



# Avaliação da captura de CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios

Bernardo Gorini de Araujo Passos Pacheco

Projeto Final em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Prof. Jo Dweck, D.Eng.

Julho de 2015

# **Avaliação da captura de CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios**

***Bernardo Gorini de Araujo Passos Pacheco***

Projeto Final em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Érica de Melo Azevedo, M.Sc.

---

Margarida Castello, D.Sc.

---

Valeria Castro de Almeida, D.Sc.

Orientado por:

---

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

---

Jo Dweck, D.Eng.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2015

Pacheco, Bernardo Gorini de Araujo Passos.

Avaliação da captura de CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios / Bernardo Gorini de Araujo Passos Pacheco. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2015.

xiii, 46p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientador: Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha e Prof. Jo Dweck.

1. Captura. 2. Dióxido de carbono. 3. Materiais cimentícios. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Armando Lucas Cherem da Cunha. 6. Jo Dewck.

I. Avaliação da captura de CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios.

Dedico este trabalho

Aos meus pais e avós, por terem me dado a base para a formação do meu caráter e suporte financeiro para chegar até aqui.

Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço aos professores Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha pela atenção e paciência dedicados a mim, além dos conhecimentos transmitidos ao me orientarem neste trabalho.
- Agradeço a Maria Teresa, técnica do laboratório do professor Jo Dweck, por toda ajuda e compreensão ao longo do desenvolvimento deste trabalho.
- Agradeço ao professor Donato Aranda e a gerente Claudia Danielle, por disponibilizar a atenção, o conhecimento e as instalações da (Unidade Protótipo de Catalisadores) PROCAT durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Agradeço meus pais e avós pelo suporte financeiro e pela educação que me tornou o que sou hoje. Em especial a minha mãe recém falecida que sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e ruins.
- Agradeço ao meu irmão, por ter dividido comigo suas experiências e pelo carinho pela qual ele sempre teve por mim.
- Agradeço aos meus colegas de estágio por terem me dado suporte emocional e nas análises que decorreram na PROCAT.
- Agradeço a minha namorada que sempre me aturou e me deu suporte nos momentos difíceis ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.
- Agradeço a todos meus colegas de graduação.
- Agradeço aos professores da Escola de Química que me transmitiram conhecimento para me tornar Engenheiro Químico.
- Agradeço aos funcionários da EQ por sempre atenderem minhas reivindicações com atenção e compreensão.

*(Bernardo Gorini de Araujo Passos Pacheco)*

# AVALIAÇÃO DA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POR MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Bernardo Gorini de Araujo Passos Pacheco

Orientador: Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.  
Prof. Jo Dweck, D.Sc.

Com o intuito de amenizar os efeitos do aquecimento global, que acarretam mudanças climáticas e o aumento da frequência de calamidades meteorológicas, leis foram e continuam sendo criadas para redução e controle da emissão de gases. Portanto, é de maior interesse das indústrias que novas tecnologias de tratamento sejam desenvolvidas.

Nesse panorama este trabalho propõe um estudo sobre a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios. O processo ocorre pela reação de carbonatação do Ca(OH)<sub>2</sub> presente nos materiais cimentícios hidratados gerando CaCO<sub>3</sub>. Um protótipo foi desenvolvido para a realização dos ensaios, onde o cimento hidratado era adicionado em água em três frascos lavadores acoplados. Assim, CO<sub>2</sub> de elevada pureza, era borbulhado pelas soluções.

Nos ensaios de captação foi utilizado cimento Portland tipo II (CPII) e a avaliação da eficácia do processo de absorção foi feita pela quantificação das fases hidratadas através de ensaios de análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).

Foram avaliados a influência do tamanho de partícula das amostras de cimento hidratado (amostras de 0,15 a 0,71mm e de 2,38 a 4,76mm) e o tempo de contato do gás com o meio líquido através da variação da vazão do mesmo (vazões de 25mL/min e 50mL/min). Em todos os ensaios uma mesma quantidade de gás a ser capturado foi utilizada.

Foram captados 64,2% de CO<sub>2</sub> no ensaio utilizando menores tamanho de partículas de cimento hidratado e menor vazão de gás. Para partículas maiores, a variação da vazão não influenciou de forma significativa o fenômeno de absorção e a maior captação foi de 19,3% correspondendo ao ensaio de menor vazão de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram-se promissores para aplicação industrial futura na captação de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

### EVALUATION OF CO<sub>2</sub> CAPTURE FOR CEMENT MATERIALS

In order to mitigate the effects of global warming, which cause climate change and increases the frequency of weather disasters, laws have been created for the reduction and control of gas emissions. Therefore, the industries are interested to develop new treatment technologies.

In this scenario, this paper proposes a study on the capacity of CO<sub>2</sub> absorption by cement materials. The process is based in the carbonation reaction of Ca(OH)<sub>2</sub>, present in the hydrated cements, forming CaCO<sub>3</sub>. The study was made in a prototype developed by the author. In sequence, high purity CO<sub>2</sub> was bubbled through the solution.

In uptake assays, using Portland cement type II (CPII), was evaluated the effectiveness of the absorption process by quantification of hydrated phases by thermogravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) .

The influence of the particle size of the hydrated cement samples (samples of 0.15 to 2.38 and 0.71 mm to 4,76mm) and the gas contact time with the liquid (flow rate 25ml / min and 50 mL / min) was evaluated. In all tests, the same amount of gas was used.

In the test, using smaller particles size of the hydrated cement and lower flow of gas was captured 59.9% of CO<sub>2</sub>. The tests using the larger particles, the variation in the flow rate didn't influence the phenomenon of absorption and the increased uptake was 15.1% corresponding to the lower flow assay of CO<sub>2</sub>. The results were promising for future industrial use in capturing CO<sub>2</sub>.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I - Introdução</b> .....	<b>1</b>
I.1 Motivação.....	1
I.2 Objetivo geral.....	2
I.3 Objetivo específico.....	2
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
II.1 As termelétricas e o panorama brasileiro de emissões.....	3
II.2 Principais tecnologias para absorção de gases .....	6
II.2.1 Absorção física .....	7
II.2.2 Absorção química .....	8
II.2.3 Absorção físico-química .....	9
II.3 Principais tecnologias para adsorção de gases .....	10
II.4 Processos de separação por membranas .....	11
II.5 Cimento Portland e seus componentes .....	12
II.6 Hidratação de cimento Portland.....	13
II.7 Reação de carbonatação do cimento.....	17
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos</b> .....	<b>19</b>
III.1 Protótipo de tratamento de gases .....	19
III.2 Materiais e Métodos.....	20
III.2.1 Cimento Portland II .....	20
III.2.2 CO <sub>2</sub> .....	21
III.3 Ensaio de captação.....	22
III.3.1 Vazão do gás.....	23
III.3.2 Tamanho de partícula do cimento Portland hidratado .....	23
III.4 Avaliação do processo de captação de CO <sub>2</sub> .....	24
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussões</b> .....	<b>26</b>

IV.1 Caracterização do cimento CII .....	26
IV.1.1 Análise termogravimétrica (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).....	26
IV.1.2 Difração de raio X (DRX).....	30
IV.1.3 Área superficial (BET) .....	31
IV.1.4 Análise fotovisual do cimento macerado .....	32
IV.1.5 Análise do pH resultante nas soluções aquosas .....	32
IV.2 Avaliação da Carbonatação do cimento CII .....	32
IV.2.1 Análises TG/DTG e DTA nos ensaios de captação .....	33
<b>Capítulo V – Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>41</b>
V.1 Conclusões.....	41
V.2 Sugestões.....	41
<b>Capítulo VI – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>42</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura I.1</b> Esquema representativo do efeito estufa .....	1
<b>Figura II.1</b> Estrutura molecular das principais alcanolaminas de uso comercial.	9
<b>Figura III.1</b> Modelo esquemático do protótipo .....	19
<b>Figura III.2</b> Protótipo de tratamento de gases .....	19
<b>Figura III.3</b> Preparo das amostras para análise por DRX .....	21
<b>Figura III.4</b> Amostras de cimento Portland II (razão água/cimento 0,5) .....	22
<b>Figura IV.1</b> Curvas TG/ DTG e DTA referentes a amostra de CPlI sem hidratação (a), após 1h de hidratação (b), após 24h de hidratação (c), após 1 semana de hidratação (d) e após 28 dias de hidratação (e) .....	28
<b>Figura IV.2</b> Caracterização da hidratação do CPlI .....	29
<b>Figura IV.3</b> Percentual inicial de carbonato e de hidróxido de cálcio após a hidratação .....	30
<b>Figura IV.4</b> Análise por difração por raio X (DRX) .....	31
<b>Figura IV.5</b> Imagens do cimento hidratado com partículas grossas (2,38 a 4,76mm) e finas (0,15 a 0,71 mm). Aumento de 400x .....	32
<b>Figura IV.6</b> TG/DTG e DTA após o teste F 25 dos fracos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .	34
<b>Figura IV.7</b> TG/DTG e DTA após o teste F 50 dos fracos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .	35
<b>Figura IV.8</b> TG/DTG e DTA após o teste G 25 dos fracos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .	37
<b>Figura IV.9</b> TG/DTG e DTA após o teste G 50 dos fracos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .	38
<b>Figura IV.10</b> Caracterização das amostras carbonatadas do CPlI .....	39

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1</b> Consumo de Combustíveis Fósseis na Geração Termelétrica no Brasil: Centrais Elétricas de Serviço Público .....	3
<b>Tabela II.2</b> Emissões de GEE do Parque Termelétrico Brasileiro .....	4
<b>Tabela II.3</b> Padrão de Qualidade do Ar, Resolução CONAMA nº 3, de 26/06/1990 .....	5
<b>Tabela II.4</b> Tecnologias para remoção de gases ácidos .....	7
<b>Tabela III.1</b> Tabela de experimentos .....	24
<b>Tabela IV.1</b> Caracterização da hidratação do CPII .....	29
<b>Tabela IV.2</b> Percentual de carbonato e de hidróxido de cálcio .....	30
<b>Tabela IV.3</b> Caracterização das amostras carbonatadas do CPII .....	39
<b>Tabela IV.4</b> Percentual de CaCO <sub>3</sub> formado na carbonatação .....	40
<b>Tabela IV.5</b> CO <sub>2</sub> absorvido pelo protótipo .....	40

## NOMENCLATURA

MME – Ministério de Minas e Energia

GEE – Gases do Efeito Estufa

MEA – Monoetanolamina

DEA – Dietanolamina

MDEA – Metildietanolamina

TEA – Trietanolamina

AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol

DIPA – Di-iso-propil-amina

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

TG – Termogravimetria

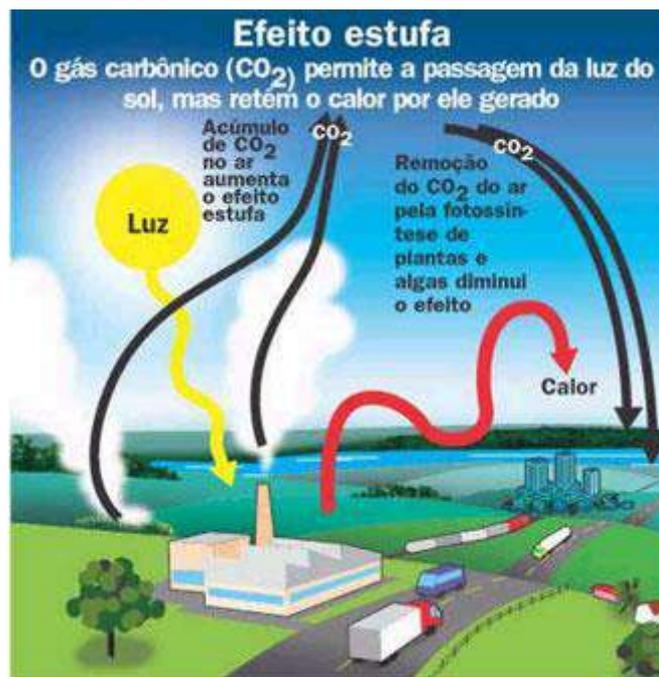
DRX – Difractometria de raios X

CPII – Cimento Portland do tipo II

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### I.1 Introdução

O aquecimento global é um fenômeno climático que vem sendo estudado a muitos anos. Uma das causas deste fenômeno é a emissão de gases poluentes gerados por queima de combustíveis fósseis, como carvão, além de derivados do petróleo. Esse efeito ocorre, pois, a superfície terrestre absorve radiação emitida pelo sol e a irradia de volta para a atmosfera sob forma de calor, onde moléculas de metano (CH<sub>4</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), absorvem tais ondas e irradiam uma parte dessa energia de volta para a superfície, causando um aumento da temperatura superficial terrestre conforme mostra a Figura I.1 (SILVA e PAULA, 2009).



**Figura I.1** Esquema representativo do efeito estufa

Fonte: SOBIOLOGIA, 2015.

Tendo em vista o grande aumento da emissão de gases poluentes para a atmosfera, e com isso o agravamento do efeito estufa, novas pesquisas são necessárias em processos mais eficazes e simples de captação e tratamento de gases.

A absorção de CO<sub>2</sub> por materiais cimentícios mostra-se uma alternativa viável, uma vez que se utiliza de materiais relativamente baratos, de fácil manipulação e com possibilidade de aplicação do resíduo formado após o processo de captação.

## **I.2 Objetivo Geral**

Desta forma, o objetivo geral desse estudo foi avaliar a possibilidade de uso de cimento hidratado na captura do gás poluente CO<sub>2</sub>. A tecnologia desenvolvida poderá ser implantada em usinas termelétricas, que utilizam o carvão mineral como fonte principal de energia e são responsáveis por emissões consideráveis desse gás.

## **I.3 Objetivos específicos**

Entre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- i. Desenvolver e montar um protótipo para absorção de CO<sub>2</sub> em escala laboratorial;
- ii. Estimar a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> por cimento Portland tipo II, através da análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG);
- iii. Avaliar a influência do tamanho de partícula de cimento hidratado no processo de captura de CO<sub>2</sub>;
- iv. Avaliar a influência da vazão de gás no processo de captura de CO<sub>2</sub>.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos, sendo o primeiro o de introdução e descrição dos objetivos gerais e específicos.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos processos de absorção e adsorção de CO<sub>2</sub>, além do processo de hidratação de cimento Portland, no capítulo 3 é explicada a metodologia experimental adotada durante os ensaios, no capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e suas discussões pertinentes. Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as sugestões para futuros trabalhos e no capítulo 6 as Referências Bibliográficas consultadas.

## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

### II.1 As termoeletricas e o panorama brasileiro de emissões

Entre os processos que envolvem a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, se destaca no Brasil a geração de energia por termoeletricas. Em momentos de crise energética, principalmente devido a ausência de chuvas por longos períodos, o país foi obrigado a acionar suas unidades reservas. Dentre o uso de outras matrizes temos as termoeletricas à carvão como as de Candiota, escolhidas devido à uma considerável disponibilidade do carvão na região em que essas se encontram, se comparado a outros combustíveis possíveis.

Segundo o Balanço Energético Nacional feito pelo Ministério de Minas e Energia (MME) em 2001, já era possível perceber o crescimento do setor termoeletrico no Brasil, principalmente daquele que usa como combustível o carvão conforme mostra a Tabela II.1.

**Tabela II.1** Consumo de Combustíveis Fósseis na Geração Termoeletrica no Brasil: Centrais Elétricas de Serviço Público. Fonte: MME, 2001

Ano	Consumo de Combustíveis				Energia Térmica Gerada			
	Carvão (10 <sup>3</sup> t)	O. Comb. (10 <sup>3</sup> t)	O. Diesel (10 <sup>3</sup> t)	Gás Natural (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	Carvão (TJ)	O. Comb. (TJ)	O. Diesel (TJ)	Gás Natural (TJ)
1984	2155	301	366	0	43098	12628	16479	0
1985	2576	357	445	0	51522	15006	20017	0
1986	3326	1734	630	0	66522	72829	28336	0
1987	2693	1001	1097	0	53859	42051	49382	0
1988	2079	855	1101	2	41576	35924	49557	0
1989	2861	561	731	79	57228	23568	32874	3
1990	2514	291	606	6	50272	12217	27272	0
1991	2973	359	612	1	59457	15094	27518	0
1992	2916	451	811	1	58315	18945	36506	0
1993	2639	366	698	6	52772	15360	31396	0
1994	2788	456	744	9	55761	19167	33489	0
1995	3326	429	1109	7	66522	18016	49926	0
1996	3394	841	956	9	67880	35323	43032	0
1997	4111	776	1337	32	82228	32579	60146	1
1998	3872	800	1674	50	77446	33597	75351	2
1999	5842	1555	1698	127	116848	65290	76398	5
2000	7011	1663	1629	168	140217	69850	73320	7

Entre os problemas operacionais das termelétricas tem-se o aumento das emissões atmosféricas, de efluentes líquidos, de resíduos sólidos e de consumo de água (MEDEIROS, 2003). As emissões atmosféricas são a principal preocupação, pois as plantas de carvão emitem duas vezes mais CO<sub>2</sub> por unidade de eletricidade gerada do que o gás natural e são geralmente menos eficientes (BARBOSA, 2010).

Segundo uma estimativa feita por MEDEIROS (2003) as emissões de gases do efeito estufa do parque térmico brasileiro pode ser representada conforme a Tabela II.2. Em 2000 a emissão de CO<sub>2</sub> representou 99,8% do total de emissões.

**Tabela II.2** Emissões de GEE do Parque Termelétrico Brasileiro

Fonte: MEDEIROS, 2003

Ano	Emissões de GEE (Milhões de toneladas de CO <sub>2</sub> equivalente)						
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	TOTAL	% CO <sub>2</sub>	% CH <sub>4</sub>	% N <sub>2</sub> O
1984	7.755	0.001	0.016	7.77	99.78	0.02	0.20
1985	9.028	0.002	0.017	9.05	99.80	0.02	0.18
1986	16.153	0.003	0.027	16.18	99.81	0.02	0.17
1987	13.879	0.003	0.023	13.91	99.81	0.02	0.17
1988	12.291	0.003	0.020	12.31	99.82	0.02	0.16
1989	11.584	0.002	0.021	11.61	99.80	0.02	0.18
1990	9.809	0.002	0.017	9.83	99.81	0.02	0.17
1991	10.813	0.002	0.020	10.83	99.80	0.02	0.18
1992	11.550	0.002	0.021	11.57	99.80	0.02	0.18
1993	10.701	0.002	0.018	10.72	99.81	0.02	0.17
1994	11.088	0.002	0.020	11.11	99.80	0.02	0.18
1995	13.752	0.003	0.024	13.78	99.80	0.02	0.18
1996	15.011	0.003	0.026	15.04	99.81	0.02	0.17
1997	17.441	0.003	0.031	17.48	99.80	0.02	0.18
1998	18.478	0.004	0.032	18.51	99.81	0.02	0.17
1999	25.541	0.005	0.045	25.59	99.81	0.02	0.17
2000	28.085	0.005	0.051	28.14	99.80	0.02	0.18

De modo geral, o CO<sub>2</sub> é o principal contribuinte no aquecimento global através do efeito estufa. Estima-se que ele seja o responsável por 70% do aquecimento. Em segundo lugar vem o metano (CH<sub>4</sub>) com 27% e por último o monóxido de nitrogênio (N<sub>2</sub>O) com 3% (HENGEVELD, 2005).

O acúmulo excessivo de CO<sub>2</sub> na atmosfera aumenta a capacidade de retenção de radiação em forma de calor e conseqüentemente gera um aumento

de temperatura. Dentro os fenômenos e catástrofes gerados pelo aquecimento global temos: aumento do nível dos mares, alteração no suprimento de água doce, tempestades de chuva e neve com maior força e frequência, aumento do número de ciclones, ressecamento do solo e aumento dos processos de desertificação (MEDEIROS, 2003).

Portanto, a emissão de tais gases estufa requer uma atenção especial em âmbito local, regional e global. Identificou-se um aumento de 0,6°C nos últimos 70 anos na temperatura média da superfície do globo (MEDEIROS, 2003).

Em 2005 entrou em vigor o Protocolo de Quioto, ao qual, estabelece limites de emissão de gases para os países membros, seja por cortes diretos ou por compra de crédito de carbono. Esse, por sua vez, foi responsável por uma intensificação nas pesquisas que buscam alternativas para a redução das emissões de gases e da criação de um controle mais rígido sobre as emissões industriais.

A legislação brasileira existente sobre a qualidade do ar define como poluição do ar quando há a alteração da composição da atmosfera e essa resulta em danos reais ou potenciais. De forma mais específica, em aspectos legais, temos o Padrão de Qualidade do Ar no Brasil, seus parâmetros foram definidos segundo a Resolução CONAMA nº 3, de 1990 e são mostrados na Tabela II.3.

**Tabela II.3** Padrão de Qualidade do Ar, Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/1990

Fonte: MEDEIROS, 2003

Poluente	Tempo de exposição	Padrão Primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) *	Padrão Secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) *
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas anual	240	150
		80	60
Partículas Inaláveis (MP-10)	24 horas anual	150	150
		50	50
Fumaça	24 horas anual	150	100
		60	40
Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ )	24 horas anual	365	100
		80	40
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora	40.000	40.000
	8 horas	10.000	10.000
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	1 hora	160	160
Dióxido de Nitrogênio ( $\text{NO}_2$ )	1 hora anual	320	190
		100	100

\* Padrão primário do ar – Concentração de poluentes que quando ultrapassada podem afetar a saúde da população. Padrão secundário do ar – Concentração de poluente abaixo do qual se prevê mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e meio ambiente em geral.

Visando reduzir tais impactos citados e respeitar as leis vigentes, as termoelétricas fazem o uso de algumas tecnologias disponíveis para o controle de emissões de gases. Essas tecnologias podem ser focadas em redução na pré-combustão com o tratamento do combustível utilizado, durante o próprio processo de combustão, reduzindo a temperatura e a quantidade de oxigênio no interior da chama, e no processo de pós-combustão, tratando os gases exauridos (MEDEIROS, 2003).

Dentre as tecnologias que visam reduzir a emissão de gases na pré-combustão, tem-se o beneficiamento do combustível de forma convencional e avançada, além da escolha do combustível. Já para o controle durante a combustão temos a recirculação dos produtos de combustão, combustão por etapas, queimadores com baixa emissão de  $\text{NO}_x$ , combustão em leito fluidizado e injeção de água e vapor. No controle pós-combustão há a retenção de material particulado através de precipitadores eletrostáticos e filtros. Para retenção de óxidos ácidos e neutros existem os processos de neutralização por cal, sendo por via úmida ou seca (MEDEIROS, 2003).

Há poucos processos de tratamento pós-combustão em aplicação em termoelétricas que priorizam a retenção do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e muitas vezes eles são considerados onerosos e geram passivos ambientais que necessitam de descarte apropriado, sem aplicação futura.

## **II.2 Principais tecnologias para absorção de gases**

Dentre os tratamentos para absorção de  $\text{CO}_2$  é possível ressaltar o uso de diferentes solventes físicos, químicos e físico-químicos. É comum a utilização de combinações destes elementos para uma maximização do tratamento (BERGEL; TIerno, 2009).

Os parâmetros geralmente considerados para definição de tipo de tecnologia são o esquema global de processamento, a origem e característica do gás a ser tratado, o grau de remoção desejado, a especificação do gás tratado a seletividade do tratamento de remoção ao gás, o destino final do efluente tratado, a necessidade de um pós-tratamento, disponibilidade de energia, utilidades e custos operacionais. (MOKHATAB *et al.*, 2006).

As tecnologias hoje utilizadas em processos de absorção podem ser classificadas conforme a Tabela II.4:

**Tabela II.4** Tecnologias para remoção de gases ácidos

Fonte: Adaptado de BERGEL e TIERNO, 2009

Mecanismo de remoção	Tipo de processo	Tecnologia	Nome comercial
Absorção química	Regenerativo, Contínuo	Aminas	MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA, Solventes formulados
		Carbonato de potássio	Benfield, Catacarb, Giammarco-Vetrocoke, etc.
	Não-regenerativo, Contínuo	Hidróxido de sódio	-
Absorção física	Regenerativo, Contínuo	Solventes físicos	Selexol, Rectisol, Purisol, Fluor Solvent, IFPexol, etc.
Absorção físico-química	Regenerativo, Contínuo	Solventes físico-químicos	Sulfinol, Ucarsol LE 701, 702 & 703, Flexsorb PS, etc.

### II.2.1 Absorção física

Neste tipo de processo os solventes utilizados dissolvem os gases em questão por interação física. Em seguida, tais solventes são esgotados usando-se calor de forma branda ou pela redução de pressão. (BRANAN, 2005; KOHL; NIELSEN, 1997).

A capacidade de regeneração é o principal atrativo ao compararmos o uso de solventes físicos com os químicos devido ao menor gasto de energia necessária para que se rompa as interações e regenere-se o solvente. (BARBOSA, 2010).

A plantas de processo de absorção por solventes físicos tem como característica requererem uma coluna de absorção, um vaso expensor atmosférico, uma bomba de reciclo e uma coluna retificadora (BARBOSA, 2010).

O primeiro processo de absorção por solvente físico comercial a ser aplicado foi o *Rectisol*, usado para remoção de impurezas em gás de síntese. Esse por sua vez é especificado para níveis de ppm e trabalha em temperaturas

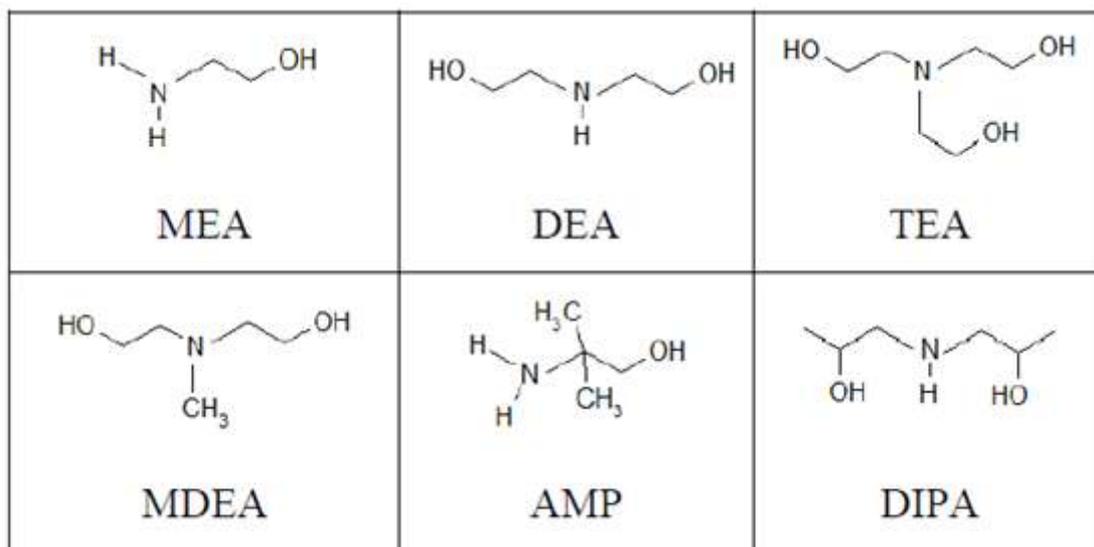
muito baixas, pois faz o uso de metanol como solvente físico e esse é altamente volátil. (MOKHATAB *et al.*, 2006).

## II.2.2 Absorção química

Esse processo baseia-se principalmente na absorção de gases ácidos por soluções alcalinas de aminas e carbonatos. (KOHL; NIELSEN, 1997). A regeneração dos solventes nesse caso pode ser feita através do uso de altas temperaturas e de pressões reduzidas. (BARBOSA, 2010)

Para o tratamento de correntes gasosas ácidas utiliza-se geralmente as alcanolaminas como os principais solventes. O caráter alcalino dessas, proveniente da função amina, permite a reação com o gás ácido, enquanto a sua função álcool confere a solubilidade em água, favorecendo assim tanto em termos econômicos, quanto por questões de eficiência, uma vez que o meio aquoso é ideal para conduzir reações do tipo ácido-base. (BARBOSA, 2010).

Dentre os principais tipos de alcanolaminas temos: as aminas primárias (monoetanolamina (MEA) e diglicolamina (DGA)) e as aminas secundárias (dietanolamina (DEA) e diisopropanolamina (DIPA)) que reagem diretamente com o CO<sub>2</sub>. As aminas terciárias (metildietanolamina (MDEA), trietanolamina (TEA)) e as aminas primárias e secundárias estericamente impedidas (2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e 2-piperidina-etanol, respectivamente), reagem indiretamente com o CO<sub>2</sub> e não são utilizadas para sua remoção. (KOHL; NIELSEN, 1997; VAIDYA; KENIG, 2007). A Figura II.1 ilustra a estrutura química das aminas mencionadas.



**Figura II.1** Estrutura molecular das principais alcanolaminas de uso comercial

Fonte: BARBOSA, 2010

Sendo assim, a seleção da solução de amina pode ter um grande impacto no desempenho e custo da unidade. A diferença entre o desempenho de absorção de gases ácidos depende das reatividades das aminas com os gases a serem tratados, em situações onde a cinética é limitante, e das solubilidades dos gases nas aminas, em situações governadas pela termodinâmica (BARBOSA, 2010).

A planta de absorção química que faz o uso das alcanolaminas para remoção de gases ácidos é composta basicamente de uma torre absorvedora de pratos ou de recheio, onde o gás a ser tratado é passado em contracorrente com a solução absorvedora. Após a absorção, o gás sai tratado no topo e a solução com a alcanolamina é recolhida pelo fundo para passar numa coluna de regeneração, na qual tenta se recuperar parte da solução absorvedora para o reciclo.

### II.2.3 Absorção físico-química

Neste processo de absorção há mistura dos dois tipos de solventes (físicos e químicos). Essa mistura tem por característica, em apenas uma etapa, através do solvente físico remover a maior quantidade dos gases ácidos, principalmente quando o gás a ser tratado está sob alta pressão e os

componentes ácidos estão presentes em altas concentrações, e através do solvente químico promover a remoção de baixos níveis de contaminante, dando o acabamento ao tratamento do gás em questão. Outra característica desse processo é a semelhança de sua planta com a de absorção com amina (KOHL; NIELSEN, 1997).

Um bom exemplo deste processo é o Sulfinol®, desenvolvido pela Shell. Nele o solvente físico usado é o Sulfolano® (dióxido de tetrahidrotiofeno) e o solvente químico é usualmente a DIPA, mas em alguns casos também pode-se utilizar a MDEA (BRANAN, 2005). Esse processo tem como vantagens: capacidade de remoção de sulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e mercaptans; baixo teor corrosão; baixa tendência à formação de espuma e baixa perda por vaporização. Contudo, apresenta desvantagens como: problemas relacionados ao uso de hidrocarbonetos com solventes físicos e alto custo do solvente.

Outros processos comercialmente disponíveis são: o processo Amisol®, desenvolvido pela Lurgi GmbH, nele o metanol é utilizado como solvente físico e o MEA e o DEA como solventes químicos; o processo Selexfining®, desenvolvido pela Snamprogetti SpA, nele por sua vez, usa uma amina terciária misturada a um solvente físico não revelado. (KOHL; NIELSEN, 1997).

### **II.3 Principais tecnologias para adsorção de gases**

Os Processos de adsorção comerciais baseiam-se no uso de mais de um leito de adsorção, onde parte deles atuaria como leito adsorvente enquanto os restantes estão sendo regenerados e vice-versa, atuando em ciclos até o fim da vida útil do adsorvente. Esta condição possibilita que o processo global atue com característica contínua mesmo que cada leito atue em sistema intermitente (BARBOSA, 2010).

Existem variados tipos de materiais adsorvente disponíveis no mercado, com características distintas. Para o tratamento de CO<sub>2</sub> é possível ressaltar o uso de zeólitas, que além de ser promissor por ser uma alternativa mais limpa e econômica, apresenta uma alta seletividade (NEVES, 2005).

## II.4 Processos de separação por membranas

O processo de separação por membranas separa os componentes com base na diferença da taxa de permeação de cada elemento à uma fina barreira polimérica. A taxa de permeação é determinada pelas características de cada componente, da membrana e da diferença de pressão parcial na membrana. Sendo assim, por se basear nas diferenças de taxas de permeação dos gases envolvidos, o componente recuperado nunca alcançará 100% de pureza (KOHL; NIELSEN, 1997).

Dentre as vantagens apresentadas na aplicação do processo temos o baixo investimento de capital, facilidade de operação, facilidade de *scale-up*, poucos equipamentos associados, facilidade de instalação, flexibilidade, mínimo consumo de utilidades, baixo impacto ambiental, confiabilidade e facilidade de instalação de membranas tecnologicamente mais novas em equipamentos existentes (KOHL; NIELSEN, 1997)

Dentre as desvantagens temos a baixa aplicabilidade em economia de escala devido à natureza modular e pode necessitar de uma demanda de energia considerável para que se comprima o gás, a fim de se aumentar a diferença de pressão na membrana (BARBOSA, 2010).

Os processos descritos anteriormente de absorção, adsorção e separação por membranas são processos que tem como objetivo a purificação de correntes gasosas de forma geral. O CO<sub>2</sub> capturado nesses casos deve ser estocado, uma vez que se faz necessário a recuperação dos solventes nos casos de absorção e adsorção.

Desta forma, atualmente se procura realizar a captura de CO<sub>2</sub> por métodos mais simples que possam gerar materiais possíveis de serem aplicados posteriormente, como é o caso do uso de materiais cimentícios. O CO<sub>2</sub> captado nesse processo não será novamente liberado para regeneração do material.

## II.5 Cimento Portland e seus componentes

O uso de materiais cimentícios é explicado pelo seu baixo custo e possibilidade futura de aplicação posterior como aditivo de argamassas e cimentos.

Para um maior entendimento do processo de absorção do  $\text{CO}_2$  empregando o cimento Portland é necessário um entendimento mais detalhado das características dos componentes do cimento e de seu processo de hidratação. Este é formado por clínquer e aditivos, onde um deles é sempre o produto sulfato de cálcio hidratado, que age como retardante de pega.

O clínquer é um material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação, a uma temperatura aproximada de  $1500^\circ\text{C}$ , de uma mistura de calcário, argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Os componentes principais do clínquer de cimento Portland são o silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  representado como  $\text{C}_3\text{S}$ ), silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  representado como  $\text{C}_2\text{S}$ ), aluminato tricálcico ( $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  representado como  $\text{C}_3\text{A}$ ) e o ferro aluminato tetracálcico ( $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$  representado como  $\text{C}_4\text{AF}$ ), além de fases cristalinas anidras, podendo também haver outros compostos em menor quantidade tais como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  (MACPHEE e LACHOWSKI, 1998; LAWRENCE, 1998).

Segundo RAMACHANDRAN et al. (2002) é possível ressaltar algumas características dos principais constituintes do clínquer.

O  $\text{C}_3\text{S}$  é encontrado com impurezas em sua estrutura sólida como magnésio e alumínio, dessa forma recebe o nome de alita. Outra característica importante é o fato desse ser o maior contribuinte, após a hidratação, para a resistência à compressão do cimento, até o fim do primeiro mês de cura. Também é observado uma grande quantidade de calor liberado devido a sua reação de hidratação.

O  $\text{C}_2\text{S}$  ocorre na forma  $\beta$  (belita) e contém em sua estrutura alumínio, magnésio e  $\text{K}_2\text{O}$ . Esse, diferentemente do  $\text{C}_3\text{S}$  tem pega lenta até os 28 dias sendo mais importante para processos de endurecimento que possuam período maiores de cura. Sendo assim, o  $\text{C}_2\text{S}$  é largamente responsável pelo aumento

de resistência após fim de um ano ou mais, apresentando baixo calor de hidratação durante todo o processo.

O  $C_3A$  apresenta pega instantânea com altíssimo calor de hidratação. Uma técnica comum utilizada para o controle do tempo de hidratação do  $C_3A$  é a adição de gipsita ou gesso, como citado anteriormente, que agem como retardantes de pega. Também é importante ressaltar que em grandes quantidades o  $C_3A$  pode gerar propriedades indesejáveis como: aumento de calor de hidratação, baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica.

O  $C_4AF$  tem pega rápida, mas não instantânea como o  $C_3A$ , apresentando baixa resistência e age como fixador de alumina na mistura e resulta da necessidade de se ter ferro na composição do clínquer para abaixar a temperatura de sua formação.

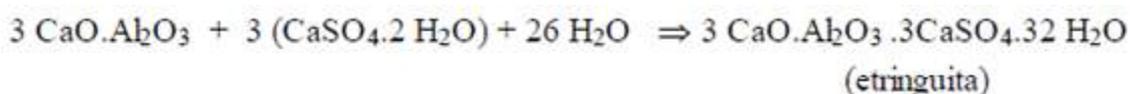
## **II.6 Hidratação de cimento Portland**

A hidratação do cimento Portland é um processo complexo que agrega várias reações químicas e se inicia com a formação de fases hidratadas juntamente com a dissolução das espécies iônicas na fase líquida. Como é possível de se esperar de um processo que possui uma série de reações, diversos fatores podem influenciá-lo como a composição das fases do cimento, o tamanho e a superfície específica das partículas, a relação água/cimento utilizada, o tempo de cura, a presença de substâncias que modificam a taxa de hidratação e a presença de aditivos (ODLER, 1998; DWECK et al. 2000a; CUNHA, 2012).

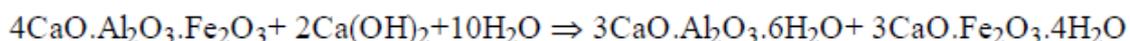
Em seus estudos sobre a relação água/cimento utilizada no processo de hidratação, GLASSER (1997) afirma que relações abaixo de 0,25 não possuem água suficiente para ativar toda a hidratação do cimento. Ele também constatou que relações água/cimento acima de 0,35 aumentam a fluidez e os poros, trazendo como consequência maiores permeabilidades e menores resistências.

Segundo ODLER (1998) e DWECK et al (2000a), em temperatura ambiente, a hidratação do cimento Portland pode ser dividida em quatro períodos característicos, e nesses é possível identificar as principais reações relacionadas ao processo de hidratação. Esses períodos são denominados de pré-indução, indução, aceleração e pós-aceleração.

O período de pré-indução ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água e é caracterizado pela dissolução de espécies iônicas na fase líquida e o início de formação de fases hidratadas. Durante esse período nota-se um aumento da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ , que ocorre simultaneamente à penetração dos íons silicato. Em seguida, os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , originados do  $\text{C}_3\text{A}$ , na presença dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{AlO}_3^{3-}$ , originados respectivamente do sulfato de cálcio e do próprio  $\text{C}_3\text{A}$ , reagem exotermicamente formando aluminato trissulfato de cálcio hidratado chamado de etringuita, produto praticamente insolúvel que recobre as partículas de cimento não hidratadas, retardando o processo de hidratação. A reação de hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  pode ser assim representada:



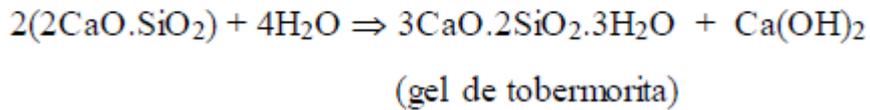
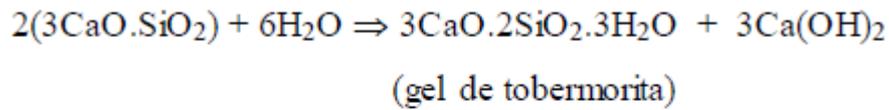
Outra reação identificada durante esse período é a reação do  $\text{C}_4\text{AF}$  com hidróxido de cálcio e água, como segue a reação:



Já no período de indução observa-se a queda significativa na taxa de hidratação após as primeiras horas decorridas da mistura, isso ocorre devido à ação da etringuita formada. Nesse período a taxa de hidratação de todos os componentes do cimento progride lentamente.

No período de aceleração, a taxa de hidratação volta a aumentar, sendo controlada pela nucleação e crescimento dos cristais. Nela é possível identificar uma segunda fase de liberação de calor, mais intensa do que no período de pré-indução. Essa segunda fase de liberação de calor ocorre devido ao processo de hidratação de  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  (sendo o segundo de forma mais lenta), que formam um composto chamado C-S-H (gel de tobermorita) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Nesse momento a concentração de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na fase líquida atinge o seu máximo. Cabe observar que à medida que o tempo de hidratação aumenta, com maior solidificação da estrutura, o estado gel da tobermorita se modifica

para estados mais sólidos de produtos tipo CSH com menos água de hidratação que foi consumida para formar novos produtos hidratados (DWECK, 2002).



Conseqüentemente, as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na fase aquosa diminuem.

Por último, é possível identificar o período de pós-aceleração. Nele a taxa de hidratação baixa gradualmente, já que a disponibilidade de material não-reagido decresce, sendo controlada por difusão. Em seguida, o processo de hidratação é finalizado por uma policondensação dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  presentes.

Finalizado o processo de hidratação nota-se três grandes grupos presentes no cimento: sólidos, vazios e água. (CUNHA, 2012).

Segundo METHA et al. (1994) dentre os sólidos podemos identificar quatro fases principais na pasta endurecida, são essas:

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), também conhecido como C-S-H gel nas fases iniciais de hidratação, são todas as espécies de silicatos de cálcio hidratado que se podem formar, sendo o gel da tobermorita uma das principais. O C-S-H correspondem a 50-60% do volume de sólidos do cimento Portland completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino.
- Hidróxido de cálcio que corresponde a 20-25% do volume de sólidos da pasta endurecida. Esse tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais e tem como característica uma contribuição limitada à resistência devido à área específica menor, ao compará-lo a do C-S-H. Em altas concentrações o hidróxido de cálcio gera uma menor resistência à sulfatos, além de interferir na durabilidade de concretos e argamassas.
- Sulfoaluminatos de cálcio que por sua vez correspondem de 15 a 20%

do volume de sólidos na pasta. Esse grupo pode ser formado durante a hidratação do cimento quando se tem a formação de etringuita e esta pode levar formação do monossulfato hidratado, que cristaliza em placas hexagonais, podendo ser atacado por sulfato.

- Grãos de clínquer não hidratado que eventualmente podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

Seguindo a classificação de três grandes grupos presentes na pasta tem-se os vazios que podem ocorrer devido ao espaço interlamelar no C-S-H; capilares vazios e ao ar incorporado que pode ser aprisionado na pasta fresca durante a mistura. Este último pode afetar negativamente a sua resistência e impermeabilidade (METHA; MONTEIRO, 1994).

Já o último grande grupo, a água, que foi adicionada pode se apresentar sob as seguintes formas (METHA; MONTEIRO, 1994):

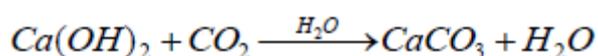
- Água capilar que pode estar presente como água livre, em vazios grandes (>50nm) ou em capilares pequenos (5 a 50nm), sendo a remoção possível em ambos os casos, porém no segundo caso podendo causar retração da matriz gerando variação do volume. O volume dos vazios capilares depende diretamente da relação água/cimento usada e do grau de hidratação do cimento, estando associado com a permeabilidade do composto a íons cloreto.
- Água adsorvida que se apresenta na superfície dos sólidos. Sua remoção pode retrair a pasta.
- Água interlamelar presente entre as camadas de C-S-H, sendo essa dificilmente removida.
- Água quimicamente combinada que corresponde à água que é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento.

Como é possível notar, o processo de hidratação é relativamente lento, e tradicionalmente as especificações e ensaios que envolvem a hidratação completa do cimento são baseados em corpos de prova em condições específicas de temperatura e umidade por um período de aproximadamente 28 dias. Portanto, seguindo esses indicativos tradicionais para o presente trabalho foi considerada o processo de hidratação finalizado após 28 dias.

## II.7 Reação da carbonatação do cimento

A carbonatação do cimento é uma reação química que envolve os produtos hidratados alcalinos deste com o CO<sub>2</sub>. Dentre os produtos hidratados o Ca(OH)<sub>2</sub> é o principal a participar da reação de carbonatação. A reação é um processo de dissolução/precipitação que gera produtos à base de carbonato e gel de sílica. (NEVES, 2014).

A principal reação da carbonatação do cimento ocorre entre o Ca(OH)<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, assim de forma simplificada é possível descrevê-la como:

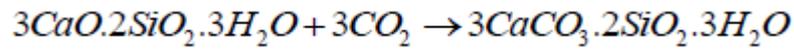


Assim como nas reações de hidratação, a carbonatação tem natureza exotérmica. Outra característica que é possível perceber durante a carbonatação é o fato da água não ser consumida durante a reação, mas necessária para desencadeá-la, sendo a quantidade dessa um fator crucial para velocidade da reação. Além disso, na ausência de umidade a reação é inibida (SIMATUPANG; HABIGHORST, 1995).

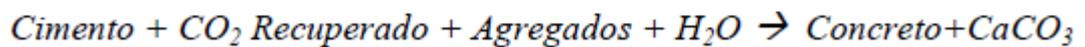
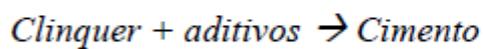
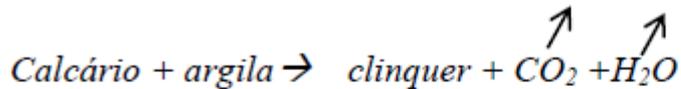
Outras características que podem influenciar a taxa de carbonatação são: concentração de cimento em solução, conseqüentemente de Ca(OH)<sub>2</sub>; a velocidade de passagem do gás na solução que altera o tempo de contato da solução com o gás; a composição química do cimento Portland, pois cimentos com adições minerais tendem a apresentar menores quantidades de Ca(OH)<sub>2</sub>; granulação do cimento, pois quanto menor a partícula maior a capacidade de difusão do Ca(OH)<sub>2</sub> em solução; entre outros.

Apesar de contribuírem em menor quantidade no sequestro de CO<sub>2</sub>, podendo ser desconsiderada em face a contribuição do Ca(OH)<sub>2</sub>, as fases de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) também podem ser carbonatadas. Durante o processo majoritário de carbonatação ao ocorrer o consumo dos íons Ca<sup>+</sup>, oriundos do Ca(OH)<sub>2</sub>, há a indução por equilíbrio químico a uma compensação através da liberação de Ca<sup>+</sup> do C-S-H (LAGERBLAD, 2005).

Segundo SULAPHA et al. (2003) a reação de carbonatação que envolve o C-S-H, pode ser apresentada como:



Os materiais cimentícios são estudados como alternativa ambiental para o sequestro do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado pela própria indústria cimenteira durante sua produção, a partir do seu reaproveitamento. Uma das formas relatadas segundo SHAO et al. (2010a, 2010b, 2006), YE (2003) e QIN et al. (2015) segue as etapas de forma esquemática como é apresentado abaixo:



Outra alternativa de sequestro de CO<sub>2</sub> relatada por LAGERBLAD et al. (2005) se dá através do uso do resíduo de concreto demolido (RCD). Esse estudo por sua vez sugere que as grandes áreas superficiais não carbonatadas envolvidas nesses materiais atuam com sequestradores de CO<sub>2</sub>.

Por último Neves (2014) avaliou a influência de captura acelerada de CO<sub>2</sub> em materiais cimentícios na resistência dos mesmos. Os resultados mostram que 1 hora de hidratação acelerada aumentou a resistência mecânica de blocos formados.

Desta forma neste trabalho foram realizados experimentos objetivando a captação de CO<sub>2</sub> por pastas de cimento hidratadas moídas e colocadas em água. O Ca(OH)<sub>2</sub>, formado durante a hidratação das pastas, é solubilizado e torna-se o agente de captação do CO<sub>2</sub>. Em trabalhos futuros, o material formado será utilizado como aditivo em argamassas de cimento.

## CAPÍTULO III – Materiais e Métodos

### III.1 Protótipo de tratamento de gases

O protótipo para tratamento de gases foi desenvolvido no intuito de simular em escala de laboratório, um sistema que viabilizasse a captura desejada e ao mesmo tempo que fosse de baixo custo.

A simulação foi feita através do uso de 3 frascos lavadores de 500ml, constituindo 3 estágios de absorção em série, que foram preenchidos com 400ml de água deionizada. Foram instalados no início e no fim do sistema medidores de vazão do gás. O modelo proposto para os testes teve a seguinte estrutura representada pelas Figuras III.1 e III.2.

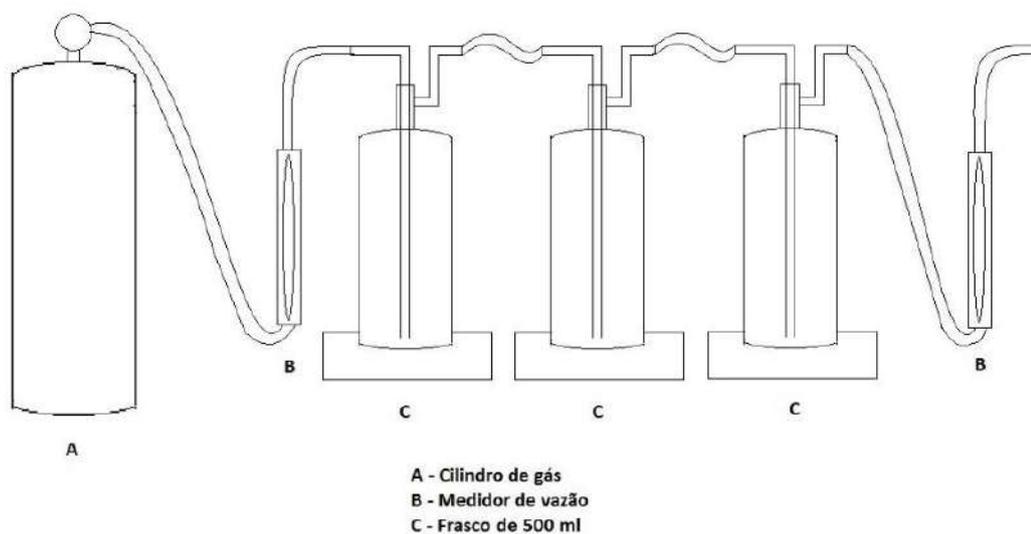


Figura III.1 Modelo esquemático do protótipo



Figura III.2 Protótipo de tratamento de gases

## III.2 Materiais

### III.2.1 Cimento Portland II

Foi utilizado neste trabalho cimento Portland tipo II (CPII-F32) produzido no Brasil pela Lafarge. O cimento possui, além de adição de gipsita, adição de carbonato de cálcio utilizado como carga no processo produtivo.

Para a caracterização do cimento fez-se uma pasta que foi preparada com a relação água/cimento de 0,5 e analisada após 1 hora, 1 dia, 1 semana e 28 dias de reação, por técnica de análise termogravimétrica (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

As análises foram feitas em equipamento da *TA Instruments*, modelo Q600, com as seguintes condições operacionais: aquecimento com taxa de 1°C/min até 35°C, seguida de uma isoterma de 35°C por 60 min, para retirar a água livre, e por fim aquecimento a 10°C/min até 1100°C. Estes procedimentos foram realizados em cadinhos de alumina ( $Al_2O_3$ ) e quantidade de amostras de 10mg, utilizando vazão de 100ml/min de gás nitrogênio como gás de purga.

Fez-se uma conversão dos resultados obtidos em base úmida para base seca, como segue na equação abaixo:

$$BS\% = \frac{BU\% \times 100}{BU\% - U\%}$$

Onde:

BS% - Porcentagem em base seca

BU% - Porcentagem em base úmida

U% - Porcentagem de umidade na amostra, ou seja, água livre

Os percentuais de  $CaCO_3$  e  $Ca(OH)_2$  em base seca, foram obtidos pela fórmula:

$$ED\% = \frac{TG\% \times 100\%}{FCE\%}$$

Onde:

ED% - Percentagem do elemento decomposto ( $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{CaCO}_3$ )

TG% - Percentagem observada na TG, referente ao elemento desprendido ( $\text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2$ )

FCE% - Fator de conversão estequiométrico em percentagem ( $\text{Ca(OH)}_2 = 24,32\%$  ou  $\text{CaCO}_3 = 44\%$ )

O cimento hidratado após 28 dias foi caracterizado por análise de difração de raios x (DRX). Foi feita uma maceração de uma amostra de cimento hidratado de forma que essa pudesse ser analisada pelo equipamento, como é demonstrado na Figura III.3.



**Figura III.3** Preparo das amostras para análise por DRX.

Para esta análise aplicou-se como ângulo Inicial  $5^\circ$  que seguia um incremento  $0,03^\circ$  até alcançar o ângulo final de  $75^\circ$ , com o tempo de permanência de 10s a cada ponto. Também foram adotados como parâmetros da aparelhagem a fenda 1mm, a fenda de 0,2mm, o filtro Ni 2,5mm, a rotação de 15rpm, a tensão de 30kV e a corrente de 10mA.

O resultado obtido foi comparado aos obtidos por JUMATE et al. (2011) e dessa forma teve seus picos identificados.

### III.2.2 $\text{CO}_2$

$\text{CO}_2$  utilizado foi o de alta pureza (99,98%) fornecido pela empresa DucGas.

### III.3 Ensaios de captação

Para os ensaios de captação foram preparadas placas de cimento, através da mistura de 50g de água deionizada para cada 100g de cimento em sacos plásticos. Após homogeneização os sacos foram lacrados. Todos os ensaios de captação foram conduzidos após 28 dias passados do processo de hidratação.

O preparo das amostras foi feito retirando-se ao máximo o ar dentro dos sacos de mistura evitando assim a carbonatação precoce das pastas pelo contato com o ar conforme Figura III.4.



**Figura III.4** Amostras de cimento Portland II (razão água/cimento 0,5)

Após moagem e peneiramento até a granulometria adequada, a quantidade utilizada do CII para os testes foi de 16g para cada um dos três frascos do protótipo. A massa de cimento em cada um dos frascos corresponde ao percentual de  $\text{Ca(OH)}_2$  na solução absorvedora necessário para absorção de 1L de  $\text{CO}_2$  puro em condições estequiométricas.

Com o auxílio de uma placa de aquecimento ferveu-se uma quantidade necessária para que após esse processo obtivéssemos 1,2L de água deionizada. Foram adicionados 400 ml de água em cada frasco do protótipo. Ao ferver a água objetivou-se inicialmente retirar ao máximo os gases possivelmente difundidos, evitando assim uma carbonatação do material que não fosse proveniente da corrente do  $\text{CO}_2$  de análise.

Foram avaliados no processo de captação a influência do tamanho de partícula de cimento hidratado e a vazão do gás a ser captado.

### **III.3.1 Vazão do gás**

Avaliou-se os efeitos de mudança de vazão da corrente de CO<sub>2</sub> nos experimentos, sendo que para uma mesma quantidade de gás (1L) definiu-se duas vazões e dois tempos de testes: a primeira vazão foi 50ml/min por 20min, já a segunda foi de 25ml/min por 40min.

Desta forma espera-se analisar a variação da capacidade de absorção do material cimentício levando em consideração maior ou menor residência de gás na solução absorvedora.

### **III.3.2 Tamanho de partícula do cimento Portland hidratado**

Analisou-se qual o efeito os diferentes tamanhos de partícula de cimento Portland hidratado teriam sobre a capacidade de captação do CO<sub>2</sub>.

Assim, definiu-se dois tamanhos de partículas onde as partículas denominadas grossas teriam seus tamanhos entre 2,38 a 4,76mm (4-9 mesh) e as partículas denominadas finas teriam seus tamanhos entre 0,15 a 0,71mm (24-100 mesh). Todas as amostras foram moídas com o auxílio de gral e pistilo e peneiradas.

As pastas de cimento hidratadas, após as moagens e peneiramento foram caracterizadas por análises de área superficial (BET). Adotou-se um pré-tratamento para garantir liberação dos poros de adsorção da amostra, segundo os seguintes parâmetros: calcinação da amostra à 600°C por 1h seguida de tratamento térmico à 300°C, também por 1h.

Após o pré-tratamento as análises foram feitas com a temperatura do banho em nitrogênio de -195,8°C. Por fim, para se gerar uma resposta característica aceitável pela teoria de adsorção, foram considerados 15 pontos da análise.

As amostras após serem moídas foram fotografadas em equipamento de análise DSC Fotovisual da HITACHI com câmera de aproximação de 400x.

Por último, foram avaliados também o pH resultante da solução aquosa após a adição das pastas de cimento com as diferentes granulometrias em água.

### III.4 Avaliação do processo de captação de CO<sub>2</sub>

Os parâmetros avaliados no estudo foram o tamanho de partícula do cimento hidratado e a vazão total do gás durante o ensaio. A nomenclatura utilizada para cada amostra é descrita na Tabela III.1

**Tabela III.1** Tabela de experimentos

Vazão\Tamanho de partícula	Nomenclatura das amostras	
	0,15 a 0,71mm	2,38 a 4,76mm
25 ml/min	F25	G25
50 ml/min	F50	G50

Após cada ensaio de captação as amostras de cimento foram filtradas à vácuo. Seguindo a filtração, cada amostra de cada um dos três frascos foi retirada, homogeneizada e duplamente quarteada. Uma amostra de aproximadamente 10mg foi imediatamente analisada por TG/DTG e DTA nas mesmas condições de análise do cimento Portland (item III.2.1).

Para uma determinação de forma mais precisa, as curvas foram convertidas, primeiramente em relação a base seca, descontando-se o percentual de água livre presente nas pastas, e em relação aos óxidos presentes no clínquer de cimento após calcinação até 800°C. Essa conversão se deu pelo fato de ocorrer aumento de massa no cimento após o processo de captação, e se utiliza como referência Dweck, 2009.

Desta forma, obteve-se a seguinte conversão:

$$V_c = \frac{V_{bs} \times R_{cc}}{R_c}$$

Onde:

V<sub>c</sub> – valor convertido em base aos óxidos de cimento após calcinação;

V<sub>bs</sub> – valor obtido na curva TG em base seca;

R<sub>cc</sub> – Resíduo da curva TG do cimento original em base seca;

R<sub>c</sub> – Resíduo obtido na curva TG em base seca.

O percentual de CO<sub>2</sub> captado foi obtido pela diferença de percentual convertido de CaCO<sub>3</sub> das amostras utilizadas no protótipo e a amostra de CPII

hidratado de controle, uma vez que durante a captação a maior absorção ocorre devido a reação do gás com  $\text{Ca(OH)}_2$  formando carbonato de cálcio.

O rendimento do processo de captação foi obtido utilizando a seguinte fórmula:

$$R = \frac{MCC \times CCC}{MCT}$$

Onde:

R - rendimento total do ensaio;

MCC – massa de amostra total de cimento usada no ensaio, convertida para a base de óxido de cimento;

CCC – percentual de  $\text{CaCO}_3$  convertido para a base de óxido de cimento;

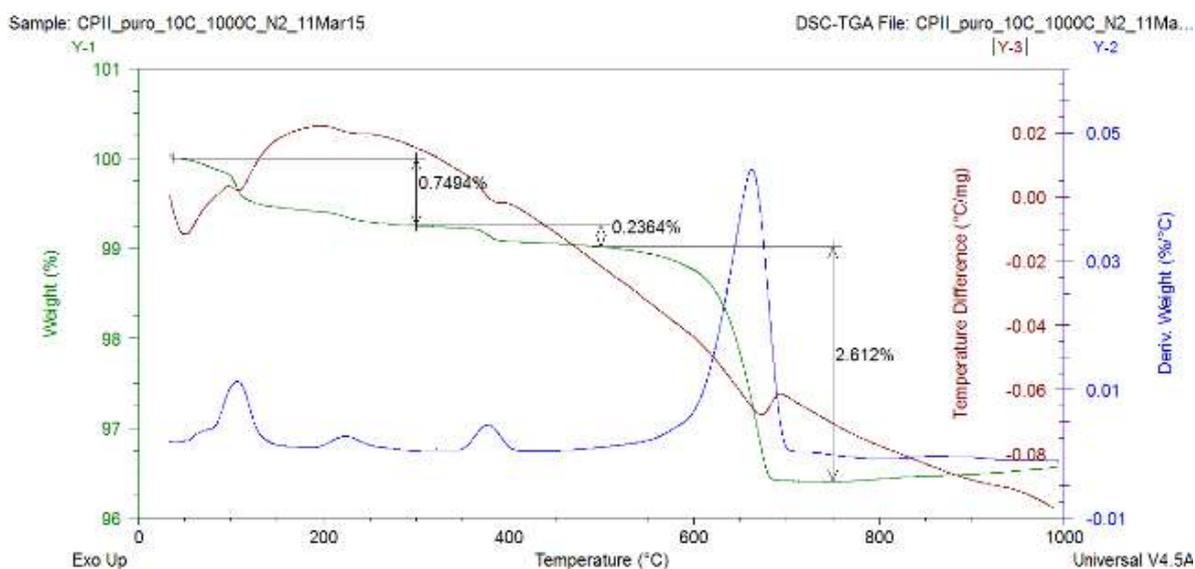
MCT – massa total teórica de  $\text{CaCO}_3$  formada para 1 litro de  $\text{CO}_2$ .

## CAPÍTULO IV – Resultados e Discussões

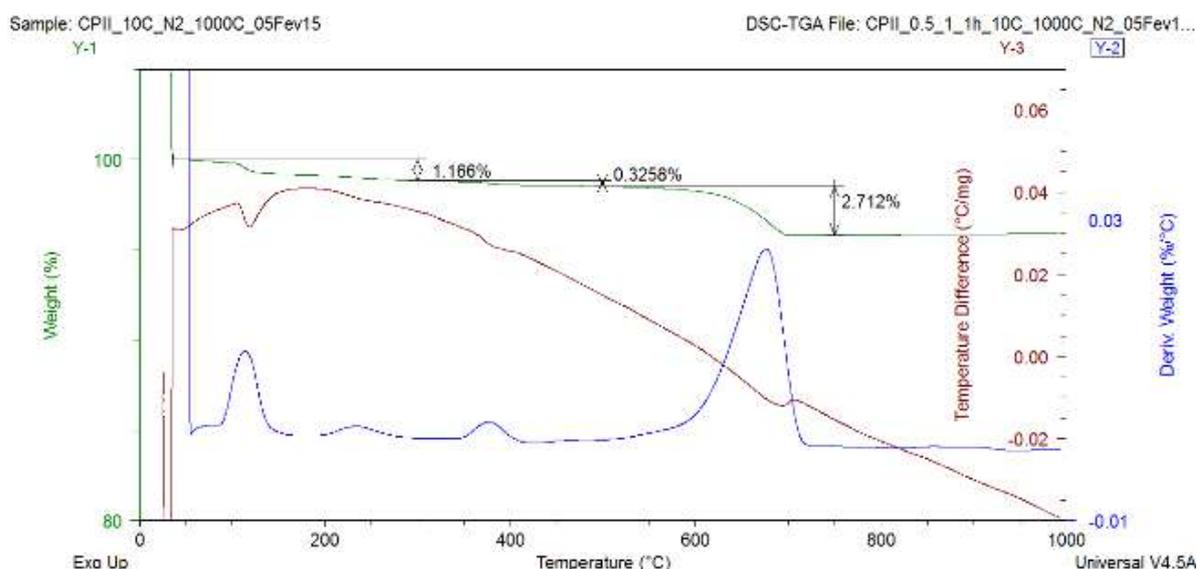
### IV.1 Caracterização do cimento CII

#### IV.1.1 Análise termogravimétrica (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA)

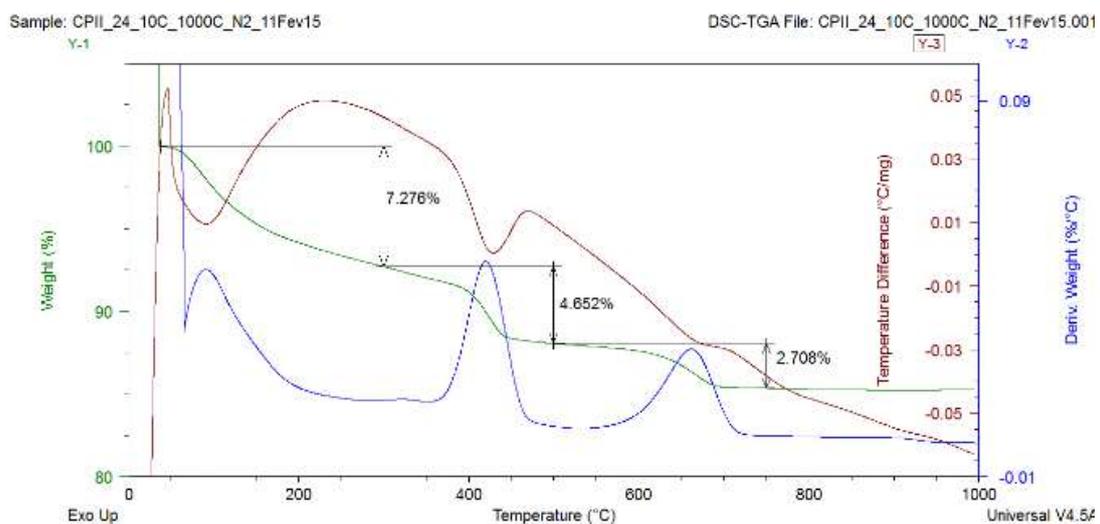
Os resultados obtidos pelas análises TG/DTG e DTA das amostras referentes ao acompanhamento da hidratação do cimento CII, em base seca, são mostrados na Figura IV.1.



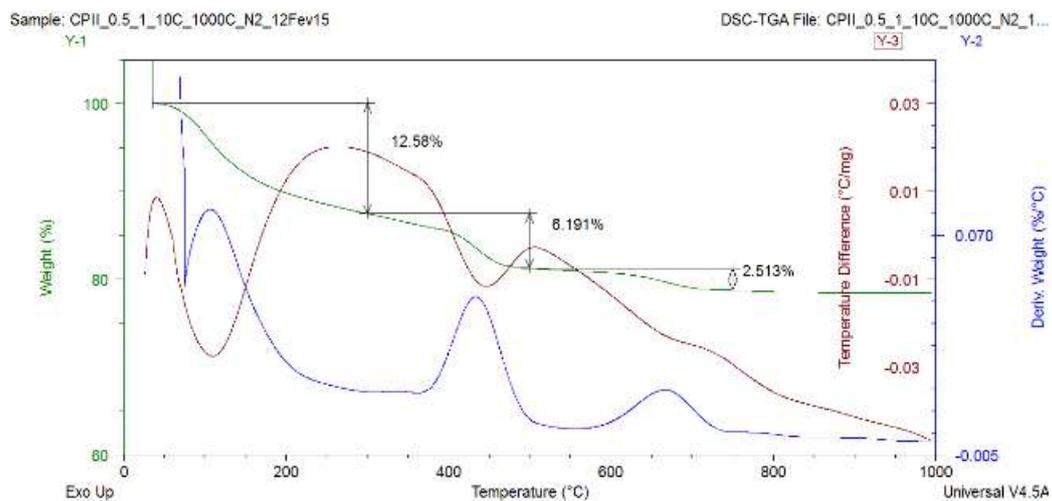
(a)



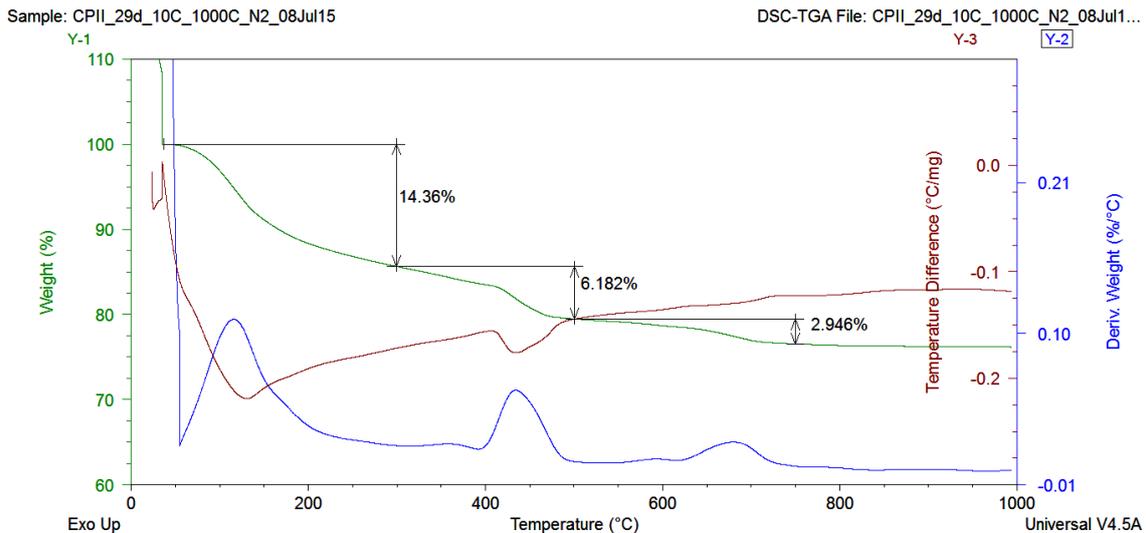
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura IV.1** Curvas TG/ DTG e DTA referentes a amostra de CPII sem hidratação (a), após 1h de hidratação (b), após 24h de hidratação (c), após 1 semana de hidratação (d) e após 28 dias de hidratação (e).

A Figura IV.1 (a) mostra a curva TG/ DTG e a curva DTA para a amostra de cimento original não hidratado. Percebe-se uma perda de massa na curva TG até 150°C, correspondente a desidratação de gipsita adicionada ao CPII como aditivo retardante do tempo de pega. Entre 300 e 500°C ocorre a decomposição de  $\text{Ca(OH)}_2$  presente devido a uma possível hidratação de cal livre contido no clínquer e por último, identifica-se entre 500°C até 750°C a perda de massa devido ao  $\text{CO}_2$  correspondente a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  adicionado ao clínquer como aditivo do cimento composto. Na curva DTA é possível observar os efeitos endotérmicos característicos dos processos de decomposição.

A Figura IV.1 (b) mostra as curvas TG/DTG e DTA após 1 hora iniciada do processo de hidratação. É possível observar na curva TG uma perda inicial de água devido a secagem prévia feita no equipamento com isoterma de 35°C, eliminando-se água livre presente na pasta. Até 300°C ocorre decomposição de gipsita residual ainda presente, e possivelmente a decomposição de produtos hidratados já formados como a etringuita. A etringuita, formada pela reação de gipsita com aluminato tricálcico presente no clínquer, recobre as partículas de cimento não hidratadas neste instante, desfavorecendo a hidratação.

As Figuras IV.1 (c), (d) e (e) mostram as curvas TG/DTG e DTA para as amostras após 24 horas, 1 semana e 4 semanas de hidratação. Na curva TG

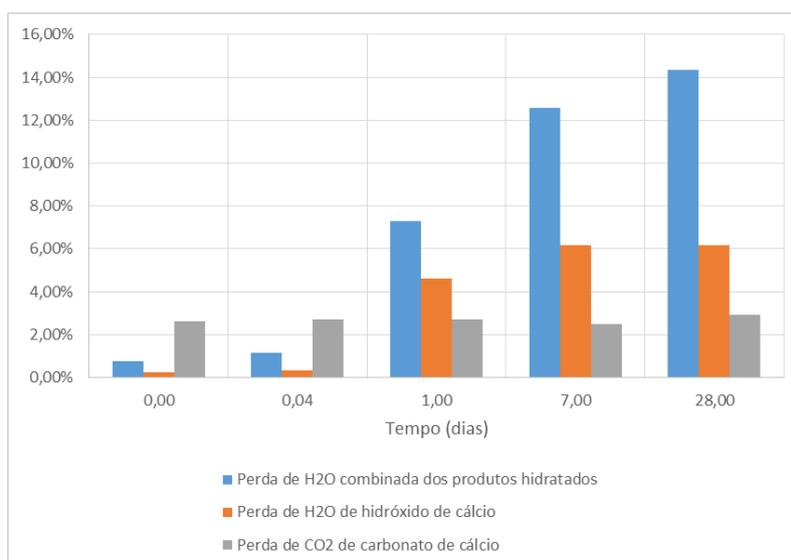
temos um aumento do percentual de água devido a presença dos produtos hidratados até 300°C. Este aumento ocorre pela formação de tobermorita, produto da hidratação dos silicatos tricálcico e dicálcio. Do mesmo modo, é possível observar um aumento no percentual de perda de água devido a decomposição de  $\text{Ca(OH)}_2$ , na faixa de temperatura de 300-500°C. O  $\text{Ca(OH)}_2$  também é formado como produto da hidratação dos silicatos de cálcio, e será utilizado para a captação de  $\text{CO}_2$ .

A Tabela IV.1 e a Figura IV.2 apresentam os percentuais de água total combinada correspondente aos produtos hidratados na pasta, o percentual de água correspondente a decomposição de  $\text{Ca(OH)}_2$  e o percentual de  $\text{CO}_2$  correspondente a decomposição de  $\text{CaCO}_3$ .

Observa-se um aumento do percentual de água dos produtos totais hidratados no período analisado. O percentual de  $\text{CO}_2$  correspondente a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  permanece praticamente constante, uma vez que este não participa do processo de hidratação. O percentual de água correspondente a decomposição  $\text{Ca(OH)}_2$  aumenta no período de 1 semana.

**Tabela IV.1** Caracterização da hidratação do CPlI

Tempo	Perda de H <sub>2</sub> O combinada dos produtos hidratados	Perda de H <sub>2</sub> O de hidróxido de cálcio	Perda de CO <sub>2</sub> de carbonato de cálcio
Cimento não hidratado	0,75%	0,24%	2,61%
1 hora de hidratação	1,17%	0,33%	2,71%
1 dia de hidratação	7,28%	4,63%	2,71%
7 dias de hidratação	12,58%	6,19%	2,51%
28 dias de hidratação	14,36%	6,18%	2,95%

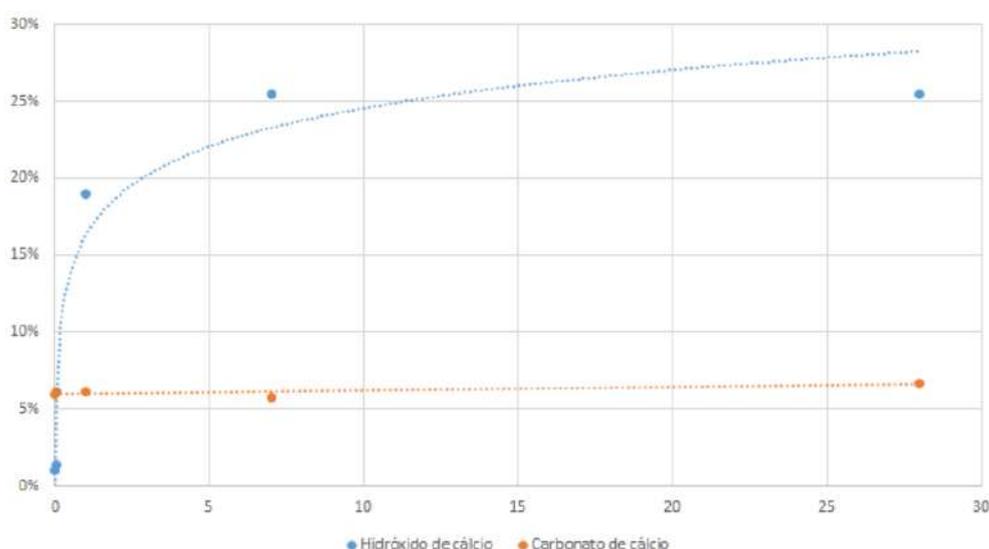


**Figura IV.2** Caracterização da hidratação do CPlI

Com os dados foram obtidos os percentuais de  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  no período avaliado. Os resultados são mostrados na Tabela IV.2 e Figura IV.3. É possível observar um aumento do percentual de  $\text{Ca(OH)}_2$  enquanto que o percentual de  $\text{CaCO}_3$  não sofre grandes alterações, uma vez que este não participa efetivamente do processo de hidratação.

**Tabela IV.2** Percentual de carbonato de cálcio e de hidróxido de cálcio.

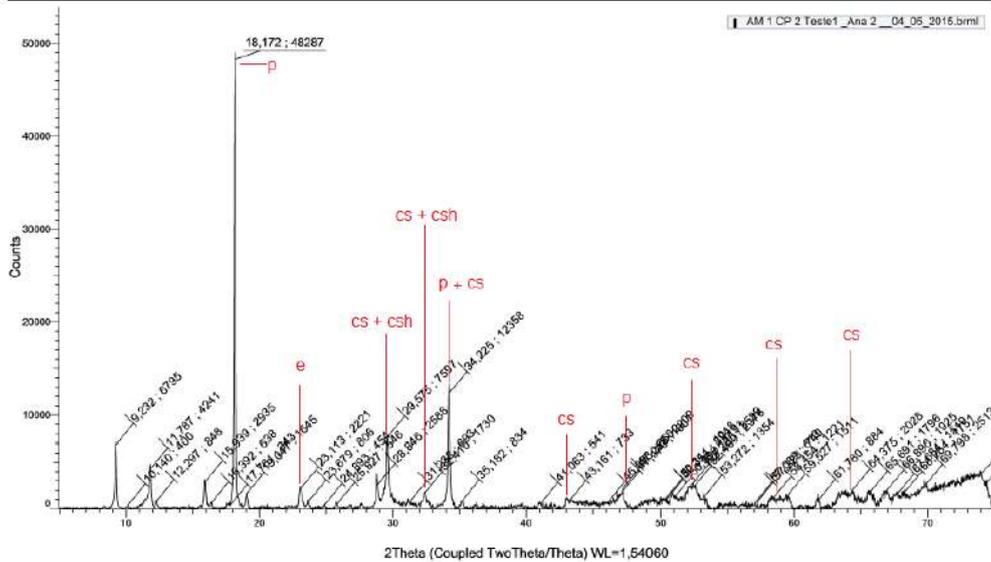
Tempo	Hidróxido de Cálcio	Carbonato de Cálcio
Cimento não hidratado	0,97%	5,94%
1 hora de hidratação	1,34%	6,16%
1 dia de hidratação	19,02%	6,15%
7 dias de hidratação	25,46%	5,71%
28 dias de hidratação	25,42%	6,70%



**Figura IV.3** Percentual inicial de carbonato e de hidróxido de cálcio após a hidratação

#### IV.1.2 Difração de raios X (DRX)

Através da análise DRX procurou-se identificar a presença das fases cristalinas que compõem o cimento após a hidratação completa (28 dias). A Figura IV.4 mostra o difratograma obtido.



**Figura IV.4** Análise por difração por raio X (DRX)

Verifica-se através dos valores de  $2\theta$  a existência das formas cristalinas: hidróxido de cálcio ou portlandita (p), etringita (e), alita (cs) e tobermorita (csh), confirmando os resultados encontrados nas análises TG/DTG e DTA. Mesmo após 4 semanas de hidratação é possível observar a presença de alita, que corresponde a forma cristalina do  $C_3S$ , mostrando que ainda está presente material do clínquer não hidratado.

### IV.1.3 Área superficial (BET)

As placas de cimento preparadas para os ensaios de captação foram moídas até as granulometrias fina (0,15 a 0,71 mm) e grossa (2,38 a 4,76mm). Segundo a análise de área superficial (BET) tem-se para os grãos grossos uma área superficial de  $17,7\text{m}^2/\text{g}$  e para os finos uma área superficial de  $18,5\text{m}^2/\text{g}$ .

Uma área superficial maior indica a possibilidade de a amostra fina apresentar maior solubilidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para solução aquosa, aumentando assim a capacidade de absorção desta. Do mesmo modo a maior área superficial promove a maior difusão do gás a ser captado na amostra sólida.

#### IV.1.4 Análise fotovisual do cimento macerado

Com o auxílio de uma câmera fotográfica acoplada a equipamento de DSC Fotovisual obteve-se um aumento de 400x nas amostras de pastas hidratadas moídas. Os resultados são mostrados na Figura IV.5, onde observa-se a homogeneidade de tamanho de partícula, dentro da faixa de tamanho de partícula, para ambas as amostras.



**Figura IV.5** Imagens do cimento hidratado com partículas grossas (2,38 a 4,76mm) e finas (0,15 a 0,71 mm). Aumento de 400x

#### IV.1.5 Análise do pH resultante nas soluções aquosas

Após a mistura de cimento em água, mediu-se os valores de pH das soluções absorvedoras feitas com os grãos finos e grossos.

Inicialmente o pH da água deionizada era de 6,38 e após a adição dos grãos sobre agitação branda ele estabilizou para os grãos finos em 13,23 e para os grãos grossos em 12,24.

Os valores de pH confirmaram que para o cimento com menor granulometria a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  em solução aquosa é maior.

#### IV.2 Avaliação da Carbonatação do cimento CPII

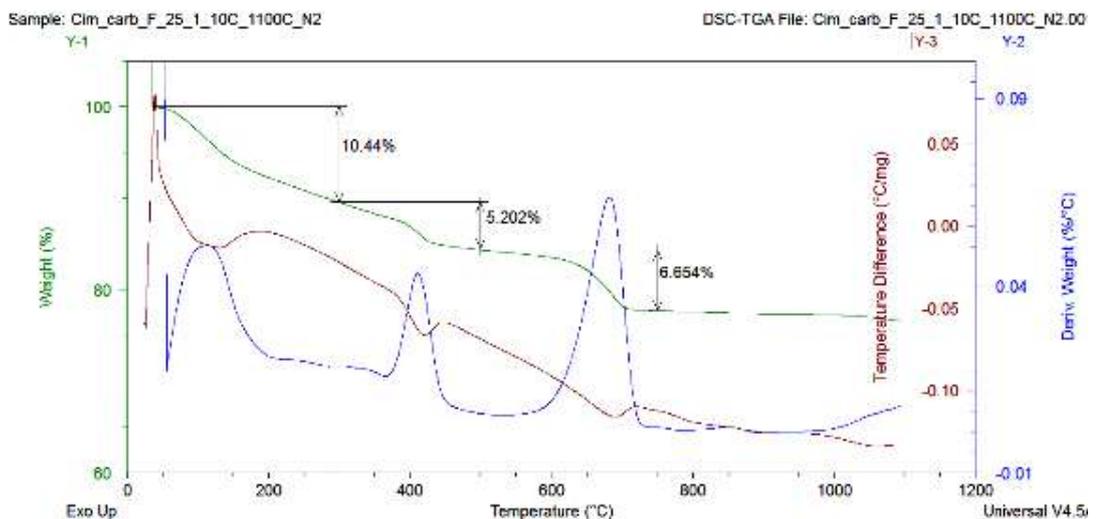
Os ensaios de captação de  $\text{CO}_2$  foram feitos no protótipo desenvolvido, avaliando-se a influência do tamanho de partícula da pasta de cimento utilizada e a vazão de gás durante o ensaio. O percentual de gás captado foi obtido pela avaliação do total de  $\text{CaCO}_3$  encontrado em cada um dos frascos do

equipamento, uma vez que durante o processo de captação ocorre carbonatação do cimento.

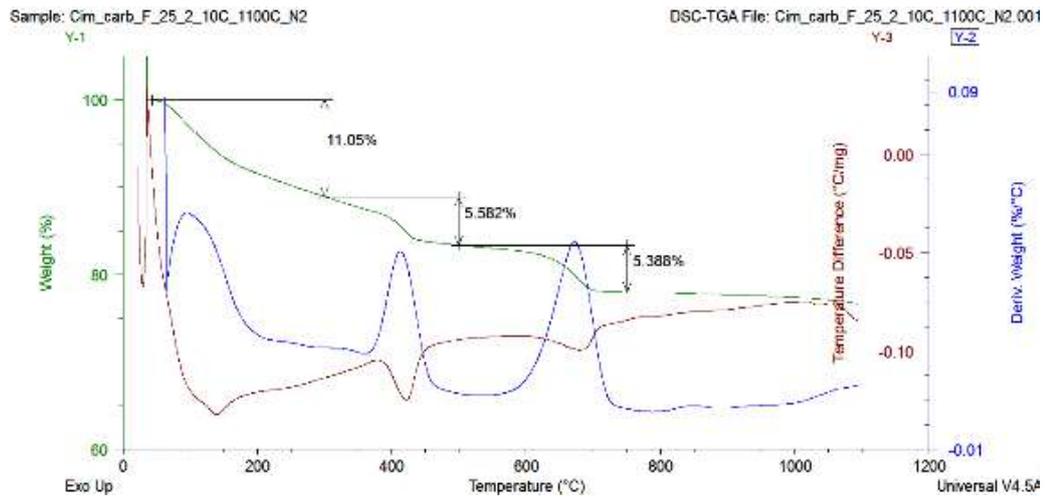
#### IV.2.1 Análises TG/DTG e DTA nos ensaios de captação

As Figuras IV.5 (a), (b) e (c) mostram as curvas TG/DTG e DTA da amostra F25, que corresponde aos ensaios com partículas finas de cimento e menores vazões de CO<sub>2</sub>. A Figura IV.6 (a) representa o frasco lavador mais próximo do cilindro de gás enquanto que a Figura IV.5 (c) mostra os resultados obtidos no frasco lavador mais distante do cilindro de gás, conforme esquematizado na Figura III.1.

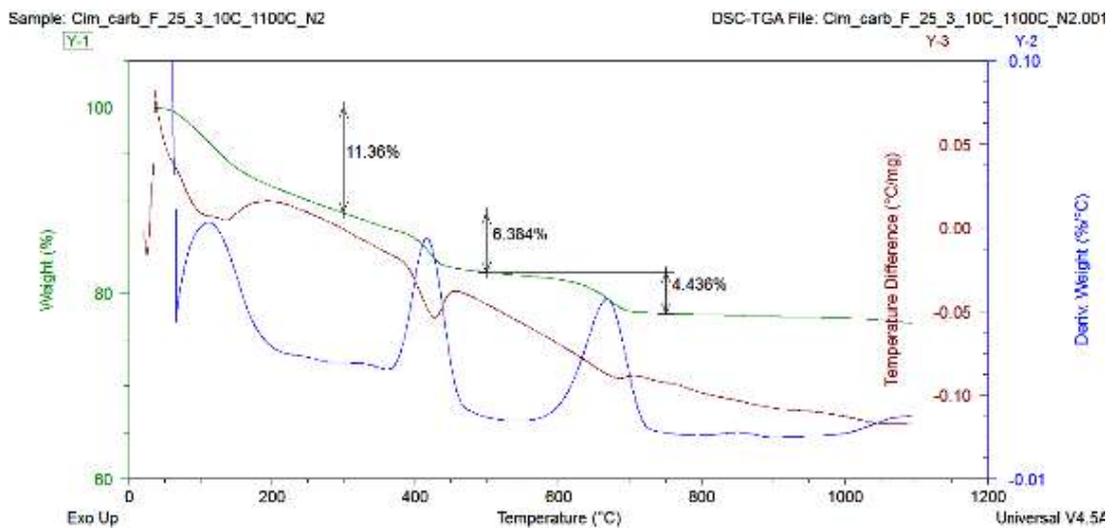
Observa-se pelas perdas de massa correspondentes nas curvas TG, um maior percentual de carbonato de cálcio no primeiro frasco, indicando maior captação neste. O percentual total de CO<sub>2</sub> captado corresponde a diferença entre a soma do percentual de CaCO<sub>3</sub> dos três frascos utilizados e o percentual de CaCO<sub>3</sub> contido no cimento original após correção em relação a base de óxidos presentes no clínquer do cimento.



(a)



(b)

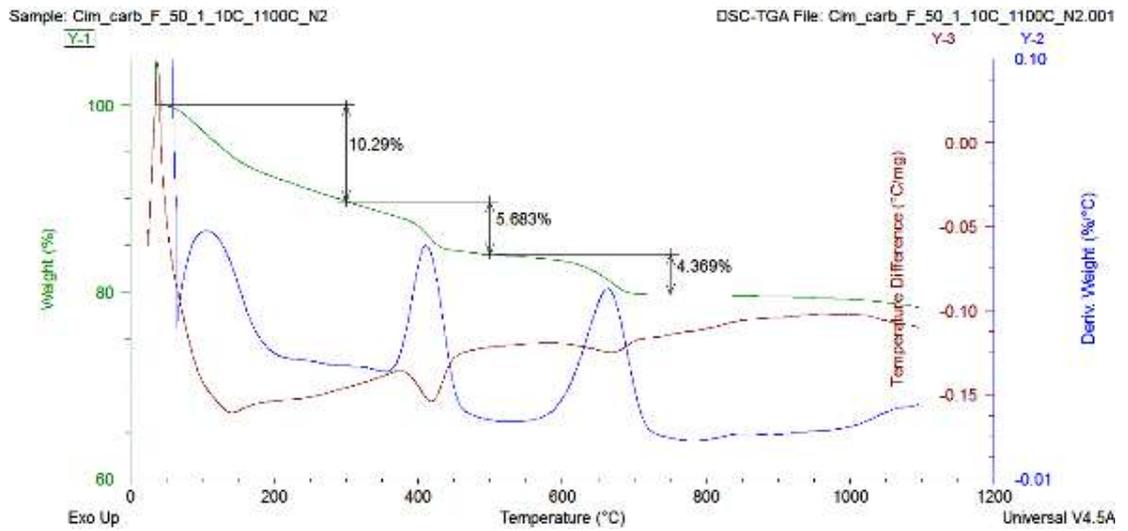


(c)

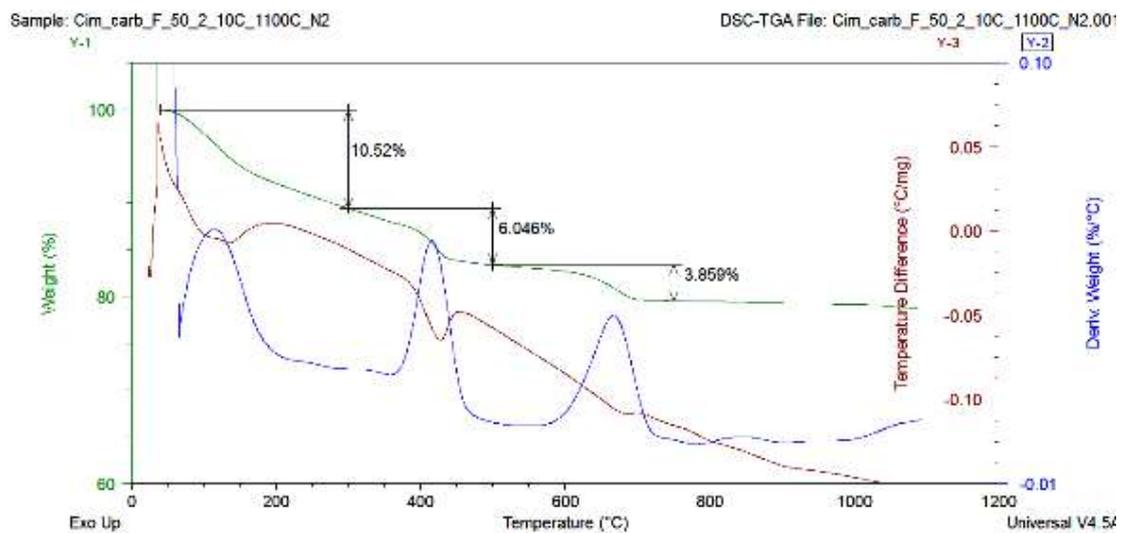
**Figura IV.6** TG/DTG e DTA após o teste F 25 dos frascos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

As Figuras IV.7 (a), (b) e (c) mostram as curvas TG/DTG e DTA da amostra F50, que corresponde aos ensaios com partículas finas de cimento e maiores vazão de  $\text{CO}_2$ . A Figura IV.6 (a) representa o frasco lavador mais próximo do cilindro de gás enquanto que a Figura IV.6 (c) mostra os resultados obtidos no frasco lavador mais distante do cilindro de gás.

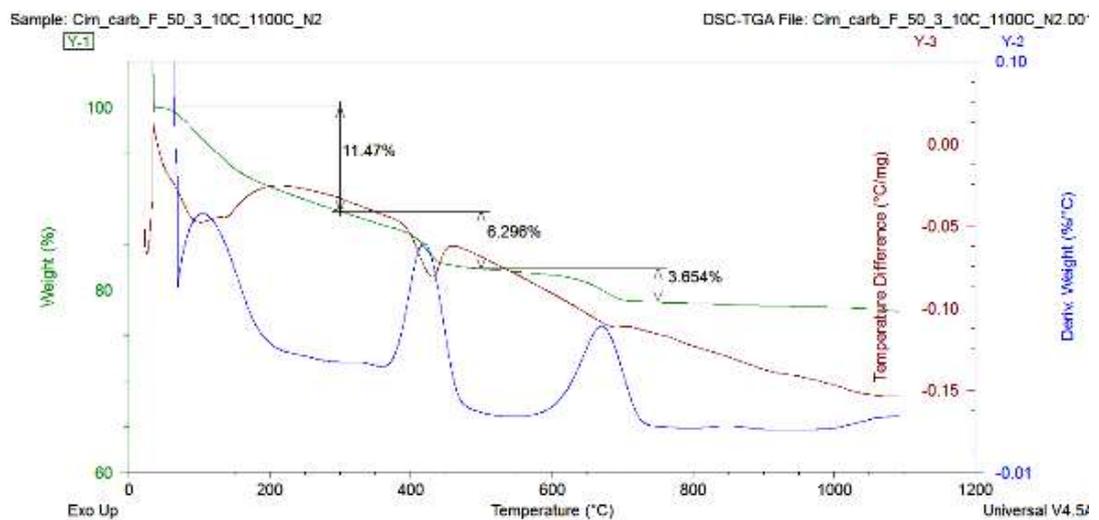
Do mesmo que no ensaio com menores vazões de  $\text{CO}_2$ , o primeiro frasco lavador foi onde ocorreu maior captação de gás, no entanto os índices alcançados foram relativamente menores neste experimento.



(a)



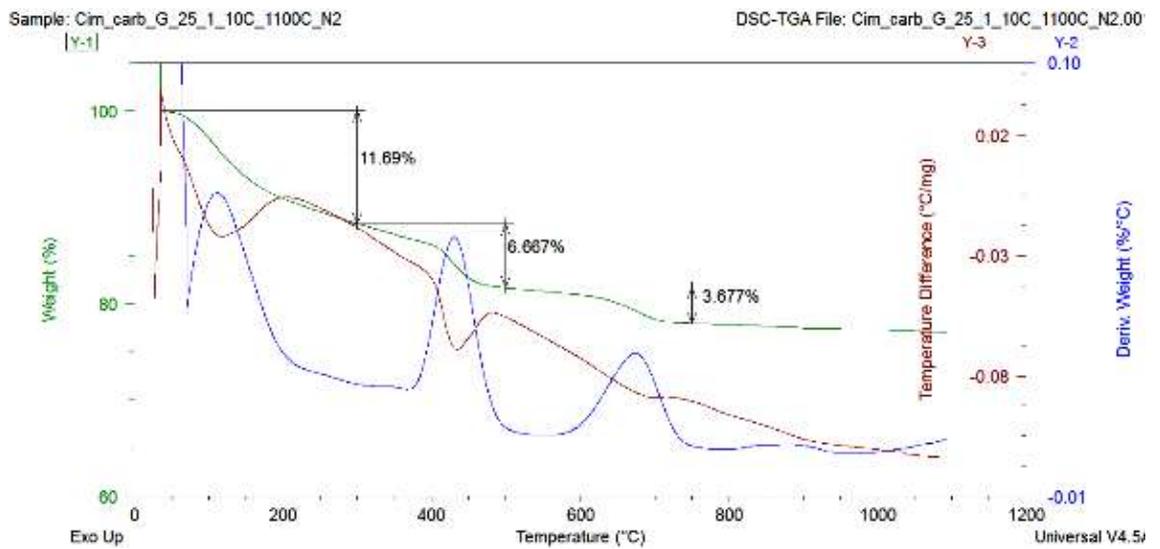
(b)



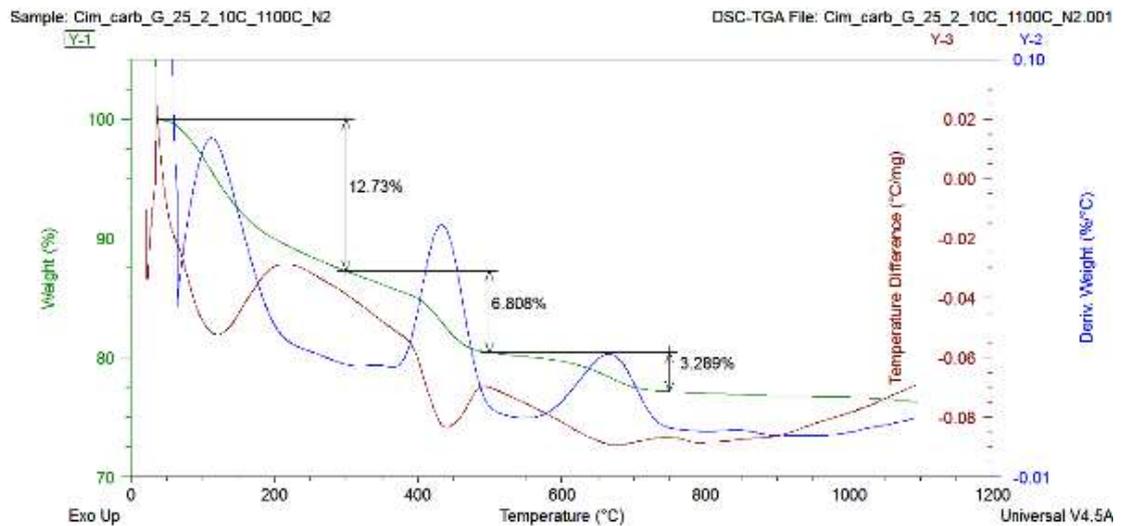
(c)

Figura IV.7 TG/DTG e DTA após o teste F 50 dos frascos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

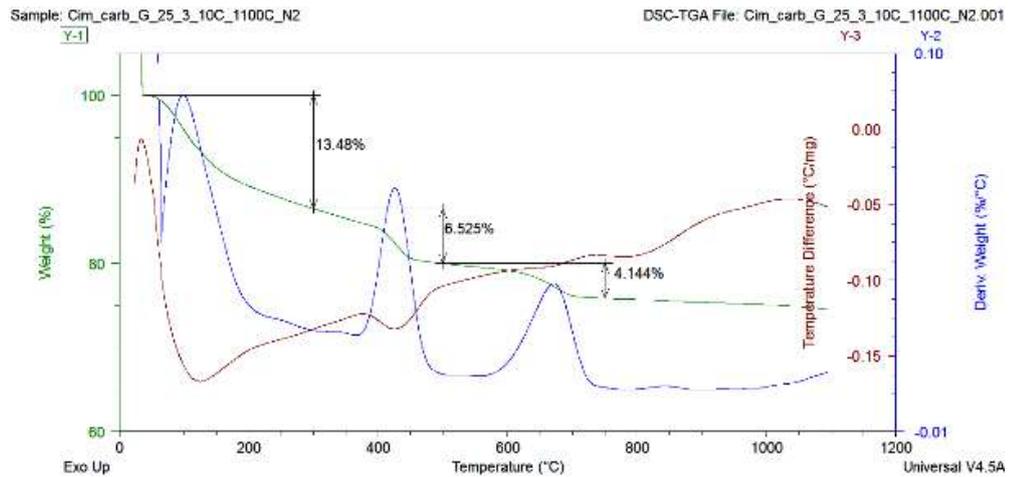
As Figuras IV.8 (a), (b) e (c) mostram as curvas TG/DTG e DTA da amostra G25, que corresponde aos ensaios com partículas grossas de cimento e menor vazão de CO<sub>2</sub>. Ao contrário dos ensaios anteriores, neste ocorreu maior captação de CO<sub>2</sub> no frasco mais distante do cilindro, o que pode ser observado pelo maior percentual de perda de CO<sub>2</sub>, característico da decomposição de CaCO<sub>3</sub> visto na respectiva curva TG, na Figura IV.7 (c).



(a)



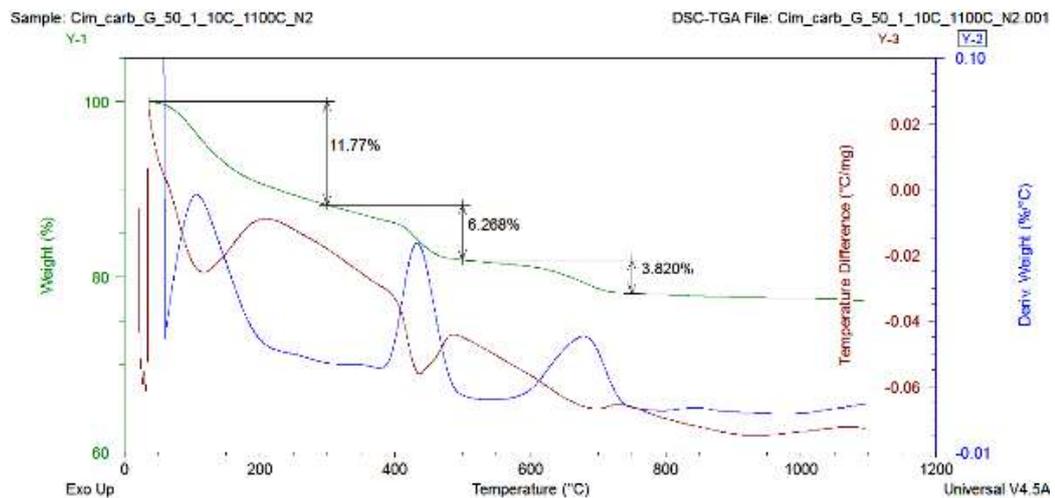
(b)



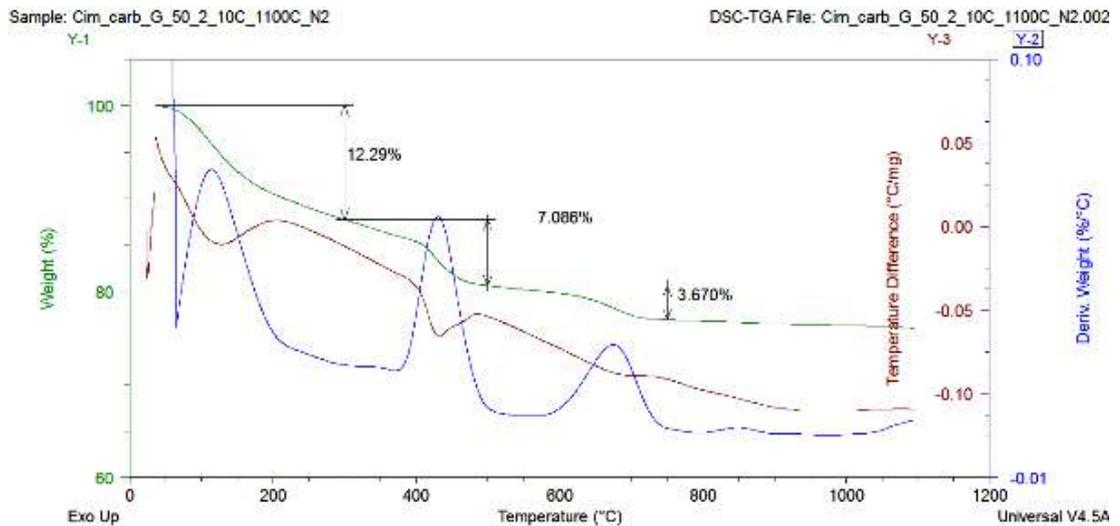
(c)

Figura IV.8 TG/DTG e DTA após o teste G 25 dos frascos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

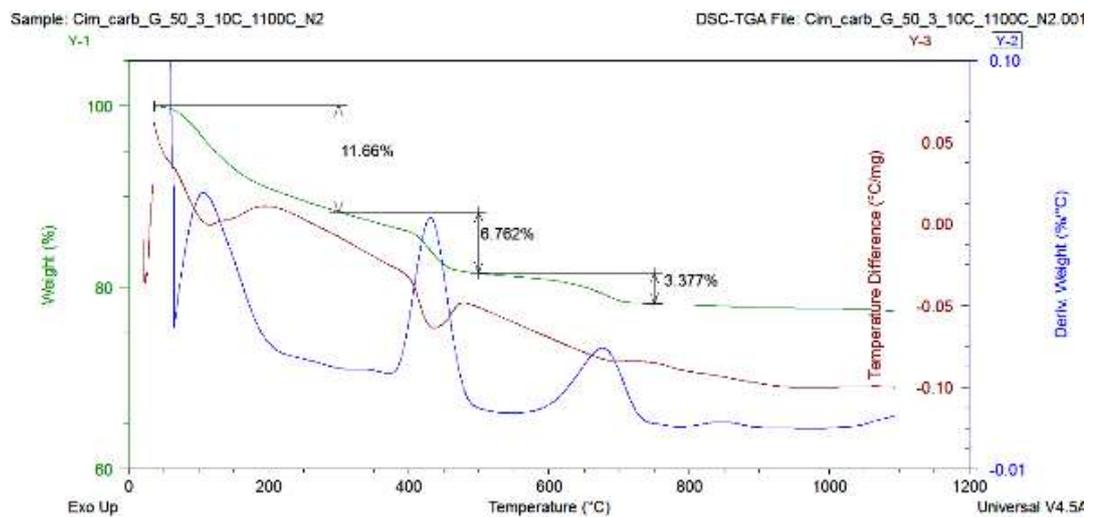
As Figuras IV.9 (a), (b) e (c) mostram as curvas TG/DTG e DTA da amostra G50, que corresponde aos ensaios com partículas grossas de cimento e maior vazão de CO<sub>2</sub>. Neste ensaio ocorreu menor captação de CO<sub>2</sub>, o que pode ser observado pelas perdas de massa nas curvas TG correspondentes a decomposição de CaCO<sub>3</sub>.



(a)



(b)



(c)

**Figura IV.9** TG/DTG e DTA após o teste G 50 dos frascos: 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

A Tabela IV.3 e a Figuras IV.10 mostram todos os resultados encontrados nos ensaios de captação de CO<sub>2</sub>.

As amostras de cimento após o ensaio de carbonatação tem ganho de massa o que faz com que seja necessária uma correção para comparações efetivas. Deste modo utilizou-se como base o percentual de óxidos após descarbonatação do clínquer de cimento Portland tipo II.

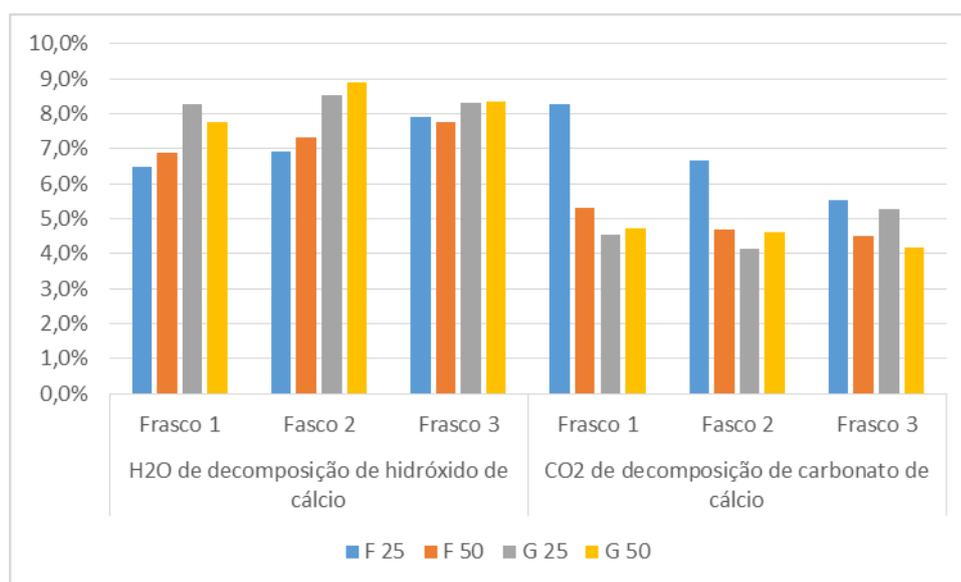
O clínquer de cimento apresenta 96,43% de resíduo a 800°C, utilizando a metodologia descrita no item III.4, os valores foram corrigidos.

A captação ocorre de forma mais efetiva no primeiro frasco do protótipo como pode ser observado pelos percentuais de CO<sub>2</sub> devido a decomposição de CaCO<sub>3</sub> nas análises TG, com exceção da amostra G25. Isso se deve possivelmente a perda de carga que ocorre no decorrer do ensaio e à própria captação, que diminui a quantidade de CO<sub>2</sub> enviada aos demais frascos. O fenômeno de perda de carga foi observado durante os ensaios pela menor vazão do gás no medidor instalado após os frascos lavadores, conforme ilustrado na Figura III.1.

Em relação ao percentual de perda de água devido à decomposição de Ca(OH)<sub>2</sub>, os valores encontrados são mais elevados do que os encontrados para a amostra de cimento após 28 dias de hidratação. Isso se deve a continuidade do processo, uma vez que as amostras foram moídas e adicionadas em água para a realização dos ensaios de captação. Ou seja, durante o processo de captação, também ocorre de forma simultânea a continuidade das reações de hidratação do clínquer de cimento.

**Tabela IV.3** Caracterização das amostras carbonatadas do CPII

Teste	H <sub>2</sub> O de decomposição de hidróxido de cálcio			CO <sub>2</sub> de decomposição de carbonato de cálcio		
	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3
F 25	6,47%	6,91%	7,92%	8,27%	6,67%	5,51%
F 50	6,88%	7,33%	7,74%	5,29%	4,68%	4,49%
G 25	8,26%	8,52%	8,31%	4,55%	4,12%	5,28%
G 50	7,75%	8,89%	8,35%	4,72%	4,61%	4,17%



**Figura IV.10** Caracterização das amostras carbonatadas do CPII

Após os ensaios obteve-se os percentuais médios de  $\text{CaCO}_3$  para cada condição estudada. Do mesmo modo, foi obtido o percentual de  $\text{CaCO}_3$  formado devido ao processo de captura de  $\text{CO}_2$ , através da subtração do percentual de  $\text{CaCO}_3$  contido no cimento após 28 dias de hidratação. Os resultados são apresentados na Tabela IV.4.

**Tabela IV.4 – Percentual de  $\text{CaCO}_3$  formado na carbonatação**

	Média $\text{CO}_2$ de decomposição de carbonato de cálcio	Percentual de $\text{CaCO}_3$ total	Percentual de $\text{CaCO}_3$ formado na carbonatação*
F 25	6,82	15,49	7,04
F 50	4,82	10,95	2,50
G 25	4,65	10,57	2,11
G 50	4,50	10,23	1,77

\* Percentual de  $\text{CaCO}_3$  total - 8,45 (correspondente ao percentual de  $\text{CaCO}_3$  convertidos contido no cimento hidratado após 28 dias)

Tendo em vista que foi usado 1L de  $\text{CO}_2$  altamente puro em cada ensaio, o que representa a 20°C e 1 atmosfera, 1,8333g, que corresponde a 4,167g de  $\text{CaCO}_3$  caso se obtivesse rendimento de 100%, obteve-se a eficiência do protótipo no processo de absorção do gás. Os resultados são mostrados na Tabela IV.5.

**Tabela IV.5  $\text{CO}_2$  absorvido pelo protótipo**

	Percentual de $\text{CaCO}_3$ formado na carbonatação	Rendimento (%)*
F 25	7,04	64,19
F 50	2,50	22,80
G 25	2,11	19,28
G 50	1,77	16,17

\* Em 1 atm e 20°C, 1 L de  $\text{CO}_2$  corresponde a 1,833g de  $\text{CO}_2$

Os resultados mostram um alto percentual de captação quando se utiliza amostra de cimento com maior área superficial e menor vazão do gás. É possível verificar que quando se utiliza partículas menores de cimento hidratado ocorre uma maior influência da vazão no processo de captação, do mesmo modo, o tamanho de partícula influencia de forma significativa no processo de captação.

O aumento de área superficial, conforme visto pelas análises BET e o maior pH do meio resultante nas amostras de menor tamanho de partícula, contribuem de forma significativa para o aumento da captação.

## **CAPÍTULO V – Conclusões e Sugestões**

### **V.1 Conclusões**

- O dispositivo de absorção proposto mostrou-se válido e capaz de realizar os testes de captação;
- As maiores captações ocorrem no primeiro frasco do protótipo desenvolvido, uma vez que durante o ensaio ocorre perda de carga, observado pelos medidores de vazão instalados, e devido a própria absorção que ocorre no primeiro compartimento causando menor quantidade de CO<sub>2</sub> para os demais.
- As amostras de cimento hidratado com menores tamanho de partículas apresentam maior área superficial, conforme análise BET, e proporcionam maior alcalinidade do meio, possibilitando maior captação de CO<sub>2</sub>;
- O tamanho de partícula interfere de modo significativo no processo de captação, sendo obtido mais que o dobro de captação na amostra com menor tamanho, quando se utiliza vazão de 25mL/min;
- Para partículas maiores a vazão não interfere de forma significativa no processo de captação;
- A captação máxima é obtida quando se utiliza menores vazões (25mL/min) e maiores áreas superficiais do cimento hidratado, aumentando-se o tempo de contato do gás com o meio líquido, proporcionando condições ótimas de captação.

### **V.2 Sugestões**

- Estimar a capacidade de absorção para outros tipos de cimento e resíduo de construção;
- Alterar o tamanho da bolha de gás proporcionando maior área de contato com o meio.

## CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

BARBOSA, L. C.: *Captura De CO<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>S Com Soluções Aquosas De Alcaolamias Via Destilação Reativa*. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

BERGEL, M.; TIERNO, I.: *Sweetening Technologies – A loot at the whole picture*. Petrotech, 2009.

BRANAN, C.R.: *Rules of Thumb for Chemical Engineers*, 4<sup>a</sup> ed., 2005.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K.: *Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate*. *Thermochimica Acta*, v. 346, n. 12, p. 105-113, mar., 2000a.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K.: *Solidification/ stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite*. *Journal of Environmental Science Health*, v. 35, n.5, p.715-740, 2000b.

DWECK, J.; CUNHA, A.L.C.; PINTO, C.A.; GONÇALVES, J.P.; BÜCHLER, P.M.; *Thermogravimetry on calcined mass basis – Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.97, p. 85-89, 2009.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K.: *Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.69, n.1, p. 179-186, jul., 2002.

GLASSER, F.P. *Fundamental aspects of cement solidification and stabilization*. *Journal of Hazardous Materials*, v.52, n. 2-3, p.151-170, 1997.

HENGEVELD, H.: *Understanding Atmospheric Change: A Survey of the Background Science and Implications of Climate Change and Ozone Depletion*. In: Environment Canada, 2<sup>a</sup> ed., 1995.

JUMATE, Elena, MANEA, Daniela Lucia: *X-ray diffraction study of hydration processes in the portland cement*. Artigo, JAES, Civil Engineering and Installations section, p. 79-86, 2011.

KIHARA, Y; CENTURIONE, S. L., *O Cimento Portland*, In: Concreto: Ensino, pesquisa e realizações, São Paulo: IBRACON, cap. 10, p. 295-322, 2005.

KLAUS, P.; DAM-JOHANSEN, K.; HJULER, S. K. et al.: *CO2 Capture by Cement Raw Meal*. Energy and Fuels, v.27, n.9, p.5397-5406, 2013.

KNOPF, F. C.; ROY, A.; SAMROW, H. A. et al.: *High-Pressure Molding and Carbonation of Cementitious Materials*. Industrial and Engineering Chemistry Research, v.38, n.7, p. 2641-2649, 1996.

KOHL, A.; NIELSEN, R.: *Gas Purification*, 5<sup>a</sup> ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

LAGERBLAD, B.: *Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle*. State of Artll, CBI Report 2, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Fev, 2005.

LAWAL, A.; WANG, M.; STEPHERSON, P.; KOUMPOURAS, G., YEUNG, H.: *Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO2 chemical absorption process for coal-fired power plants*. Fuel, 89, p. 2791–2801, 2010.

LAWRENCE, C.D.: *The constitution and specification of Portland cements*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4<sup>a</sup> ed., p. 129-193, Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E.: *Cement components and their phase relations*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4ª ed., p. 95-129, Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia e BNDS – Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social: *Efeito Estufa e Convenção sobre Mudança do Clima*, 1999.

MEDEIROS, A. M.: *Bases metodológicas para a incorporação da variável ambiental no planejamento da expansão termelétrica no Brasil*. Programa de Pós-Graduação de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M.: *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, Pini, 1994.

MME - Ministério de Minas e Energia: *Balanço Energético Nacional 2001. (Ano base 2000)*, 2001.

MOKHATAB, S.; POE, W.; SPEIGHT, J.: *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, 1ª ed., 2006.

NEVES, A.: *Captura de CO<sub>2</sub> em materiais cimentícios através de carbonatação acelerada*. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.: *Separação de CO<sub>2</sub> por Meio da Tecnologia PSA*. Química Nova, v. 28, p. 622-628. 2005.

NEVILLE, A. M., *Propriedades do concreto*, São Paulo: Pini, 2ª ed, 1997.

ODLER, I.: *Hydration, setting and hardening of Portland cement*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4ª ed., p. 241-297, Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M.W.: *Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research, v. 29, 7, p. 997- 1004, 1999.

PARROT, L.J.; GEIKER, M.; GUTTERIDGE, W.A.; KILLOH, D.: *Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods*. Cement and Concrete Research, v.20, p. 919-926, 1990.

QIN, C.; YIN, J.; AN, H. et al.: *Performance of Extruded Particles from Calcium Hydroxide and Cement for CO<sub>2</sub> Capture*. Energy and Fuels, v.26, n.1, p.154-161, 2012.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A.H.: *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. Construction Materials Science and Technology Series*. Noyes Publications, New York, U.S.A., 2002.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.: *Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing*. Cement Concrete Research, n.42, v.1, p. 186–93, 2012.

SCHMAL, M., *Catálise Heterogênea*, editora Synergia, 2011.

SHAO, Y.; MONKMAN, S.; BOYD, A. J.: *Recycling carbon dioxide into concrete: a feasibility study*. Concrete Sustainability Conference. Canada: McGill University, Department of Civil Engineering, 2010b.

SHAO, Y.; MONKMAN, S.; WANG, S.: *Market analysis of CO<sub>2</sub> sequestration in concrete building products*. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Italy, Ancona, Jun, 2010a.

SHAO, Y.; ZHOU, X.; MONKMAN, S.: *A new CO<sub>2</sub> sequestration process via concrete products production*. EIC Climate Change Technology, Canada, Ottawa, Mai, 2006.

SILVA, R. W. C.; PAULA, B. L.: *Terrae Didatica*, 5ª ed., 42-49, 2009.

SIMATUPANG, M. H.; HABIGHORST, C.: *Investigations on the Influence of the Addition of Carbon Dioxide on the Production and Properties of Rapidly Set Wood-Cement Composites*. *Cement and Concrete Composites*, v.17, p 187-197, 1995.

SOBIOLOGIA, [http://www.sobiologia.com.br/conteudos/bio\\_ecologia/ecologia29.php?sobiologia.com.br](http://www.sobiologia.com.br/conteudos/bio_ecologia/ecologia29.php?sobiologia.com.br), acessado em junho, 2015.

SULAPHA, P., WONG, SF., WEE, TH., et al.: *Carbonation of Concrete Containing Mineral Admixtures*. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v.15, n. 2, p. 134-143, 2003.

TAYLOR, H.F.W.: *Cement Chemistry*, 2ª ed., Thomas Telford, 1997.

VAIDYA, P.D.; KENIG, E.Y.: *CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies*. *Chem. Eng. Technol.*, v. 30, p. 1467–1474, 2007.

VEDALAKSHMI, R.; SUNDARA RAJ, A.; SRINIVASAN, S.; GANESH BABU, K.: *Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique*. *Thermochimica Acta*, 407, p. 49-60, 2003.

WARREN, B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.

YE, G.: *Carbon Dioxide Uptake By Concrete Through Early-Age Curing*. M.Sc Dissertation, Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, McGill University, Montreal, Canadá, 2003.