2009.

SNIC; **Relatório Anual – 2013**; Disponível em: http://www.snic.org.br/relatorio_anual_dinamico.asp. Acesso em 26/10/2015.

SPIRO, T. G., STIGLIANI, W. M.; **Química Ambiental**; Pearson, 2ª edição, p. 59, 2009.

TAN, Y. L., ISLAM, M. A., ASIF, M., HAMEED, B. H.; **Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed**; Energy, vol. 77, p. 926-931, Dezembro 2014.

UNFCCC; **Clean Development Mechanism (CDM)**; Disponível em: http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/clean_development_mechanism/items/2718.php. Acesso em 21/03/2015.

UNITECC WATER TECHNOLOGIES; **Norit Activated Carbon**; Disponível em: http://www.waterfiltrationplant.in/norit-activated-carbon-1086569.html. Acesso em 26/11/2015.

VAIDYA, P. D., KENIG, E. Y.; **CO_2-Alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies**; Chemical Engineering & Technology, vol. 30, Issue 11, p. 1467-1474, Novembro 2007.

YANG, K., SEO, E., TAE, S.; **Carbonation and CO_2 uptake of concrete**; Environmental Impact Assessment Review, vol. 46, p. 43-52, Abril 2014.

ZHOU, D, CHENG, Q.-Y., CUI, Y., WANG, T., LI, X., HAN, B.-H.; **Graphene-terpyridine complex hybrid porous material for carbon dioxide adsorption**. Carbon, vol. 66, p 592-598, Janeiro 2014.

APÊNDICE A – ROTEIRO DE CÁLCULO

O procedimento descrito no item 3.4.5 foi exemplificado nesse apêndice para o ensaio preliminar com carvão ativado, que utilizou as vazões de 17,14 L/h e 21,13 L/h para o CO_2 e o ar sintético, respectivamente.

Primeiro calculou-se a concentração máxima (C_0), onde o fluxo de gás passou pela coluna sem nenhum recheio. Os volumes de ácido sulfúrico consumidos nas análises desse experimento estão dispostos na Tabelas 1 e 2 do APÊNDICE B.

Cálculo da concentração de carbonato de sódio:

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{\left(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}\right) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{Na_2CO_3}}{V_{solução}} \quad (8)$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(25{,}6 - 21{,}3) \cdot 0{,}10047 \cdot 53}{(25 + 75)} \quad (21)$$

$$C_{Na_2CO_3} = 0{,}229\ g/L \quad (22)$$

Cálculo da concentração de hidrogenocarbonato de sódio:

$$C_{NaHCO_3} = \frac{\left(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}\right) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{NaHCO_3}}{V_{solução}} \quad (9)$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(25{,}6 - 21{,}3) \cdot 0{,}10047 \cdot 84}{(25 + 75)} \quad (23)$$

$$C_{NaHCO_3} = 0{,}3629\ g/L \quad (24)$$

Cálculo da concentração máxima de CO_2:

$$C_{0\ total} = \frac{\left(C_{Na_2CO_3}\right) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{Na_2CO_3}} + \frac{\left(C_{NaHCO_3}\right) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{C_{NaHCO_3}}} \quad (12)$$

$$C_{0\ total} = \frac{(0{,}229) \cdot 44}{106} + \frac{(0{,}3629) \cdot 44}{84} \quad (25)$$

$$C_{0\ total} = 0{,}2851\ g/L \quad (26)$$

Foram analisadas quatro amostras, obtendo-se uma média aritmética para determinar a concentração máxima de CO_2 passante na coluna, dado utilizado na construção da curva de ruptura.

Em seguida, foi calculada a relação C/Co para cada amostra obtida com a coluna preenchida:

Cálculo da concentração de carbonato de sódio:

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{Na_2CO_3}}{V_{solução}} \quad (8)$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(25{,}6 - 23{,}9) \cdot 0{,}10047 \cdot 53}{(25 + 75)} \quad (27)$$

$$C_{Na_2CO_3} = 0{,}0905\ g/L \quad (28)$$

Cálculo da concentração de hidrogenocarbonato de sódio:

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{NaHCO_3}}{V_{solução}} \quad (9)$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(25{,}6 - 23{,}9) \cdot 0{,}10047 \cdot 84}{(25 + 75)} \quad (29)$$

$$C_{NaHCO_3} = 0{,}1435\ g/L \quad (30)$$

Cálculo da concentração total:

$$C_{total} = \frac{(C_{Na_2CO_3}) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{Na_2CO_3}} + \frac{(C_{NaHCO_3}) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{C_{NaHCO_3}}} \quad (12)$$

$$C_{total} = \frac{(0{,}0905) \cdot 44}{106} + \frac{(0{,}1435) \cdot 44}{84} \quad (31)$$

$$C_{total} = 0{,}1127\ g/L \quad (32)$$

Essa mesma sequência de cálculos foi repetida para todas as amostras coletadas ao longo do ensaio como indicadas na Tabela 2 do APÊNDICE B, calculando a relação C/C_0. Após a obtenção dos valores de C/C_0, obteve-se a curva de ruptura desse experimento (Figura 23).

A partir do gráfico, calculou-se a massa de CO_2 alimentado, admitindo uma pressão do interior da coluna de 1 atm, pois o manômetro instalado não apresentou oscilação significativa para as vazões estudadas:

$$\rho_{CO_2} = \frac{P \cdot MM_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (17)$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{1 \cdot 44}{0{,}082 \cdot 293{,}15} \quad (33)$$

$$\rho_{CO_2} = 1{,}83\ g/L \quad (34)$$

$$w_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{3600} \cdot \rho_{CO_2} \quad (16)$$

$$w_{CO_2} = \left(\frac{17{,}14}{3600}\right) \cdot 1{,}83 \quad (35)$$

$$w_{CO_2} = 0{,}00871\ g/s \quad (36)$$

$$CO_{2_{alimentado}} = w_{CO_2} \cdot t_s \quad (15)$$

$$CO_{2_{alimentado}} = 0{,}00871 \cdot 520 \quad (37)$$

$$CO_{2_{alimentado}} = 4{,}518\ g \quad (38)$$

E para calcular a porcentagem de CO_2 retido, a área adsorvida e a área total foram comparadas pela análise gráfica da curva de ruptura da Figura 23. Utilizando a linha de tendência calculada pelo programa OriginPro separou-se a área acima da mesma em diversas seções, cuja somatória das áreas deu o valor de 307,44. A área total foi calculada com as equações à seguir:

$$A_{total} = t_s \cdot C_{saturação} \quad (14)$$

$$A_{total} = 520 \cdot 1 \quad (39)$$

$$A_{total} = 520 \quad (40)$$

Com isso, encontrou-se a porcentagem de CO_2 retido:

$$\%CO_{2_{retido}} = \frac{A_{adsorvida}}{A_{total}} \cdot 100 \quad (13)$$

$$\%CO_{2_{retido}} = \frac{307{,}44}{520} \cdot 100 \quad (41)$$

$$\%CO_{2_{retido}} = 59{,}1\% \quad (42)$$

Então calculou-se a massa de CO_2 retido:

$$CO_{2_{retido}} = CO_{2_{alimentado}} \cdot \frac{\%CO_{2_{retido}}}{100} \quad (18)$$

$$CO_{2_{retido}} = 4{,}518 \cdot \frac{59{,}1}{100} \quad (43)$$

$$CO_{2_{retido}} = 2{,}6714\ g \quad (44)$$

E por fim, a capacidade de adsorção do resíduo:

$$W = \frac{CO_{2_{retido}}}{m_{recheio}} \quad (19)$$

$$W = \frac{2{,}6714}{65} \cdot 1000 \quad (45)$$

$$W = 41{,}1\ \frac{g\ CO_2}{kg\ resíduo} \quad (46)$$

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 1 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do ensaio com carvão ativado (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	21,3	25,6
2	21,2	25,7
3	21	25,6
4	21,1	25,8

Tabela 2 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do ensaio com carvão ativado.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	23,9	25,6
2	40	24,2	25,6
3	70	24,2	25,6
4	100	24,0	25,6
5	130	24,1	25,6
6	160	23,9	25,7
7	190	24	25,6
8	220	23,9	25,6
9	250	24	25,6
10	280	23,8	25,6
11	310	23,7	25,5
12	340	23,9	25,8
13	370	23,7	25,7
14	400	23,5	25,6
15	430	23,6	25,7
16	460	23,4	25,6
17	490	21,6	25,6
18	520	21,2	25,7
19	550	21	25,6
20	580	21,2	25,8

Tabela 3 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 1 (Tempo de residência = 11,56 s; Q_{CO2} = 8,28 L/h; Q_{AR} = 31,21 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	18,5	23,5
2	18,4	23,6
3	18,3	23,5
4	18,6	23,4

Tabela 4 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 1.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	20,5	23,5
2	30	19,2	23,5
3	50	18,5	23,4
4	70	18,7	23,6
5	90	18,5	23,5
6	110	18,6	23,5
7	130	18,4	23,6
8	150	18,2	23,4
9	170	18,3	23,5
10	190	18,3	23,4

Tabela 5 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 2 (Tempo de residência = 11,99 s; Q_{CO2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 25,52 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	19,8	23,4
2	19,7	23,5
3	19,9	23,4
4	19,7	23,6

Tabela 6 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 2.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	22,5	23,4
2	30	20,7	23,5
3	50	19,8	23,4
4	70	19,8	23,4
5	90	19,8	23,4
6	110	19,8	23,5
7	130	19,6	23,4
8	150	19,7	23,5
9	170	19,6	23,4
10	190	19,7	23,5

Tabela 7 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 3 (Tempo de residência = 11,93 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 21,13 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	18,1	23,5
2	18	23,4
3	18,2	23,6
4	18,1	23,4

Tabela 8 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 3.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	22,1	23,4
2	30	19,8	23,6
3	50	18,5	23,4
4	70	18,3	23,5
5	90	18,1	23,4
6	110	18,2	23,5
7	130	18,2	23,5
8	150	18	23,5
9	170	18,2	23,5
10	190	18	23,4

Tabela 9 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 4 (Tempo de residência = 11,71 s; Q_{CO2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 15,16 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	16,3	23,5
2	16,4	23,5
3	16,5	23,6
4	16,6	23,5

Tabela 10 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 4.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	21,4	23,5
2	30	18,7	23,5
3	50	17,1	23,4
4	70	16,5	23,5
5	90	16,4	23,5
6	110	16,3	23,5
7	130	16,2	23,5
8	150	16,4	23,4
9	170	16,4	23,6
10	190	16,6	23,6

Tabela 11 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 5 (Tempo de residência = 19,04 s; Q_{CO2} = 12,56 L/h; Q_{AR} = 11,41 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	18,9	23,6
2	18,6	23,4
3	18,9	23,5
4	18,7	23,5

Tabela 12 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 5.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	21,5	23,4
2	30	21,5	23,6
3	50	20,3	23,6
4	70	18,9	23,5
5	90	18,8	23,5
6	110	18,9	23,5
7	130	18,8	23,5
8	150	18,8	23,6
9	170	19	23,6
10	190	18,6	23,4

Tabela 13 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 6 (Tempo de residência = 18,38 s; Q_{CO2} = 17,14 L/h; Q_{AR} = 7,70 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	18,5	25,4
2	18,7	25,6
3	18,6	25,4
4	18,6	25,6

Tabela 14 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 6.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	21,5	25,5
2	30	21,7	25,7
3	50	20,2	25,6
4	70	18,6	25,5
5	90	18,3	25,4
6	110	18,5	25,5
7	130	18,5	25,6
8	150	18,5	25,5
9	170	18,9	25,6
10	190	18,7	25,5

Tabela 15 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 7 (Tempo de residência = 18,22 s; Q_{CO2} = 20,09 L/h; Q_{AR} = 4,97 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	17,1	23,7
2	17	23,5
3	17,1	23,6
4	17,2	23,5

Tabela 16 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 7.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	21,5	23,6
2	30	20,7	23,7
3	50	18,5	23,6
4	70	17,7	23,6
5	90	17,3	23,6
6	110	17,1	23,6
7	130	17,3	23,8
8	150	17,3	23,7
9	170	17,1	23,5
10	190	17	23,6

Tabela 17 – Dados experimentais para obtenção da concentração máxima de CO_2 passante do Ensaio 8 (Tempo de residência = 19,16 s; Q_{CO2} = 23,83 L/h; Q_{AR} = 0 L/h).

Amostra	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	18,3	23,5
2	18	23,5
3	18,1	23,6
4	18,2	23,4

Tabela 18 – Dados experimentais utilizados para a construção da curva de ruptura do Ensaio 8.

Amostra	Tempo (s)	V H_2SO_4 (mL)	V' H_2SO_4 (mL)
1	10	22,3	23,6
2	30	21,9	23,6
3	50	19,3	23,5
4	70	18,5	23,4
5	90	18,4	23,5
6	110	18,2	23,5
7	130	18,3	23,5
8	150	18,2	23,5
9	170	18,1	23,5
10	190	18,3	23,5

ANEXO A – CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO MISTO (RCD)

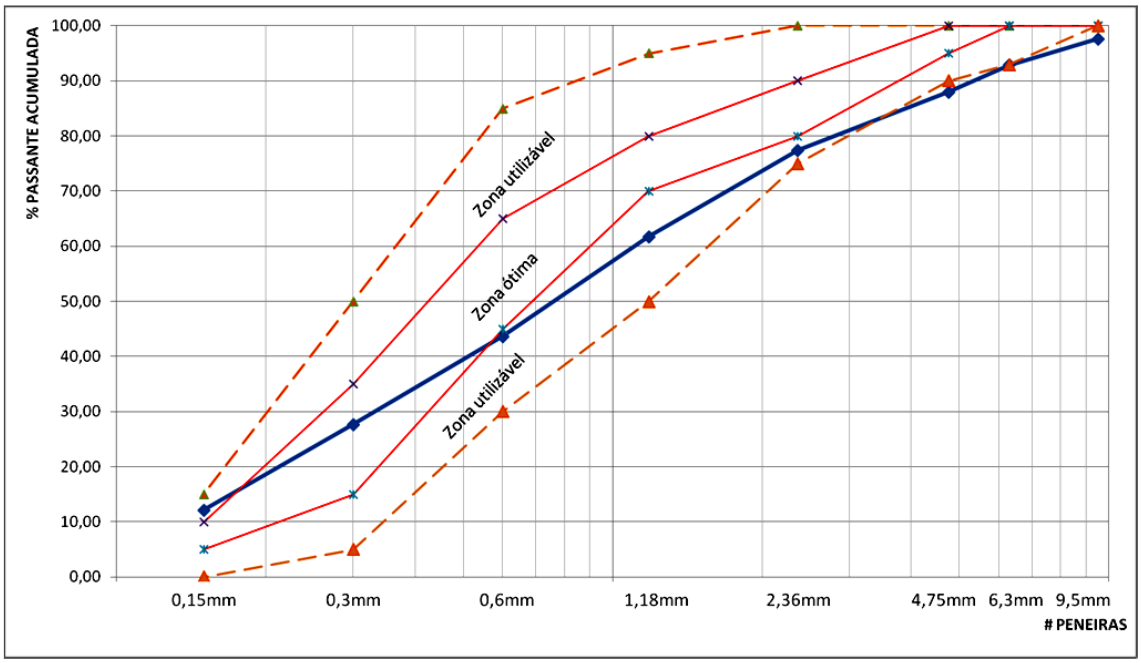

Figura 1 – Curva granulométrica de amostra do RCD enviada pela empresa Foccus Gerenciadora de Resíduos (Damin, 2013).

A curva granulométrica foi determinada a partir da média de duas amostras do mesmo lote recebido. Testes realizados em 05 de março de 2013.

A classificação do material de acordo com a NBR 7211 (2009) é: agregado miúdo: 0,0075 mm a 4,8 mm e agregado graúdo de 4,8 mm a 50 mm. Os lotes analisados foram classificados como agregado miúdo.

Tabela 1 - Ensaio granulométrico do RCD (Damin, 2013).

Peneira (mm)	Peso retido (g)	Peso Retido Acumulado (g)	% Retida	% Retida Acumulada
9,52	48	48	2,4	2,4
6,35	92	140	4,7	7,1
4,75	97	237	4,9	12,0
2,36	210	447	10,6	22,6
2,00	100	547	5,1	27,7
1,18	210	757	10,6	38,3
0,60	355	1112	18,0	56,3
0,42	203	1315	10,3	66,6
0,30	112	1427	5,7	72,3
0,15	306	1733	15,5	87,8
Fundo	241	1974	12,2	100,0