



Avaliação do potencial de captura de CO₂ por
absorvente alternativo derivado da casca de ovo

Isabela da Costa Ribeiro

Projeto Final de Curso

Orientador

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc

Outubro de 2020

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CAPTURA DE CO₂ POR ABSORVENTE ALTERNATIVO DERIVADO DA CASCA DE OVO

Isabela da Costa Ribeiro

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química Industrial.

Aprovado por:

Karina Moita de Almeida, D.Sc.

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Orientado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2020

Ribeiro, Isabela da Costa.

Avaliação do potencial de captura de CO₂ por absorvente alternativo derivado da casca de ovo/Isabela da Costa Ribeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

viii, 51 p., il.

Orientador: Marcelo Mendes Viana.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Química Industrial, 2020.

1. Captura de carbono. 2. Análise térmica. 3. Materiais alternativos. 4. Projeto Final (Graduação UFRJ/EQ). 5. Marcelo Mendes Viana. I. Avaliação do potencial de captura de CO₂ por absorvente alternativo derivado da casca de ovo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por me guiar no caminho certo, me dando saúde e forças para enfrentar os momentos difíceis e chegar até aqui.

À minha família, por todo o apoio e investimento na minha educação ao longo da vida e especialmente à minha mãe que, apesar de não estar mais comigo, esteve ao meu lado me suportando durante toda essa trajetória.

Sou muito grata ao meu professor orientador, por sua dedicação e paciência durante o projeto final. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro e aos professores da Escola de química pela inquestionável qualidade do ensino oferecido e pela contribuição na minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus amigos e colegas da Escola de Química, pelo companheirismo e apoio durante todos os anos da graduação, permitindo que a jornada fosse mais alegre.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, muito obrigada.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Química Industrial.

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CAPTURA DE CO₂ POR ABSORVENTE ALTERNATIVO DERIVADO DA CASCA DE OVO

Isabela da Costa Ribeiro

Outubro, 2020

Orientador: Marcelo Mendes Viana, D.Sc

Diversos estudos evidenciam o papel do dióxido de carbono como um dos principais agentes causadores das mudanças climáticas, não por sua ocorrência natural, mas sim devido ao aumento de emissões antrópicas, junto de outros gases de efeito estufa e poluentes atmosféricos. Sabe-se que as emissões de gases de efeito estufa ocorrem em decorrência da industrialização, especialmente pelo uso de combustíveis fósseis, como gasolina e gás natural.

Buscando reduzir os danos ao meio ambiente, as tecnologias de captura, armazenagem e utilização de CO₂ são parte fundamental no processo de minimizar os impactos das emissões de gases estufa e uma proposta derivada do ciclo do cálcio se mostrou promissora, com o sequestro de CO₂ a partir de uma carbonatação mineral. Além disso, a utilização de resíduos domésticos, especialmente a casca de ovo de galinha, se mostra como uma alternativa de baixo custo relativo eficaz na captura direta de CO₂ da atmosfera, pois alia a alta capacidade de captura ao reaproveitamento de resíduos sólidos.

Portanto, com o intuito de buscar uma alternativa de menor custo e complexidade e, simultaneamente, incentivar a valorização de resíduo, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um método alternativo de captura direta de CO₂ na Ilha do Fundão, comparando o potencial de absorção em um dia útil e um dia não útil. Foi possível quantificar o dióxido de carbono capturado e os resultados obtidos se mostraram coerentes e promissores, sendo de elevada importância ambiental.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O dióxido de carbono e as mudanças climáticas	1
1.2 Objetivo principal do trabalho	3
1.3 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Ciclo do carbono.....	5
2.2 Problemática ambiental	7
2.2.1 Efeito estufa natural e exacerbado	7
2.2.2 Mudanças climáticas.....	14
2.3 Métodos de captura de dióxido de carbono	16
2.3.1 Tecnologias alternativas de captura de carbono	22
2.3.2 Utilização da casca de ovo como adsorvente de CO ₂	23
CAPÍTULO 3 – Metodologia.....	25
3.1 Preparação da casca de ovo e do material absorvente	25
3.2 Captura do CO ₂	26
3.3 Caracterização por análise térmica	29
3.4 Método de estimativa da captura direta de CO ₂	30
CAPÍTULO 4 – Resultados obtidos	31
4.1 Preparação da casca de ovo e do material absorvente	31
4.2 Caracterização por análise térmica	33
4.3 Estimativa da captura direta de CO ₂	38
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	43
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Concentração atmosférica global de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso...	1
Figura 2 – Anomalia de temperatura média global durante o período de 1880 até 2009.....	2
Figura 3 – Esquema simplificado do ciclo do carbono	5
Figura 4 – Distribuição dos comprimentos de onda para luz emitida pelo sol (curva tracejada) e pela superfície da Terra e troposfera (curva cheia).....	8
Figura 5 – Mecanismo simplificado do Efeito Estufa	9
Figura 6 – Balanço global de dióxido de carbono (Gt/ano) de acordo com os dados de 2009-2018	11
Figura 7 – Concentrações atmosféricas de CO ₂ , de acordo com as médias mensais (linha vermelha) e médias sazonais (linha preta), medidas no Observatório Mauna Loa no Havaí...	12
Figura 8 – Maiores emissores de CO ₂ fóssil no mundo em relação a emissão total (superior) e per capita (inferior).....	13
Figura 9 – Esquema do CCS em sedimentos de águas profundas.....	18
Figura 10 – Principais abordagens para captura de carbono	19
Figura 11 – Perda de massa durante decomposição térmica de ossos e cascas (Fluxo N ₂ . 10 °C/min).....	23
Figura 12 – Fluxograma das atividades realizadas	25
Figura 13 – Forno programável (frontal e traseira) onde foi realizada a calcinação da casca de ovo preparada	26
Figura 14 – Localização do ponto escolhido para a captura direta de CO ₂	28
Figura 15 – Local onde a captura direta de CO ₂ foi realizada.....	28
Figura 16 – Casca de ovo <i>in natura</i> e material absorvente obtido após sua calcinação.....	31
Figura 17 – Curvas TG, DTG e de Temperatura versus tempo: (% , d%/dt, T) x t	31
Figura 18 – Curvas TG, derivada da Temperatura (razão de aquecimento °C/min) e de Temperatura versus tempo: (% , dT/dt, T) x t	32
Figura 19 – Curvas TG, DTG e DTA da casca de ovo preparada analisada em ar	33

Figura 20 – Curva TG, DTG e DTA do absorvente analisado em ar	34
Figura 21 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado sexta por 3h analisado em ar	35
Figura 22 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado no sábado por 3h analisado em ar	36
Figura 23 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado por 168 horas analisado em ar	37
Figura 24 – Aspecto do material recarbonatado por 168 horas	37
Figura 25 – Curvas TG do absorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do absorvente	40
Figura 26 – Curvas DTG do absorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do absorvente	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características típicas de gases de combustão.....	20
Tabela 2 – Dados dos ensaios de absorção direta de CO ₂	29
Tabela 3 – Dados de massa para as amostras	38
Tabela 4 – Dados calculados de água livre, água combinada, CO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ e de captura direta	38
Tabela 5 – Dados de massa para as amostras	39
Tabela 6 – Dados calculados de água livre, água combinada, CO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ e de captura direta	39

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 O DIÓXIDO DE CARBONO E AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS

O crescente desenvolvimento da indústria mundial a partir do século 18, no qual os combustíveis fósseis se tornaram a principal fonte de energia, promoveu um aumento na quantidade de gases de efeito estufa (GEE) como, por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O), conforme a Figura 1.

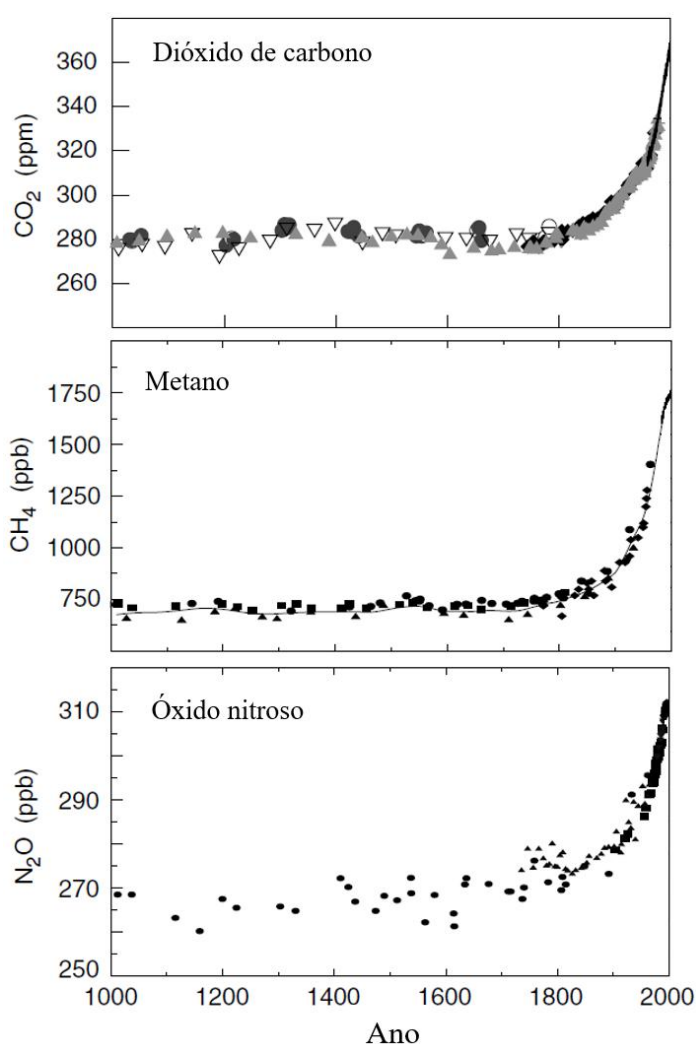


Figura 1 – Concentração atmosférica global de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso
Fonte: Modificado de IPCC (2001)

O dióxido de carbono tem sido apontado como o grande vilão da exacerbação do efeito estufa, visto que é proveniente em grande parte de ações antrópicas e sua geração faz parte direta ou indiretamente do *modus operandi* humano como raça. Como seu tempo médio de

residência na atmosfera é de 100 anos, a diminuição dos seus teores depende da redução de sua emissão ou de sua captura. O metano, logo depois do dióxido de carbono é o gás estufa mais importante. Sua origem são depósitos de extração e utilização de combustíveis fósseis ou decomposição anaeróbia de matéria orgânica. Seu tempo de residência atmosférico é de 10 anos. O óxido nitroso também pode ser de origem antrópica pela queima de combustíveis fósseis e uso de adubos nitrogenados. Seu tempo de residência na atmosfera é de 120-175 anos.

Apesar do metano e do óxido nitroso serem gerados em quantidades bem menores, os seus potenciais de aquecimento do planeta (potencial estufa) são maiores que o do dióxido de carbono, respectivamente 21 e 310 vezes (MANAHAN, 2017). Sendo o CO₂ o principal gás causador do efeito estufa, o acréscimo gradual de sua concentração atmosférica gerou um novo problema para o planeta, aumentando a sua temperatura média (Figura 2) gerando o aquecimento global e, por consequência, as mudanças climáticas (IPCC, 2007).

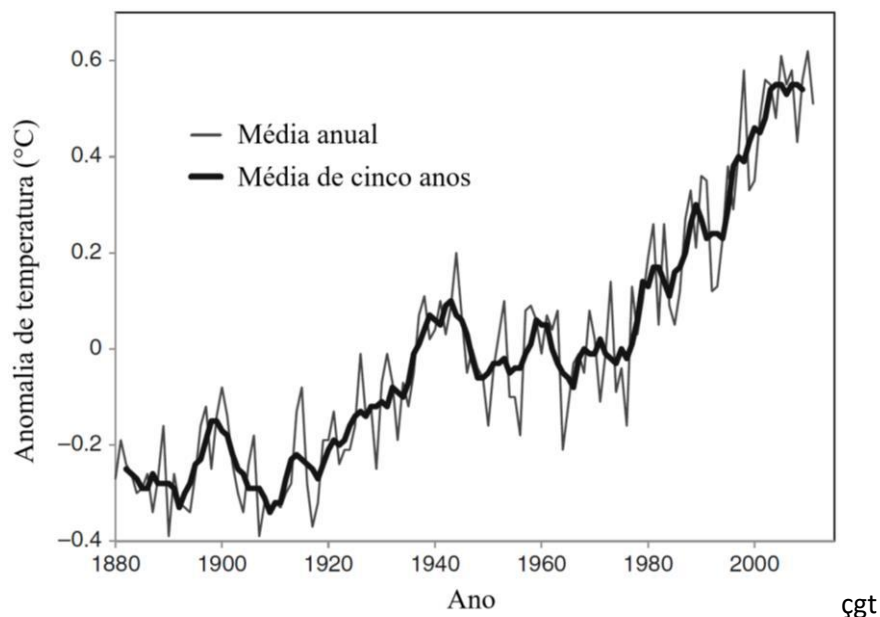


Figura 2 – Anomalia de temperatura média global durante o período de 1880 até 2009
Fonte: Modificado de FARMER & COOK (2013)

As mudanças climáticas se referem às mudanças de longo prazo nos padrões climáticos médios que definem o clima local, regional e global da Terra. Elas têm sido impulsionadas desde o início do século 20, principalmente por atividades humanas, particularmente a queima de combustíveis fósseis derivadas de atividades industriais, emissões veiculares e desmatamentos, que aumentam os níveis de gases de efeito estufa na atmosfera do planeta Terra, aumentando a temperatura média da sua superfície.

Acredita-se que as mudanças climáticas decorrentes da emissão exacerbada de gases estufa, em especial do dióxido de carbono antropogênico, sejam em grande parte irreversíveis. Tais mudanças levarão a uma série de impactos danosos, por exemplo o degelo polar e posterior aumento dos níveis dos oceanos, eventos climáticos severos cada vez mais constantes (furacões, secas e inundações), diminuição da produção agrícola de diversas regiões, acidificação de oceanos, mudanças na base da cadeia alimentar aquática, derretimento do Permafrost e liberação de patógenos desconhecidos de eras anteriores gerando possíveis novas pandemias, entre outros.

Desse modo, é de extrema importância a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias que possam reduzir a emissão de CO₂ e capturá-lo da atmosfera. As tecnologias de captura, armazenagem e utilização de CO₂ (CCUS, sigla em inglês para *Carbon Capture, Utilization and Storage*), podem desempenhar um importante papel na mitigação dos GEE (KOEHLER, 2015) e, dentre elas, a que deriva do ciclo do cálcio se mostrou uma proposta promissora, com o sequestro de CO₂ a partir de uma carbonatação mineral.

De acordo com dados termodinâmicos, sabe-se que carbonatos formados com metais alcalinos têm uma grande estabilidade, sendo estes uma alternativa para a mitigação deste problema (HUIJGEN et al., 2005). O uso de resíduos domésticos como fonte de cálcio, como a casca de ovo que contém mais de 90% de CaO após calcinação, alia a capacidade de captura ao reaproveitamento de resíduos sólidos por um método de baixo custo relativo.

Assim sendo, esse trabalho propõe a utilização de um resíduo, a casca de ovo de galinha, para produção de material absorvente de CO₂. Será proposto um método por análise térmica para testar a captura de CO₂ e, logo após, serão realizados ensaios de carbonatação na via de acesso à Ponte do Saber, logo após a Avenida Pedro Calmon na Ilha do Fundão, visando estimar a mudança da concentração atmosférica de CO₂ pela variação do tráfego veicular numa sexta-feira e num sábado.

1.2 OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método e estimar a captura direta do CO₂ emitido pelos automóveis, num dia útil (sexta-feira) e num dia não útil (sábado), na via próxima a Ponte do Saber, na Ilha do Fundão. Para isso será produzido por calcinação um material absorvente proveniente de um resíduo sólido, a casca de ovo de galinha.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a calcinação da casca de ovo no forno programável;
2. Caracterizar por análise térmica a casca de ovo e o material absorvente;
3. Propor um método por análise térmica para estimar a captura direta de CO₂;
4. Estimar as capturas de CO₂ em dia útil e não útil.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CICLO DO CARBONO

O carbono é um componente essencial para a existência de matéria viva, sendo onipresente na natureza devido a habilidade de combinação com outros importantes elementos. No sistema terrestre é armazenado em rochas (como carbonatos), sedimentos, oceanos e águas doces, solos e biomassa terrestre e na atmosfera, sendo os oceanos o maior reservatório de carbono. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado do ciclo do carbono.

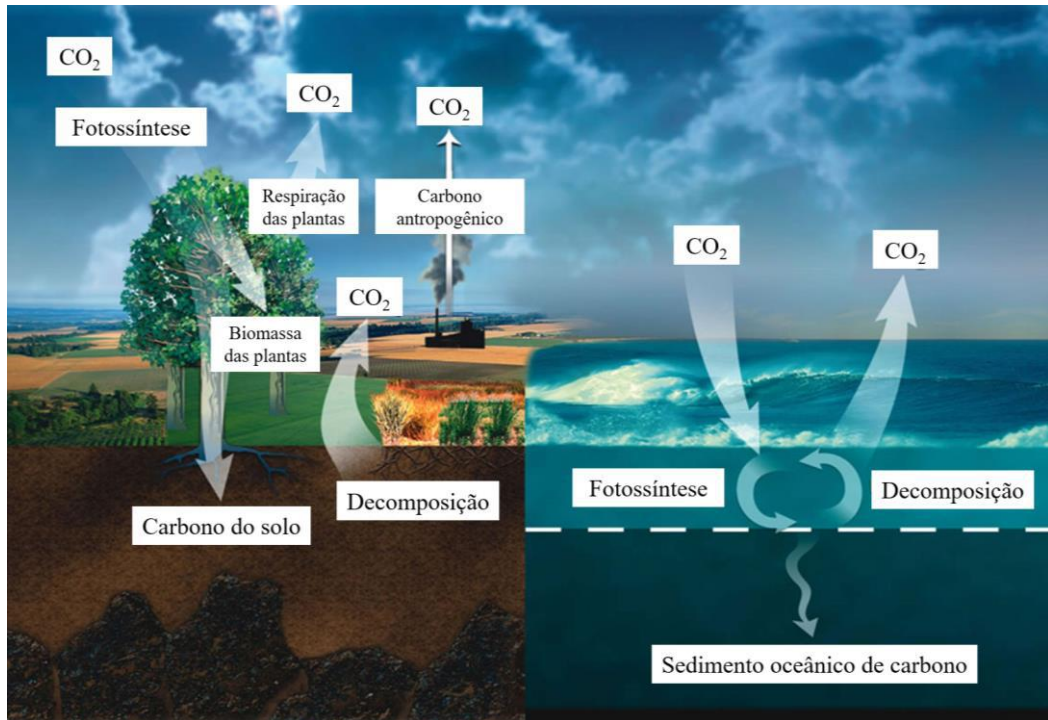
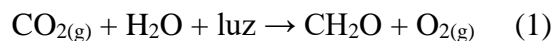


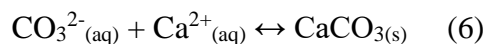
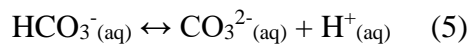
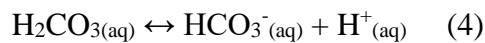
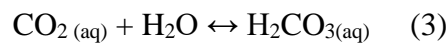
Figura 3 – Esquema simplificado do ciclo do carbono

Fonte: Modificado de UCAR (2020)

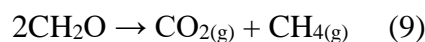
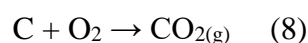
O ciclo do carbono se inicia a partir do momento em que as plantas ou outro organismo autótrofo (ser vivo que fixa CO₂ por foto ou quimiossíntese para produzir seu próprio alimento) absorvem CO₂ da atmosfera, incorporando-o em suas moléculas e constituindo biomassa (CH₂O), e liberam oxigênio. Esse mecanismo pode ser observado na Equação 1.



Esse carbono passa para outro nível trófico (nível da cadeia alimentar como produtor, consumidor primário ou consumidor secundário) quando seres herbívoros ingerem as plantas e absorvem parte do carbono, incorporando-o na forma de açúcares. Segundo Manahan (2017) e Hansell et al., (2009), uma parte do dióxido de carbono entra na hidrosfera, dissolvendo-se em águas superficiais e entra na geosfera precipitando como sais de carbonato de cálcio sólido (CaCO_3) da água. Conforme o pH, o dióxido de carbono dissolvido na água na forma de bicarbonato (HCO_3^-) é convertido em carbonato (CO_3^{2-}), um íon que na presença do íon Ca^{2+} dissolvido, precipita na geosfera como CaCO_3 sólido, conforme as Equações 2, 3, 4, 5 e 6 mostram.



Os oceanos do nosso planeta constituem uma grande fonte de dióxido de carbono atmosférico, o qual entra na atmosfera a partir da biosfera, à medida que é produzido pelos organismos, como um produto de sua oxidação bioquímica da matéria orgânica (respiração, conforme a Eq. 7), e também pela atmosfera através da combustão de combustíveis fósseis, conforme a Eq. 8. Além disso, os processos de decomposição da matéria orgânica (Eq. 9), as fontes naturais da geosfera como os vulcões e fontes geotérmicas também são responsáveis pela emissão de dióxido de carbono para a atmosfera.



A atmosfera também é considerada um dos grandes reservatórios de carbono, sendo muito importante em seu ciclo. O carbono atmosférico na forma de dióxido de carbono (CO_2), que é a principal fase, e metano (CH_4), ajudam a regular o clima terrestre, contribuindo para o efeito estufa, um fenômeno natural que consiste na retenção do calor na superfície da Terra, tornando-a habitável. O calor na forma de infravermelho (IV) térmico é capturado por certos gases, sendo impedido de escapar em sua totalidade pela atmosfera. Nos próximos itens da revisão bibliográfica, o mecanismo do efeito estufa, a sua exacerbação e as mudanças climáticas serão expostos com mais detalhes.

O ciclo do carbono é mais facilmente compreendido como dois subciclos interligados: o ciclo biológico e o ciclo geológico. O primeiro é um ciclo rápido, com grandes fluxos de troca e rotatividade de reservatórios, que lida com a troca rápida de carbono entre o oceano, a biosfera terrestre e a atmosfera. O segundo é lento e se refere ao ciclo do carbono a longo prazo, através de processos geológicos, e consiste em rochas e sedimentos que trocam carbono com o ciclo rápido por meio de emissões vulcânicas de CO₂, intemperismo químico, erosão e formação de sedimentos no fundo do mar (SUNDQUIST, 1986).

O equilíbrio entre a biosfera terrestre e o oceano ocorre em escalas milenares, enquanto a redistribuição de CO₂ entre reservatórios geológicos requer de dezenas a centenas de milhares de anos ou mais. Nos tempos atuais é justamente esse equilíbrio que está desbalanceado, justamente pelo uso indiscriminado de fontes fósseis da geosfera como o carvão, petróleo e o gás natural, que são as matérias-primas básicas dos meios de produção que visam produzir as benesses necessárias para o bem estar humano de acordo com a propaganda atual baseada na acumulação infinita, o que é impossível visto que os recursos do nosso planeta são finitos e os meios para conseguir tal nível produtivo estão destruindo o mesmo.

2.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

2.2.1 EFEITO ESTUFA NATURAL E EXACERBADO

Segundo Baird e Cann (2012), a superfície e a atmosfera da terra são mantidas aquecidas quase exclusivamente pela energia do sol, que irradia energia na forma de luz de vários comprimentos de onda, entre eles a luz visível (entre os comprimentos de 0,40 e 0,75 μm), o infravermelho (0,75 a 4 μm) e luz ultravioleta (comprimentos de onda menores que 0,4 μm). Em contrapartida a esse aquecimento dado pela energia solar, o nosso planeta emite infravermelho térmico, conforme mostra a Figura 4.

Do total de luz de todos os comprimentos de onda que alcança a terra, cerca de 50% são absorvidos em sua superfície pelos corpos d'água, solo, vegetação, prédios, entre outros. Cerca de 20% da luz que chega são absorvidos pelas gotículas de água presentes no ar (pelas nuvens principalmente) e pelas moléculas de gases: o ultravioleta (UV) pelo ozônio estratosférico, o IV pelo dióxido de carbono e, especialmente, vapor d'água.

Os 30% restantes da luz solar são refletidos de volta para o espaço pelas nuvens, partículas em suspensão, gelo, neve, areia e outros corpos refletores, sem serem absorvidos.

Essa fração da luz solar refletida de volta para o espaço é o albedo, o qual para nosso planeta, em termos médios, é de 0,30.

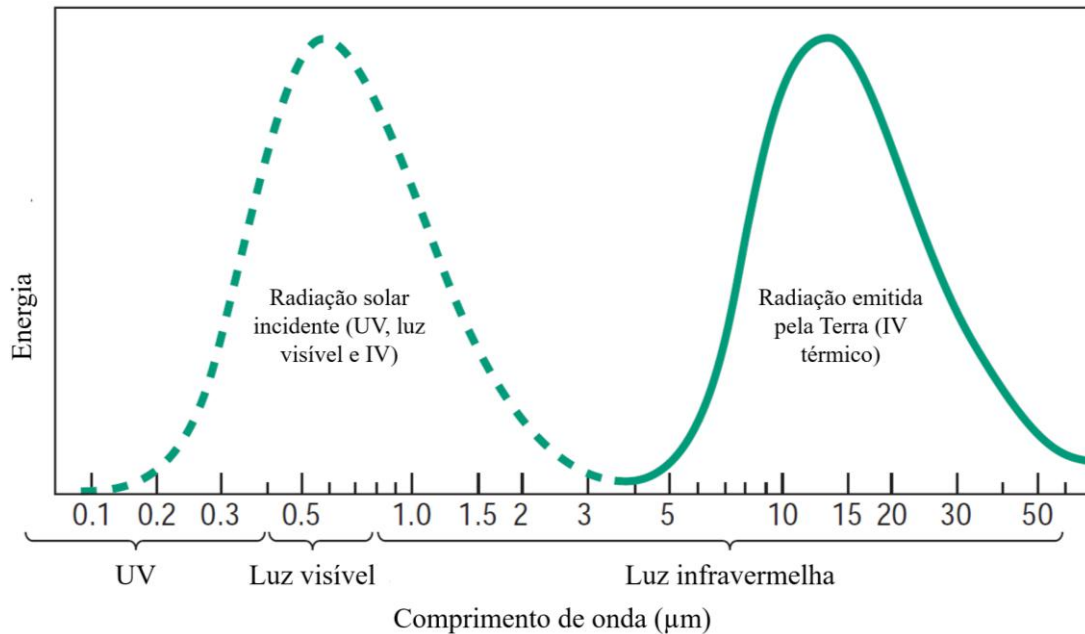


Figura 4 – Distribuição dos comprimentos de onda para luz emitida pelo sol (curva tracejada) e pela superfície da Terra e troposfera (curva cheia)

Fonte: Modificado de Baird e Cann (2012)

Conforme pode ser verificado pela Figura 4, a Terra, por ser um corpo quente, emite energia. Além disso, para a temperatura do nosso planeta permanecer constante, a energia que ele libera deve ser igual a absorvida, no entanto atualmente a Terra está absorvendo um pouco mais do que está emitindo, aquecendo então o ar, oceanos e sua superfície.

Alguns gases presentes na atmosfera terrestre podem absorver a luz infravermelha térmica em comprimentos de onda característicos, portanto, o IV térmico emitido pela superfície e atmosfera da Terra não escapam diretamente para o espaço. Logo após sua absorção pelos gases atmosféricos, o fóton da luz IV pode ser reemitido numa direção aleatória e, conseqüentemente, parte deste IV é redirecionado de volta em direção à superfície da Terra, sendo reabsorvido por ela ou pelo ar acima dela (BAIRD e CANN, 2012).

O ar terrestre, em especial seus constituintes como o vapor d'água e os gases do efeito estufa (GEE), pode então absorver fótons de IV e redistribuir a energia como calor para as moléculas vizinhas, aumentando a temperatura do ar da vizinhança da molécula absorvedora. Através de um mecanismo de controle natural da catástrofe de aquecimento contínuo, o ar não

se aquece ilimitadamente visto que a velocidade de emissão da energia aumenta com a temperatura (BAIRD e CANN, 2012).

O fenômeno de interceptação do IV emitido pelos constituintes atmosféricos e sua distribuição como calor para aumentar a temperatura atmosférica é chamado de efeito estufa. A Figura 5 mostra um esquema simplificado desse efeito.

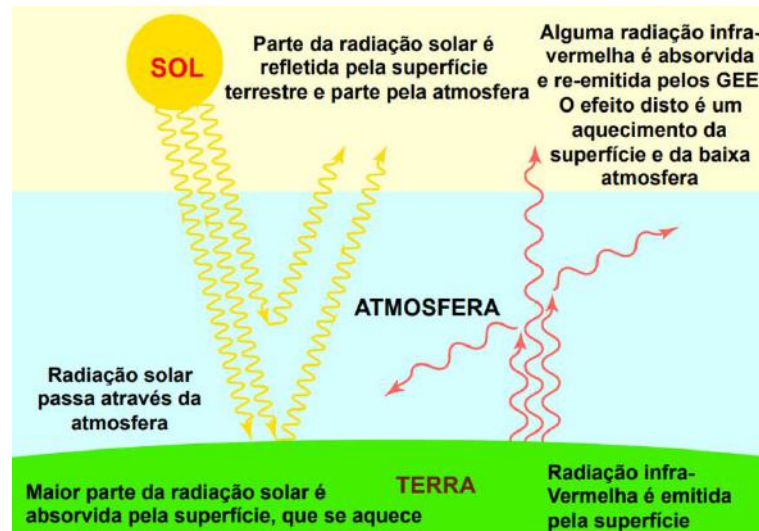


Figura 5 – Mecanismo simplificado do Efeito Estufa
Fonte: Modificado de Schaeffer (2019)

O efeito estufa é responsável pela temperatura média da Terra ser próxima de 15 °C em vez de -18 °C, temperatura que seria caso não houvesse a absorção de IV pelos gases na atmosfera. O fato que faz com que a água esteja na forma líquida no nosso planeta, permitindo a explosão de vida aqui existente deve-se a ocorrência do efeito estufa, que está em operação há bilhões de anos (MANAHAN, 2017).

A atmosfera do nosso planeta funciona de modo semelhante a um cobertor, retendo sobre ela parte do calor liberado por um corpo, aumentando sua temperatura. O fenômeno que é a grande preocupação científica atual é o aumento da concentração dos gases que absorvem o IV térmico presente no ar, o que pode aumentar a temperatura média da superfície para bem acima dos 15 °C. Esse fenômeno é chamado de efeito estufa exacerbado.

Os principais gases constituintes da atmosfera, N₂, O₂ e Ar, são incapazes de absorver luz IV. O vapor d'água (responsável por cerca de dois terços do efeito estufa) e o dióxido de carbono (responsável por cerca de um quarto) são os principais responsáveis por esse efeito.

Ao longo dos últimos anos, tem sido dada grande atenção ao CO₂, devido ao aumento contínuo de sua concentração atmosférica. Desde o início da era industrial, os seres humanos produzem energia queimando combustíveis fósseis, processo que libera grandes quantidades de CO₂ na atmosfera (ROTTY, 1983; BODEN et al., 2011). A extração desses combustíveis de reservatórios geológicos e sua combustão resultaram na transferência de quantidades de carbono fóssil do ciclo lento para o ciclo rápido do carbono, causando, assim, uma grande perturbação induzida e o aumento da temperatura média planetária. Essa é a principal causa do aquecimento global e das conseqüentes mudanças climáticas, sendo a principal razão do aumento do interesse no ciclo do carbono, visto que os seus reservatórios na Terra não estão atuando naturalmente (adicionando e removendo carbono da atmosfera de modo balanceado), ou seja, a quantidade de fontes de emissão não equivale a de sumidouros.

Segundo Friedlingstein et al. (2019), anualmente cerca de 34,7 Gt de dióxido de carbono são liberados para a atmosfera devido ao uso dos combustíveis fósseis na indústria e nos transportes (86% das emissões); 5,5 Gt são liberadas em consequência de atividades de uso do solo, como o desmatamento (14% das emissões); 11,5 Gt são absorvidas por fotossíntese e outros (29% das absorções); 9,2 Gt são absorvidas pelos oceanos (23% das absorções); e 2,1 Gt é correção do balanço de massa devido a erros na quantificação da absorção fotossintética e dos oceanos (4% das absorções). Somando-se as emissões e as absorções de dióxido de carbono, levando em consideração a correção, temos um acréscimo de 17,9 Gt CO₂/ano na atmosfera (44% das emissões), conforme a Figura 6 apresenta.

O uso do solo utilizando, por exemplo, o desmatamento, causa globalmente uma redução líquida no armazenamento de carbono na geosfera e é a segunda principal fonte de emissões antrópicas de CO₂ para a atmosfera. O aumento da concentração atmosférica de CO₂ induz um desequilíbrio nos fluxos de troca entre a atmosfera, a geosfera e a hidrosfera respectivamente. O acúmulo atmosférico desse gás é tido como a causa da tendência observada de aumento da temperatura do planeta, ou seja, do aquecimento global.

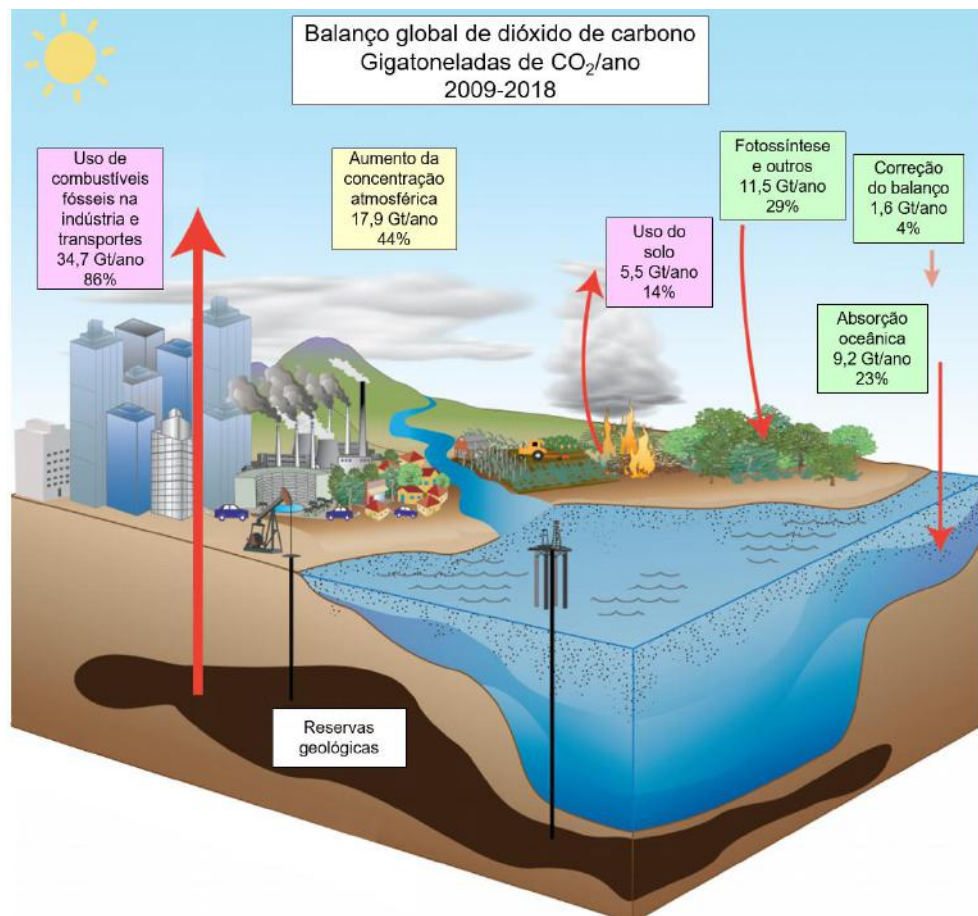


Figura 6 – Balanço global de dióxido de carbono (Gt/ano) de acordo com os dados de 2009-2018
Fonte: Modificado de Torquebiau (2017)

Medições realizadas com amostras de ar aprisionado no interior de blocos de gelo da Antártida e da Groenlândia indicam que a concentração atmosférica de dióxido de carbono em épocas pré-industriais (antes de 1750) era de aproximadamente 280 ppm. De acordo com a NOAA (2020), a concentração atmosférica média de dióxido de carbono para o mês de maio de 2020, medida no observatório de Mauna Loa no Havaí, foi de 417 ppm, o que corresponde a um aumento de quase 45% em relação aos dados pré-industriais.

A Figura 7 apresenta uma curva com as concentrações atmosféricas de dióxido de carbono registradas a partir de março de 1958, dados que constituem o registro mais longo de medições diretas de CO₂ na atmosfera. A linha vermelha em zigue-zague representa os valores médios mensais das concentrações de CO₂, já a linha preta representa os valores médios para o ciclo sazonal.

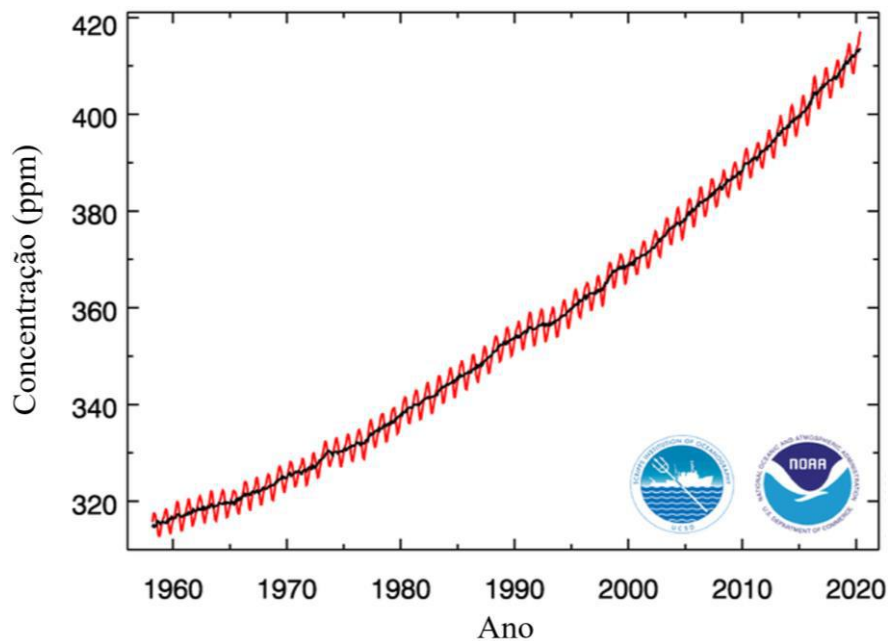


Figura 7 – Concentrações atmosféricas de CO₂, de acordo com as médias mensais (linha vermelha) e médias sazonais (linha preta), medidas no Observatório Mauna Loa no Havaí
 Fonte: NOAA (2020)

As médias mensais em zigue-zague apresentadas na Figura 7 correspondem a flutuações sazonais nas concentrações de CO₂ devido ao intenso crescimento da vegetação na primavera e no verão, que remove o CO₂ do ar pela fotossíntese (Equação 1), e ao ciclo de decomposição da vegetação no outono e inverno, que aumenta sua concentração atmosférica. O carbono armazenado nas plantas pelo processo de fotossíntese não está mais livre para funcionar como gás estufa, sendo chamado de carbono fixado. A posterior decomposição biológica desse material pela reação inversa, que ocorre principalmente no outono e no inverno, libera novamente o carbono na atmosfera na forma de dióxido de carbono. Essa flutuação da concentração de CO₂ segue as estações do ano do hemisfério norte, onde existe mais massa de terra e, assim sendo, muito mais vegetação quando comparado ao hemisfério sul.

Grande parte do acréscimo nas contribuições antropogênicas para o aumento da concentração de dióxido de carbono no ar decorre da queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão, óleo e gás natural, os quais foram formados eras atrás, quando plantas e animais foram cobertos por depósitos geológicos antes que pudessem ser decompostos pela oxidação pelo ar. Segundo Baird e Cann (2012), em média, cada pessoa em um país industrializado é responsável pela liberação de aproximadamente 5 toneladas de CO₂ por ano, sendo que existe uma imensa variação na liberação per capita dentre os diferentes países

desenvolvidos. A Figura 8 apresenta os maiores emissores de CO₂ fóssil do mundo em relação a emissão total e per capita.

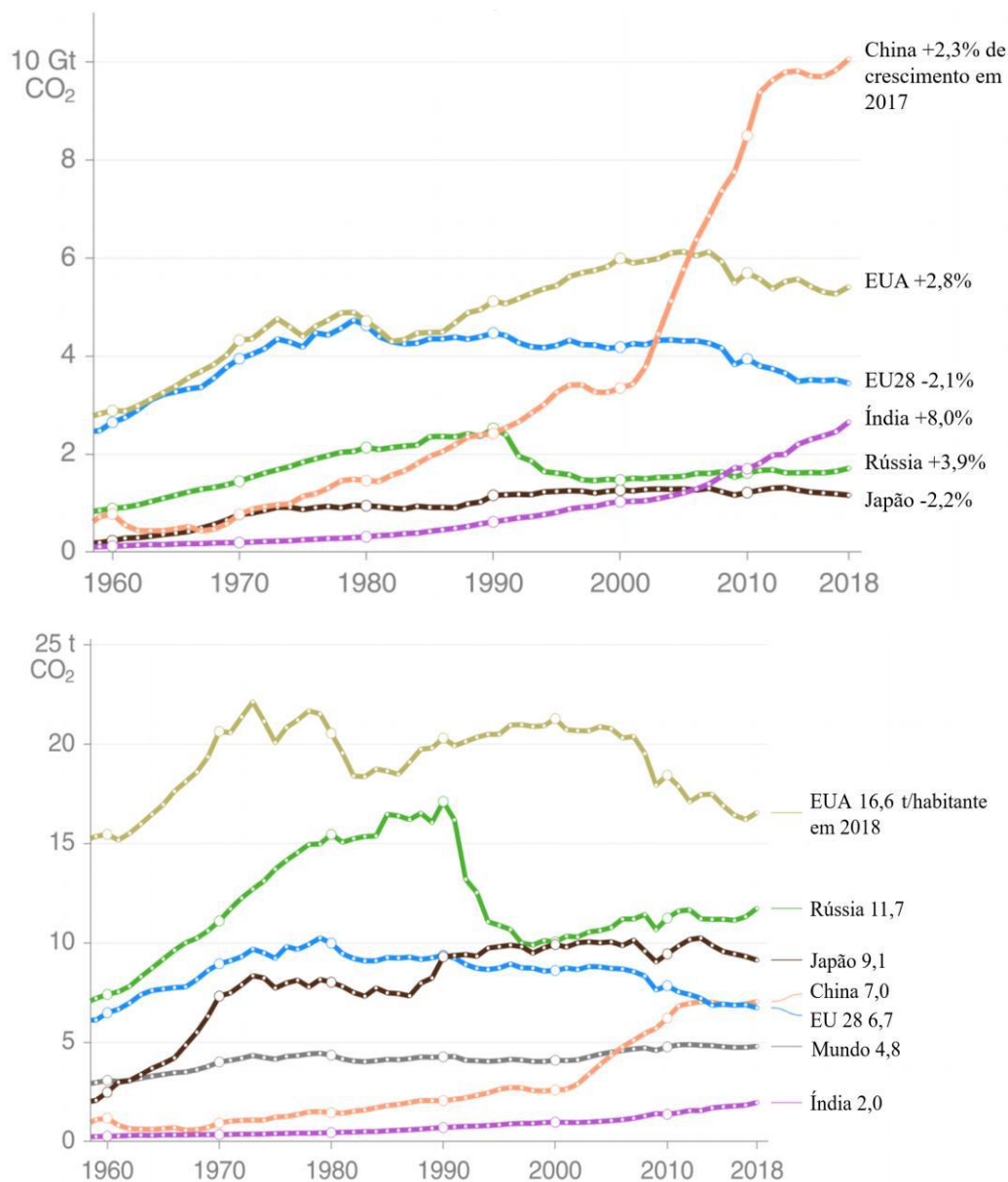


Figura 8 – Maiores emissores de CO₂ fóssil no mundo em relação a emissão total (superior) e per capita (inferior)

Fonte: Friedlingstein et al., (2019)

Conforme pode ser observado pela Figura 8, os EUA são os maiores emissores per capita do mundo de CO₂, com 16,6 t/habitante, sendo a nação com maior responsabilidade quanto aos possíveis impactos que as mudanças climáticas poderão causar no mundo. A China, apesar de ser a maior emissora mundial em termos de emissão total, no que se refere a emissão

per capita é a quarta colocada no mundo, totalizando 7 t/habitante. De acordo com os dados disponibilizados pelo Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG) em 2018, o Brasil é o sétimo colocado em emissões atmosféricas totais de CO₂, sendo responsável pela emissão de 1,9 Gt desse gás estufa, da qual cerca de 44% é proveniente de atividades de uso do solo como o desmatamento. Em termos per capita, em 2018 a emissão brasileira foi de 9,3 t/habitante, maior que a média mundial que foi de 4,8 t/habitante.

2.2.2 MUDANÇAS CLIMÁTICAS

Segundo Philander (2012), as mudanças climáticas se referem a qualquer mudança significativa nas medidas climáticas (como temperatura, precipitação ou vento) por um período prolongado, geralmente décadas ou mais. Elas podem ser o resultado de fatores naturais, como mudanças na intensidade do sol ou mudanças lentas na órbita da Terra ao redor do sol; processos naturais dentro do sistema climático (por exemplo, mudanças na circulação oceânica); atividades humanas que alteram a composição da atmosfera (por exemplo, através da queima de combustíveis fósseis e liberação de gases que adsorvem radiação de comprimento de onda longo); e a superfície da terra (por exemplo, desmatamento, reflorestamento, urbanização e desertificação).

No contexto da discussão das mudanças climáticas e seus impactos negativos, um tratado ambiental histórico, o Acordo de Paris, foi adotado por quase todas as nações mundiais em 2015. Esse acordo visa reduzir substancialmente as emissões globais de gases do efeito estufa, em um esforço para limitar o aumento do aquecimento global neste século a 2 °C acima dos níveis pré-industriais, buscando meios para limitar esse aumento a no máximo 1,5 °C (EL PAÍS, 2016).

O acordo inclui compromissos de todos os principais países emissores para reduzir a emissão de gases estufa que altera o clima e fortalecer os compromissos ao longo do tempo. O pacto fornece um caminho para as nações desenvolvidas ajudarem as nações em desenvolvimento em seus esforços de mitigação e adaptação climática, além de criar uma estrutura para o monitoramento, a geração de relatórios e a ampliação transparente das metas climáticas individuais e coletivas dos países (EL PAÍS, 2016).

Para sintetizar e divulgar informações científicas sobre as mudanças climáticas, a Organização Meteorológica Mundial (OMM) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (ONU Meio Ambiente) criaram o Painel Intergovernamental sobre Mudanças

Climáticas (IPCC). Por meio de relatórios, o IPCC tem atribuído às ações humanas a responsabilidade, direta ou indireta, pelas mudanças climáticas, evidenciando o uso de combustíveis fósseis, a emissão de dióxido de carbono e o subsequente aumento da temperatura terrestre e demais consequências (IPCC, 2007).

De acordo com o relatório *Global Warming of 1.5°C*, lançado em 2018 pelo IPCC, estima-se que as atividades humanas tenham causado cerca de 1,0 °C de aquecimento global acima dos níveis pré-industriais, com uma variação provável de 0,8 °C a 1,2 °C. É provável que tal aquecimento atinja 1,5 °C entre 2030 e 2052, caso continue a aumentar no ritmo atual. Além disso, o aquecimento causado por emissões antrópicas desde o período pré-industrial até o presente persistirá por séculos e milênios, e continuará causando mudanças a longo prazo no sistema climático, como o aumento dos níveis dos oceanos (IPCC, 2018).

Nesse relatório o IPCC concluiu que a limitação do aquecimento global a 1,5 °C irá exigir mudanças rápidas, profundas e sem precedentes em todos os aspectos da sociedade, com benefícios claros para as pessoas e ecossistemas naturais. Enquanto as estimativas anteriores se concentravam em estimar os danos se as temperaturas médias subissem 2 °C, este relatório mostra que muitos dos impactos adversos das mudanças climáticas virão na marca de 1,5 °C (IPCC, 2018). Entre esses impactos temos:

- Aumento de temperatura média em regiões terrestres e oceânicas, extremos de calor na maioria das regiões habitadas, ocorrência de chuvas intensas, déficit de chuvas e secas em algumas regiões, maior frequência de tempestades com ventos cada vez mais destrutivos (IPCC, 2018);
- Até 2100, projeta-se que a elevação média global do nível do mar seja de cerca de 0,1 metro menor com o aquecimento global de 1,5°C quando comparado com o de 2 °C. O nível do mar continuará subindo bem depois de 2100, e a magnitude e ritmo dessa elevação dependem das futuras trajetórias de emissões (IPCC, 2018);
- Projeta-se que, em terra, os impactos sobre a biodiversidade e ecossistemas, incluindo perda e extinção de espécies, sejam menores com o aquecimento global de 1,5 °C do que com o de 2 °C. Projeta-se que limitar o aquecimento global a 1,5 °C quando comparado a 2 °C diminua os impactos em ecossistemas terrestres, de água doce e costeiros e retenha mais de seus serviços para humanos (IPCC, 2018);
- Projeta-se que a limitação do aquecimento global a 1,5 °C comparado a 2 °C reduza o aumento de temperatura dos oceanos, bem como os aumentos associados à acidez dos

oceanos e diminuições dos níveis de oxigênio nos oceanos. Consequentemente, projeta-se que a limitação do aquecimento global a 1,5 °C reduza riscos à biodiversidade marinha, à pesca e aos ecossistemas, e suas funções e serviços aos humanos (IPCC, 2018);

- Projeta-se que os riscos relacionados ao clima para a saúde, meios de subsistência, segurança alimentar, abastecimento de água, segurança humana e crescimento econômico aumentem com o aquecimento global de 1,5 °C e aumentem ainda mais com 2 °C (IPCC, 2018).

Com intuito de limitar as mudanças climáticas a menos de 2 °C, algumas trajetórias e ferramentas descritas pelo IPCC envolvem a diminuição de 20% das emissões de CO₂ até 2030, alcançando o valor líquido zero em torno de 2075. Propõem-se o uso da Remoção de Dióxido de Carbono (*Carbon Dioxide Removal – CDR*), na ordem de 100-1000 GtCO₂ ao longo do século XXI, o que inclui técnicas de florestamento, reflorestamento, fertilização oceânica, restauração da terra e sequestro de carbono no solo, bioenergia, captura e armazenagem de carbono diretamente do ar, adoção de técnicas de uso do solo sem incêndios, entre outros. A CDR será usada para compensar as emissões residuais, e, em muitos casos, chegar a valores líquidos negativos de emissões (IPCC, 2018).

A seguir serão expostos métodos de captura de dióxido de carbono atmosférico. O destaque será dado para a utilização de absorvedores alternativos, o foco desse trabalho.

2.3 MÉTODOS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Dentre as soluções que têm sido propostas para a diminuição da concentração atmosférica de CO₂, a promoção das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage – CCS*) tem tido bastante ênfase.

Segundo a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency – IEA*) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD*), essas tecnologias estão sendo investigadas para reduzir as emissões de CO₂ até o final de 2100, com intuito de diminuir o aquecimento global a no máximo 1,5 °C, o que irá permitir uma transição para um futuro menos caótico (OECD/IEA, 2009).

O sistema completo de CCS compreende três etapas: a captura de CO₂ de suas fontes de geração, o transporte do gás para um destino adequado e o seu armazenamento isolado da

atmosfera. O objetivo da captura de CO₂ é produzir um fluxo concentrado de CO₂ em alta pressão que possa ser transportado para um local de armazenamento (IPCC, 2005).

Segundo Teng e Zhang (2018), as propostas convencionais que incluem captura de CO₂ seguida de sua injeção em aquíferos salinos profundos, campos de petróleo e gás ou jazidas profundas de carvão, são prospectivas, no entanto, o CO₂ supercrítico armazenado é flutuante e, conseqüentemente, pode escapar por caminhos permeáveis na atmosfera. Por outro lado, o CO₂ líquido pode ser mais denso que a água do mar e se tornar gravitacionalmente estável em alta pressão e baixa temperatura, o que é típico em ambientes de águas profundas. Assim sendo, o armazenamento de CO₂ líquido em sedimentos do fundo do mar é uma opção viável, além de compartilhar as vantagens do enorme volume dos oceanos e estar livre de riscos potenciais para o sistema aquático.

Segundo Qanbari et al., (2011), com base em cálculos de densidade, em oceanos com profundidade superior a aproximadamente 3000 m, a densidade do CO₂ no fundo do oceano é maior que a água circundante. Com o aumento da profundidade na crosta do oceano e, como resultado do aumento da temperatura, a densidade do CO₂ diminui mais rapidamente do que a da água, de modo que, a alguma profundidade abaixo da crosta do oceano, o CO₂ será mais leve que a água ao redor. A injeção de CO₂ nessas profundidades ou em intervalos mais profundos levará a elevação do CO₂ até que ele chegue a uma profundidade em que sua densidade se torne maior que a água. A zona acima dessa profundidade, onde o CO₂ se torna mais pesado que a água, é chamada de zona de flutuação negativa (*negative buoyancy zone*, NBZ). Acima da NBZ, o CO₂ é capturado naturalmente por uma barreira de gravidade.

Além disso, à medida que o CO₂ se eleva, ele pode passar por condições em que o hidrato de CO₂ se forma, na zona de formação de hidrato (*hydrate formation zone*, HFZ). A formação desse hidrato reduzirá ainda mais a permeabilidade da crosta de sedimentos e introduzirá uma segunda barreira contra a elevação do CO₂, mesmo antes de chegar ao limite da NBZ. A Figura 9 apresenta um esquema do CO₂ capturado sendo transportado através de navios para a plataforma e depois injetado nos sedimentos de águas profundas, especificando as zonas de flutuação negativa e de formação de hidrato, as quais auxiliam no confinamento do CO₂.

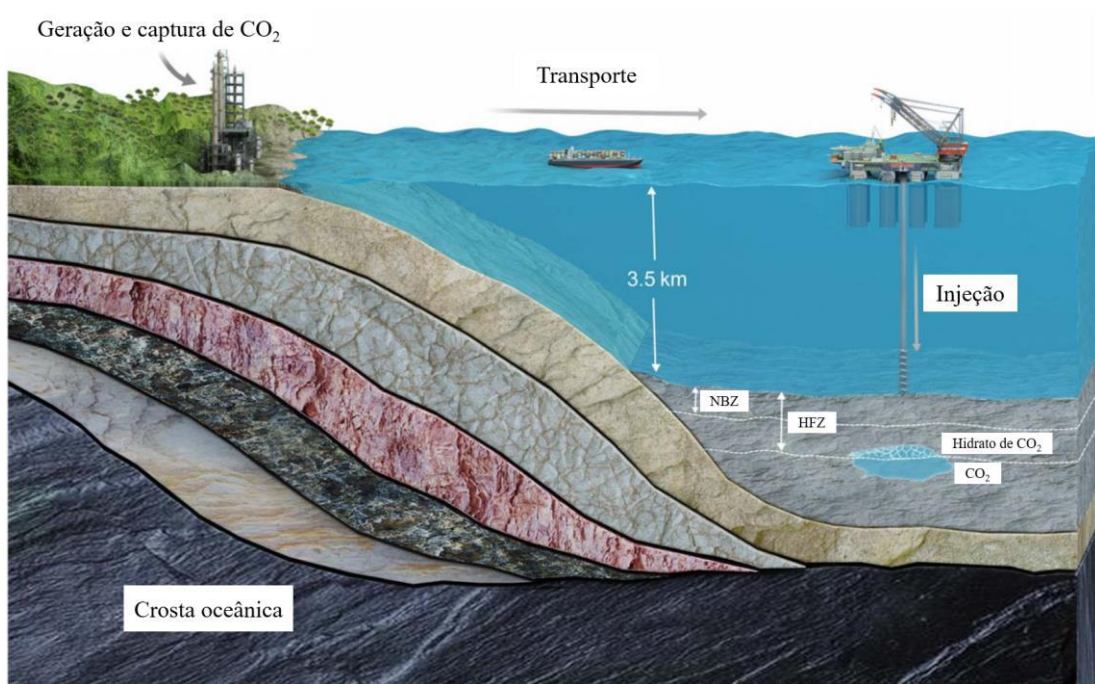


Figura 9 – Esquema do CCS em sedimentos de águas profundas
 Fonte: Modificado de Qanbari et al., (2011)

O principal desafio para o desenvolvimento da tecnologia é reduzir os requisitos de energia dos processos de captura e separação de gases. As tecnologias de captura estão disponíveis no mercado, mas a alto custo, correspondendo a cerca de 70 a 80% do custo total de um sistema completo de CCS. Por esse motivo, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para minimizar os custos de operação e energia, sendo propostos vários métodos (IPCC, 2005).

Para a etapa de captura existem inúmeras opções tecnológicas, no entanto, para fontes de unidades industriais geradoras de energia destacam-se três abordagens principais: a pré-combustão, a pós-combustão e a oxí-combustão (RACKLEY, 2010; MILLER, 2015). Além dessas três alternativas, existe a abordagem por captura direta, aquela que será aplicada nesse trabalho. A Figura 10 apresenta as principais abordagens para captura de carbono.

1. Captura na pré-combustão: a captura de CO_2 antes da combustão é caracterizada pela remoção do carbono (como CO_2) do combustível (neste caso o gás de síntese) antes de sua utilização em uma turbina a gás. Nesse conceito, o combustível é gaseificado por oxidação parcial, usando ar ou oxigênio, para produzir gás de síntese, que é composto de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e pequenas quantidades de outros constituintes, incluindo metano (CH_4). O gás de síntese passa então pelos estágios de limpeza do gás e por um reator de troca para converter o CO em CO_2 , aumentando as

concentrações molares de CO_2 e H_2 para aproximadamente 40% e 55%, respectivamente. Pelo fato da alta pressão parcial do CO_2 , sua separação e captura é facilitada. Após a remoção do CO_2 , o gás de síntese rico em hidrogênio pode ser queimado em uma turbina para produzir eletricidade, semelhante a uma usina de ciclo combinado a gás natural. O CO_2 removido é seco, comprimido e pode ser sequestrado. Nesses sistemas, o método de separação comercialmente disponível baseia-se na utilização de adsorção física por solventes como, por exemplo, a metildietanolamina.

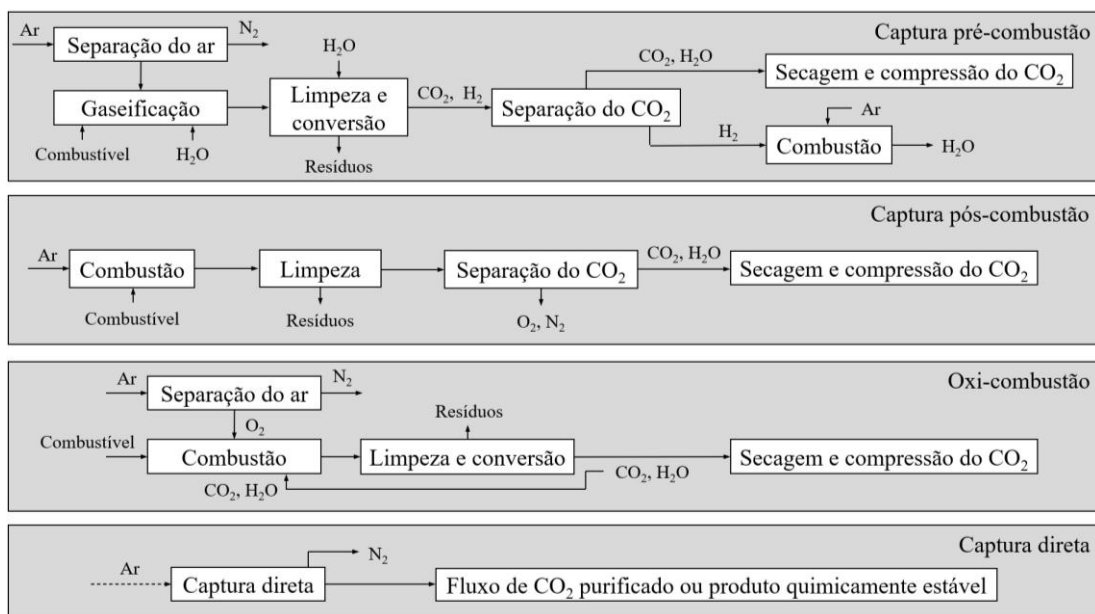


Figura 10 – Principais abordagens para captura de carbono
Fonte: Modificado de Rackley (2010)

2. Captura na pós-combustão: nessa abordagem o combustível é queimado com ar em uma caldeira para produzir vapor, que aciona uma turbina para gerar eletricidade. Os gases de escape da caldeira, ou seja, os gases de combustão, consistem principalmente de N_2 , CO_2 , O_2 , umidade e impurezas (SO_x , NO_x e particulados), conforme mostra a Tabela 1. Separar o CO_2 dessa corrente de gás é um processo desafiador, porque o CO_2 está presente em concentrações diluídas (13 a 15% em volume em sistemas a carvão e 3 a 4% em volume em sistemas a gás natural) e a baixa pressão (15 a 25 psi). Em adição, as impurezas presentes no gás de combustão podem degradar os sorventes e reduzir a eficácia de alguns processos de captura de CO_2 . Além disso, comprimir o CO_2 capturado

ou separado da pressão atmosférica para a pressão da tubulação (aproximadamente 2000 psi) representa uma enorme demanda de energia no sistema geral da usina. Apesar dessas dificuldades, a captura pós-combustão tem o maior potencial de curto prazo para reduzir as emissões de CO₂ porque pode ser adaptada às unidades existentes.

Tabela 1 – Características típicas de gases de combustão

Parâmetro	Faixa de valores típicos
Pressão	1 atm ou ligeiramente acima
Temperatura	30 – 80°C ou maior, depende do grau de recuperação de calor na planta
CO ₂	Carvão (14%) Gás natural (4%)
O ₂	Carvão (5%) Gás natural (15%)
N ₂	Aproximadamente 81%
SO _x	Carvão (500 a 5000 ppm) Gás natural (< 1 ppm)
NO _x	Carvão (100 a 1000 ppm) Gás natural (100 a 500 ppm)
Particulados	Carvão (1000 a 10000 mg por m ³) Gás natural (10 mg por m ³)

Fonte: Rackley (2010)

Normalmente nesse sistema a captura do CO₂ é dada pelo uso de tecnologias de absorção química que utilizam lavagem com aminas, como por exemplo a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) ou a metildietanolamina (MDEA). Essa tecnologia permite a captura de 80 a 90% do CO₂ no gás de combustão provenientes das caldeiras. A operação comercial atual para captura de CO₂ utiliza absorção química com MEA devido à forte interação química entre o MEA e as moléculas de CO₂, que oferece uma remoção rápida e eficaz do gás. No entanto, o processo requer alta quantidade de energia para regenerar a solução MEA, que é altamente corrosiva e demanda o uso de materiais absorventes e colunas de alto custo.

Além desse método, existem vários outros que funcionam em diferentes mecanismos, como adsorção, quimissorção e separação criogênica, entre outros. (CASTILHO et al., 2013). Dentre as tecnologias emergentes mais próximas à comercialização até aquelas com tempos mais longos até a comercialização, temos: solventes de amina, amônia aquosa, amônia resfriada, sorventes sólidos, membranas, líquidos iônicos, estruturas orgânicas metálicas (MILLER, 2015).

3. Captura na oxi-combustão: neste processo, o combustível é queimado com oxigênio puro, previamente separado do ar por uma unidade de separação. A reação do combustível vai ocorrer na presença de O_2 e CO_2 , fazendo com que o gás resultante possua alta concentração de CO_2 , não possuindo N_2 (COSTA, 2014). Uma vantagem é que o processo gera uma corrente de aproximadamente 90% de CO_2 e vapor d'água, que podem ser separados por processos de menor custo, como condensação. No entanto, o processo requer grande quantidade de O_2 e uma dificuldade é o elevado custo de capital e operacional para separar o oxigênio do ar, já que este processo de separação implica em alta penalidade energética, aumentando seu consumo energético (TOFTEGAARD et al., 2010).

Outra limitação está relacionada aos materiais utilizados para revestimento interno dos fornos onde a combustão ocorre. Como a queima com oxigênio puro provoca aumento da temperatura, esses fornos devem ser constituídos de materiais com alta resistência térmica. Uma solução seria o reciclo da corrente rica em CO_2 , após a condensação da água, para o forno. O CO_2 age como um diluente térmico, diminuindo a temperatura e mantendo altas pressões parciais de carbono (TOFTEGAARD et al., 2010; IEA/GHG, 2008).

4. Captura direta: é um processo de captura de CO_2 diretamente do ar, gerando um fluxo de CO_2 puro ou um produto quimicamente estável, para sequestro ou utilização, com retorno do ar ao ambiente. Para isso, a tecnologia de captura direta faz uso de sorventes sólidos que se ligam quimicamente ao CO_2 . Existem essencialmente dois processos pelos quais os sorventes funcionam: a absorção, processo no qual o CO_2 se dissolve no material absorvente e a adsorção, processo no qual as moléculas de CO_2 aderem à superfície do material absorvente. O CO_2 liberado dos sorventes pode ser usado para sequestro em locais de armazenamento geológico ou como matéria-prima química para a síntese de produtos de valor agregado. As abordagens mais investigadas são relacionadas a produção de combustíveis à base de carbono e outros produtos químicos. Vale ressaltar que o processo de captura direta, ao contrário de outras tecnologias de captura de carbono, não tem o objetivo de atuar em uma fonte pontual tradicional. Portanto, tem a vantagem de não estar diretamente ligado à infraestrutura energética existente que gera CO_2 , como fazem outras tecnologias CCS (ROYAL SOCIETY, 2009), permitindo atuação em fontes distribuídas, independentemente de onde e como

as emissões ocorrem. Além disso, os processos não precisam lidar com as altas concentrações de contaminantes nos gases de combustão (SO_x , NO_x , mercúrio etc.) que causam degradação de desempenho dos sorventes usados em processos de captura de gases de combustão. (SANZ-PÉREZ et al., 2016)

Considerando que cerca de metade das emissões anuais de CO_2 são derivadas de fontes distribuídas, é razoável que um processo que não atue apenas de fonte pontual seja considerado para impactar verdadeiramente as emissões antropogênicas. No entanto, como o CO_2 não é altamente concentrado na atmosfera, espera-se um aumento dos custos de energia para esse processo em relação às demais alternativas de captura de CO_2 . Os custos variam com o tipo de tecnologia empregada e a destinação do CO_2 capturado.

2.3.1 TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS DE CAPTURA DE CARBONO

Sabe-se que os combustíveis fósseis continuarão sendo a principal fonte de energia nas próximas décadas, pois fontes mais limpas são mais caras e limitadas. Tendo em vista esse cenário, a captura e o armazenamento de CO_2 serão necessários para permitir a utilização de combustíveis fósseis com menor emissão do gás.

Diversas alternativas foram estudadas como estratégias para minimizar os requisitos de energia do método de absorção química. Rivera-Tinoco e Bouallou (2010) demonstraram que a absorção por amônia foi mais rápida que a realizada por MDEA. Harkin et al. (2010) descobriram que uma programação linear de calor nas usinas pode reduzir os requisitos de energia em até 50%. No entanto, a captura de CO_2 por meio de aminas pode não ser adequada, pois há o escape de aminas do processo de reciclagem para o ar, as quais formarão compostos como nitrosaminas e nitraminas, que podem afetar a saúde e o meio ambiente (NORWEGIAN INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH, 2011).

Entre as tecnologias estudadas que possam vir a reduzir o custo da captura de carbono com o meio ambiente, os materiais à base de óxido de cálcio (CaO) são possibilidades de sorventes para a captura de CO_2 . O uso de CaO no ciclo do CO_2 apresenta vantagens em potencial, incluindo uma ampla faixa de temperaturas operacionais, redução da necessidade de energia, eliminação da geração de resíduos líquidos e a relativa natureza inerte dos resíduos sólidos. A aplicação de CaO é basicamente através de ciclos de carbonatação-calcinação com CO_2 com base na reação reversível, Eq. 10.



No entanto, melhorar a durabilidade dos sorventes à base de CaO é um grande desafio para pesquisadores. Além disso, alguns pesquisadores tentam usar resíduos sólidos baratos como absorventes de CO₂ (HU et al., 2015; JIANG et al., 2009; LI et al., 2015).

2.3.2 UTILIZAÇÃO DA CASCA DE OVO COMO ADSORVENTE DE CO₂

Atualmente, existe um grande interesse em encontrar novas fontes puras de carbonato de cálcio. Materiais como cascas de ovos e conchas de mariscos são ricos em cálcio e estão disponíveis como resíduos de indústrias alimentares para serem usados como matérias-primas baratas para produzir sorventes de CaO. Na Figura 11 são apresentados os dados de vários sorventes de cal obtidos de conchas de moluscos, ossos de chocos, cascas de ovos e conchas de caracóis.

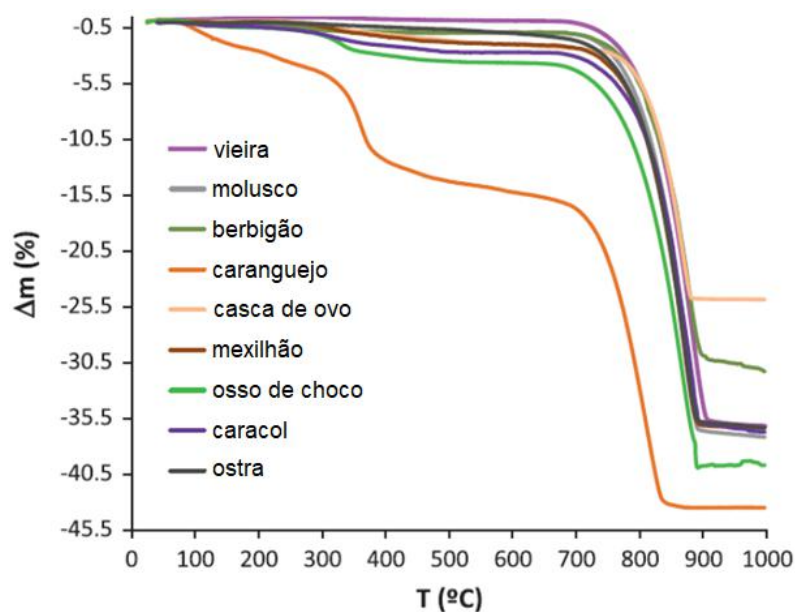


Figura 11 – Perda de massa durante decomposição térmica de ossos e cascas (Fluxo N₂. 10 °C/min)
Fonte: Castilho (2013)

No entanto, alguns desses materiais podem conter vestígios de elementos tóxicos, como chumbo, alumínio, cádmio e mercúrio. A casca do ovo, por sua vez, tem uma vantagem por não conter elementos tóxicos.

As cascas de ovos foram confirmadas como precursores eficazes de cálcio para capturar CO₂. Witoon et al. (2011) identificaram que a conversão de carbonatação de sorventes à base de CaO derivados de cascas de ovos era melhor do que a dos carbonatos de cálcio disponíveis no mercado; no entanto, sua durabilidade cíclica era baixa.

Uma grande vantagem é que a casca de ovo é um resíduo industrial cujo destino final é um desafio de impacto ambiental. Na China, por exemplo, várias toneladas diárias de cascas de ovos de resíduos resultam em poluição ambiental e custos consideráveis de descarte. Na Índia, o consumo anual de ovos é de 1,6 milhões de toneladas. Com base nos conceitos de produção mais limpa (KLEME et al., 2010), o uso de cascas de ovos de resíduos calcinados para captura de CO₂ em alta temperatura não apenas diminui os custos de preparação de sorventes, mas também elimina os resíduos simultaneamente.

Segundo Thapon e Bourgeois, a casca é aproximadamente 11% do peso total do ovo e apresenta conteúdo de: carbonato de cálcio (94%), fosfato de cálcio (1%), carbonato de magnésio (1%) e substâncias orgânicas (4%). Portanto, é uma rica fonte de sais minerais, principalmente carbonato de cálcio.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 12 apresenta as atividades realizadas nesse trabalho.

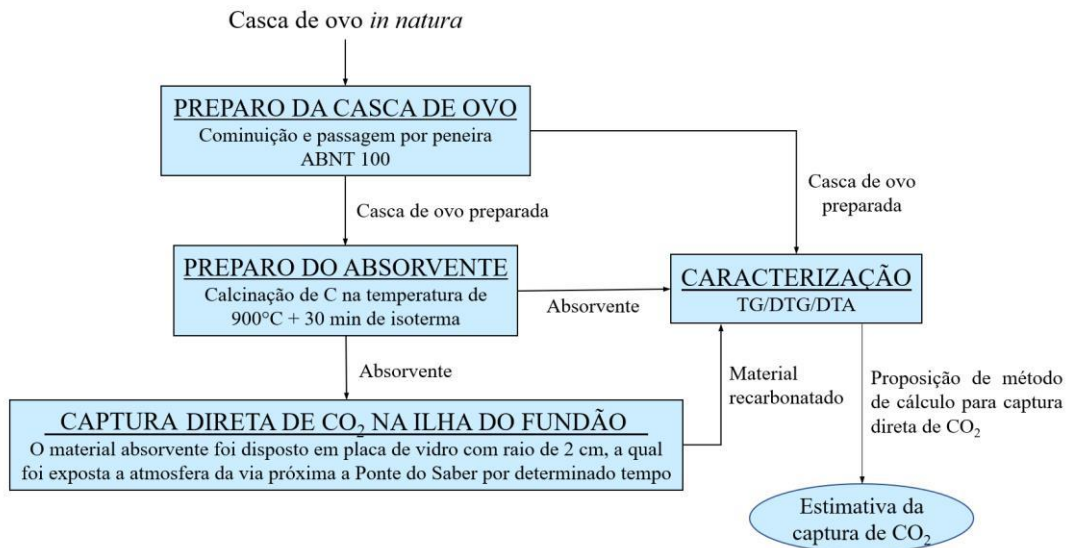


Figura 12 – Fluxograma das atividades realizadas

3.1 PREPARAÇÃO DA CASCA DE OVO E DO MATERIAL ABSORVENTE

A casca de ovo (C) proveniente de uso doméstico foi cominuída em pulverizador Cuisinart, logo depois foi submetida a peneiramento em peneira ABNT 100, finalizando com a calcinação da fração passável da peneira em forno programável, conforme Figura 13. O procedimento de calcinação foi realizado utilizando uma razão de aquecimento de 20°C/min até 900°C, com isoterma de 30 minutos, produzindo finalmente o material absorvente (A).

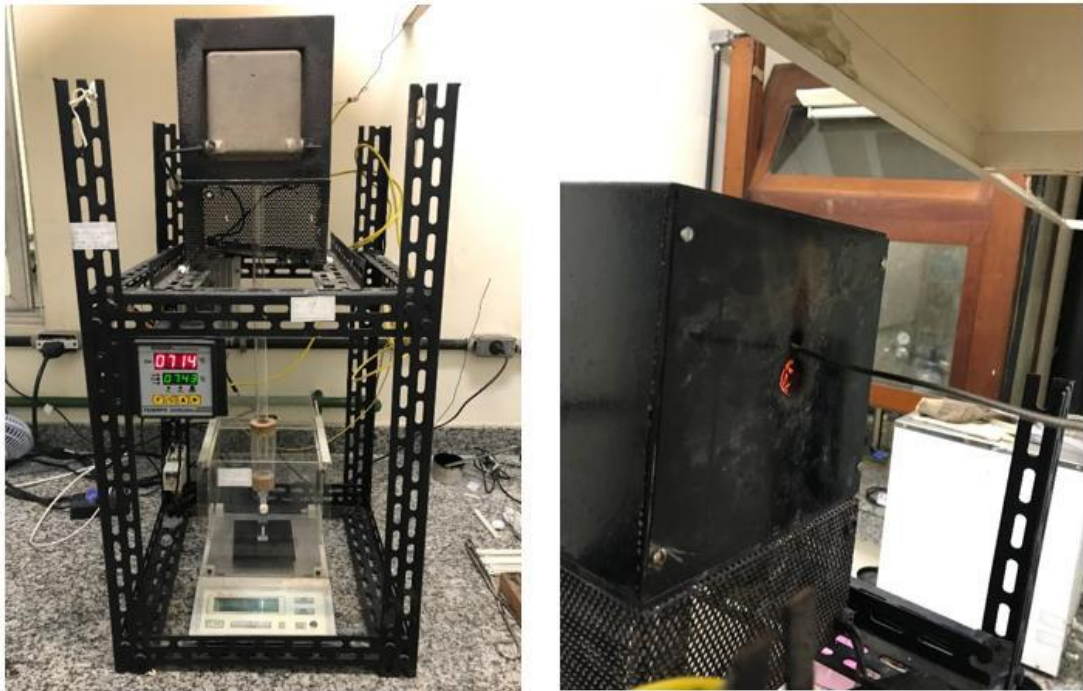


Figura 13 – Forno programável (frontal e traseira) onde foi realizada a calcinação da casca de ovo preparada

3.2 CAPTURA DO CO₂

A Ilha do Fundão, onde está o bairro da Cidade Universitária, se situa na Zona Norte do município do Rio de Janeiro. No bairro, se localizam a reitoria e a maioria das unidades da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que ocupam uma área superior a cinco milhões de metros quadrados. Além disso, importantes empresas e centros de pesquisa estão instalados na Ilha, como o Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello da Petrobrás e o Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, da Eletrobrás.

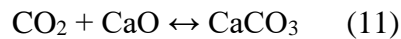
A área também possui um parque tecnológico, que ocupa 350 mil metros quadrados e é um projeto da UFRJ que abriga, atualmente, 60 instituições. Hoje estão instalados centros de pesquisa de 12 empresas de grande porte nacionais e multinacionais, 10 pequenas e médias, além de 10 laboratórios da própria UFRJ e 28 *startups*.

As principais vias arteriais da cidade, como a Linha Amarela, Linha Vermelha e Avenida Brasil cercam a Ilha do Fundão. Tais vias apresentam alto fluxo de tráfego, ligando, respectivamente, zonas norte e oeste, baixada fluminense e zona sul e centro e zona oeste.

Em relação à poluição atmosférica, aquela gerada pelo tráfego rodoviário, aéreo e fogueiras esporádicas, são as responsáveis pela maior parte da poluição atmosférica do bairro. A queima de combustíveis fósseis nos motores dos automóveis e aviões gera os poluentes

atmosféricos como os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), materiais particulados, além de gases estufa como CO_2 . Além disso, as atividades das empresas presentes no parque também podem contribuir para a poluição atmosférica.

O intenso fluxo de veículos em horários de pico, por exemplo das 17:00h às 20:00h, gera os congestionamentos, CO_2 e poluentes atmosféricos os quais diminuem a qualidade do ar e aumentam a nossa emissão estufa, contribuindo para as mudanças climáticas. Para estimar a variação na concentração de CO_2 em dias úteis e não úteis, utilizou-se o material absorvente produzido pela calcinação da casca do ovo, o qual tem alto percentual de óxido de cálcio e pode reagir com CO_2 , recarbonatar na temperatura ambiente e formar novamente o CaCO_3 segundo a Eq. 11, a inversa da Eq. 10:



Além disso, o material absorvente pode reagir com a umidade do ar, produzindo o Ca(OH)_2 , segundo a Eq. 12:



O hidróxido de cálcio formado também pode sofrer carbonatação de acordo com a Eq. 13:



Baseando-se quimicamente nessas reações foram realizados ensaios de captura direta do CO_2 , na via próxima a Ponte do Saber na Ilha do Fundão, conforme localização em ponto dentro do círculo preto na Figura 14.

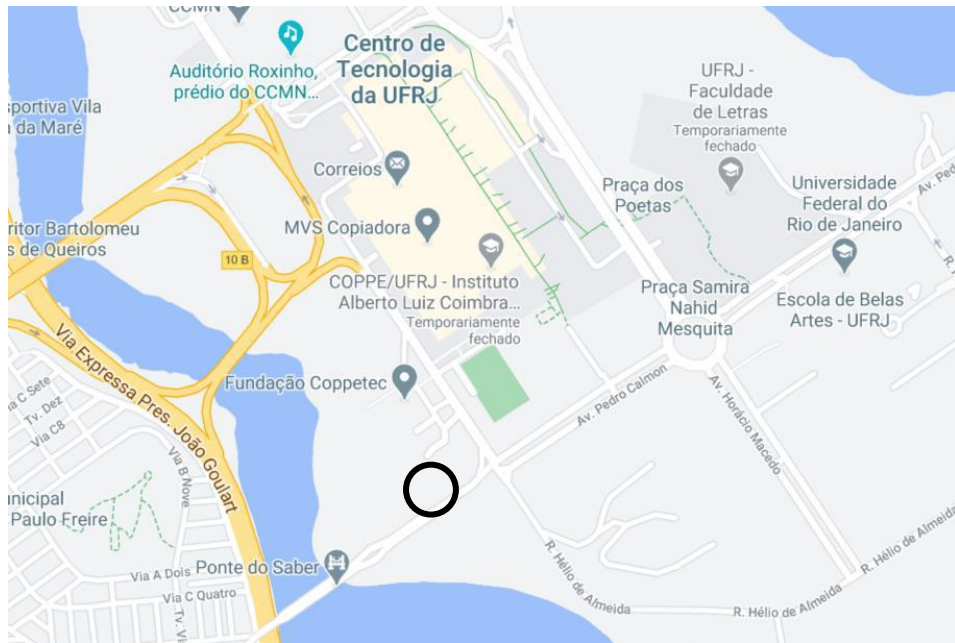


Figura 14 – Localização do ponto escolhido para a captura direta de CO₂
Fonte: Google Maps (2020)



Figura 15 – Local onde a captura direta de CO₂ foi realizada

Primeiramente, no laboratório, cerca de 500 mg do material absorvente foi espalhado homogeneamente na superfície de uma placa de vidro de diâmetro de 2 cm, sendo em seguida tapada com plástico filme para evitar as reações 11, 12 e 13 no caminho até a via.

Chegando no local especificado, o plástico filme foi retirado, a placa foi disposta cuidadosamente no chão (a cobertura vegetal do local era grama), conforme Figura 15, iniciando a exposição do material absorvente aos gases da atmosfera local, ou seja, iniciando a captura direta de CO₂. Após o período de exposição a placa de vidro foi tapada novamente com plástico filme, foi levada ao laboratório e o material recarbonatado foi analisado por análise térmica.

O primeiro ensaio foi realizado numa sexta-feira útil, dia 24/05/2019, e o tempo de exposição do material absorvente foi dado das 17h às 20h, período com constantes congestionamentos. O segundo ensaio foi realizado de modo idêntico, só que no sábado, dia 25/05/2019, um dia com pouquíssima movimentação na via. Para finalizar, um terceiro ensaio foi realizado do mesmo modo, no entanto com duração de 7 dias (iniciando às 17h do dia 27/05/2019 e finalizando às 17h do dia 03/06/2019).

A Tabela 2 apresenta os dados dos três ensaios realizados.

Tabela 2 – Dados dos ensaios de absorção direta de CO₂

	Massa de absorvente (mg)	Tempo de exposição (h)	Início	Final
Ensaio 1	500	3	24/05/2019 às 17h	24/05/2019 às 20h
Ensaio 2	500	3	25/05/2019 às 17h	25/05/2019 às 20h
Ensaio 3	500	168	27/05/2019 às 17h	03/06/2019 às 17h

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

As amostras de casca de ovo preparada (cominuída e peneirada), material absorvente e materiais recarbonatados foram analisadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, de posse do Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Processos Inorgânicos.

Os parâmetros de análise utilizados foram uma razão de aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C, 100 mL/min de ar como gás de arraste, massa de aproximadamente 50 mg de amostra e cadinhos de alumina.

3.4 MÉTODO DE ESTIMATIVA DA CAPTURA DIRETA DE CO₂

Levando em consideração o material absorvente e o material recarbonatado, a estimativa da captura direta de CO₂ se dará por diferença, conforme a Eq. 14:

$$\text{CO}_2 \text{ capturado (\%)} = \text{CO}_2 \text{ do material recarbonatado} - \text{CO}_2 \text{ do absorvente} \quad (14)$$

O CO₂ capturado é aquele que foi sorvido pelo material absorvente durante o período de exposição. Para cálculo do CO₂ do absorvente e do material recarbonatado, utilizou-se dos resultados da Análise Térmica, a qual irá mostrar na faixa de temperatura entre 600 °C e 900 °C a decomposição do CaCO₃ em CaO e CO₂, ou seja, a determinação é direta pela curva TG e DTG. Se o processo de calcinação da casca de ovo em forno programável fosse 100% efetivo, o absorvente não teria CaCO₃, no entanto como CaO produzido pela calcinação é bastante reativo, a presença de CaCO₃ no absorvente será um fato, por isso a subtração do CO₂ do mesmo na Eq. 14.

Como serão comparadas curvas TG e DTG de amostras de diferentes composições, iremos levar em consideração nos cálculos, os dados em base a massa inicial de cada amostra, ou seja, os dados gerados diretamente pela análise. Também serão levados em consideração os dados em base a massa do material absorvente, visando comparar na mesma base. Essa comparação na mesma base leva em conta que as massas calcinadas das amostras (absorvente e material recarbonatado) em 1000 °C irão apresentar basicamente a mesma composição, ou seja, CaO e algumas impurezas, isso porque a água e o CO₂ anteriormente presentes já vão ter sido volatilizados e decompostos em temperaturas inferiores. Assim sendo, seguindo raciocínio lógico desenvolvido por Dweck et al. (2009), a comparação dos dados será realizada utilizando a Eq. (15):

$$\text{TG, DTG ou DTA na base do absorvente (\%)} = \text{TG, DTG ou DTA do recarbonatado} \times \frac{m_c \text{ absorvente}}{m_c \text{ recarbonatado}} \quad (15)$$

Nessa equação o valor de m_c equivale a massa calcinada do absorvente ou do recarbonatado, ambos na temperatura de 1000 °C. Assim sendo, qualquer dado das curvas TG e DTG dos materiais recarbonatados poderá ser transformado para mesma base das curvas TG e DTG do absorvente, o que permite uma comparação mais correta.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS OBTIDOS

4.1 PREPARAÇÃO DA CASCA DE OVO E DO MATERIAL ABSORVENTE

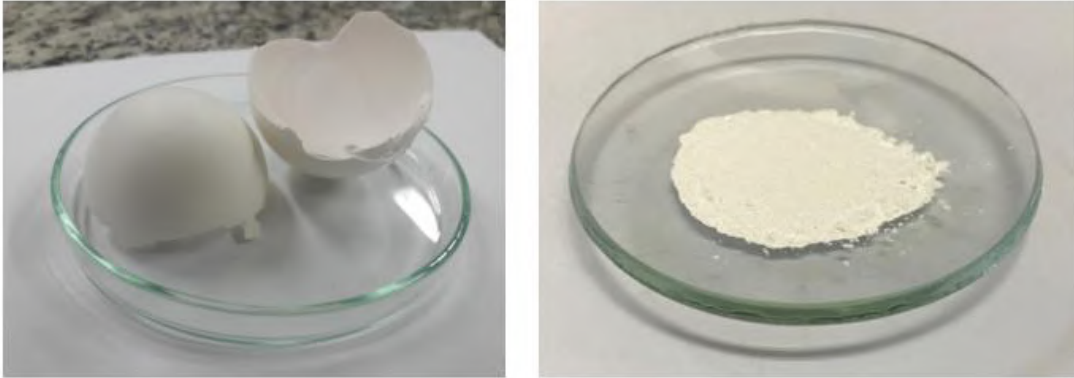


Figura 16 – Casca de ovo *in natura* e material absorvente obtido após sua calcinação

A figura 16 mostra a casca de ovo *in natura* e o resultado obtido após cominuição, peneiramento e calcinação. O material absorvente possui alto percentual de CaO, pois além da característica cor branca, a casca de ovo é composta majoritariamente de CaCO_3 e sua decomposição térmica resulta na formação de óxido de cálcio e liberação de CO_2 .

O processo de calcinação no forno programável resultou nos sinais de massa em g, temperatura em $^\circ\text{C}$ e tempo em s, o que possibilitou obter as curvas de termogravimetria (TG) (%), termogravimetria derivada (DTG) (%/min) e razão de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$), as quais são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

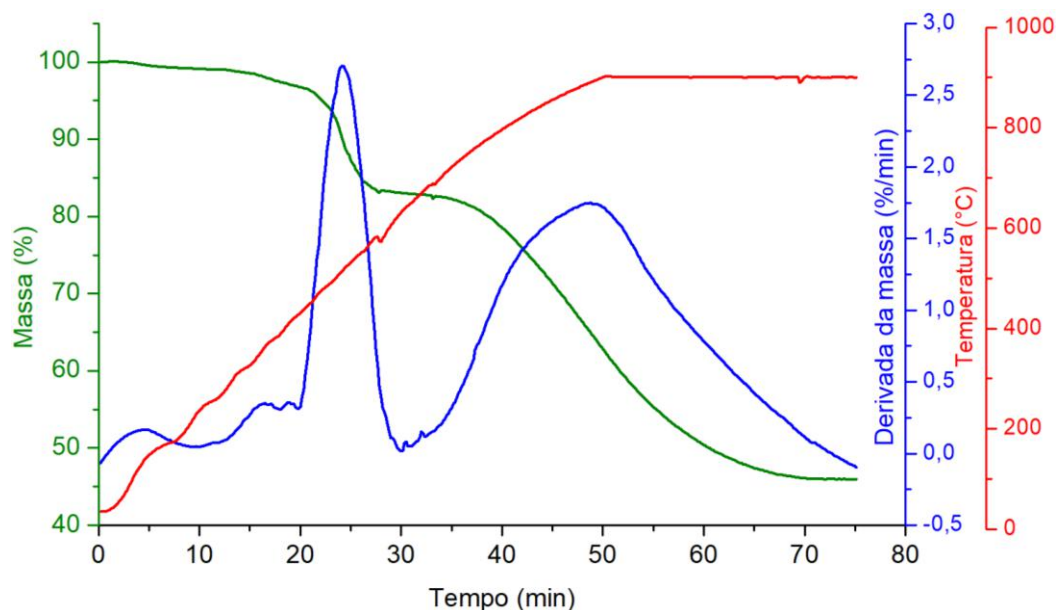


Figura 17 – Curvas TG, DTG e de Temperatura versus tempo: (% , $d\%/dt$, T) x t

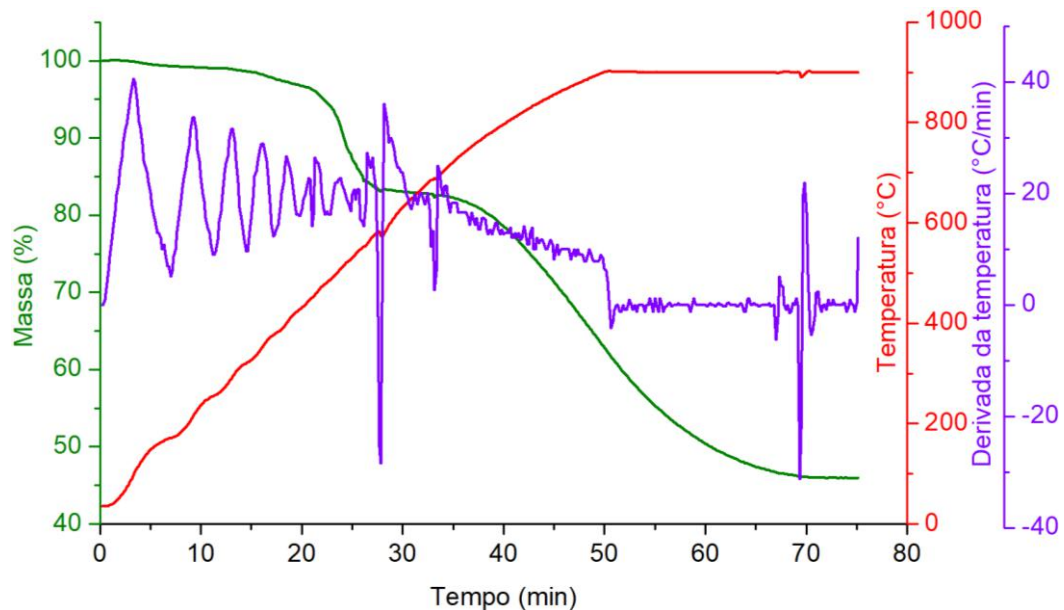


Figura 18 – Curvas TG, derivada da Temperatura (razão de aquecimento °C/min) e de Temperatura versus tempo: (% , dT/dt, T) x t

De acordo com a Figura 17, podemos verificar duas etapas de perda de massa principais, as quais são caracterizadas pela diminuição da massa na curva TG e seus picos respectivos na curva DTG. Com base nesse resultado, aliado à literatura e aos resultados obtidos na análise térmica, que serão apresentados no item seguinte, nota-se que a primeira etapa refere-se à combustão da película existente na casca do ovo e a segunda à decomposição do CaCO_3 , gerando um material sólido com alto percentual de CaO , o qual foi utilizado como absorvente.

A combustão da película ocorreu devido ao fato da calcinação ter sido realizada em atmosfera ambiente (78% N_2 e 21% O_2), o que propiciou sua combustão completa até a temperatura de 600 °C. Já a decomposição do CaCO_3 ocorreu entre 600 e 900 °C aproximadamente.

Na Figura 18 são apresentadas novamente as curvas TG e de Temperatura, além da curva de razão de aquecimento da calcinação em %/min (dT/dt). Como o forno programável não possui o controle de temperatura e o isolamento de um equipamento convencional de análise térmica, a razão de aquecimento demorou para se estabilizar em 20 °C/min e, ao alcançar esse valor, decaiu em temperaturas acima de 600 °C devido a perdas de calor para o meio. Apesar disso, as perdas de calor não prejudicaram o processo de decomposição do CaCO_3 .

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

As curvas TG, DTG e DTA (análise térmica diferencial) na Figura 19 mostram que a casca de ovo de galinha, quando analisada em atmosfera de ar, sofre três eventos de perda de massa. O primeiro evento, no qual houve perda de 1,85% de massa, que ocorre entre 50 e 100 °C, refere-se à perda de umidade (água livre). Entre 200 e 600 °C nota-se uma variação mais acentuada, referente a combustão da matéria orgânica presente na película do interior da casca de ovo.

Como a amostra foi composta por diversas cascas e suas películas não foram completamente retiradas, foi possível visualizar a perda de massa de 8,51% referente aos gases gerados pela sua decomposição, os quais sofreram combustão com o O₂ em fase gasosa. A decomposição é caracterizada pelo efeito exotérmico entre 200 e 600 °C.

O último evento de perda de massa ocorreu a uma temperatura entre 600 e 800 °C, no qual houve perda de 40,02%, e é atribuído à decomposição térmica do CaCO₃, decorrente da liberação de CO₂ e formação de CaO, conforme a Eq. 10. Esse evento caracteriza-se pelo acentuado pico DTG e pelo pico DTA endotérmico, visto que o CaCO₃ tira energia do meio para decompor e liberar o CO₂.

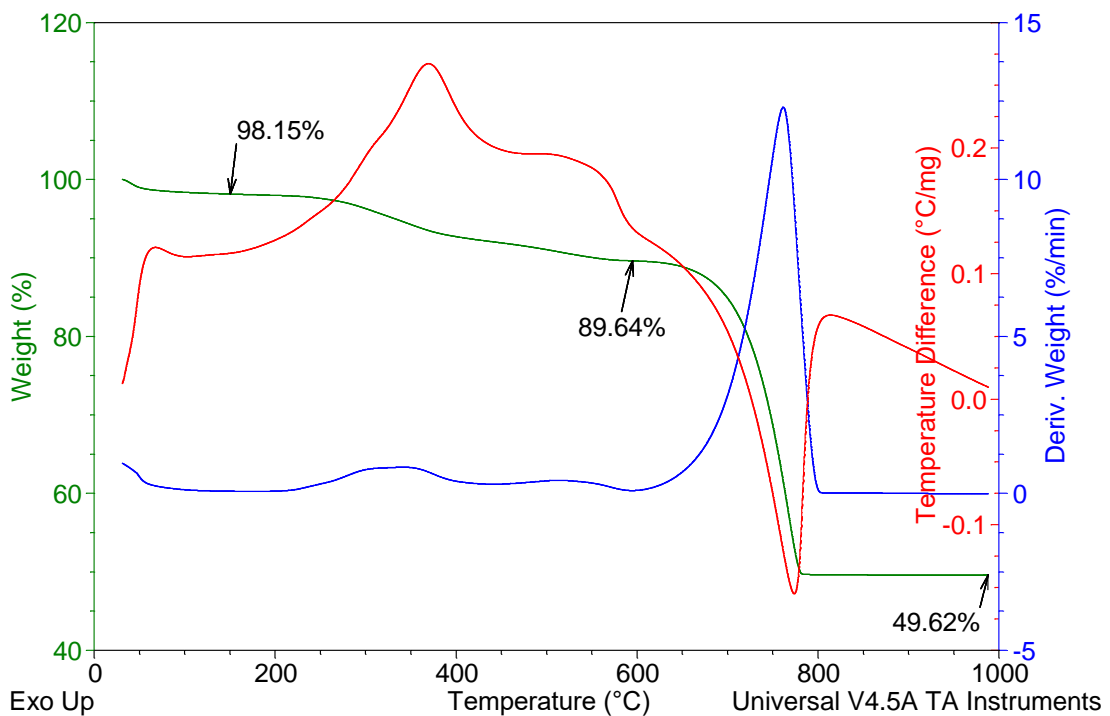


Figura 19 – Curvas TG, DTG e DTA da casca de ovo preparada analisada em ar

Considerando a perda de massa decorrente da eliminação de CO_2 e a reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio, foi possível determinar seu teor na amostra de casca de ovo analisada, sendo CaCO_3 total igual a 90,95%.

A Figura 20 apresenta as curvas TG, DTG e DTA do material absorvente de alto percentual de CaO . Por ser um material bastante reativo, pode reagir com a umidade do ar formando Ca(OH)_2 e esse último também pode sofrer carbonatação, retomando a forma de carbonato de cálcio, conforme as equações 12 e 13.

Observa-se a presença de três eventos de perda de massa, constatando que houve recarbonatação do material absorvente. De acordo com as curvas TG e DTG, em temperaturas mais baixas, entre 100 e 150 °C, ocorre a perda de água livre do sistema, correspondente a 0,40% da massa do absorvente. Entre 350 e 500 °C, nota-se a perda de 6,89% de água combinada gerada pela desidroxilação do hidróxido de cálcio (inversa da Eq. 12). Por fim, assim como no resultado obtido para a decomposição térmica da casca de ovo, o último evento de perda de massa, ocorrido entre 650 e 800 °C, refere-se à perda de CO_2 pela decomposição do CaCO_3 .

Nota-se pela curva DTA que todos os três eventos de perda de massa se caracterizaram por serem endotérmicos, ou seja, a liberação de água livre, água combinada e CO_2 necessitou retirar energia do meio para acontecer.

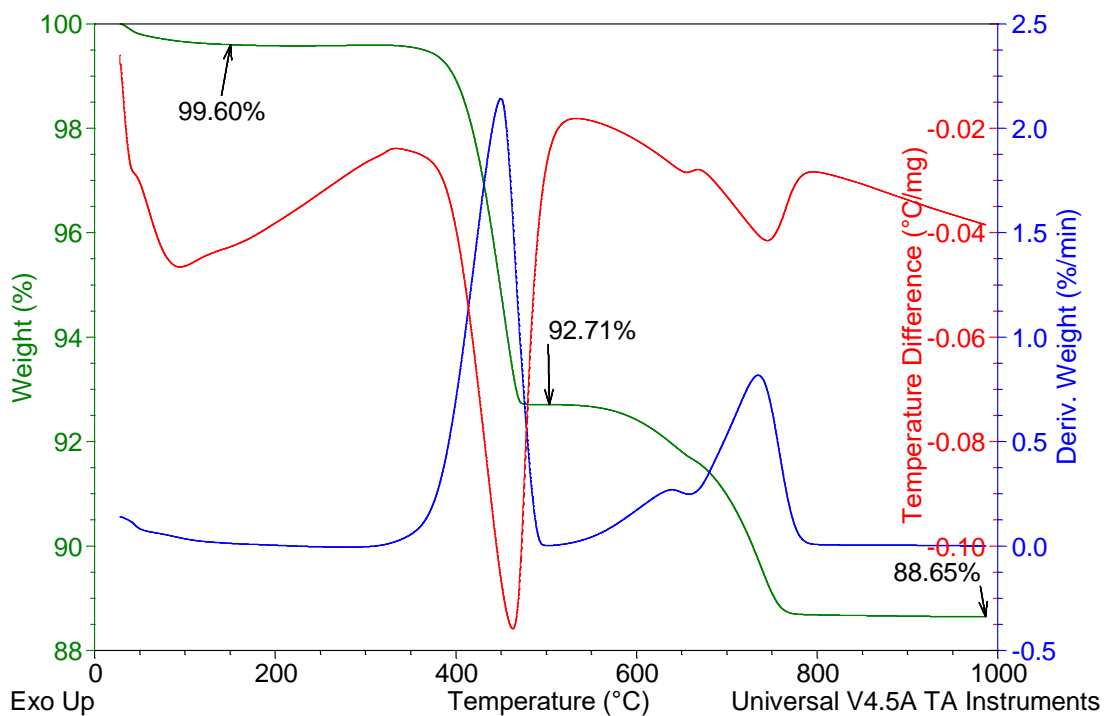


Figura 20 – Curva TG, DTG e DTA do absorvente analisado em ar.

As curvas TG, DTG e DTA das Figuras 21 e 22 representam as análises do material recarbonatado por 3h na sexta-feira e no sábado, respectivamente, e possuem perfis bastante similares. Assim como na caracterização anterior, as perdas de massa referem-se à perda de água livre, água combinada da desidroxilação do hidróxido de cálcio e à perda de CO_2 pela decomposição do CaCO_3 . Todas as perdas são caracterizadas pelos respectivos picos DTG e picos DTA endotérmicos. Nota-se que na análise relativa à amostra exposta ao ar na sexta-feira houve maior perda de água livre e de CO_2 . O dióxido de carbono presente no material refere-se tanto ao CO_2 proveniente da recarbonatação (no manuseio do absorvente no laboratório) quanto ao absorvido durante a exposição de 3h.

Comparando as curvas TG dos materiais recarbonatados (Figuras 21 e 22) com a curva TG do absorvente na Figura 20 (que apresenta as perdas do material que não foi exposto a atmosfera próxima a Ponte do Saber, ou seja, que sofreu apenas recarbonatação no laboratório) observa-se que houve captura de CO_2 . No material exposto ao ar na sexta-feira houve o maior percentual de captura de CO_2 devido ao intenso tráfego de veículos no local, o que acarretou numa maior recarbonatação (formação de CaCO_3) do material absorvente, o qual durante a análise térmica respondeu pela maior liberação de CO_2 .

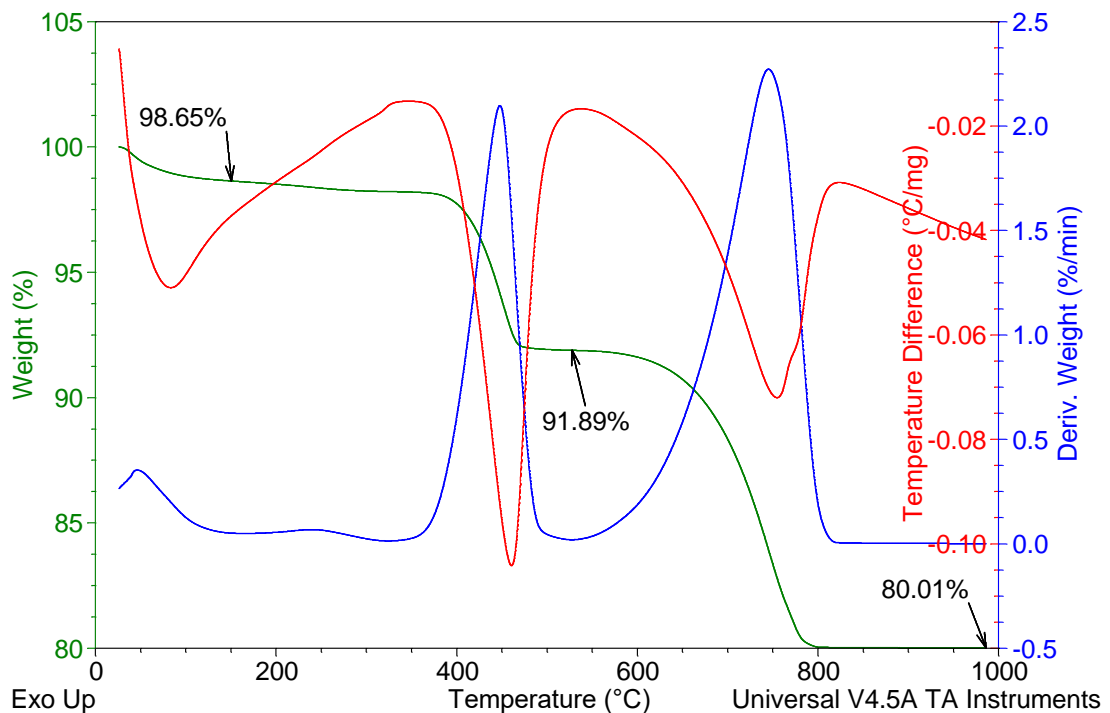


Figura 21 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado sexta por 3h analisado em ar.

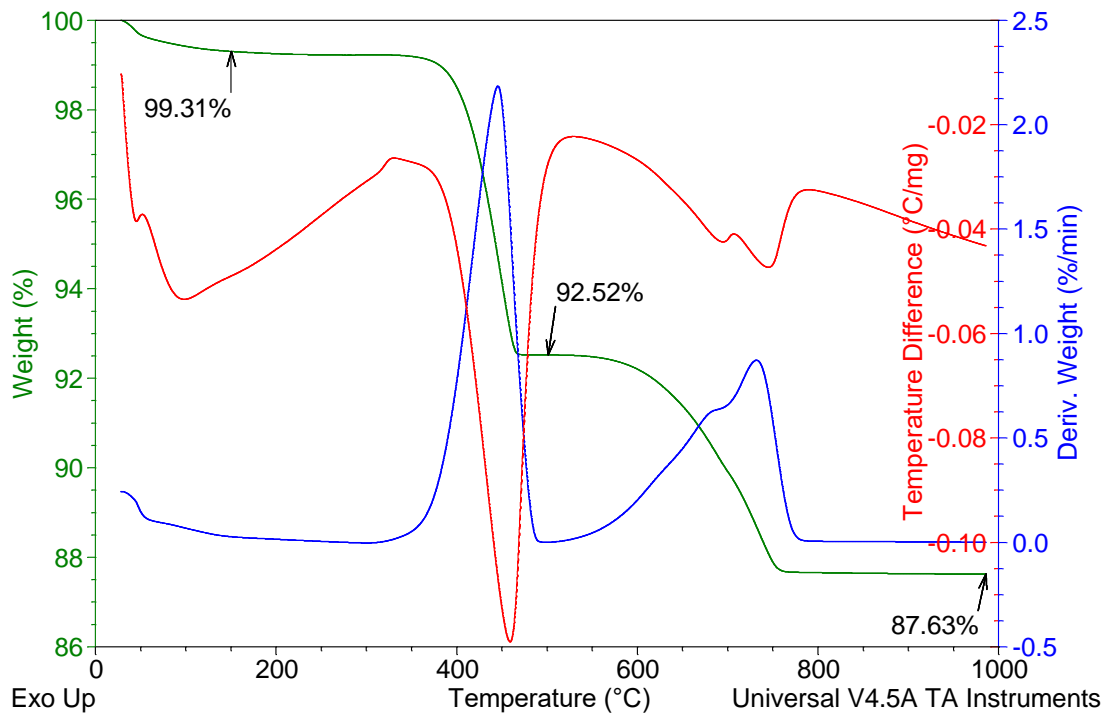


Figura 22 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado no sábado por 3h analisado em ar

A análise térmica do material exposto por 168 horas, conforme mostrado na Figura 23, permite a percepção da influência do tempo de exposição na capacidade de captura de carbono. Houve uma expressiva perda de massa referente ao CO_2 nesse caso, ou seja, maior recarbonatação durante a exposição. Além disso, foram identificados picos DTA exotérmicos entre 250 e 600 °C, os quais são referentes à combustão de um material particulado escuro que foi encontrado na amostra após o tempo de exposição, antes de a análise térmica ser feita, conforme mostra a Figura 24. A coloração desse particulado é um indicativo de carbono.

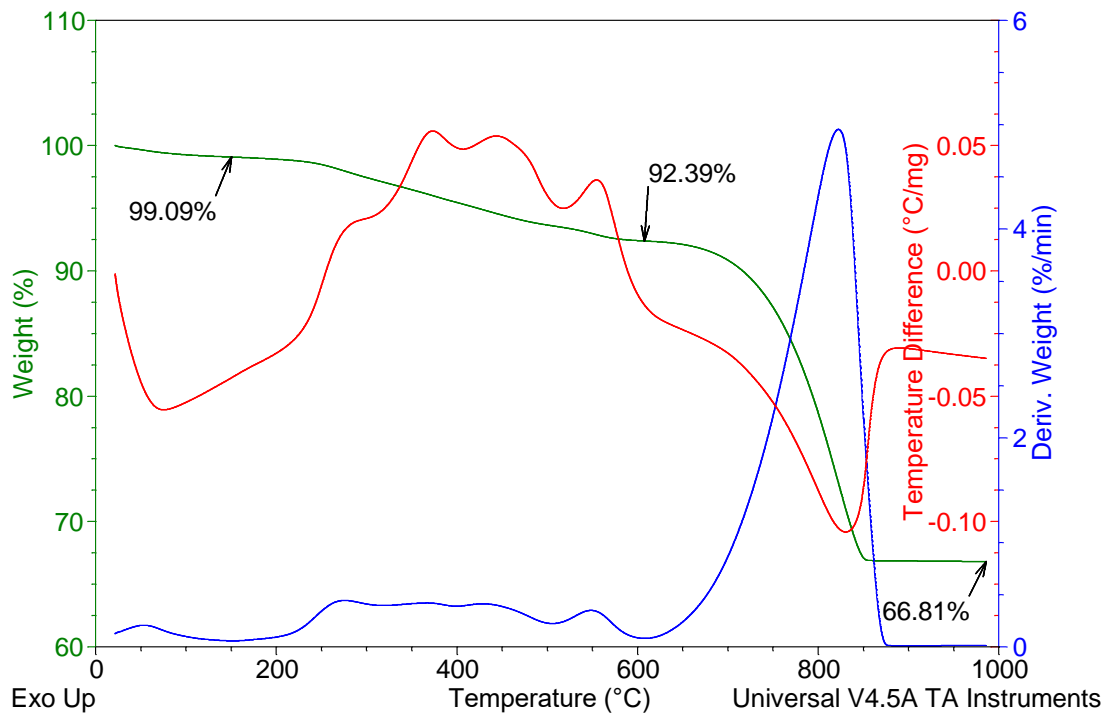


Figura 23 – Curva TG, DTG e DTA do material recarbonatado por 168 horas analisado em ar

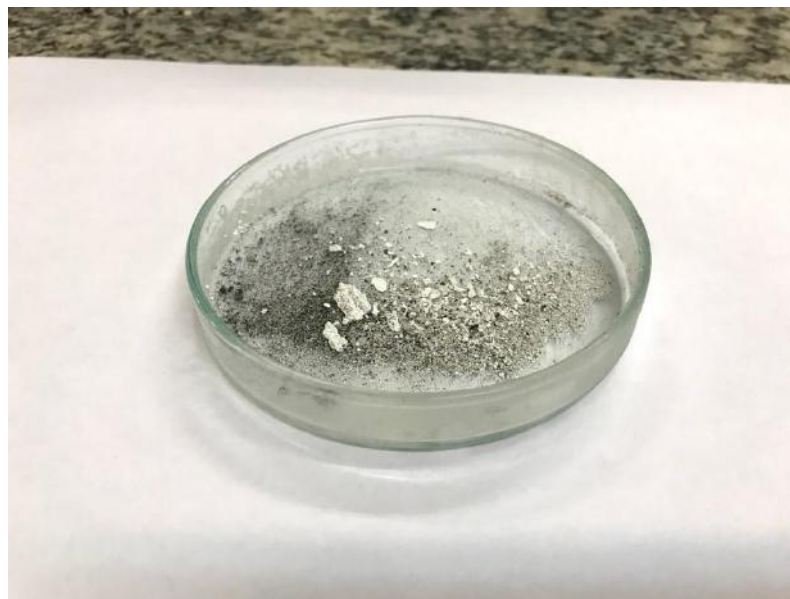


Figura 24 – Aspecto do material recarbonatado por 168 horas

4.3 ESTIMATIVA DA CAPTURA DIRETA DE CO₂

As Tabelas 3 e 4 apresentam os dados e os cálculos realizados em base a massa inicial de cada amostra.

Tabela 3 – Dados de massa para as amostras

Amostra	Massa seca (%)	Massa após decomposição do Ca(OH) ₂ (%)	Massa após decomposição do CaCO ₃ (%)	Massa calcinada (%)
Casca de ovo	98,15	89,64*	49,62	49,62
Absorvente	99,60	92,71	88,65	88,65
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	98,65	91,89	80,01	80,01
17-20h - Ponte do Saber sábado	99,31	92,52	87,63	87,63
168h - Ponte do Saber	99,09	92,39	66,81	66,81

*a casca de ovo não possui hidróxido de cálcio, neste caso são outros componentes como a película orgânica que se queima na faixa de 200 a 600°C.

Tabela 4 – Dados calculados de água livre, água combinada, CO₂, Ca(OH)₂, CaCO₃ e de captura direta

Amostra	Água livre (%)	Água combinada (%)	CO ₂ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ total (%)	Captura direta (%)
Casca de ovo	1,85	-	40,02	-	90,95	-
Absorvente	0,40	6,89	4,06	28,33	9,23	-
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	1,35	6,76	11,88	27,79	27,00	7,82
17-20h - Ponte do Saber sábado	0,69	6,79	4,89	27,91	11,11	0,83
168h - Ponte do Saber	0,91	6,70	25,58	27,54	58,14	21,52

Ao analisar os dados das Tabelas 3 e 4 é possível avaliar o potencial da casca de ovo na captura de carbono de acordo com as condições da atmosfera local. Os cálculos levam em consideração os dados gerados diretamente pela análise e, apesar de não ser a comparação mais correta, permitem a percepção de que o material proveniente da calcinação da casca de ovo de fato é eficaz a captura do carbono. Além disso, como discutido no item 2.3.2, observa-se que a casca de ovo é um material rico em carbonato de cálcio, que representa mais de 90% de sua composição, e possibilita a obtenção de um material calcinado com alto percentual de CaO.

As Tabelas 5 e 6 apresentam os dados e os cálculos realizados em base a massa do absorvente. Conforme explicitado no item 4.4, os dados para os materiais carbonatados serão multiplicados pela massa calcinada do absorvente (88,65) e divididos pelas suas respectivas massas calcinadas, obtendo então os dados na base do absorvente. Pode-se perceber que os dados para o absorvente são iguais aos da Tabela 3 e 4, isso porque o material seria colocado na base dele mesmo, ou seja, os dados se repetiriam.

Tabela 5 – Dados de massa para as amostras

Amostra	Massa seca (%)	Massa após decomposição do Ca(OH) ₂ (%)	Massa após decomposição do CaCO ₃ (%)	Massa calcinada (%)
Casca de ovo	175,35	160,15	88,65	88,65
Absorvente	99,60	92,71	88,65	88,65
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	109,30	101,81	88,65	88,65
17-20h - Ponte do Saber sábado	100,47	93,60	88,65	88,65
168h - Ponte do Saber	131,48	122,59	88,65	88,65

*a casca de ovo não possui hidróxido de cálcio, neste caso são outros componentes como a película orgânica que se queima na faixa de 200 a 600°C.

Tabela 6 – Dados calculados de água livre, água combinada, CO₂, Ca(OH)₂, CaCO₃ e de captura direta

Amostra	Água livre (%)	Água combinada (%)	CO ₂ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ total (%)	Captura direta (%)
Casca de ovo	3,31	-	71,50	-	162,50	-
Absorvente	0,40	6,89	4,06	28,33	9,23	-
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	1,50	7,49	13,16	30,79	29,92	9,10
17-20h - Ponte do Saber sábado	0,70	6,87	4,95	28,24	11,24	0,89
168h - Ponte do Saber	1,21	8,89	33,94	36,55	77,14	29,88

As tabelas acima permitem uma comparação mais correta, pois é considerada a mesma base das curvas. Nota-se que apesar do mesmo tempo de exposição de 3h, na sexta-feira a captura de CO₂ foi muito superior em relação ao sábado, sendo observado um valor de captura direta 10,22 vezes maior. Isso se deve ao intenso fluxo de veículos na Ilha do Fundão, especialmente as sextas-feiras no final da tarde, quando há congestionamento próximo a Ponte do Saber. O alto volume de veículos provoca, conseqüentemente, maior liberação de CO₂ devido a queima de combustíveis fósseis nos motores dos automóveis, gerando também outros gases como os poluentes atmosféricos (NO_x, SO_x, CO, etc) e particulados.

O material exposto ao ar no sábado não apresentou grande percentual de captura devido ao movimento na Ilha do Fundão, que é muito reduzido nos fins de semana. Nos sábados há poucas pessoas circulando pelo local, assim como o número de carros e linhas de ônibus passando pela Cidade Universitária para acessar a Ponte do Saber é menor. Deste modo, a quantidade de gases estufa e poluentes atmosféricos é reduzida.

Em relação ao material recarbonato exposto por 168 horas, devido ao tempo de exposição, apresentou o maior percentual de captura do carbono.

A Figura 25 apresenta as curvas TG do absorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do absorvente.

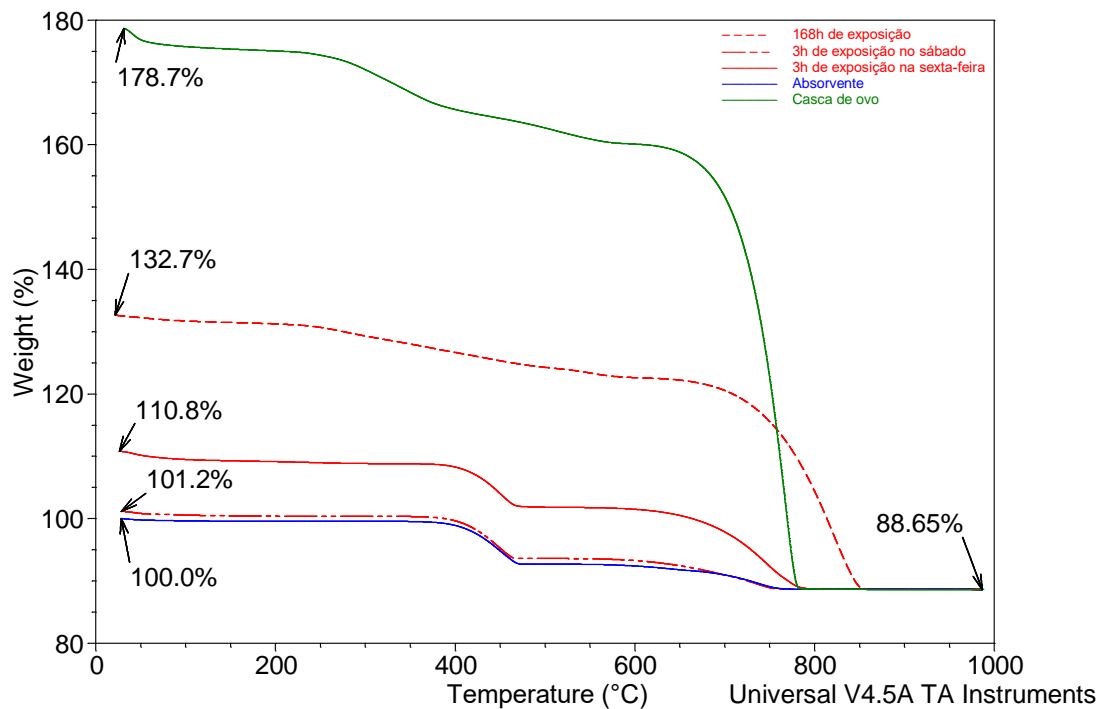


Figura 25 – Curvas TG do absorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do absorvente

Observando a Figura 25 nota-se que a referência é o material absorvente que inicia com 100% de sua massa. Como os dados das curvas dos materiais recarbonatados foram calculados na base da massa do absorvente, eles apresentam valores iniciais de massa superiores a 100% devido a captura de CO_2 , que não ocorreu no caso do absorvente. Nota-se que a casca de ovo também apresentou massa inicial acima de 100% (175,35), o que se deve ao fato de que ela não sofreu calcinação, assim sendo, ao ser comparada ao material absorvente, já calcinado, sua massa inicial ficou acima de 100%.

As curvas mostram que todos os materiais expostos ao ar próximo a Ponte do Saber apresentaram carbonatação, com destaque para a carbonatação ocorrida na sexta-feira entre 17 e 20h, que se mostrou muito superior à ocorrida no sábado (10,22 vezes maior). Pressupõe-se, então, maior nível de poluição atmosférica, pois os maiores níveis de dióxido de carbono indicam maiores níveis de poluentes atmosféricos que também são gerados na combustão nos motores dos automóveis, como NO_x , SO_x e particulados.

A maior captura direta de carbono ocorreu no teste de exposição do material por 168 horas, evidenciando o fato de que o tempo de exposição tem relação direta com o potencial de absorção.

Em relação a estimativa do percentual de captura de carbono, essa poderia ser feita a partir da subtração da massa inicial de adsorvente (100%) da massa inicial obtida para os materiais recarbonatados com base a massa do adsorvente, mostrada na Figura 25. No entanto, esse cálculo não forneceria os mesmos resultados de captura de CO₂ mostrados na Tabela 6, que apresenta valores inferiores. Isso ocorre porque as massas iniciais da Figura 25 levam em consideração outros componentes existentes nos materiais, como a água, por exemplo.

A Figura 26 apresenta as curvas DTG do adsorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do adsorvente.

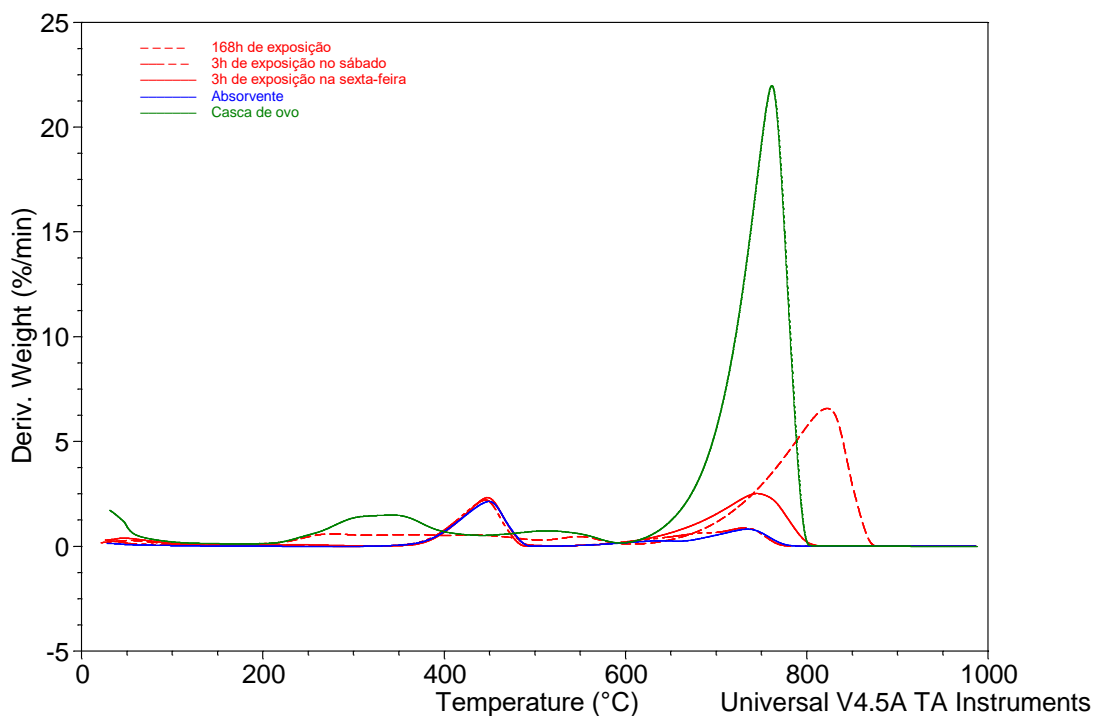


Figura 26 – Curvas DTG do adsorvente, da casca de ovo e dos materiais recarbonatados em base a massa do adsorvente

Observando as curvas DTG verifica-se maiores picos de variação de massa entre 600 e 900 °C, referentes à perda de CO₂. No caso do teste realizado na sexta-feira, quando comparado com carbonatação de sábado, nota-se que a diferença está exatamente no pico entre 600 e 900 °C, o que evidencia a maior captação de CO₂ devido a presença dos automóveis e congestionamentos no local de análise. O CO₂ capturado é perdido durante a análise térmica (entre 600 e 900 °C), gerando o sinal de perda de massa na curva TG e o pico DTG respectivo.

O caso de 168 dias apresentou a maior captura devido ao maior tempo de reação. A casca de ovo, por sua vez, apresentou maior pico entre 600 e 900°. Como não sofreu nenhum

tipo de tratamento térmico, todo seu conteúdo de CO_2 foi perdido durante a decomposição térmica de seus componentes de CaCO_3 .

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

O propósito deste trabalho foi desenvolver um método e estimar a captura direta do CO₂ na via próxima a Ponte do Saber, na Ilha do Fundão. De acordo com os dados obtidos pode-se concluir que casca de ovo de galinha possibilitou a geração de um material absorvente eficaz na captura direta de CO₂, conforme os ensaios realizados num dia útil (sexta-feira) e num dia não útil (sábado). A análise térmica, assim como a utilização de um forno programável, se mostrou um método eficaz na caracterização e quantificação dos componentes da casca de ovo, material absorvente e dos materiais recarbonatados, auxiliando nos cálculos dos resultados de captura direta.

Os experimentos permitiram estimar as capturas em um dia útil e um dia não útil e mostraram que na sexta-feira o material absorvente capturou a massa de 9,10% de CO₂, enquanto no sábado a captura direta foi de 0,89%, ou seja, uma captura 10,22 maior na sexta-feira. Essa diferença se deve ao intenso tráfego e congestionamentos em dias úteis, que provocam maior queima de combustíveis, gerando mais CO₂, o qual foi capturado pelo absorvente e, finalmente, foi identificado por análise térmica ao ser gerado por decomposição.

Portanto, o método proposto para estimar a captura direta apresentou dados coerentes, considerando as características térmicas das amostras. Destaca-se que o estudo da captura direta de CO₂ utilizando materiais alternativos é de elevada importância técnica e ambiental. A casca de ovo de galinha é considerada um resíduo, mas que, por ser constituída majoritariamente por carbonato de cálcio, possibilita a obtenção de óxido de cálcio e sua utilização como método alternativo de captura de carbono.

Considerando seu consumo mundial, que chega a ser de milhões de toneladas anuais em alguns países, observa-se, do ponto de vista ambiental, a quantidade de resíduos gerados que resultam em poluição. Há então a necessidade de uma destinação adequada a esses resíduos e a utilização para captura de CO₂ diminui os custos de preparação de sorventes e elimina os resíduos simultaneamente. Neste sentido, futuros estudos devem ser conduzidos avaliando as alternativas para captura de CO₂ utilizando resíduos, que podem auxiliar na diminuição dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, S.; NSIAH, C. Reducing carbon dioxide emissions; Does renewable energy matter? *Sci. Total Environ.*, 693, pp. 1-9, 2019.

BAENA-MORENO, F.M.; RODRÍGUEZ-GALÁN, M.; VEGA, F.; ALONSO-FARIÑAS, B.; ARENAS, L.F.V.; NAVARRETE, B. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41:12, 1403-1433, 2019.

BAIRD, C; CANN, M. *Environmental Chemistry*. 5th edition. W. H. Freeman. 2012.

BANERJEE, A.; PANDA, S.; SIDDHANTA, M.; CHAKRABARTI, S.; CHAUDHURI, B.; BHATTACHARJEE, S. Utilisation of eggshell membrane as an adsorbent for carbon dioxide. *Int. J. Global Warming*, Vol. 2, No. 3, pp.252–261, 2010.

BHATIA, S.; BHATIA, R.; JONG-MIN, J.; KUMAR, G.; YANG, Y. Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 110, 2019.

BEEDLOW, P.; TINGEY, D.; PHILLIPS, D.; HOGSETT, W.; OLSZYK, D. Rising Atmospheric CO₂ and Carbon Sequestration in Forests. *Frontiers in Ecology and The Environment - FRONT ECOL ENVIRON*. 2. 315-322. 10.1890/1540-9295, 2004.

BLUNDEN, J; D. S. ARNDT, EDS. *State of the Climate in 2018*. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 100(9), Si–S305, 2019.

BODEN, T. A., MARLAND, G., AND ANDRES, R. J.: Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, TN, 2010.

BRUHWILER, L., A. M. MICHALAK, R. BIRDSEY, J. B. FISHER, R. A. HOUGHTON, D. N. HUNTZINGER, AND J. B. MILLER: Chapter 1: Overview of the global carbon cycle. In *Second State of the Carbon Cycle Report (SOCCR2): A Sustained Assessment Report* [Cavallaro, N., G. Shrestha, R. Birdsey, M. A. Mayes, R. G. Najjar, S. C. Reed, P. Romero-

Lankao, and Z. Zhu (eds.)]. U.S. Global Change Research Program, Washington, DC, USA, pp. 42-70, 2018.

CASTILHO, S.; KIENNEMANN, A.; PEREIRA, M.; SOARES DIAS, A. P. Sorbents for CO₂ capture from biogenesis calcium wastes. *Chemical Engineering Journal*. 226. 146 – 153, 2013.

CHEN, C., TAVONI, M. Direct air capture of CO₂ and climate stabilization: A model based assessment. *Climatic Change* 118, 59–72, 2013.

COSTA, I.V.L. Proposta de Estrutura Regulatória para Sequestro Geológico de CO₂ no Brasil e uma Aplicação para o estado do Rio de Janeiro. Tese (doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE/ Programa de Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DAENGPROK, W.; MINE, Y.; GARNJANAGOONCHORN W. Fermented pork sausage fortified with commercial or hen eggshell calcium lactate. *Meat Sci.*, v. 62, n. 2, p. 199-204, 2000.

DWECK, J. et al. Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Budapest, v. 97, p. 85-89, July 2009.

EL PAÍS. (2016). Acordo de Paris: os pontos-chave do pacto sobre a mudança climática. Disponível em:
http://brasil.elpais.com/brasil/2016/11/02/internacional/1478101060_412467.html, acesso em 01/06/2020.

FARMER, G. T; COOK, J. (2013). *Climate Change Science: A Modern Synthesis. Volume 1: The physical climate*. Springer Netherlands.

FRIEDLINGSTEIN, P; JONES, M. W; O'SULLIVAN, M; ANDREW, R. M; HAUCK, J; PETERS, G. P; PETERS, W; PONGRATZ, J; SITCH, S; LE QUÉRÉ, C; BAKKER, D. C. E; CANADELL, J. G; CIAIS, P; JACKSON, R. B; ANTHONI, P; BARBERO, L; BASTOS, A; BASTRIKOV, V; BECKER, M; BOPP, L; BUITENHUIS, E; CHANDRA, N; CHEVALLIER, F; CHINI, L. P; CURRIE, K. I; FEELY, R. A; GEHLEN, M; GILFILLAN, D; GKRTZALIS, T; GOLL, D. S; GRUBER, N; GUTEKUNST, S; HARRIS, I; HAVERD, V; HOUGHTON, R.

A; HURTT, G; ILYINA, T; JAIN, A. K; JOETZJER, E; KAPLAN, J. O; KATO, E; KLEIN GOLDEWIJK, K; KORSBAKKEN, J. I; LANDSCHÜTZER, P; LAUVSET, S. K; LEFÈVRE, N; LENTON, A; LIENERT, S; LOMBARDOZZI, D; MARLAND, G; MCGUIRE, P. C; MELTON, J. R; METZL, N; MUNRO, D. R; NABEL, J. E. M. S; NAKAOKA, S. I; NEILL, C; OMAR, A. M; ONO, T; PEREGON, A; PIERROT, D; POULTER, B; REHDER, G; RESPLANDY, L; ROBERTSON, E; RÖDENBECK, C; SÉFÉRIAN, R; SCHWINGER, J; SMITH, N; TANS, P. P; TIAN, H; TILBROOK, B; TUBIELLO, F. N; VAN DER WERF, G. R; WILTSHIRE, A. J; ZAEHLE, S. Global Carbon Budget 2019. *Earth Syst. Sci. Data*, V. 11, N. 4, p. 1783–1838, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>, acesso em 01/06/2020.

GAMBHIR, A., TAVONI, M. Direct Air Carbon Capture and Sequestration: How It Works and How It Could Contribute to Climate-Change Mitigation. *One Earth*. 2019.

HANSELL, D. A.; CARLSON, C.A.; REPETA, D.J.; SCHLITZER, R. Dissolved organic matter in the ocean: New insights stimulated by a controversy, *Oceanography*, 22, 52–61, 2009.

HARKIN, T; HOADLEY, A; HOOPER, B. Reducing the energy penalty of CO₂ capture and compression using pinch analysis, *J. Clean. Prod.* 18, 857–866, 2010.

HE, S.; HU, Y.; HU, T.; MA, A.; JIA, Q.; SU, H.; SHAN, S. Investigation of CaO-based sorbents derived from eggshells and red mud for CO₂ capture. *Journal of Alloys and Compounds*. 701, 2017.

HU, Y.C.; JIA, Q.M.; SHAN, S.Y.; LI, S.M.; JIANG, L.H.; WANG, Y.M. Development of CaO-based sorbent doped with mineral rejects-bauxite-tailings in cyclic CO₂ capture. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 46, 155 e 159, 2015.

HUIJGEN, W.; COMANS, R. CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. 2005.

IEA/GHG. CO₂ capture in the cement industry. Cheltenham, UK: International Energy Agency, OECD/IEA, Paris. Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme; 2008.

IPCC (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A.

Johnson (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.

IPCC (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp, 2005.

IPCC (2007). Climate Change: Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

IPCC (2018). Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.

JIANG, J.G.; DU, X.J.; CHEN, M.Z.; ZHANG, C. Continuous CO₂ capture and MSWI fly ash stabilization, utilizing novel dynamic equipment. Environ. Pollut. 157, 2933 e 2938, 2009.

KLEMES, J.J.; VARBANOV, P.S.; PIERUCCI, S.; HUISINGH, D. Minimising emissions and energy wastage by improved industrial processes and integration of renewable energy. J. Clean. Prod. 18, 843 e 847, 2010.

KOEHLER, N.F.N. Simulação da captura de CO₂ por meio de pós-combustão de carvão mineral. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Energia. Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2015.

LEUNG, D. Y. C., CARAMANNA, G., & MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 426-443, 2014.

LI, Y.; SU, M.; XIE, X.; WU, S.; LIU, C. CO₂ capture performance of synthetic sorbent prepared from carbide slag and aluminum nitrate hydrate by combustion synthesis. *Appl. Energy* 145, 60 e 68, 2015.

MACNEIL, J. Composition of egg shell. *Egg industry*, v. 102, p. 15-17, 1997.

MANAHAN, S. *Environmental Chemistry*. 10th edition. CRC Press - Taylor & Francis Group, 2017.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E.D. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture, *Environ. Sci. Technol.* 43, 7117–7122, 2009.

MIKULČIĆ, H., RIDJAN SKOV, I., DOMINKOVIĆ, D. F., WAN ALWI, S.R., MANAN, Z.A., TAN, R., DUIĆ, N., HIDAYAH MOHAMAD, S.N., WANG, X. Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, vol. 114(C), pages 1-1. 2019.

MILLER, B. *Fossil Fuel Emissions Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems*. Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2015.

Ministério do Meio Ambiente, 2007. Disponível em: mma.gov.br/informma/item/4125-combustiveis-fosseis-sao-maiores-responsaveis-pelo-efeito-estufa. Acesso em 21/11/2019.

MUKHERJEE, A.; OKOLIE, J.; ABDELRASOUL, A.; NIU, C.; DALAI, A. Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*. 83, 2019.

MURAKAMI, F.S.; RODRIGUES, P.O.; CAMPOS, S.M.T.; SILVA, M.A.S. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(3): 658-662, 2007.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. Earth System Research Laboratories. Trends in atmospheric carbon dioxide. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>, acesso em 08/01/2020.

NORWEGIAN INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH, 2011. Disponível em: <https://www.fhi.no/en/publ/2011/co2-capture-health-effects-of-amine/>. Acesso em 08/01/2020.

OLIVEIRA, C.C.N. Potencial Técnico e Econômico da Aplicação de Rotas de Captura de Carbono em Processos Industriais Brasileiros. Dissertação (mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE/ Programa de Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PHILANDER, S. G. Encyclopedia of Global Warming and Climate Change. Second Edition. Princeton University, SAGE Publications, 2012.

QANBARI, F; POOLADI-DARVISH, M; TABATABAIE, S. H; GERAMI, S. Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor. Energy Procedia, V. 4, P. 3997-4004, 2011.

RACKLEY, S. A. Carbon capture and storage. First Edition, Butterworth-Heinemann, 2010.

RASHIDI, N.A., SUZANA, Y. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. Journal of CO₂ Utilization. 13. 1-16., 2016.

RIVERA-TINOCO, R; BOUALLOU, C. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂ capture. J. Clean. Prod., 18, pp. 875-880, 2010.

RODRIGUES, A.S.; ÁVILA, S.G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. Revista Virtual de Química, 2017, 9 (2), 596-607.

ROTTY, R. M. Distribution of and change in industrial carbon dioxide production. Journal of Geophysical Research 88 (C2):1301-1308, 1983.

ROYAL SOCIETY. Geoengineering the Climate: Science, Governance and Uncertainty, 2009. Disponível em:

https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2009/8693.pdf.

Acesso em 06/09/2020.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em Materiais Híbridos. *Revista Virtual de Química*, 6 (1), 112-130, 2014.

Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v6n1a09.pdf>, acesso em 06/09/2020.

SANZ-PÉREZ, E.S., MURDOCK, C.R., DIDAS, S.A., JONES, C.W. Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews*, 116 (19), 11840-11876. 2016.

SCHAAFSMA, G. Bioavailability of calcium and magnesium. *Eur. J. Clin. Nutr.*, v. 51, p. S13-S16, 1997.

SCHAEFFER, R. Curso: “Mudanças climáticas e outros desafios do Antropoceno”. COPPE/UFRJ, 2019.

SEEG. Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa. Tabela geral de dados: Brasil e Estados. Disponível em: https://seeg-br.s3.amazonaws.com/2019-v7.0/download/SEEG7-2019-Tabelao_SEEG_GERAL-BR_UF_2019.10.31.xlsx, acesso em 10/06/2020.

SHAN, s.; MA, A.; HU, Y.; JIA, Q.; WANG, Y.; PENG, 7. Development of sintering-resistant CaO-based sorbent derived from eggshells and bauxite tailings for cyclic CO₂ capture. *Environmental Pollution*, 208, 546-552, 2016.

SILVEIRA, T.S. O clima urbano da Ilha do Fundão/RJ - ilhas de calor, qualidade da água da chuva e poluição atmosférica. 2010. 73 f. Monografia - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geografia, 2010.

SMIT, B.; PARK, A-HA.; GADIKOTA, G. The grand challenges in carbon capture, utilization, and storage. *Front. Energy Res.* 2:55, 2014.

SOLOMON, S.; PLATTNER, G.; FRIEDLINGSTEIN, P. Irreversible Climate Change Due to Carbon Dioxide Emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 106. 1704-9, 2009

SUNDQUIST, E.T. Geologic Analogs: Their Value and Limitations in Carbon Dioxide Research. In: Trabalka J.R., Reichle D.E. (eds) *The Changing Carbon Cycle*. Springer, New York, NY, 1986.

Technology Roadmap Carbon capture and storage, OECD/IEA, 2009. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CCS_Roadmap.pdf.

TEIR, S. Fixation of Carbon Dioxide by Producing Carbonations from Minerals and Steelmaking Slags. Helsinki University of Technology, Department of Energy Technology, 2008.

TENG, Y; ZHANG, D. Long-term viability of carbon sequestration in deep-sea sediments. *Science Advances*, V. 4, N.7. 2018.

THAPON, J. L.; BOURGEOIS, C. M. L'Oeuf et les ovoproduits. Paris : Lavousier Technique et Documentation, p. 344, 1994.

TOFTEGAARD, M., BRIX, J., JENSEN, P., GLARBORG, P., JENSEN, A. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. Dinamarca, 2010.

TORQUEBIAU, E.. Le changement climatique, un défi pour la recherche : l'exemple de l'initiative « 4 ‰ ». *OCL*, 24 (1), 108. 2017.

TRZEPIZUR, K. P. Waste Ca (Eggshells) natural materials for CO₂ capture. Thesis to obtain the Master of Science Degree in Energy Engineering and Management, Técnico Lisboa, Lisboa, 2017.

UCAR. University Corporation for Atmospheric Research. Carbon Cycle Diagram. Disponível em: <https://scied.ucar.edu/carbon-cycle-diagram-doe>, acesso em 28/05/2020.

WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceramics International*, Volume 37, Issue 8, pages 3291-3298, 2011.