



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Eduardo Accoroni Gonçalves

**Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para
adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da
técnica *Pressure Swing Adsorption (PSA)***

**BELO HORIZONTE
2016**



Eduardo Accoroni Gonçalves

**Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para
adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da
técnica *Pressure Swing Adsorption* (PSA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha em Seleção, Processamento e Caracterização como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Coorientadora Prof^ª: Dr^ª. Ivete Peixoto Pinheiro

**Belo Horizonte
2016**

Gonçalves, Eduardo Accoroni

G635d Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da técnica *Pressure Swing Adsorption (PSA)*/Eduardo Accoroni Gonçalves. – 2016.
119 f. : il.; tabs. ; grafs; fotos. –
Orientador: Sidney Nicodemos da Silva.
Coorientadora: Ivete Peixoto Pinheiro

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.

Bibliografia.

1. Fosfato de cálcio. 2. Hidroxiapatita. 3. Porosidade. 4. Gás carbônico. 5. Adsorção. I. Silva, Sidney Nicodemos da, II. Pinheiro, Ivete Peixoto. III. Título.

CDD: 620.11

Catálogo SISBIN/CEFETMG



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
**“Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para
adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da
técnica *Pressure Swing Adsorption (PSA)*”**

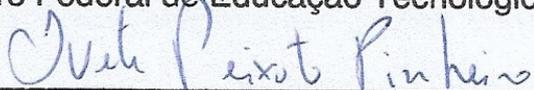
Autor: Eduardo Accoroni Gonçalves

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

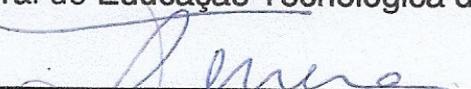
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



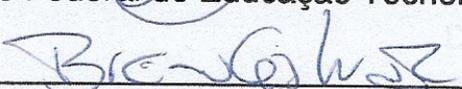
Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro (COORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof^a. Dr^a. Angela Mello Ferreira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Belo Horizonte, 31 de Outubro de 2016.

Dedico este trabalho a todos da minha família, principalmente aos meus pais, Hélio (*in memorian*) e Meires, pelo apoio e paciência durante essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, todos os dias, pela oportunidade de vivenciar e aprender algo novo.

Aos meus pais, Hélio (*in memoriam*) e Meires, pelo amor incondicional, apoio, orações constantes e compreensão e às minhas irmãs, Ana Marta e Alexandra e suas respectivas famílias, pelo apoio, carinho e amizade. Este trabalho também é mérito de vocês.

À minha esposa Fabíola e a meus filhos, Camila e Daniel, pela paciência e compreensão.

Ao meu sogro Américo e sogra Stela, aos meus cunhados Jorge e Roberto pelo apoio durante minhas ausências de Lagoa Santa.

Ao amigo Fernando Santos Souza, agradeço pelo companheirismo, dedicação, apoio e ensinamentos passados durante os ensaios de mitigação de CO₂ no CEFET-MG.

À amiga Ana Cláudia Soares Pereira, companheira de pesquisa, pelo apoio e amizade durante todo o processo de pesquisa bibliográfica e ensaios das amostras para as nossas pesquisas.

Ao meu orientador, Sidney Nicodemos da Silva, agradeço por todo o aprendizado adquirido ao longo do mestrado, e pela confiança, paciência, compreensão e apoio nos momentos tensos que passamos durante a pesquisa.

À minha coorientadora, Ivete Peixoto Pinheiro, pela dedicação, atenção, paciência e acompanhamento constante. Agradeço a análise criteriosa da dissertação e pelas dicas e conselhos valiosos dados durante a pesquisa.

Aos professores do laboratório de pneumática do DEMAT, Antônio Nereu Moreira, Tiago de Freitas Paulino e Humberto Barros de Oliveira, agradeço por cederem um espaço no laboratório para instalação do equipamento usado nos ensaios de mitigação. Agradeço também, as dicas importantes sobre o modo de operação da linha de ar comprimido usada nos ensaios.

Agradeço aos professores Dr. Flávio Renato de Góes Padula e Dr. Eudes Lorençon, pelas importantes sugestões oferecidas na apresentação da qualificação. Tais considerações ajudaram bastante na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários da secretária do Departamento de Engenharia de Materiais, Carol, Ivete, Maria Helena e principalmente aos técnicos de laboratório de caracterização de materiais (LCM): Bruno Cordeiro, Gabriela Moreira, Thales, Lucas e ao Professor Paulo. Obrigado pela explicação sobre o funcionamento dos equipamentos de caracterização e sobre como entender os resultados das análises.

Aos funcionários da manutenção do CEFET-MG, Carlos, Geraldo e Rogério, agradeço pelo apoio na execução das alterações necessárias no equipamento de mitigação.

As meus amigos, irmãos por toda a minha vida: Yuri Gitahy de Oliveira, Humberto Massa Guimarães, André Oliveira, Renato Wagner Pereira e Eduardo Reis Penido. Obrigado por escutarem meus desabafos e frustrações durante essa etapa. Obrigado a todos vocês pela amizade, dicas inteligentes, paciência, apoio e conselhos concedidos.

Agradeço, também, à Phosther Tecnologia de Aglomerações S/A e ao sr. Lupércio Tarcísio de Oliveira, pelo apoio no preparo e síntese das amostras.

À CAPES, pelo auxílio a pesquisa e ao CEFET/MG pela bolsa de Mestrado e suporte instrumental.

E a todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer meu agradecimento.

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

Adsorventes à base de fosfato de cálcio não são muito comuns em sistemas de captura de CO₂. Tendo em vista esse fato, o presente trabalho propõe o estudo de um composto cerâmico à base de fosfato de cálcio, denominado Fosfato de Cálcio Trifásico (FCT), composto por Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP); Fosfato Tricálcico (β -TCP) e Hidroxiapatita (HA). O FCT representa uma tentativa de aprimoramento dos adsorventes de fosfato de cálcio formados em temperaturas abaixo de 400°C. Essa pesquisa teve como principais objetivos a sintetização e caracterização do FCT, e a simulação das condições de emissão de CO₂ de uma chaminé, comparando os resultados obtidos para o FCT exposto ao CO₂ em um leito fluidizado com o comportamento do ACP descrito em resultados de estudo anterior. Para realização dos ensaios, aprimorou-se o sistema de leito fluidizado que injeta o CO₂ e o ar comprimido em proporções específicas, simulando a emissão de gases liberados pela queima de carvão por chaminés industriais. Para este experimento foi adotada a técnica de adsorção por pressão balanceada – PSA. O equipamento utilizado foi desenvolvido considerando a metodologia *Conceiving, Designing, Implementing, Operating* - CDIO sendo composto por três colunas para fluidização interligadas através de válvulas de admissão e escape, nas quais são depositados os adsorventes em pó (FCT). Nesse equipamento estão acoplados dispositivos que permitem medições da composição e vazão dos gases de forma contínua sem a necessidade de interrupção do fluxo quando é executada a troca do pó adsorvente. Foram feitas quantificações dos níveis iniciais de CO₂ (13±1%) com avaliação da adsorção em ciclos de até 300 minutos à temperatura ambiente, alternando-se a coluna com o adsorvente em cada ciclo. A comparação dos resultados de adsorção do FCT e do ACP saturados com CO₂ mostrou uma eficiência maior do ACP, com um aumento substancial na taxa de adsorção durante os primeiros 120 minutos, reduzindo a concentração a 5,4% vol. CO₂ e, a partir deste ponto, ocorre a saturação até o final do ciclo. A taxa de adsorção do FCT reduz a concentração ao valor aproximado de 8% vol. CO₂, ocorrendo a saturação a partir desse ponto até o fim do ciclo. Essa diferença percentual entre o FCT e o ACP revelou uma redução da reatividade do FCT ao CO₂ em relação ao ACP para adsorção à temperatura ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Mitigação, CO₂, FCT, Adsorção PSA

ABSTRACT

Calcium phosphate-based adsorbents are not very common for use in CO₂ capture systems. In view of this fact, this paper proposes the study of a ceramic compound of calcium phosphate-based named Calcium Phosphate Three Phase (CPT). The term “three-phase” refers to the existence of three distinct phases in their structure, namely: Amorphous Phosphate Calcium (ACP) - amorphous phase; phosphate Tricalcium (β -TCP) and hydroxyapatite (HA) - crystalline phases. The CPT is an attempt to improve the calcium phosphate adsorbents formed at low temperatures (below 400°C). This research's main objectives were to synthesize and characterize the CP3P powder, in addition, to simulate the CO₂ emission conditions of a chimney, comparing FCT behavior exposed to CO₂ in a fluidized bed with the ACP behavior described in previous study's results. For the tests, the fluidized bed system that injects CO₂ and compressed air in specific proportions had been improved, simulating gasses' emissions released by burning coal from industrial chimneys. The equipment used was developed considering the methodology Conceiving, Designing, Implementing, Operating - CDIO being composed of three columns for fluidization through the adsorption technique balanced pressure - PSA interlinked with intake and exhaust valves, where the particulate materials adsorbents (CPT and ACP) are deposited. In this equipment are coupled devices that allow composition measurements and flow rate of gas continuously without the need to interrupt the flux when the adsorbent powder exchange is performed. Quantifications of the initial levels of CO₂ ($13 \pm 1\%$) were carried out with adsorption evaluation in cycles of up to 300 minutes at room temperature, alternating the column with the adsorbent in each cycle. Comparison of the adsorption results of the FCT and ACP saturated with CO₂ showed a higher efficiency of the ACP, with a substantial increase in adsorption rate during the first 120 minutes, reducing the concentration to 5.4 vol%. CO₂ and, from this point, saturation occurs until the end of the cycle. The FCT adsorption rate reduces the concentration to approximately 8% vol. CO₂, saturation occurring from that point until the end of the cycle. This percentage difference between the FCT and the ACP showed a reduction of the reactivity of the FCT to the CO₂ in relation to the ACP for adsorption at room temperature.

KEYWORDS: Mitigation, CO₂, FCT, Adsorption PSA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do CO ₂ medido em Mauna Loa	20
Figura 2 – Total de emissões de CO ₂ por setor	21
Figura 3 - Emissão de CO ₂ medida para o setor de processos industriais	22
Figura 4 – Emissões de CO ₂ em função do tipo de veículo	23
Figura 5 – Emissões de CO ₂ do setor de transporte.....	24
Figura 6 - Emissões, em CO ₂ eq, para o setor agropecuário brasileiro	24
Figura 7 – Emissões, em CO ₂ eq, para o setor mudanças de uso e ocupação do solo brasileiro	26
Figura 8 - Processos utilizados em captura e armazenamento de CO ₂	27
Figura 9 - Técnicas de separação de gases e captura de CO ₂	28
Figura 10- Representação do fenômeno de adsorção.....	32
Figura 11 - Isotermas de adsorção.	36
Figura 12 - Exemplo de isoterma de Langmuir	41
Figura 13 - Comparativo entre as isotermas de Freundlich e Langmuir	42
Figura 14 - Exemplo da isoterma de BET	45
Figura 15 - Esquema de funcionamento de um leito fluidizado	47
Figura 16 – Tipos de regime de fluidização	50
Figura 17 - Queda de pressão x velocidade superficial no leito fluidizado	52
Figura 18 - Limites para o ar sob condições atmosféricas entre diferentes classes de pó identificados por Geldart (1972)	53
Figura 19 - Gráfico da queda de pressão x número de Reynolds (Re).....	55
Figura 20 – Célula unitária e arranjos simplificados da Hidroxiapatita.....	63

Figura 21 – Difratoograma com 3 espécies de HAp.	64
Figura 22 – Etapas de desenvolvimento	67
Figura 23 – Fluxograma das etapas de fabricação do FCT	70
Figura 24– Pesagem e mistura dos reagentes	71
Figura 25 – Homogeneização da mistura.	71
Figura 26 - Medição inicial do pH.....	72
Figura 27 - Correção do pH.....	72
Figura 28 – Drenagem da fase líquida	73
Figura 29 – Estufa utilizada para secagem	73
Figura 30 – Fluxograma de preparo do ACP	74
Figura 31- Evolução do equipamento para fluidização	79
Figura 32 - Novo equipamento de fluidização.....	80
Figura 33- Esquema da fonte de emissão de efluentes e o equipamento de fluidização.	80
Figura 34 - Ajustes da composição de gases (CO ₂ e ar comprimido)	81
Figura 35- Fluxograma de procedimentos do ensaio de adsorção - parte 1.....	82
Figura 36 - Fluxograma de procedimentos do ensaio de adsorção - parte 2.....	82
Figura 37 - Detalhe das válvulas de controle de gás.	83
Figura 38 - FCT formando um leito fluidizado fixo.	84
Figura 39 – DRX do FCT antes da adsorção	86
Figura 40 - DRX do FCT após a adsorção de CO ₂	87
Figura 41 - DRX do ACP antes da adsorção	88
Figura 42 - DRX do ACP após a adsorção do CO ₂	89

Figura 43 - Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do FCT com ampliação de 5000X.....	90
Figura 44 - Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do ACP com ampliação de 2000x.	90
Figura 45- Histogramas com a distribuição granulométrica do FCT antes e depois da adsorção.....	92
Figura 46- Histogramas com a distribuição granulométrica do ACP antes e depois da adsorção.....	93
Figura 47 - Isotermas de BET para o FCT antes da adsorção	96
Figura 48 - Isotermas de BET para o ACP antes da adsorção	97
Figura 49 – Curva de adsorção para as amostras de FCT.	98
Figura 50 – Cálculo da área total do gráfico % CO ₂ x tempo.....	99
Figura 51 – Cálculo da área sob o gráfico % CO ₂ x tempo.....	99
Figura 52 – Cálculo da quantidade de CO ₂ adsorvida no gráfico % CO ₂ x tempo .	100
Figura 53 – Equação utilizada no cálculo da quantidade de CO ₂ adsorvida.....	100
Figura 54– Curva de adsorção média do ACP.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Definições utilizadas em adsorção.....	33
Tabela 2 - Classificação de materiais porosos em função do tamanho do poro.....	35
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do leito fluidizado.....	51
Tabela 4 - Classificação de Geldart para materiais sólidos particulados.....	53
Tabela 5 - Família dos ortofosfatos e suas propriedades	57
Tabela 6 - Comparativo entre apatitas	62
Tabela 7- Distribuição granulométrica por Laser do FCT e do ACP, peneirados entre 38 μm e 53 μm utilizando o método de Fraunhofer.	94
Tabela 8 - Distribuição granulométrica por MEV e cristalitos (método Scherrer) do FCT e ACP peneirados entre 38-53 μm do FCT e ACP após a adsorção.....	94
Tabela 9 - Área superficial e volume de poros para o FCT e ACP peneirados entre 38-53 μm antes da adsorção de CO_2	95
Tabela 10 – Comparativo da quantidade de CO_2 adsorvido (por grama de adsorvente)	102

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ACP – *Amorphous Calcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Amorfo)
- ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica
- BCP – *Biphasic Calcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Bifásico)
- B.E.T- Brunauer, Emmet e Teller (isoterma de adsorção)
- β -TCP - *Beta-Tricalcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Tricálcico)
- CaO - Óxido de cálcio
- CaCO₃- Carbonato de cálcio
- CCS- *Carbon Capture and storage systems* (Sistemas de captura e armazenamento de carbono)
- CDIO - *Conceiving, Designing, Implementing, Operating* (Conceituando, Projetando, Implementando, Operando)
- CEFET-MG - Centro Federal de Ensino Tecnológico de Minas Gerais
- DEA- Dietanolamina
- EUA – Estados Unidos da América
- EDX- Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
- EIA- *Energy Information Administration* (Administração de Informações sobre Energia)
- FCT – Fosfato de Cálcio Trifásico
- Fe₂O₃ - Óxido de ferro III ou hematita
- GEE- Gases de efeito estufa
- H₂S- Ácido sulfídrico
- IBAMA- Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos não-Renováveis
- IEA - *International Energy Agency* (Agência Internacional de Energia)
- IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change* (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas)
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* - União internacional da química pura e aplicada
- MnO₂ - Dióxido de manganês
- LCM- Laboratório de caracterização de materiais
- L/min- Litros por minuto
- MCTI - Ministério da ciência, tecnologia e inovação
- MDEA-Metil Dietanolamina

MEA- Monoetanolamina

NO_x - Óxidos de nitrogênio

ONU – Organização das Nações Unidas

pH - Potencial Hidrogeniônico;

PSA- *Pressure Swing Adsorption* (Adsorção por pressão balanceada)

SO_x - Óxidos de enxofre

TSA- *Temperature Swing Adsorption* (Adsorção por temperatura balanceada)

VSA- *Vacuum Swing Adsorption* (Adsorção por vácuo balanceado)

LISTA DE SÍMBOLOS

- α - Probabilidade de adesão;
- $\alpha v(1-\theta)$ - Velocidade de adsorção por unidade de área;
- a_1 - Constante de adsorção da primeira camada;
- A_{cs} - Área da seção reta do adsorvato;
- β - Largura a meia altura do pico principal;
- b - Constante de associação média, dada em $L\ mg^{-1}$;
- b_1 - Constante de dessorção da primeira camada;
- C - Constante a ser determinada (constante BET);
- Ca/P - Relação cálcio/fósforo;
- C_e - Concentração de adsorvato no equilíbrio;
- D_p - Diâmetro da partícula;
- ΔP - Queda de pressão do fluido através do leito;
- ε - Porosidade do leito;
- E_1 - Energia de adsorção da primeira camada;
- \emptyset_s : Esfericidade da partícula;
- Gg - Gigagramas de CO_2 equivalente;
- Gt - Gigatonelada;
- K - Constante de interação adsorvato/adsorvente;
- K_f - Constante relacionada à capacidade máxima de ligação ou adsorção;
- K_s - Fator de forma da partícula (adimensional);
- K_1 - Constante de adsorção;
- K_2 - Constante de dessorção;
- λ - Comprimento de onda da radiação do tubo do DRX;
- L - Altura do leito;
- $L\ mg^{-1}$ - Litros por miligrama de adsorvente;
- L/min - Litros por minuto;
- μ - Viscosidade do fluido;
- μm - Micrômetro;
- $mg\ g^{-1}$ - Miligrama por grama de adsorvente;
- M - Peso molecular do adsorvato;
- m^2/g - Metros quadrados por grama

nm – Nanômetro;

N - Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$);

$1/n$ - Constante do modelo Sips;

p - Pressão do gás;

p^o - Pressão de vapor do líquido (fluido) no equilíbrio;

p^o/p - Pressão relativa;

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente;

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção;

Re- Número de Reynolds

R_L - Constante adimensional da isoterma de Langmuir;

ρ - Densidade do fluido;

S- Área específica;

S_t - Área total;

τ - Diâmetro médio dos cristálitos;

T_{ad} - Taxa de adsorção;

T_{de} - Taxa de dessorção;

θ - Ângulo desse pico obtido pela Lei de Bragg

θ_i – Fração da área de superfície coberta;

v - Frequência de colisão das moléculas contra a superfície;

v_s - Velocidade superficial média;

W - Peso do gás adsorvido;

W_m - Peso do adsorvato como multicamada.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 JUSTIFICATIVA	16
3 OBJETIVOS	18
3.1 OBJETIVO GERAL.....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
4.1 AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS E O AQUECIMENTO GLOBAL	19
4.1.1 Considerações iniciais.....	19
4.1.2 Principais evidências do aquecimento global.....	19
4.2 AS PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS DE CO ₂	20
4.2.1 Atividades de geração de energia.....	21
4.2.2 Atividades ligadas a processos industriais.....	22
4.2.3 Atividades de transporte.....	23
4.2.4 Atividade Agropecuária	24
4.2.5 Atividades de mudanças no uso e ocupação da terra e florestas.....	25
4.2.6 Atividades de tratamento de resíduos.....	26
4.3 SEQUESTRO DE CARBONO	26
4.3.1 Sistemas de captura e armazenamento de carbono – CCS.....	27
4.3.2 Técnicas de captura de CO ₂	28
4.4 ADSORÇÃO	30
4.4.1 Contextualização histórica	30
4.4.2 Definições gerais e terminologia	31
4.4.3 Adsorção em leito fluidizado	35
4.4.4 Isotermas de adsorção.....	36

4.4.5	Isoterma de Langmuir	38
4.4.6	Isoterma de Freundlich.....	41
4.4.7	Isoterma de Freundlich – Langmuir (SIPS).....	43
4.4.8.	Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET).....	44
4.5	LEITO FLUIDIZADO	47
4.5.1	Regimes de fluidização	48
4.5.2	Vantagens e desvantagens da fluidização.....	50
4.5.3	Fundamentos da fluidização	51
4.5.4	Classificação do material particulado.....	53
4.5.5	Velocidade mínima de fluidização.....	54
4.6	FOSFATO DE CÁLCIO TRIFÁSICO (FCT).....	56
4.6.1	Família dos ortofosfatos de cálcio.....	56
4.6.2	Família das apatitas	57
4.6.3	Hidroxiapatita (HA ou HAp).....	58
4.6.4	Fosfato de cálcio amorfo (ACP).....	64
4.6.5	Beta fosfato tricálcico (β -TCP)	65
5	MATERIAIS E MÉTODOS	67
5.1	MATERIAIS	68
5.2	MÉTODOS.....	68
5.2.1	Processo de síntese do FCT e reutilização do ACP saturado com CO ₂	69
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FCT	75
5.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	75
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura com EDX acoplado	76
5.3.3	Granulometria por difração a laser.....	77
5.3.4	Análise de área superficial - B.E.T.	77
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	78

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO FCT e ACP	85
6.1.1 Resultados da difração de raios X (DRX)	86
6.1.2 Resultados da análise do MEV	89
6.1.3 Resultado da distribuição granulométrica	91
6.1.4 Resultados da área superficial (método BET)	95
6.1.5 Resultados dos ensaios de adsorção	97
7 CONCLUSÕES	103
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais graves enfrentados pela humanidade nesse século é a emissão de efluentes gasosos na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), considerado por diversos autores como o maior responsável pelo aquecimento global. A queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral, petróleo e gás natural, produz grandes quantidades de gases de efeito estufa (GEE) que são lançados no ambiente, causando a elevação das temperaturas em todos os continentes (IPCC, 2014). Desde a era pré-industrial, em meados do século XVIII, até os dias atuais, houve um acréscimo de 0,74°C na temperatura média do planeta, com tendência a continuar aumentando (EIA, 2015).

Estudos recentes do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas - *Intergovernmental Panel On Climate Change* - IPCC (2014) projetam uma elevação da temperatura média global entre 1,8°C e 4°C até o ano de 2100, caso a concentração de GEE na atmosfera mantenha a taxa de crescimento atual. Estima-se que o aumento da temperatura média em 1,5°C provocará, em médio prazo, graves problemas ambientais ao redor do mundo, como o derretimento de geleiras no ártico, o aumento do nível das águas dos mares e oceanos, a aceleração do processo de desertificação de algumas áreas e mudanças nos ciclos hidrológicos em diversos locais (EPA, 2014).

A necessidade urgente de reduzir as emissões de GEE tem impulsionado pesquisas de novos materiais, tecnologias e estratégias de mitigação em todo o mundo. Leung et al. (2014) destaca algumas medidas alternativas que podem ser usadas na redução das emissões de GEE, tais como:

- melhorias em eficiência energética;
- uso de combustíveis com baixo teor de carbono como gás natural, hidrogênio e energia nuclear;
- desenvolvimento de fontes de energia renovável como energia solar e eólica;
- uso de técnicas de geoengenharia como reflorestamento de áreas desmatadas e recuperação de vegetação nativa;

- implantação de Sistemas de Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage Systems- CCS*).

Os sistemas de captura e armazenagem de carbono (CCS) consistem em um conjunto de diferentes tecnologias que são aplicadas em processos de pós, pré e oxi-combustão, separando o CO₂ dos demais componentes do efluente gasoso, para em seguida capturá-lo e armazená-lo, principalmente, em sítios geológicos desativados, evitando sua liberação para a atmosfera. Dentre todas as medidas alternativas citadas, a CCS é a mais promissora, pois consegue reduzir em até 90% as emissões de CO₂ oriundas de grandes fontes, como usinas termelétricas e indústrias siderúrgicas.

Segundo Maia (2007), Licks (2008), López (2010), Bandyopadhyay (2014), Kravanja et al. (2015) e Abanades et al. (2015), os métodos mais usados em CCS são: absorção física e química, adsorção (adsorção por pressão balanceada - PSA; adsorção por vácuo balanceado - VSA; adsorção por temperatura balanceada - TSA), aminas (Monoetanolamina - MEA, Dietanolamina - DEA, Metil dieta etanolamina - MDEA), membranas poliméricas e híbridas, carvão ativado, zeólitas, aluminofosfatos, sílica modificada, óxidos de Cálcio (CaO), e materiais nanoestruturados como o grafeno, sendo que cada método possui vantagens e desvantagens que determinam sua aplicabilidade.

IEA (2014), Abanades et al. (2015), Licks (2008) e vários outros autores consultados sugerem que novos materiais só devem ser usados em um sistema de CCS caso preencham alguns requisitos, como uma boa relação custo/benefício, estabilidade química e física, excelente capacidade de armazenamento de CO₂ e que não sejam agressivos ao meio ambiente.

A literatura científica não descreve muita coisa sobre o uso de adsorventes a base de fosfato de cálcio para uso em processos de CCS, apesar de existirem estudos que mostram o grande potencial de adsorção desse material. Nesse trabalho, os adsorventes de CO₂ utilizados são divididos em dois grupos distintos contendo amostras em pó, separadas por tipo: fosfato de cálcio amorfo (ACP) e fosfato de cálcio trifásico (FCT). Ambos são compostos cerâmicos produzidos a partir do fosfato de cálcio, um pó cerâmico muito comum na área de biomateriais e que possui excelente grau de biocompatibilidade, além de elevada área superficial e

grande quantidade de poros em sua estrutura (BEN-NISSAN, 2014; AMJAD, 1998). O custo de produção desses adsorventes é baixo, uma vez que podem ser obtidos a partir de resíduos de materiais carbonatados, como casca de ovos e conchas do mar, se enquadrando na categoria de materiais recicláveis (GOMES et al., 2012).

2 JUSTIFICATIVA

De acordo com a literatura, a maioria dos processos de separação de misturas gasosas por meio de técnicas de adsorção *pressure swing adsorption*- PSA, *temperature swing adsorption*-TSA e *vacuum swing adsorption*-VSA, frequentemente usam materiais adsorventes comercialmente conhecidos, tais como zeólitas (3A, 5A e 13X), carvão ativado, aluminofosfatos e sílica gel. Recentemente, pesquisadores estão realizando testes em outros produtos como óxido de cálcio (CaO), carbonatos (CaCO₃), além de uréia e amônia.

Para Yang (2003), o desempenho de qualquer separação por adsorção ou processo de purificação é diretamente determinado pela qualidade do material usado como adsorvente. Os tipos mais antigos de adsorventes industriais (por exemplo, carbono ativado e sílica gel) são, geralmente, não-cristalinos e, portanto, as suas estruturas de superfície e poros tendem a ser mal definidas e de difícil caracterização. Existe, entretanto, um número cada vez maior de adsorventes que possuem estruturas de poros intracristalinos (por exemplo, zeólitas e aluminofosfatos). Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais adsorventes com poros de tamanho e forma bem definidos (ROUQUEROL et al., 1999).

Idealmente, o adsorvente deve ser desenvolvido com atributos próprios para atender as necessidades de cada aplicação específica. Espera-se que um bom adsorvente específico para captura de CO₂ tenha elevada seletividade ao gás, boa capacidade de adsorção, rápida cinética de adsorção e dessorção, boa estabilidade físico-química, elevada área superficial, grande quantidades de poros (mesoporos) e facilidade de regeneração (recuperação) no processo de pós-dessorção. Para o material ser uma opção de interesse também é necessário que seja viável economicamente, com uma relação custo/benefício atraente e que não produza resíduos perigosos ou agressivos ao meio ambiente (YANG,2003).

O fosfato de cálcio é um material adsorvente que tem sido estudado desde 1960, mas que é pouco explorado para fins de captura de GEE. Deitz et al. (1963) estudou a adsorção de dióxido de carbono (CO₂) em adsorventes de carbono como carvão vegetal de côco, osso queimado lavado com ácido e adsorventes contendo fosfato de cálcio básico como a hidroxiapatita, osso queimado, cinzas de osso queimado. Em sua pesquisa, Deitz et al. (1963) descobriu que o fosfato de cálcio básico

mostrou uma adsorção inicial rápida seguida por um ritmo muito lento que continuou por vários dias, comprovando sua capacidade de adsorção de GEE.

Liu et al. (2009) destaca que o estado da arte tem comprovado a eficiência dos processos PSA baseados na adsorção preferencial do CO_2 em materiais porosos a alta pressão, como é o caso do fosfato de cálcio.

Kuckshinrichs e Hake (2014) destaca a reversibilidade das reações de adsorventes inorgânicos de CO_2 como MnO_2 , Fe_2O_3 , hidroxiapatita, hidrotalcita, zeólitas e carvão ativado.

Souza (2014) reforça que pesquisas recentes na área de adsorção tem comprovado a eficiência do fosfato de cálcio como adsorvente devido à sua grande área superficial (da ordem de $100\text{m}^2/\text{g}$). Em sua pesquisa foram realizados com sucesso diversos ensaios de adsorção por meio da técnica PSA utilizando como adsorvente a Hidroxiapatita (HA), o fosfato de cálcio amorfo (ACP) e o fosfato de cálcio bifásico (BCP), todos materiais obtidos a partir do fosfato de cálcio, obtendo excelentes resultados de adsorção de CO_2 confirmando a eficiência do uso desse tipo de material no processo de adsorção PSA.

Portanto, a necessidade de novos materiais economicamente viáveis para uso em sistemas CCS de larga escala, aliado com a escassez de trabalhos sobre o uso de do fosfato de cálcio como adsorvente de gases industriais e os resultados promissores obtidos em estudos anteriores foram as principais motivações para essa pesquisa.

O presente trabalho pretende dar continuidade aos estudos iniciados por Souza (2014), investigando a viabilidade de uso do fosfato de cálcio trifásico (FCT) e do fosfato de cálcio amorfo (ACP), como adsorvente de CO_2 utilizando a técnica PSA, em um leito fluidizado preparado para medições em tempos superiores de até 300 minutos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um elemento adsorvente na forma de materiais particulados de fosfatos de cálcio combinando a técnica de adsorção por pressão balanceada (*Pressure Swing Adsorption* - PSA), visando a captura do CO₂ em temperaturas ambiente, em leito fluidizado.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o material particulado de Fosfatos de Cálcio Trifásico (FCT),
- Caracterizar o FCT e ACP física e quimicamente, antes e após o processo de adsorção de CO₂, quanto ao:
 - ✓ Tamanho da partícula (granulometria a laser).
 - ✓ Área superficial e porosidade das partículas (BET).
 - ✓ Fases cristalina e amorfa (DRX).
 - ✓ Morfologia e microestrutura do material (MEV).
- Através da metodologia *Conceiving, Designing, Implementing, Operating* (CDIO), desenvolver a tecnologia de captura de CO₂. O processo envolveu o projeto e a construção de um equipamento com colunas verticais capazes de formar um leito fluidizado para uso de adsorventes de ACP e FCT, visando à captura de CO₂ e verificando o comportamento dos materiais particulados a temperaturas ambiente (25°C).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS E O AQUECIMENTO GLOBAL

4.1.1 Considerações iniciais

O aquecimento global não é um tema recente, tendo sido previsto teoricamente no século XIX (HAWKINS, 2013). Somente há pouco mais de uma década é que o assunto voltou à cena mundial e tem induzido cada vez mais debates e estudos. Embora os termos “aquecimento global” e “mudanças climáticas” estejam interligados, eles possuem significados distintos (DINCER et al., 2013).

O termo “mudanças climáticas” se refere às mudanças de longo prazo que podem ocorrer no clima do planeta, incluindo alterações na temperatura, umidade, precipitação e padrões de vento, resultando em graves consequências para a população mundial. “Aquecimento global”, por sua vez, se refere ao aumento gradativo das temperaturas médias da superfície do planeta ao longo dos anos (LEISEROWITZ et al., 2014).

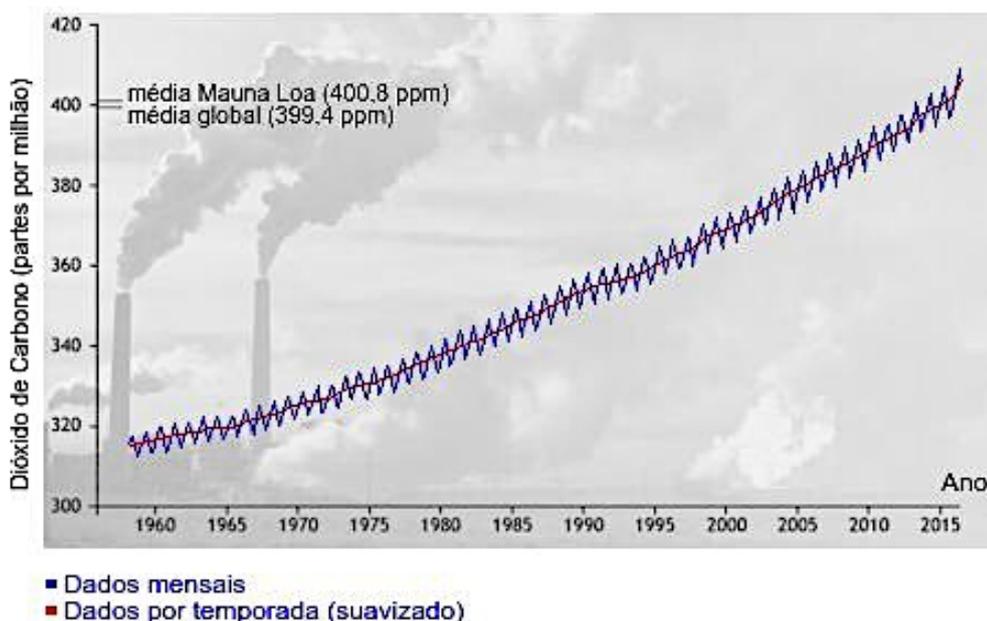
4.1.2 Principais evidências do aquecimento global

Segundo Zhang, Webley e Xiao (2001), as informações de registros climáticos obtidas a partir de termômetros, sedimentos, corais e anéis de árvores ao redor do mundo são indicadores de que a temperatura global está aumentando.

Para compor o relatório de avaliação do clima (*Assessment Report - ARS*), o IPCC utiliza dados que incluem temperatura, umidade, radiação solar, velocidade dos ventos e outros, que são obtidos de diversos centros de pesquisa climática, dentre os quais se destaca o Observatório do Clima, localizado na ilha vulcânica de Mauna Loa, Havai.

Em março de 2015, o observatório divulgou o valor recorde de concentração de dióxido de carbono que foi medido na atmosfera desde a sua criação, em 1950 (N.O.A.A., 2016). A figura 1 mostra a evolução da concentração de CO₂ na atmosfera.

Figura 1 – Evolução do CO₂ medido em Mauna Loa



Fonte: Adaptado de N.O.A.A. (2015)

Além do CO₂ e demais GEE, o observatório do clima coleta informações sobre diversos outros parâmetros, como temperatura, umidade e radiação solar (CREAMER; GAO, 2015).

O Brasil é um dos países que também tem sofrido com os efeitos do aquecimento global. Para Acosta (2014), os elementos do clima que mais influenciam a sociedade são a temperatura e a precipitação. Nesse sentido, a estiagem severa ocorrida em vários estados brasileiros, no ano de 2013, prejudicou a segurança hídrica de algumas bacias hidrográficas e é uma evidência forte do aquecimento global.

4.2 AS PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS DE CO₂

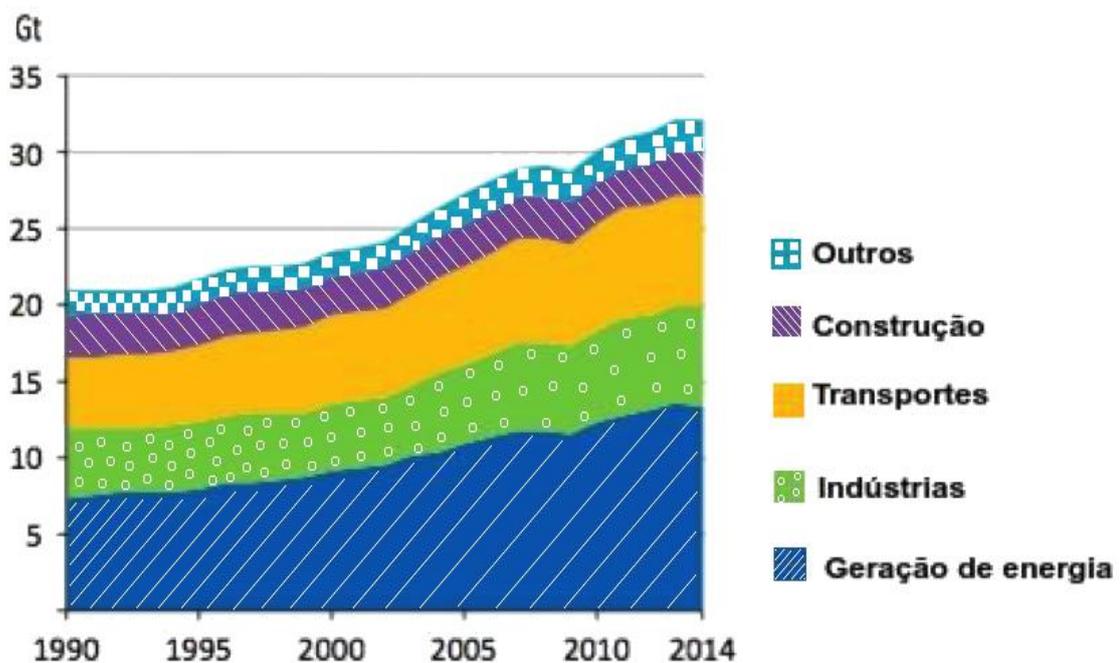
Segundo dados da Agência Ambiental Internacional, IEA (2015), o setor de geração de energia é responsável por cerca de 40% do total global de emissões de CO₂. Entretanto, outros setores como produção industrial, transporte, agropecuária e uso do solo também contribuem com o total de emissões de CO₂ e de outros gases de efeito estufa, como metano (CH₄) e dióxido de enxofre (SO₂).

4.2.1 Atividades de geração de energia

Os combustíveis fósseis representados pelo carvão mineral, petróleo e gás natural, são recursos naturais não-renováveis, que possuem níveis elevados de carbono em sua estrutura química. Devido ao seu alto poder calorífico são ideais para uso em processos de geração de energia. Atualmente a maioria dos processos de geração de energia envolvem a queima de derivados desses produtos.

Segundo dados da IEA (2015), somente o carvão representa cerca de 30% da matriz energética mundial, sendo o combustível mais usado em usinas termelétricas. O petróleo e o gás natural representam 34% e 21% da matriz energética mundial, respectivamente. O gráfico da figura 2 destaca o total de emissões de CO₂ por atividade econômica.

Figura 2 – Total de emissões de CO₂ por setor



Fonte: IPCC (2015)

Dentre os combustíveis fósseis, o carvão mineral se destaca como insumo preferencial em processos de geração de energia e na indústria de transformação. Segundo Licks (2008) por ser muito abundante no mundo, o carvão mineral se tornou o produto mais utilizado para combustão em caldeiras de usinas de geração de energia.

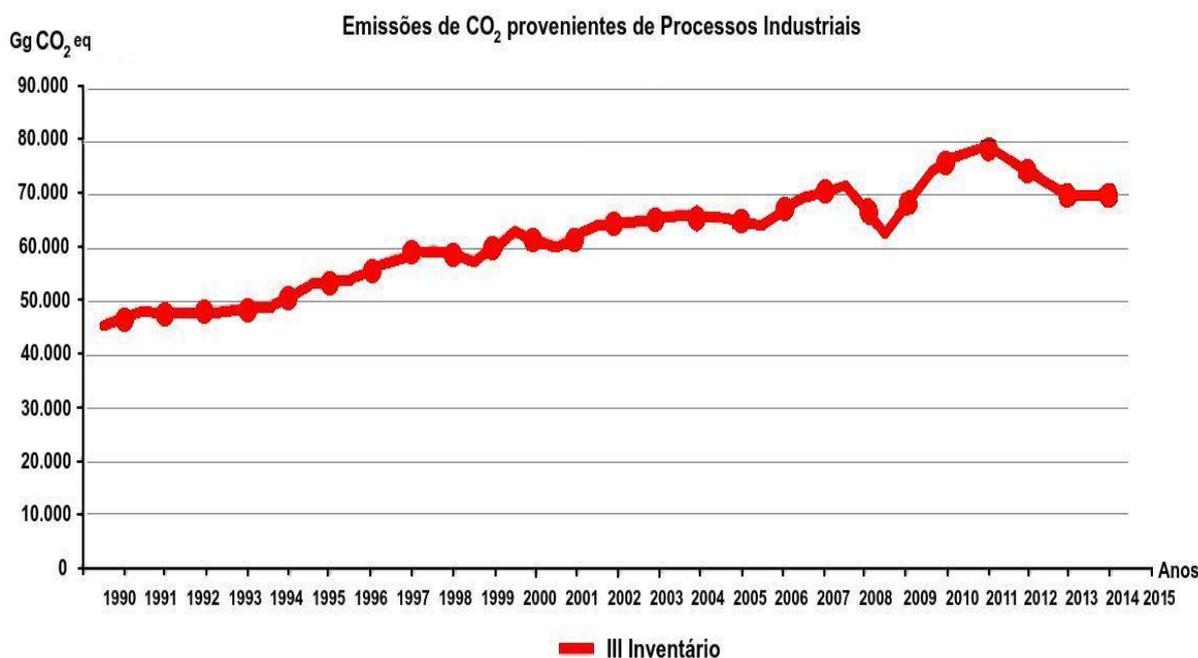
4.2.2 Atividades ligadas a processos industriais

O setor de processos industriais está muito ligado ao setor de energia. É muito comum grandes indústrias possuírem suas próprias centrais termelétricas para suprir suas demandas por energia.

De acordo com o MCTI (2014), as emissões de GEE do setor de processos industriais são geradas durante atividades como calcinação do calcário para a fabricação de cimento e produção de cal, calcinação de calcário e dolomita em siderurgias e indústria de vidros, em processos siderúrgicos que envolvam a redução do minério de ferro no alto-forno com a utilização de coque de carvão mineral, sinterização de minério de ferro para aglutinação, transformação de alumínio devido à queima de eletrodos de origem fóssil, produção petroquímica.

Ao longo dos processos, diversos gases de efeito estufa, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), os hidrofluorcarbonos (HFC), os perfluorcarbonos (PFC) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6) são produzidos e lançados no meio ambiente. A figura 3 apresenta o resultado das emissões do setor em Gigagramas de dióxido de carbono equivalente – Gg CO_2 eq, de 1990 a 2014.

Figura 3 - Emissão de CO_2 medida para o setor de processos industriais



Fonte: MCTI (2014)

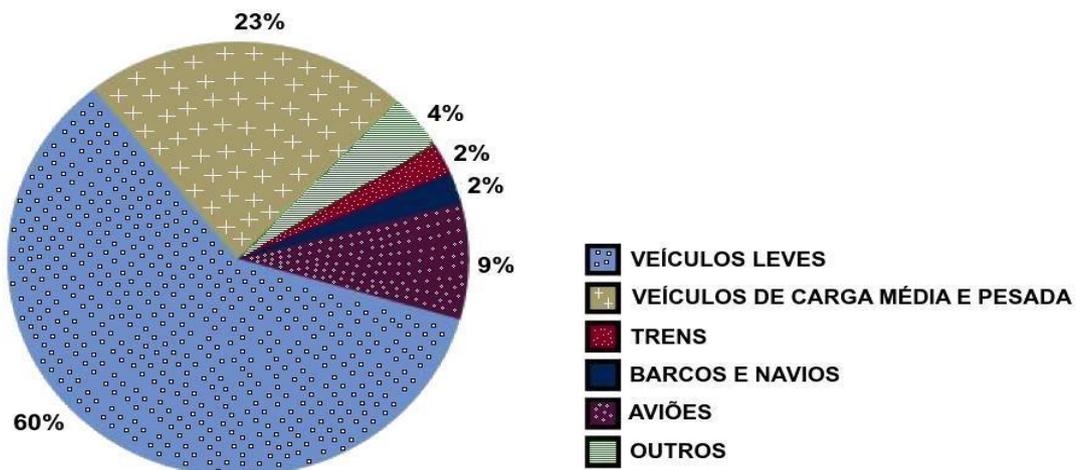
A análise do gráfico da figura 3 mostra que os valores medidos pelo inventário de emissões de CO₂ indicam que houve um aumento no total de dióxido de carbono emitido no período de 1990-2012, mas que vem apresentando uma ligeira queda entre 2011 e 2014.

4.2.3 Atividades de transporte

O setor de transporte é essencial para o desenvolvimento de uma sociedade. Entretanto, a maioria das formas de transporte da atualidade (veículos motorizados terrestres, marítimos e aéreos) faz uso de produtos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel) como combustível, emitindo grandes quantidades de GEE anualmente, que contribuem para a intensificação do efeito estufa.

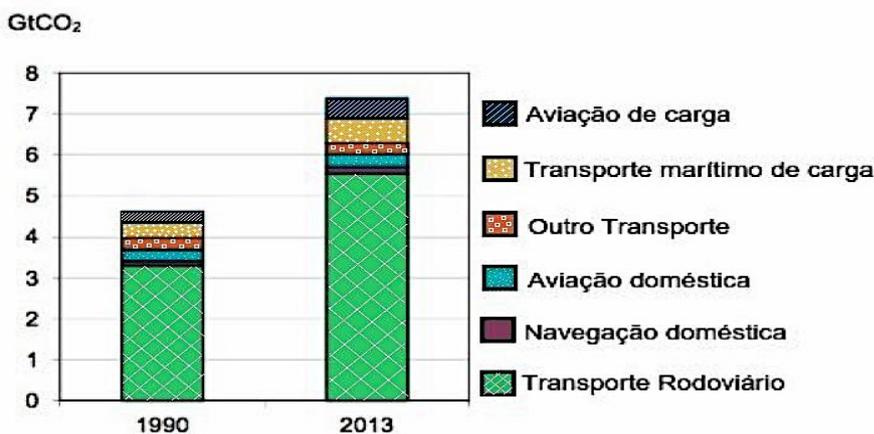
Segundo Carvalho (2011), o setor de transporte responde por cerca de 20% das emissões globais de CO₂, além de outros gases também nocivos ao meio ambiente. O gráfico da figura 4 mostra um exemplo da relação entre as emissões de CO₂ e o tipo de veículo, nos Estados Unidos.

Figura 4 – Emissões de CO₂ em função do tipo de veículo



Fonte: EPA (2015) adaptado

Analisando o gráfico da figura 4 verifica-se que as categorias veículos terrestres representam 85 % das emissões do setor de transporte. A figura 5 destaca o total de emissões de CO₂ em função do meio de transporte ou atividade relacionada ao transporte.

Figura 5 – Emissões de CO₂ do setor de transporte

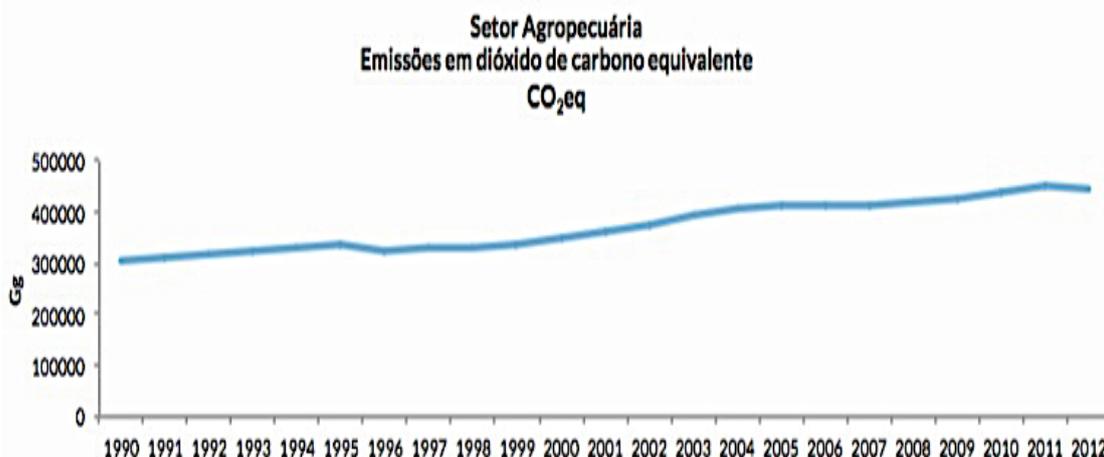
Fonte: EPA (2015).

4.2.4 Atividade Agropecuária

As atividades agropecuárias são responsáveis por emissões diretas e indiretas de GEE. No Brasil, as principais emissões desse setor são devidas à fermentação entérica do gado bovino, produzindo metano (CH₄), e à aplicação de adubos e fertilizantes sintéticos com forte emissão de óxido nitroso (N₂O) (MCTI, 2014).

A EPA (2014) também considera como emissões indiretas do setor todos os veículos utilizados na atividade agropecuária, tais como: carros, motos, tratores, caminhões, ônibus e aviões e implementos agrícolas (ceifadora, empilhadeiras, peneiradores, colheitadeiras, plantadoras, distribuidora de sólidos, etc) movidos a gasolina, álcool e óleo diesel. A figura 6 mostra as emissões de CO₂ do setor.

Figura 6 - Emissões, em CO₂ eq, para o setor agropecuário brasileiro



Fonte: MCTI- Últimos dados anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil (2014).

Pelo gráfico da figura 6, pode-se observar um crescimento gradual das emissões de CO₂ no período de 1990 a 2012, sugerindo uma tendência futura de crescimento no setor, muito embora não seja um crescimento acentuado. Tal fato pode ser explicado pelo aumento populacional registrado pelo Censo - IBGE (2010), levando a um aumento da demanda por alimentos e por consequência, um aumento da área utilizada para cultivo e criação de animais.

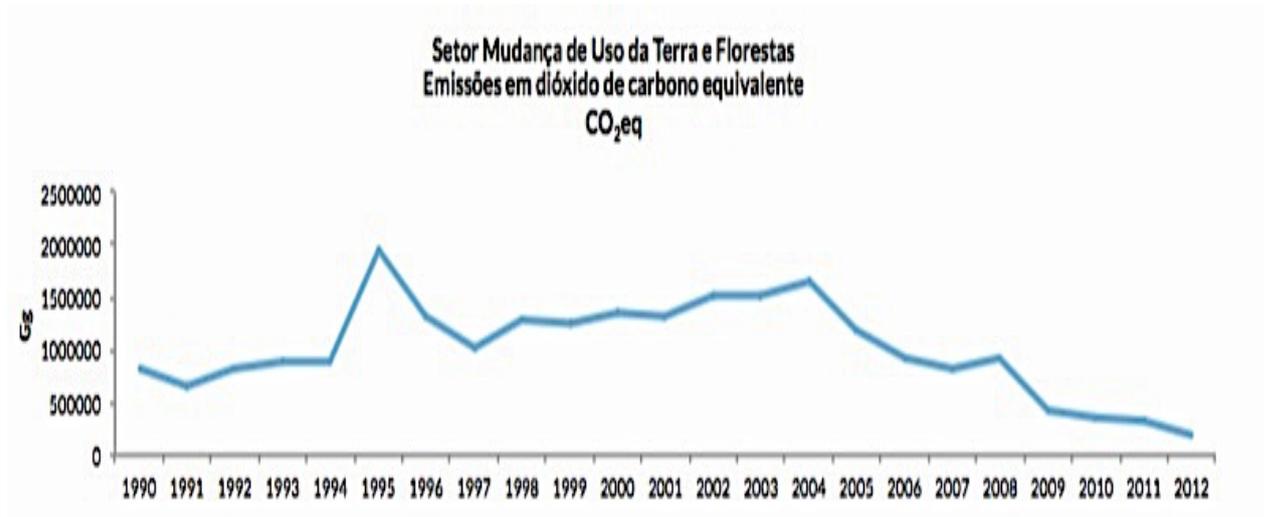
4.2.5 Atividades de mudanças no uso e ocupação da terra e florestas

Os desmatamentos e as queimadas são grandes fontes de emissão de GEE. Sua medição é feita a partir de monitoramento por satélites pelo INPE e demais órgãos ligados à proteção do meio-ambiente, como o IBAMA. Segundo o MCTI (2014) as emissões do setor são avaliadas por biomas. Somente neste setor são estimadas remoções de CO₂, quando há crescimento da vegetação e consequente transformação de CO₂ em carbono fixado e liberação de oxigênio através da fotossíntese, além de emissões de CO₂, quando há perda de carbono para a atmosfera, pelo processo de oxidação.

No Brasil as emissões e remoções de CO₂ são consideradas em termos de biomas, sendo o bioma da Amazônia o mais representativo devido à sua função na regulação climática mundial. Os biomas do Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga, Pantanal e Pampas são avaliados separadamente.

O MCTI (2014) destaca que no período de 2004 a 2012, o bioma do Cerrado dominou as estimativas de emissão e redução de CO₂, devido à redução significativa do desmatamento na área. No bioma da Amazônia, o desmatamento diminuiu, mas continua significativa. Com a diminuição do desmatamento, as queimadas tendem a diminuir também. Segundo o MCTI (2014), nesse mesmo período de 2004 a 2012 houve uma estabilização na quantidade de queimadas florestais observadas para esse bioma. O gráfico da figura 7 destaca as emissões de CO₂ do setor mudanças de uso e ocupação do solo.

Figura 7 – Emissões, em CO₂ eq, para o setor mudanças de uso e ocupação do solo brasileiro



Fonte: MCTI- Últimos dados anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil (2014)

4.2.6 Atividades de tratamento de resíduos

Segundo o MMA (2014) a incineração de resíduos sólidos urbanos vem sendo considerada com maior frequência em grandes metrópoles à medida que o custo do transporte do resíduo, para aterros cada vez mais distantes das regiões metropolitanas, aumenta. No Brasil, essa prática é aplicada a uma fração pequena do resíduo total tratado, sendo mais utilizada para o tratamento de resíduos perigosos de origem industrial e resíduos dos serviços de saúde que, em geral, não podem ser dispostos em aterros comuns, necessitando de tratamento especial.

Essa atividade emite os gases óxido nitroso (N₂O) e dióxido de carbono (CO₂), sendo esse último apenas calculado para a incineração da parte do resíduo com origem fóssil, como plásticos.

4.3 SEQUESTRO DE CARBONO

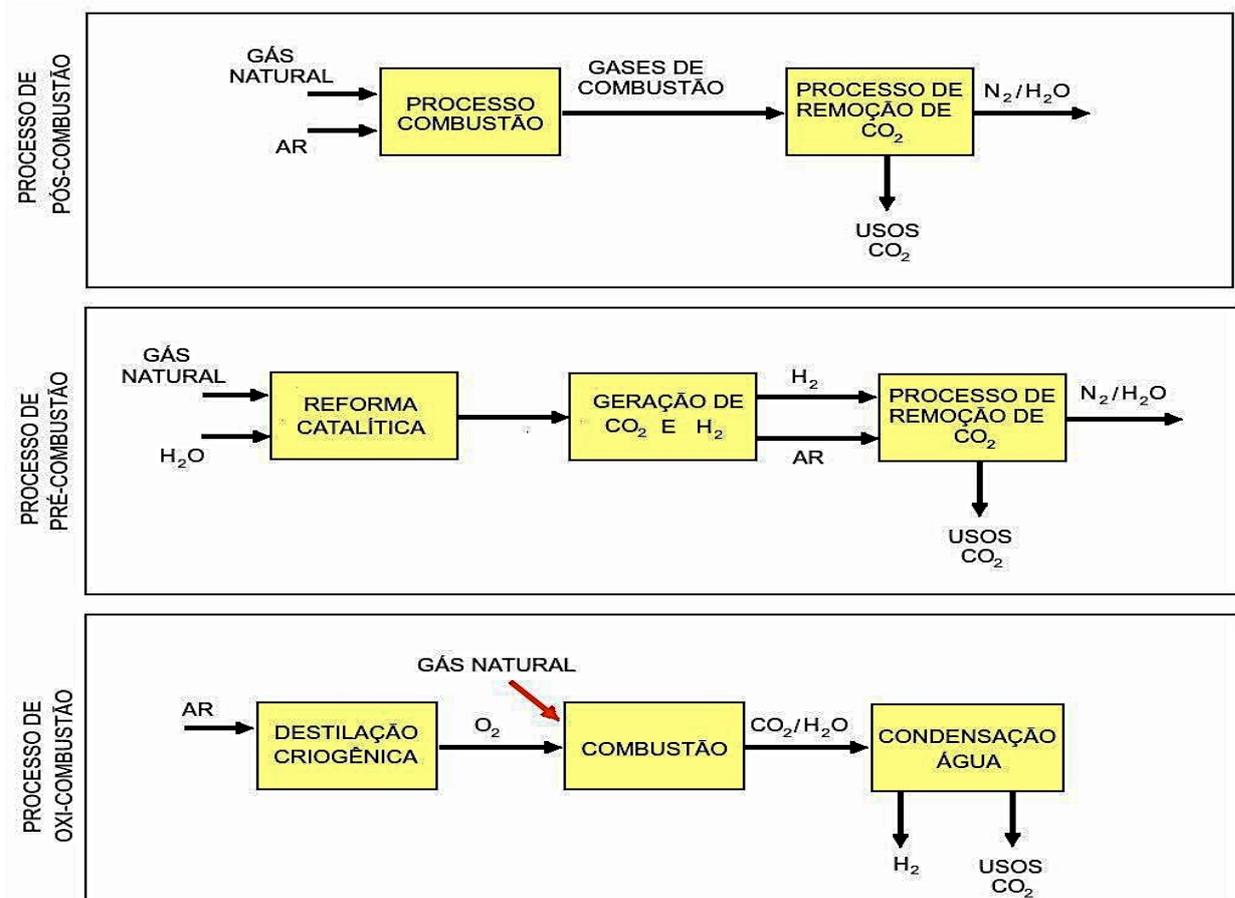
Dentre todas as grandes fontes de emissão de GEE, o setor de geração de energia é aquele que desperta maior preocupação devido às elevadas taxas de emissões de CO₂ em razão da queima de combustíveis fósseis, como o carvão, para movimentação das turbinas (SANTOS; RONCONI, 2014).

Diversos autores reconhecem que, atualmente, a melhor maneira de reduzir a emissão de efluentes gasosos na atmosfera é aplicando técnicas de captura e armazenamento de carbono (CCS) nas principais fontes de emissão. Para Licks (2008), sequestro de carbono significa capturar e armazenar o carbono diretamente nas fontes de emissão antes que ele seja liberado para o meio ambiente, na forma de gás.

4.3.1 Sistemas de captura e armazenamento de carbono – CCS

Segundo Chou (2013) o gás CO_2 resultante da combustão, em particular do setor de eletricidade, pode ser capturado usando um dos três sistemas para a separação dos gases e captura do CO_2 : sistemas pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. A figura 8 mostra detalhes dos três sistemas de CCS.

Figura 8 - Processos utilizados em captura e armazenamento de CO_2

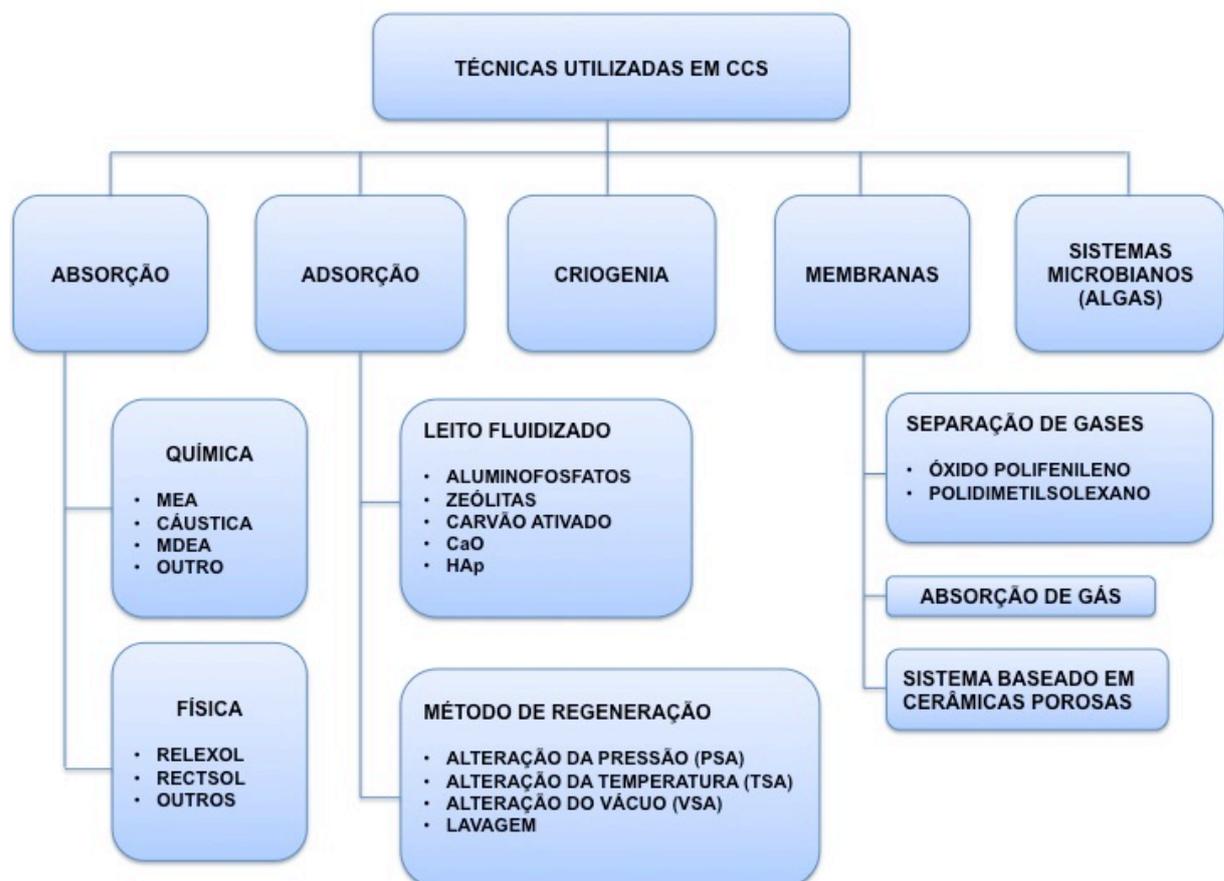


Fonte: Maia (2007) - adaptado

4.3.2 Técnicas de captura de CO₂

De acordo com Maia (2207) e Reis (2013) existem várias tecnologias disponíveis para a captura de CO₂ a partir de centrais de geração de energia movidas a combustíveis fósseis. Estas técnicas incluem a absorção, a adsorção, o processo criogênico, a tecnologia de membranas e os sistemas microbianos. A figura 9 mostra um esquema com todas as técnicas atualmente disponíveis para a separação de gases e captura de CO₂.

Figura 9 - Técnicas de separação de gases e captura de CO₂



Fonte: Reis (2013) - adaptado

Segundo Reis (2013), o processo de absorção pode ser físico ou químico. A absorção de gases consiste na separação de um ou mais componentes de um fluxo gasoso, por meio do contato com um solvente líquido, onde vai ocorrer a dissolução desses componentes. Por sua vez, a desabsorção é o processo inverso em que o componente na sua fase líquida passa para a fase gasosa.

A absorção química se baseia na afinidade preferencial de um solvente alcalino para reagir e capturar o soluto, que no caso é o CO₂. Esta utiliza geralmente solventes químicos como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA) e di-2-propanolamina (DIPA). Reis (2013) e Maia (2007) concordam que a técnica da absorção tem sido a opção mais utilizada como método de captura de pós-combustão.

De acordo com Chou (2013), a adsorção é feita entre duas fases pela força intermolecular. A adsorção é normalmente utilizada quando a pressão de exaustão das concentrações de CO₂ é muito elevada, como é o caso das centrais com ciclos de combustão de gaseificação integrada.

As membranas são barreiras semipermeáveis ou porosas, com a capacidade de deixar passar alguns componentes e reter outros, através de vários mecanismos diferentes, que são utilizadas para a separação do CO₂ em misturas gasosas. As membranas podem ser constituídas por diferentes tipos de materiais, podem ser orgânicos (polimérico) ou inorgânicos (carbono, zeólita, cerâmico ou metálico), porosos ou não-porosos (CHOU, 2013; REIS, 2013).

Segundo Reis (2013) o processo de captura de CO₂ por membranas de absorção de gás consiste na utilização de membranas sólidas microporosas como dispositivos de contato entre o fluxo de gás e o solvente líquido, onde por meio da difusão do gás de combustão na membrana ocorre a separação do CO₂ dos restos dos componentes da mistura, sendo recuperado posteriormente por meio de um absorvente líquido.

A separação criogênica ou separação por condensação tem como princípio a separação do CO₂ do fluxo de gás de combustão através da condensação do gás. Neste processo, todos os componentes do gás de combustão são removidos antes do arrefecimento, à exceção do N₂ e do CO₂. Após a remoção total de todos os outros gases (NO_x, SO_x, O₂ e H₂O) e partículas, o restante gás é então enviado para a câmara criogênica onde a temperatura e a pressão serão manipuladas até que a liquefação do CO₂ ocorra (REIS, 2013).

É um processo utilizado a nível comercial para tecnologias de captura de CO₂ em sistemas de oxi-combustão, por ser adequado para tratamentos de fluxos de gás de combustão com elevadas concentrações de CO₂(> 50%) (REIS, 2013).

O processo de adsorção usa uma superfície sólida porosa para adsorver o

componente ácido (CO_2 , H_2S , etc) existentes em uma mistura gasosa. Por ser parte do escopo do presente trabalho, maiores detalhes sobre esse método pode ser visto no item 4.4. .

4.4 ADSORÇÃO

4.4.1 Contextualização histórica

Segundo Crittenden e Thomas (1998) , a capacidade que alguns sólidos possuem em remover a cor de soluções contendo corantes é conhecida há mais de um século. Similarmente, o ar contaminado com odores desagradáveis pode ser tornado inodoro pela passagem do ar através de um recipiente contendo carvão. Embora tais fenômenos não fossem bem compreendidos antes do início do século XX, eles representam o amanhecer da tecnologia de adsorção que sobreviveu como um meio de purificar e separar gases e líquidos até os dias de hoje. Na verdade, o assunto avança continuamente à medida que novas e melhores aplicações ocorrem em concorrência com outras tecnologias de processo bem estabelecidas, como a destilação e a absorção.

O termo "adsorção" foi proposto por Bois-Reymond, mas introduzida na literatura por Kayser, em 1881. De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (2006), em 1903, Tswett foi o primeiro a estudar a adsorção seletiva, investigando a separação de clorofila e outros pigmentos vegetais por meio da técnica de adsorção em coluna de cromatografia sólido-líquido.

Em 1918, Langmuir foi o primeiro introduzir um conceito claro da adsorção monomolecular em superfícies energeticamente homogêneas e a equação derivada baseada nos estudos cinéticos homônimos (DABROWSKI, 2001).

Segundo Dabrowski (2001) as primeiras aplicações práticas de adsorção foram baseadas na remoção seletiva de componentes individuais de suas misturas usando outras substâncias. Os primeiros filtros para tratamento de água foram instalados na Europa e nos Estados Unidos em 1929 e 1930, respectivamente.

Em 1938 é publicada a teoria BET, por Brunauer, Emmett e Teller provendo suporte uma base para análises de adsorção multicamada. Em 1940, o carvão ativado foi

reconhecido como um material eficiente para a purificação e separação de materiais sintéticos. No final dos anos 1960 e início dos anos 1970, o carvão ativado foi utilizado em muitas aplicações para a remoção de um amplo espectro de produtos químicos sintéticos de água e gases (INGLEZAKIS E POULOPOULOS , 2006)

Segundo Rouquerol et al. (1999) nos últimos anos muita atenção tem sido dada para a aplicação da análise fractal para ciência de superfície. O trabalho inicial da Mandelbrot (1975) explorou a replicação de estrutura numa escala cada vez mais fina, isto é, a qualidade da autosimilaridade.

Ao longo dos últimos 20 anos, muitos novos adsorventes foram desenvolvidos, incluindo peneiras moleculares de carbono, novos zeólitas e aluminofosfatos, argilas pilarizadas e novos modelos de sólidos mesoporosos. Além disso, vários métodos espectroscópicos, técnicas microscópicas e de dispersão podem ser utilizadas agora para estudar o estado do adsorvato e microestrutura do adsorvente. Grandes avanços foram feitos na medição experimental das isotérmicas e dos calores de adsorção e na simulação computacional de fisissorção (ROUQUEROL et al., 1999).

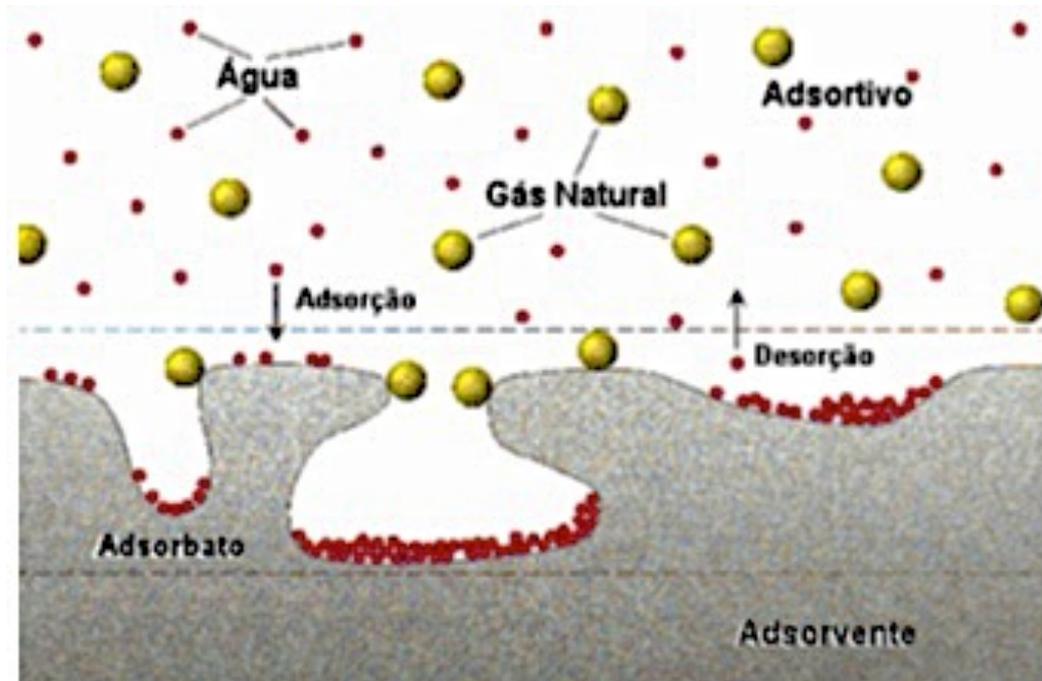
4.4.2 Definições gerais e terminologia

Diversos autores definem o termo "adsorção". Segundo Reis (2013), é um processo físico que envolve a fixação das moléculas de um gás ou líquido a uma superfície sólida. Para McCabe (2001) é um processo de separação no qual determinados componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Rouquerol et al. (1999) define o termo como o processo de enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial. Thommes et al. (2015) destaca que em geral o termo adsorção é definido como sendo o enriquecimento de átomos, moléculas ou íons, nas proximidades de uma interface. No caso de sistemas de sólido/gás, a adsorção toma lugar na vizinhança da superfície do sólido e do lado de fora da estrutura sólida.

Segundo a IUPAC (1985) em seu manual *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems- with special reference to determination of surface area and porosity*, a definição oficial, no presente contexto, adsorção positiva em uma interface sólido/gás, é o enriquecimento de um ou mais dos componentes na região entre duas fases em massa (isto é, a camada interfacial). Nesse contexto, uma

destas fases é necessariamente sólida e a outra é um fluido (isto é, gás ou líquido). A figura 10 mostra o fenômeno da adsorção.

Figura 10- Representação do fenômeno de adsorção



Fonte: Nobrega (2001).

A IUPAC (1985) destaca que, quando as moléculas do material adsorvido penetram a superfície da camada do adsorvente e entram na estrutura do sólido granulado, o termo adsorção é usado. Contudo, às vezes se torna muito difícil fazer a distinção entre adsorção e absorção, sendo mais conveniente usar o termo sorção, que se relaciona a ambos os fenômenos. Iglezakis e Pouloupoulos (2006) destacam ainda que, dependendo das forças intermoleculares envolvidas, o tipo de sorção envolvido é classificado como adsorção física (fisissorção), química (quimissorção) ou sorção eletrostática (troca de íons ou iônica).

Rouquerol et al. (1999) também destaca que os termos "adsorção" e "desorção" são muitas vezes utilizados para indicar a direção a partir da qual os estados de equilíbrio foram abordados. De fato, a IUPAC (1985), cita que enquanto a adsorção denota um acúmulo de moléculas na superfície de um sólido, o termo desorção denota o processo inverso, ou seja, a redução da quantidade de moléculas junto à superfície do sólido.

A tabela 1 mostra mais algumas definições normalmente utilizadas em adsorção, e que estão em conformidade com a IUPAC.

Tabela 1 - Definições utilizadas em adsorção

Termo	Definição
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial
Adsorvato (ou adsorbato)	Substância no estado adsorvido
Adsorativo ou adsorvável	Substância adsorvida na fase fluida
Adsorvente	Material sólido no qual ocorre a adsorção
Quimisorção	Adsorção envolvendo ligações químicas
Fisissorção	Adsorção sem ligações químicas
Capacidade de monocamada	Quantidade adsorvida por quimisorção necessária para ocupar todos os sítios da superfície ou quantidade adsorvida por fisissorção necessária para ocupar toda a superfície
Cobertura de superfície	Proporção do montante de substância adsorvido na capacidade de monocamada

Fonte: Rouquerol et al. (1999).

Segundo Castellan (2008) no fenômeno adsorção física não há troca de elétrons. Na verdade a adsorção ocorre devido às forças de interação molecular que envolvem dipolos permanentes e dipolos induzidos. Iglezakis e Pouloupoulos (2006) citam que a fisissorção é caracterizada por energias de interação comparáveis aos calores de vaporização (condensação).

Na fisissorção, o adsorvato é mantido preso à superfície por meio de forças de Van der Waals relativamente fracas e dessa forma, forças de múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção para a fisissorção é no máximo alguns kcal/mol e, por conseguinte, este tipo de adsorção é estável apenas a temperaturas abaixo de 150°C. Como as moléculas se encontram fracamente ligadas à superfície, e os calores de adsorção são baixos, tipicamente 5 kcal/mol, sendo este um processo reversível (CASTELLAN, 2008).

Segundo Rouquerol et al. (1999) na sorção química (ou quimissorção) ocorre uma troca de elétrons entre sítios superficiais específicos e moléculas do soluto, e como resultado, uma ligação química é formada.

A quimissorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e adsorvato comparável à força de ligações químicas (dezenas de kcal/mol), e, conseqüentemente, é muito mais forte e muito mais estável a temperaturas elevadas do que na fisissorção. Geralmente, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida na quimissorção (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; ROUQUEROL et al., 1999).

Souza (2014) destaca que na quimissorção o processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito a primeira camada superficial do adsorvente. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com moléculas fixas na superfície do material adsorvente, sendo considerado um processo irreversível, devido ao elevado valor do calor de adsorção (de 20 a 400 kJ/mol).

A adsorção eletrostática ou troca iônica (ou de íons) é um termo reservado para a adsorção que acontece por meio das forças de atração de Coulomb entre os íons e grupos funcionais carregados e é normalmente classificada como troca iônica.

O adsorvente é definido como o material sólido onde ocorre a adsorção. Segundo McCabe (2001) e Crittenden e Thomas (1998), um bom adsorvente deve ter elevada área superficial, boas propriedades como resistência mecânicas e ao atrito, e também deve ter boas propriedades cinéticas, isto é, ele deve ser capaz de adsorver moléculas rapidamente transferir para os sítios de adsorção. Souza (2014) destaca que o sólido adsorvente pode ter origem orgânica ou inorgânica.

Para Crittenden e Thomas (1998) as matérias-primas e métodos para produzir materiais adsorventes devem ser baratos, de forma que, por razões econômicas, as técnicas de adsorção sejam competitivas em relação aos demais processos de separação alternativos.

McCabe (2001) cita que a maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente no interior das partículas sobre as paredes dos poros em pontos específicos. Uma vez que os poros são, geralmente, muito pequenos, a área da superfície interna é várias ordens de grandeza maior do que a área externa e pode atingir valores tão altos como 2000 m²/g.

Muitos adsorventes, particularmente os adsorventes amorfos, são caracterizados pela sua distribuição de tamanho de poros. A distribuição de pequenos poros é normalmente determinada por análise, usando um dos muitos métodos disponíveis. Muitos materiais adsorventes, tais como carbonos, géis de sílica e alumina, são redes amorfas e complexas contendo microporos, mesoporos e macroporos.

Segundo a IUPAC (1985) no caso dos materiais adsorventes porosos é interessante classificá-los de acordo com o tamanho dos poros. A tabela 2 mostra a classificação de tamanho de poro dada pela IUPAC.

Tabela 2 - Classificação de materiais porosos em função do tamanho do poro

Denominação	Tamanho do poro
Macroporos	Poros com tamanho maior que 50 nm (0,05 μm)
Mesoporos	Poros com tamanhos entre 2 nm e 50 nm
Microporos	Poros com tamanhos inferiores a 2 nm

Fonte: IUPAC (1985)

O termo nanoporos engloba as três classificações anteriores, com a diferença que o limite máximo considerado é de 100 nm.

A fisissorção em sólidos mesoporosos possui três etapas relativamente distintas. Na adsorção em monocamadas todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Na adsorção multicamadas, o espaço de adsorção acomoda mais de uma camada de moléculas. Nos mesoporos, a adsorção multicamada é seguida de uma condensação do poro (THOMMES et al., 2015).

4.4.3 Adsorção em leito fluidizado

De acordo com Castellan (2008), quando um sólido finamente dividido (granular ou em forma de pó) é colocado em um leito fluidizado de maneira que fique exposto a um gás fluindo a baixa pressão, esta pressão decresce. Nestas condições o corante ou gás são adsorvidos sobre a superfície do sólido. A intensidade do efeito dependerá da temperatura, da natureza do adsorvato, da natureza e estado de agregação do adsorvente e da concentração do corante ou da pressão do gás e a adsorção pode ser de natureza física ou química.

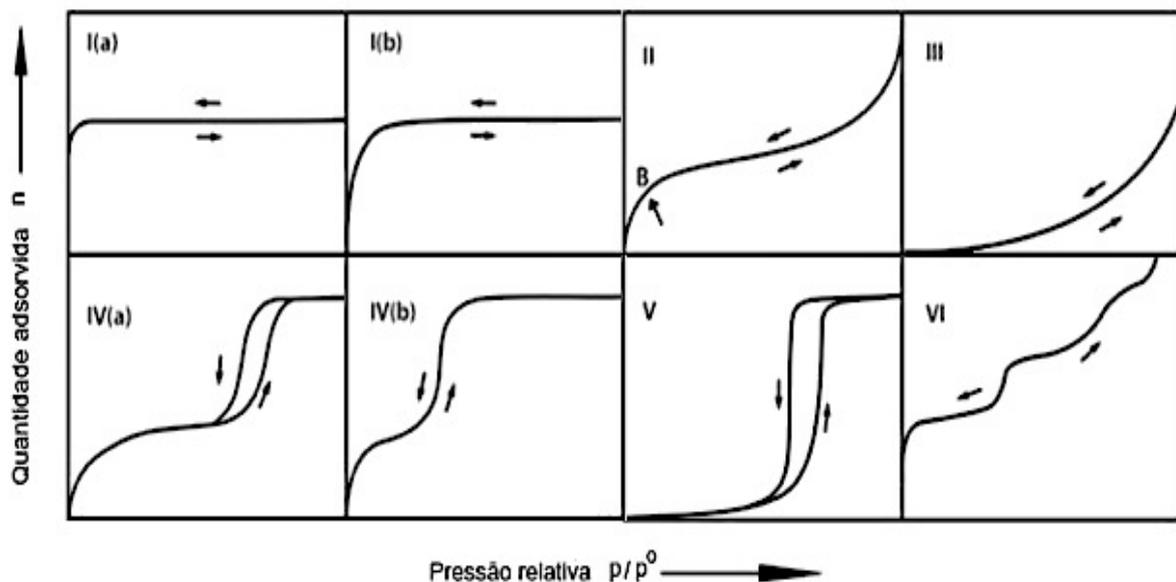
Geralmente pequenas partículas adsorventes são mantidas num leito fixo, enquanto o fluido é passado continuamente através do leito fluidizado até que o sólido fique praticamente saturado e não seja possível alcançar a separação desejada. Então, se desvia o fluido para um segundo leito até que o adsorvente saturado seja substituído ou regenerado (McCABE, 2001).

4.4.4 Isotermas de adsorção

Segundo a IUPAC (1985), a isoterma de adsorção se refere à relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás, à temperatura constante. Existem vários tipos de isotermas, sendo que cada uma delas se aplica a um determinado tipo de adsorção. Algumas das isotermas mais comuns são a isoterma de Freundlich, a isoterma de Langmuir e a isoterma BET (Brunauer, Emmet e Teller).

As isotermas de adsorção foram agrupadas em 6 grupos, conforme a figura 11.

Figura 11 - Isotermas de adsorção.



Fonte: Thommes et al. (2015).

Segundo Rouquerol et (1999), as curvas do tipo I (A e B) são as formas mais características da isoterma de Langmuir. Nesse tipo de adsorção, a quantidade

adsorvida cresce abruptamente a baixos valores de pressão relativa e forma um platô, onde a quantidade adsorvida por unidade de massa do sólido (n^a/m^s) se aproxima do valor limite de pressão relativa ($p/p^o \rightarrow 1$). Uma diminuição na largura dos microporos resulta em um aumento da energia de adsorção e uma diminuição da pressão relativa na qual o preenchimento dos microporos ocorre.

De acordo com a IUPAC (1985), a isoterma tipo II indica a formação de uma fina camada adsorvida que aumenta progressivamente à medida que p/p^o vai aumentando até chegar a um ($p/p^o \rightarrow 1$). Quando a pressão de vapor de equilíbrio é igual à pressão de saturação, a camada adsorvida torna-se um sólido ou líquido granular.

Se a isoterma possui uma curva de joelho abrupta, a absorção no ponto B - o início da seção média quase-linear - normalmente é considerada sendo a conclusão da camada monomolecular (monocamada) e o início da formação da camada multimolecular (multicamada). A coordenada no ponto B fornece um valor estimado da quantidade de adsorvato necessário para cobrir a unidade de massa de superfície do sólido com uma camada monomolecular completa (capacidade da monocamada) (ROUQUEROL et al., 1999)

A isoterma de adsorção tipo II é obtida com adsorventes não-porosos ou macroporosos, os quais permitem a ocorrência irrestrita de adsorções monocamada-multicamada em elevadas pressões p/p^o . Se a temperatura do adsorvente está no ponto de ebulição do adsorvato ou abaixo dele, não é difícil estabelecer o curso da isoterma de adsorção-dessorção sobre a inteira faixa de p/p^o . A completa reversibilidade da isoterma de adsorção-dessorção é a primeira condição para uma adsorção monocamada-multicamada 'normal' em uma superfície aberta e estável (THOMMES et al., 2015; ROUQUEROL et al., 1999).

A isoterma tipo III não possui ponto B em toda a sua extensão. Ela indica fraca interação entre adsorvente e adsorvato. Essa isoterma não é comum (IUPAC, 1985).

Segundo Thommes et al. (2015) a isoterma IV possui a região inicial muito semelhante à isoterma tipo II, tendendo a nivelar em elevada pressão relativa. Ela exibe um laço de histerese, na qual o ramo inferior representa a medida obtida pela adição progressiva de gás do adsorvente e o ramo superior pela retirada progressiva do gás. O laço de histerese é frequentemente associado ao preenchimento e

esvaziamento de mesoporos por condensação capilar. As isotermas do tipo IV são comuns, mas a forma exata do laço de histerese varia de um sistema para outro.

De acordo com Rouquerol et al. (1999), a isoterma de adsorção V tem alguma similaridade com a isoterma III, pois em ambos os casos, as isotermas indicam fraca interação entre adsorvente e adsorvato. A isoterma V também apresenta um laço de histerese associado ao mecanismo de preenchimento e esvaziamento do poro. Estas isotermas são relativamente raras de ocorrerem.

A isoterma VI, ou isoterma por degraus, também é relativamente rara de ocorrer e está relacionada com a adsorção camada a camada ou superfícies altamente uniformes. A variação abrupta dos degraus depende do sistema usado e da temperatura (IUPAC, 1985).

4.4.5 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi a primeira, e ainda continua sendo a isoterma mais simples de ser utilizada, tanto para adsorção física quanto química. O modelo de adsorção representado pela isoterma foi desenvolvido por Irving Langmuir em 1916 para descrever a dependência do recobrimento da superfície por um gás adsorvido na pressão do gás acima da superfície a uma dada temperatura (ROUQUEROL et al., 1999; YANG, 1987).

Yang (1987) e Nascimento et al. (2014) citam que embora a isoterma de Langmuir originalmente considerasse sete casos, incluindo a adsorção multicamada, adsorção em superfícies heterogêneas e adsorção com dissociação, a isoterma em sua forma usual é derivada da adsorção de gás em carvão ativado com os seguintes pressupostos implícitos:

1. A adsorção da molécula ou átomo é realizada em locais definidos, localizados, ou seja, possui um número fixo de sítios.
2. Cada sítio pode acomodar uma e apenas uma molécula ou átomo.
3. A energia de adsorção é uma constante ao longo de todos os sítios, e não existe qualquer interação (por exemplo, através de forças de atração de van der Waals atração) entre adsorvatos vizinhos.
4. A adsorção é reversível.

Segundo Souza (2014) o modelo de adsorção proposto por Langmuir, também chamado de isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção em

superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio nem entre si.

Este modelo passou a ser aceito em processos de adsorção de gases e líquidos à pressão e temperatura ambiente. De modo geral, a adsorção de líquidos e gases ocorrerá em monocamada em sistemas de adsorção a temperatura e pressão ambientes (ORTIZ, 2011).

Segundo Yang (1987) destaca que a equação da isoterma é baseada no conceito do equilíbrio dinâmico entre as taxas de condensação (adsorção) e de evaporação (dessorção). Para Perry e Green (1999) adsorventes que exibem o comportamento mostrado pela isoterma de Langmuir devem conter locais fixos individuais, cada uma das quais adsorve apenas uma molécula de igual modo, formando assim uma monocamada, ou seja, uma camada com a espessura de uma molécula.

Nascimento (2014) explica que uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, este estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente.

De acordo com Yang (1987), Inglezakis e Pouloupoulos (2006) e Nascimento (2014), a taxa de adsorção ou velocidade de adsorção por unidade de área é dada pelo termo $\alpha v(1-\theta)$, onde v é a frequência de colisão das moléculas contra a superfície, α é a probabilidade de adesão ou coeficiente de acomodação para a adsorção, $(1-\theta)$ é a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia e θ é a fração da área de superfície coberta. No equilíbrio dinâmico, a taxa de adsorção é dada pela equação 1:

$$T_{ad} = k_1 \cdot C_e \cdot (1-\theta_i) \quad (1)$$

onde k_1 é a constante para adsorção.

Como o sistema encontra-se em equilíbrio, a taxa de dessorção é dada pela equação 2 :

$$T_{de} = K_2 \cdot \theta_i \quad (2)$$

Portanto, no equilíbrio tem-se $T_{ad}=T_{de}$ e portanto: $k_1 \cdot C_e \cdot (1-\theta_i) = K_2 \cdot \theta_i$

Considerando-se $k = \frac{K_1}{k_2}$ e manipulando-se a expressão, obtém-se a equação 3:

$$\theta_i = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (3)$$

Segundo Nascimento (2014) em geral, é preferível trabalhar em termos da quantidade q , ou seja, a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, em vez de θ . Desde que q e θ_i sejam proporcionais, obtém-se a equação 4:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (4)$$

Isolando o termo q_e obtém-se a equação 5:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (5)$$

Onde

q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1});

q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (normalmente em mg g^{-1});

K é a constante de equilíbrio, também conhecida como constante de interação adsorvato/adsorvente (normalmente em L mg^{-1});

C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio, dado em mg L^{-1} (YANG, 1987; INGLEZAKIS E POULOPOULOS, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Nascimento et al. (2014) este é o valor máximo que q_e pode atingir com o aumento de C_e , o que nos leva à conclusão de que a cobertura da superfície θ_i é igual à relação de q/q_M , e, portanto, $\theta_i = 1$ quando $q=q_{\max}$. Segundo Almeida (2014) uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um fator adimensional, R_L apresentado na equação 6 .

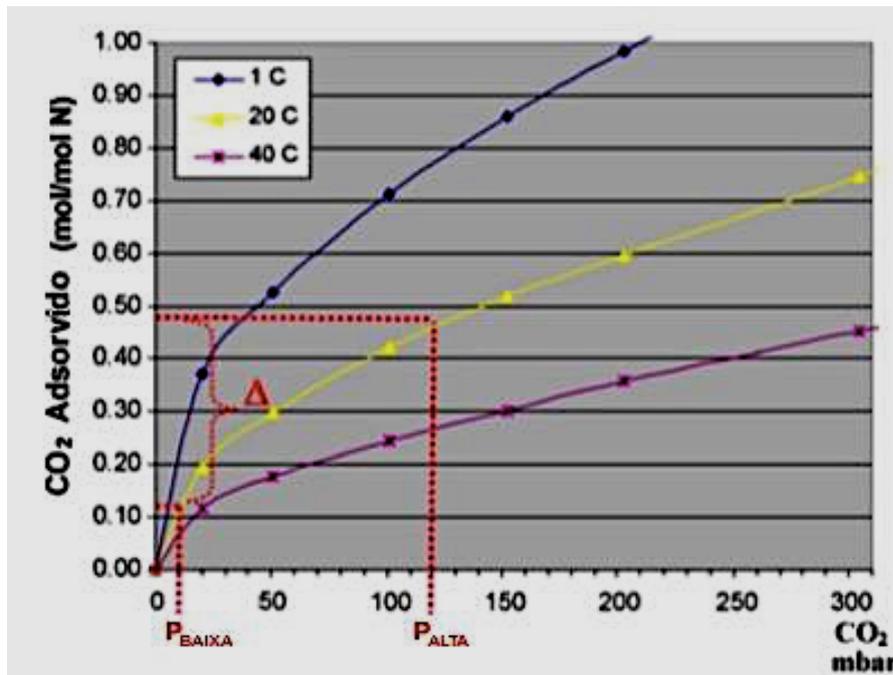
$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot c_i)} \quad (6)$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução contendo o soluto.

Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável (LANGMUIR, 1918). A adsorção é considerada favorável se ($0 < R_L < 1$), desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$). A figura 12 mostra um

exemplo típico de isoterma de Langmuir.

Figura 12 - Exemplo de isoterma de Langmuir



Fonte: Chafee et al. (2014).

O processo de adsorção dependerá diretamente das propriedades físicas do gás e do sólido envolvido. Este comportamento é observado para a maioria dos sistemas, exceto nos sistemas que ocorre interação química entre as espécies.

Em altas concentrações de fase gasosa, o número de moléculas adsorvidas aumenta rapidamente até o ponto no qual uma adsorção adicional é impedida devido à falta de espaço na superfície do adsorvente. A taxa de adsorção torna-se então proporcional à superfície vazia disponível, bem como à concentração do fluido (ROUQUEROL et al., 1999).

4.4.6 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para uma relação entre quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõe a equação 7. O modelo apresenta, porém, algumas falhas em sistemas de adsorção com alta pressão e concentração (CASTELLAN, 2008).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde:

q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

k_f = constante empiricamente determinada relacionada à capacidade máxima de ligação ou adsorção. Também chamada de constante de adsorção de Freundlich;

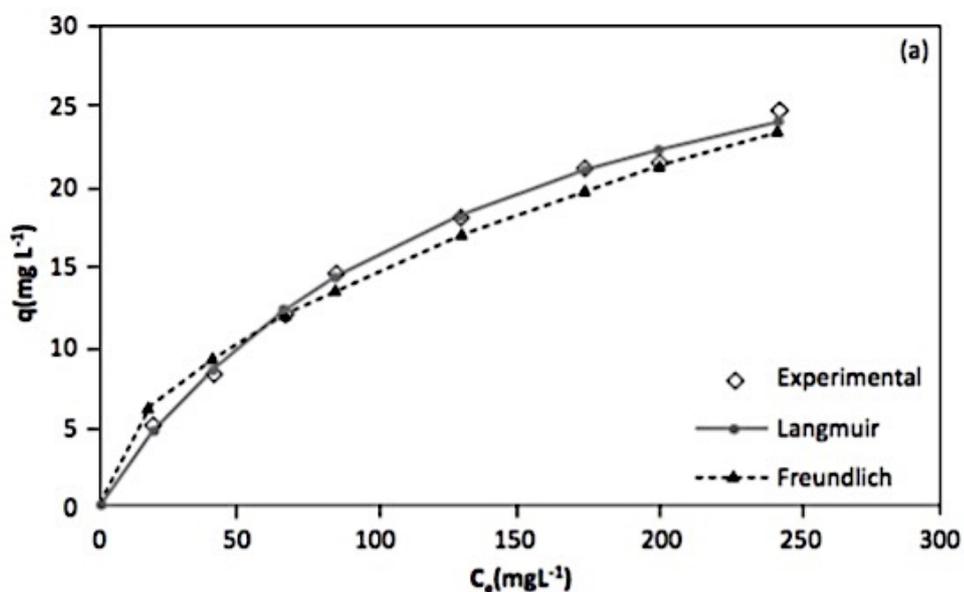
$1/n$ = constante empiricamente determinada relacionada à força de ligação ou afinidade (heterogeneidade da superfície).

Aplicando logaritmo na equação 7 obtém-se a equação de Freundlich linearizada, representada pela equação 8:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (8)$$

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). A figura 13 mostra um exemplo comparativo entre a isoterma de Freundlich e Langmuir.

Figura 13 - Comparativo entre as isotermas de Freundlich e Langmuir



Fonte: Melo (2012) apud Nascimento et al. (2014)

4.4.7 Isoterma de Freundlich – Langmuir (SIPS)

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, por isso ela é conhecida também por isoterma de Langmuir-Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação. Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas. E em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir (SUZUKI, 1990; ALMEIDA, 2014).

O modelo de adsorção de Freundlich – Langmuir tem se ajustado a muitos casos de adsorção, sendo frequentemente observado o desenvolvimento de um modelo geral de adsorção que engloba os dois modelos propostos, sendo utilizado em projetos industriais (ORTIZ, 2011).

Segundo Almeida (2014) os parâmetros da equação são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato. Esse modelo de adsorção de Freundlich-Langmuir é representado pela equação 9 :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot (b \cdot C)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot C)^{\frac{1}{n}}} \quad (9)$$

onde:

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

q_{\max} é o número total de sítios ligantes (capacidade máxima teórica);

b é a constante de associação média, dada em $L \text{ mg}^{-1}$;

$1/n$ é a constante do modelo Sips.

A aplicação de logaritmo na equação 9 fornece a equação linearizada do modelo Sips, representada pela equação 10:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_{\max} - q_e} \right) = \frac{1}{n} \cdot \ln (c_e) + \ln (b) \quad (10)$$

4.4.8 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

Com a introdução de uma série de hipóteses simplificadoras, Brunauer, Emmett e Teller (1938) foram capazes de estender o mecanismo de Langmuir para adsorção multicamadas e obter uma equação isotérmica (a equação BET), que tem caráter Tipo II. A isoterma BET original envolveu um tratamento de extensão da teoria cinética de adsorção monomolecular da isoterma de Langmuir para a formação de um número infinito de camadas adsorvidas (ROUQUEROL et al., 1999).

Brunauer, Emmet e Teller trabalharam um modelo para adsorção em múltiplas camadas, considerando que, após a adsorção da primeira camada, moléculas adicionais se posicionariam umas sobre as outras formando uma variedade de camadas múltiplas. O processo foi interpretado por eles como sendo uma sequência de reações químicas, cada uma com sua constante de equilíbrio apropriada. Depois da manipulação de alguns dados do processo chegaram à equação 11, conhecida como isoterma de BET (CASTELLAN, 2008).

$$\frac{1}{w \left(\left(\frac{p^0}{p} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{w_m \cdot C} + \frac{C-1}{w_m \cdot C} \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (11)$$

Onde:

W é o peso do gás adsorvido;

W_m é o peso do adsorvato como multicamada;

C é a constante a ser determinada (constante BET);

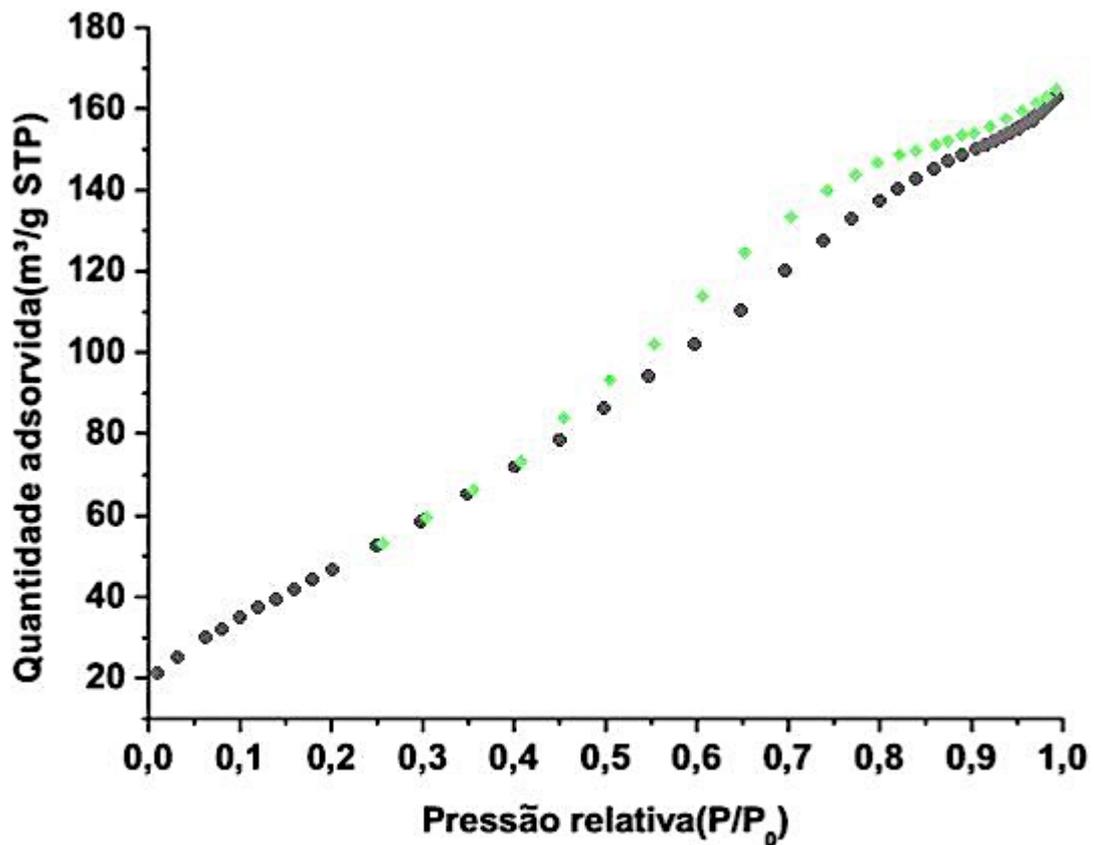
p é a pressão do gás;

p^0 é a pressão de vapor do líquido (fluido) no equilíbrio;

p^0/p é a pressão relativa.

A figura 14 mostra um exemplo da isoterma de BET.

Figura 14 - Exemplo da isoterma de BET



Fonte: Nascimento et al. (2014)

De acordo com Rouquerol et al. (1999) no modelo da isoterma de BET, as moléculas adsorvidas em uma camada podem agir como sítios de adsorção de moléculas na camada seguinte e, a qualquer pressão inferior à pressão do vapor de saturação p^0 , frações da superfície ($\theta_0, \theta_1, \theta_2 \dots \theta_i \dots$) são cobertas por 0, 1, 2 i camadas de moléculas adsorvidas, (θ_0 é claro, representa a fração sobre a superfície descoberta). Não é previsto que a camada adsorvida seguinte tenha espessura uniforme, mas em vez disto seja formada por empilhamentos aleatórios de moléculas.

Se for assumido que no estado de equilíbrio, caracterizado pela pressão P , as frações de superfície descoberta e coberta, θ_0 e θ_1 , permanecem constantes, e a taxa de condensação na superfície descoberta e a taxa de evaporação da primeira camada podem ser igualadas, conforme mostra a equação 12:

$$a_1 p \theta_0 = b_1 \theta_1 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} \quad (12)$$

onde:

a_1 é a constante de adsorção da primeira camada;

b_1 é a constante de dessorção da primeira camada;

E_1 é a energia de adsorção da primeira camada.

Assume-se que as constantes a_1 , b_1 e E_1 são independentes da quantidade de moléculas já adsorvidas na primeira camada, ou seja, assim como no mecanismo da isoterma de Langmuir, não é permitida que seja feita nenhuma interação adsorvato-adsorvato. Da mesma maneira, na pressão de equilíbrio p , as frações da superfície $\theta_2, \theta_3 \dots \theta_i$ devem permanecer constantes. A equação 13 descreve isso:

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} \quad (13)$$

onde:

θ_{i-1} e θ_i representam respectivamente as frações de superfície cobertas por $i-1$ e i camadas;

a_i e b_i são as constantes de adsorção e dessorção da i -ésima;

E_i é a energia de adsorção da i -ésima camada.

O somatório das frações de superfície é igual à unidade ($\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 \dots + \theta_i = 1$) e a quantidade total de moléculas adsorvidas é dada pela equação 14:

$$n = n_m \cdot [1\theta_1 + 2\theta_2 \dots + i\theta_i + \dots] \quad (14)$$

A área total pode ser determinada pela equação 15:

$$S_t = \frac{w_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (15)$$

onde:

N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$);

M é o peso molecular do adsorvato;

A_{cs} é a área da seção reta do adsorvato ($16,2 \text{ \AA}^2$ para o nitrogênio)

A área específica é determinada pela equação 16:

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (16)$$

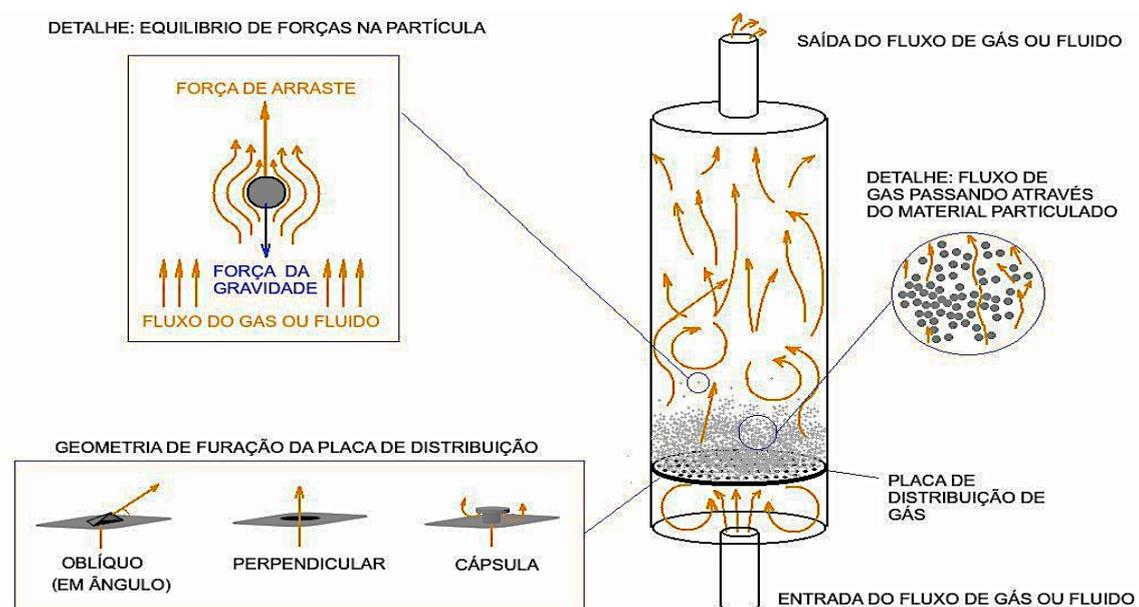
onde W é o peso da amostra.

4.5 LEITO FLUIDIZADO

Leitos fluidizados têm sido utilizados na indústria há aproximadamente 50 anos para operações unitárias em diversos processos químicos. Moreira (2012) e Basu (2006) destacam o uso de leitos fluidizados para conversão de energia, combustão e gaseificação, em processos petroquímicos como craqueamento catalítico e reações químicas não-catalíticas, em operações unitárias de transferência de calor e massa, para processamento mineral e processamento físico como mistura de sólidos e gases, secagem, aumento de massa, cominuição (fragmentação do material), adsorção e dessorção, tratamento térmico e recobrimento de materiais.

Segundo McCabe et al. (1993) e Green et al. (2008), um leito fluidizado se refere a um dispositivo normalmente cilíndrico, posicionado numa coluna vertical e que possui em seu interior um prato distribuidor com minúsculos furos, semelhante a uma peneira, por onde ocorre a passagem forçada, de baixo para cima, de um gás ou fluido através de um material sólido finamente dividido na forma de um particulado sólido esférico granular ou em pó, inserido sobre a superfície do prato microperfurado. Considera-se como estado de fluidização a condição na qual o material particulado está completamente em suspensão formando um fluido mais denso que se comporta de maneira análoga a um líquido ou fluido. A figura 15 apresenta um esquema de um leito fluidizado.

Figura 15 - Esquema de funcionamento de um leito fluidizado



Fonte: Próprio autor

4.5.1 Regimes de fluidização

A caracterização física de um leito fluidizado é feita de acordo com o tipo de regime de fluidização das partículas. Estes regimes de fluidização podem ser do tipo fixo, particulado, borbulhante, por golfadas, turbulento, rápido e de transporte pneumático.

Segundo Kunii e Levenspiel (1990) se um leito composto por um material particulado de pequenas dimensões colocado sobre uma placa porosa no interior de um tubo cilíndrico vertical é atravessado por um fluido que escoar no sentido ascendente a uma velocidade superficial muito baixa. O fluido que escoar pelo tubo simplesmente infiltra entre as partículas estacionárias por pequenos e tortuosos canais, perdendo energia e pressão, sem causar nenhum movimento de partículas. Esse regime de fluidização recebe o nome de **leito fixo** (*fixed bed*) ou **leito embalado** (*packed bed*).

Moreira (2012) destaca que à medida que a velocidade superficial aumenta gradativamente, o material particulado se expande, havendo separação entre as partículas, que se movem para regiões restritas, elevando a altura do leito. Este regime de fluidização se chama **leito particulado** ou **expandido**.

A uma velocidade superficial ainda mais elevada, é atingido um ponto em que todas as partículas são suspensas apenas pelo gás ou líquido que flui para cima. Neste ponto, a força de atrito entre as partículas e o fluido apenas contrabalança o peso das partículas. A componente vertical da força de compressão entre as partículas adjacentes desaparece, e a queda de pressão através de qualquer seção do leito é igual ao peso do fluido e das partículas nessa seção. Nesse regime de fluidização o leito é chamado de **leito fluidizado de forma incipiente** ou **em fluidização mínima** (KUNII; LEVENSPIEL, 1990).

Em sistemas de líquido-sólido, um aumento na velocidade superficial acima da velocidade de fluidização mínima geralmente resulta numa expansão suave e progressiva do leito. As instabilidades brutas de fluxo são amortecidas e permanecem pequenas, e a heterogeneidade, ou seja, a ausência de líquido em larga escala, não são observadas em condições normais. Um leito tal como este é chamado de **leito particularmente fluidizado**, **leito homoganeamente fluidizado**, ou **leito suavemente fluidizado** (BASU, 2006; KUNII; LEVENSPIEL, 1990).

Basu (2006) e Kunii e Levenspiel (1990) destacam que em sistemas gás-sólido, tais estados do leito podem ser observados apenas em condições especiais de partículas finas e leves com um gás denso a alta pressão. Geralmente, os sistemas de gás-sólido se comportam de forma bastante diferente.

Com um aumento na velocidade superficial acima da velocidade mínima de fluidização, grandes instabilidades com formação de bolhas e canalização de gás são observadas. Em velocidades superficiais mais elevadas, agitação se torna mais violenta e o movimento de sólidos torna-se mais vigorosa. Além disso, o leito não se expande muito além do seu volume de fluidização mínima. Tal regime de fluidização é chamado de **leito fluidizado agregativo**, **leito fluidizado heterogêneo**, ou **leito borbulhante** (KUNII; LEVENSPIEL, 1990).

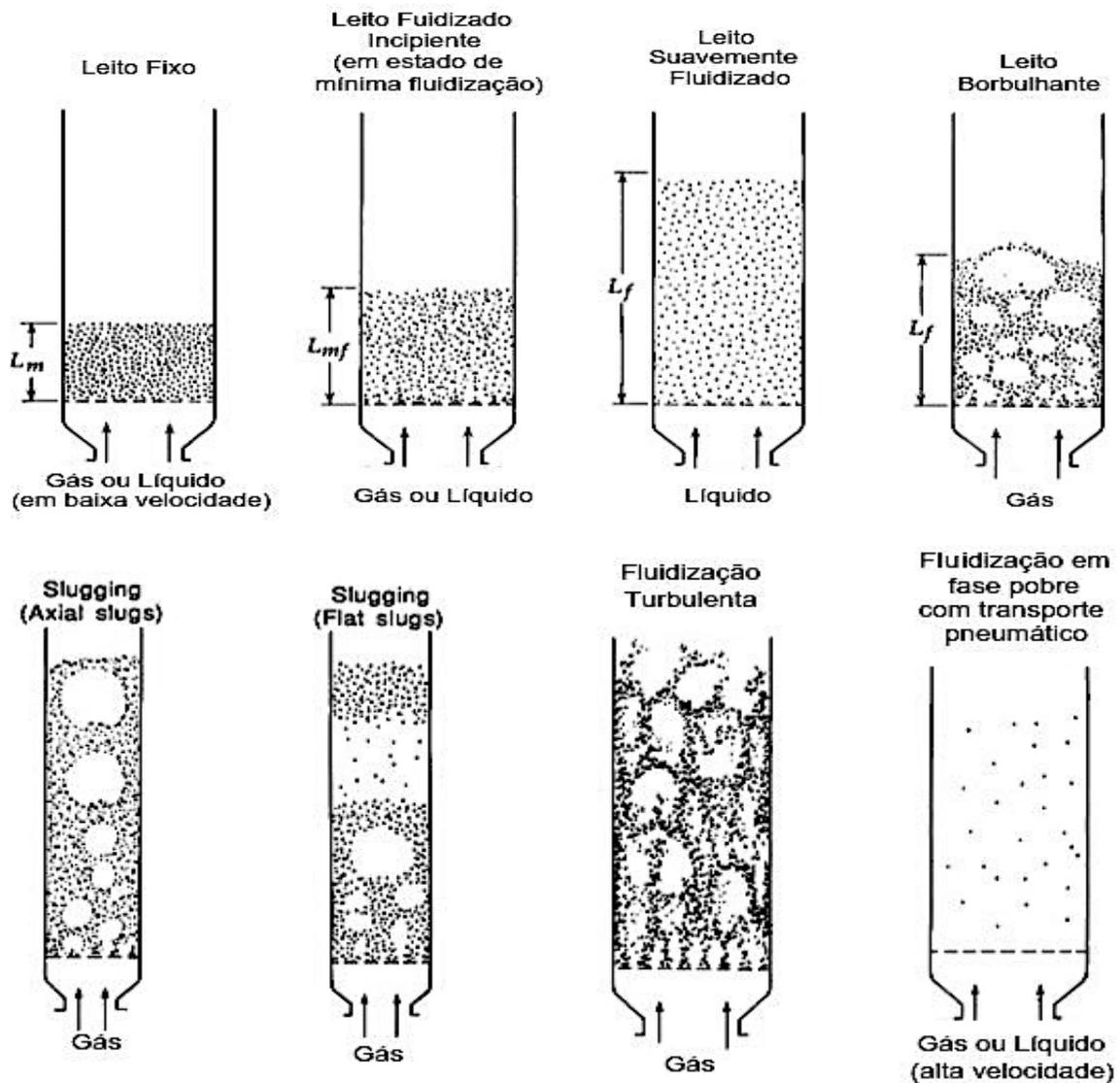
Ainda segundo Kunii e Levenspiel (1990), em alguns casos raros, os sistemas líquido-sólido também se comportam como leitos borbulhantes. Isso ocorre somente com sólidos muito densos fluidizados por líquidos de baixa densidade. Em sistemas gás-sólido, as bolhas de gás se aglutinam e crescem à medida que sobem, e em um leito suficientemente profundo e de pequeno diâmetro que pode eventualmente tornar-se grande o suficiente para espalhar por todo o vaso. No caso das partículas finas, elas fluem suavemente para baixo pela parede em torno do vazio gerado pela subida do gás. Isto é chamado **slugging**, com **slugs axiais**, um tipo de bolha em formato de lesma que se desloca vagarosamente pelas paredes do cilindro.

Para partículas mais grosseiras, a porção do leito acima da bolha é empurrada para cima, como por um pistão. Partículas caem a partir do slug, que finalmente se desintegra. No mesmo instante se formam mais slugs, e esse movimento oscilatório instável é repetido. Isso é chamado de **flat slug** (ou slug achatado). O efeito de **Slugging** é especialmente problemático em reatores de leito fluidizado com longos e estreitos cilindros verticais (BASU, 2006).

Quando as partículas finas são fluidificadas por gases em velocidades superficiais suficientemente elevadas, a velocidade terminal dos sólidos é excedida, a superfície superior do leito desaparece, tornando o arraste de partículas apreciável, e, em vez de bolhas, observa-se um movimento turbulento de aglomerados sólidos e vazios do gás de vários tamanhos e formas. Este regime denomina-se **leito fluidizado em regime turbulento** ou **fluidização turbulenta**. Com um aumento adicional na

velocidade de gás, sólidos são transportados para fora do leito com o gás. Neste estado, temos uma fase dispersa, fase diluída, **fase empobrecida**, também conhecida por fase pobre ou estéril do leito fluidizado com transporte pneumático de sólidos (BASU, 2006). A figura 16 mostra exemplos dos regimes de fluidização.

Figura 16 – Tipos de regime de fluidização



Fonte: Kunii e Levenspiel (1990).

4.5.2 Vantagens e desvantagens da fluidização

Moreira (2012) lista diversas vantagens e desvantagens do leito fluidizado que são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do leito fluidizado.

Vantagens	Desvantagens
Área superficial é grande, pois as partículas podem ser bem menores favorecendo a transferência de calor e massa.	Impossibilidade de manter um gradiente axial de temperatura e concentração, impossibilitando o favorecimento de uma reação específica no caso de reações múltiplas.
Grandes velocidades de reação, comparadas aos reatores de leito fixo, devido à uniformidade do leito.	O cálculo do tempo de residência médio é difícil, não sendo possível pré-determinar uma posição da partícula.
Aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa, devido ao aumento de condutância e uniformidade da temperatura.	Erosão do equipamento devido aos frequentes impactos dos sólidos.
Os coeficientes de transferência de calor entre leito e paredes do equipamento ou tubos imersos são extremamente favoráveis.	Atrito severo ocasionando produção de pó, tornando-se necessário a reposição constante de pó e equipamentos de limpeza de gás na saída, envolvendo aumento de custo do processo.
Fácil escoamento em ductos, pois os sólidos comportam-se como fluido.	
Favorecimento de transporte de energia devido à fluidez.	

Fonte: Moreira (2012)

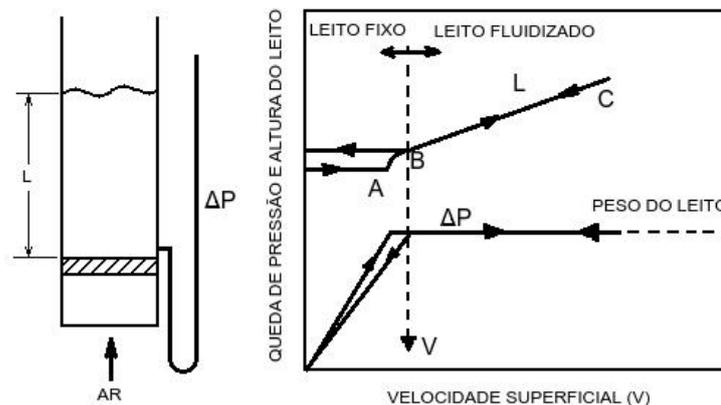
4.5.3 Fundamentos da fluidização

Moreira (2012) destaca que o processo de fluidização baseia-se na circulação de sólidos juntamente com um fluido, que pode ser um gás ou um líquido, impedindo a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito.

Yates (1983), Moreira (2012), Basu (2006) e Kunii e Levenspiel (1991) concordam que vários parâmetros influem na qualidade da fluidização como o tipo de pó a ser utilizado e tamanho da partícula, a distribuição do tamanho do sólido, a perda de carga ao longo do tubo, a rugosidade das partículas, a permeabilidade, a densidade, a viscosidade e a velocidade superficial.

Segundo McCabe et al. (1993), quando se injeta no sentido ascendente, um fluido sob pressão, com velocidade superficial de escoamento baixa, em um tubo vertical parcialmente preenchido com material granular disperso uniformemente em uma placa porosa, é possível observar o regime de fluidização em leito fixo. Nessa condição, o fluido percola por entre o material particulado, a queda de pressão aumenta, mas não há movimentação de partículas e nem variação na altura do leito, conforme pode ser observado na figura 17.

Figura 17 - Queda de pressão x velocidade superficial no leito fluidizado



Fonte: McCabe et al. (1993)

Em certa velocidade, a queda de pressão através do leito contrabalança a força da gravidade sobre as partículas ou o peso do leito, e qualquer aumento adicional na velocidade faz com que as partículas se movem. Este é o ponto A no gráfico.

À medida que a velocidade superficial aumenta, ao chegar a determinado valor, chamado de velocidade mínima de fluidização, a queda de pressão no leito se torna constante apesar do aumento da velocidade. Nessa condição, o leito está em regime de fluidização.

Segundo Kunii e Levenspiel (1991), a facilidade com que as partículas fluidificam e as diversas condições de operação que sustentam a fluidificação variam muito entre os sistemas gás-sólido e numerosos fatores afetam isso. O primeiro é a distribuição de tamanho e o tamanho dos sólidos. Em geral, as partículas finas tendem a aglutinar-se e aglomerar se estão úmidas ou alinhadas. Assim, o leito tem de ser agitado para manter as condições de fluidização satisfatórias. Isto pode ser feito com um agitador mecânico, ou fazendo funcionar a velocidades relativamente altas de gás e usando a energia cinética dos jatos de gás que entra a agitar os sólidos.

Yang (1998) destaca que além dos fatores já mencionados, parâmetros como a pressão e a temperatura também afetam os regimes de fluidização e devem ser observados. Normalmente, o efeito desses parâmetros se torna mais evidente na transição entre o regime borbulhante e o regime *slugging*.

4.5.4 Classificação do material particulado

Segundo Kunii e Levenspiel (1990) uma classificação de material particulado utilizado em fluidizações com ar realizadas a temperatura ambiente foi criada em 1973 por Geldart. Pell (1990) destaca que a classificação proposta por Geldart relaciona o tamanho da partícula com a diferença de densidade sólido-gás. A tabela 4 mostra essa classificação.

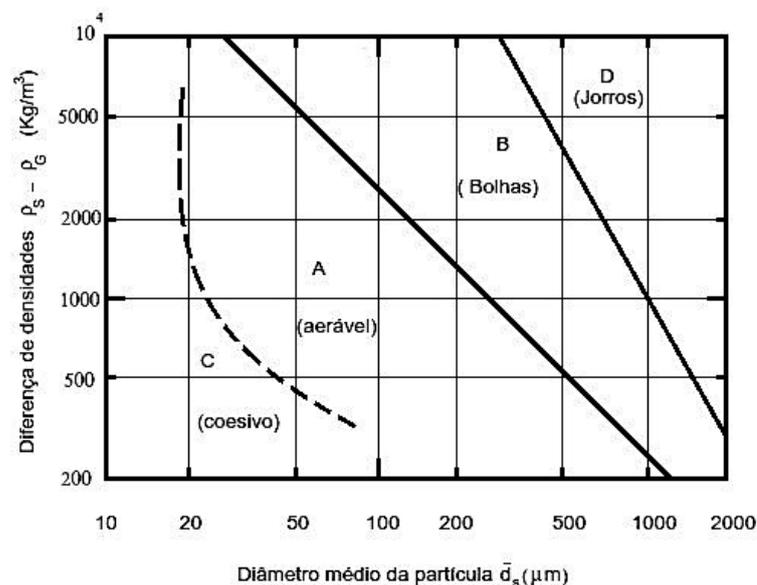
Tabela 4 - Classificação de Geldart para materiais sólidos particulados

Grupo	Característica
A	Material constituído de partículas pequenas, com tamanhos entre 30 e 100 μm , que a baixas velocidades fluidiza, mas sem borbulhamento. A fluidização com bolhas (<i>bubbling fluidization</i>) surge apenas em velocidades altas.
B	Material com tamanhos entre 100 e 500 μm , que apresenta fluidização com borbulhamento desde que é vencida a velocidade mínima de fluidização.
C	Particulado muito fino (poeira), cerca de 30 μm , cuja coesão entre as partículas impede a fluidização. Tentativas de fluidização resultam em canais no leito.
D	Material composto de partículas muito grandes ou muito densas (tamanhos acima de 500 μm) que formam um leito do tipo jorro ('spouted bed') ao invés da fluidização típica.

Fonte: Adaptado de Kunii e Levenspiel (1990)

A figura 18 mostra o gráfico com a classificação de Geldart para material particulado conforme propriedades de fluidização.

Figura 18 - Limites para o ar sob condições atmosféricas entre diferentes classes de pó identificados por Geldart (1972)



Fonte: adaptado de Basu (2006)

4.5.5 Velocidade mínima de fluidização

A eficiência do leito fluidizado depende do conhecimento da velocidade mínima de fluidização, pois abaixo dessa velocidade o leito não fluidiza e, por outro lado, se a velocidade estiver muito acima da velocidade mínima, as partículas sólidas são levadas para fora do leito pelo fluxo de gás pressurizado (MOREIRA, 2012).

McCabe (1993) destaca que quando as partículas estão em condição de fluidização, a velocidade mínima de fluidização pode ser obtida igualando a perda de carga ao longo do leito e o peso aparente do leito por unidade de área de secção transversal, conforme descrita pela equação 17:

$$\Delta P = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho) \cdot gL \quad (17)$$

Ainda segundo Moreira (2012), para a condição de fluidização incipiente, que corresponde à velocidade superficial do gás v e porosidade do leito ε , a perda de carga do fluido através do leito é descrita pela equação 18 (Equação de Ergun):

$$\frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{\phi_s \cdot D_p}{\rho \cdot v^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)} = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon)}{\phi_s \cdot D_p \cdot v \cdot \left(\frac{\rho}{\mu}\right)} + 1,75 \quad (18)$$

onde:

ϕ_s : esfericidade da partícula

D_p : diâmetro da partícula

μ : Viscosidade do fluido

ρ : densidade do fluido

ε : porosidade do leito

L : altura do leito

ΔP : queda de pressão do fluido através do leito

v_s : velocidade superficial média, sendo representada pela equação 19 :

$$v_s = \frac{\text{Vazão volumétrica}}{\text{Área transversal}} = \frac{Q}{A} \quad (19)$$

Ainda conforme Moreira (2012), a velocidade mínima de fluidização depende do tipo e do tamanho da partícula sólida. Assim, considerando a partícula esférica ($\phi_s=1$).

Sendo $Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_p}{\mu}$ podemos substituir na equação de Ergun (equação 18), e obtemos a equação 20.

$$\Delta P = \frac{150 \cdot (1-\varepsilon)}{Re} \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{L \cdot \rho \cdot v^2}{D_p} + 1,75 \quad (20)$$

Na equação de perda de carga ou equação de Ergon (equação 20), o termo Re é conhecido como número de Reynolds, um número adimensional que é usado para representar um critério pelo qual o regime do escoamento pode ser determinado, quando ocorre a transição do regime de escoamento laminar para o regime de escoamento turbulento dentro de um tubo.

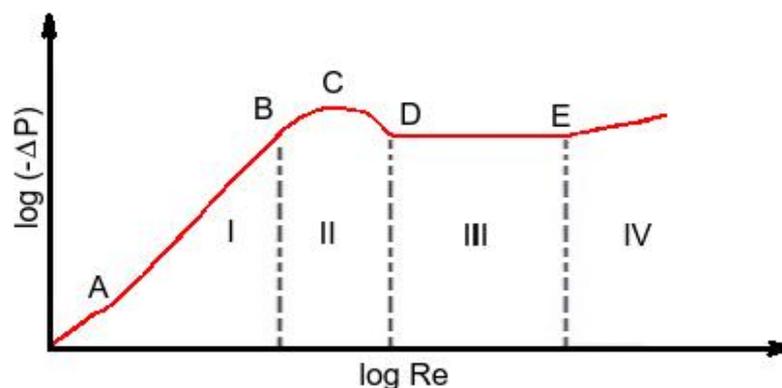
Considera-se, como referência, que se $Re < 2000$, o escoamento do fluido é laminar. Se $Re > 3000$, o regime de escoamento é turbulento. Caso o valor de Re seja um valor intermediário entre 2000 e 3000, considera-se instável o escoamento, podendo mudar de um regime de escoamento para outro (FOX; McDONALD, 1995).

Para $Re < 1$, a velocidade mínima de fluidização é dada pela equação 21:

$$v \approx \frac{(\rho_p - \rho)g}{150\mu} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} \cdot D_p^2 \quad (21)$$

Pell (1990) destaca que se a velocidade do fluido ascendente é continuamente aumentada, Re varia de tal forma que em um determinado momento as partículas do leito ficam completamente suspensas no fluido, de maneira análoga a um líquido. Conforme mencionado anteriormente por Moreira (2012), a esta condição de suspensão das partículas dá-se o nome de fluidização. A figura 19 mostra o gráfico da variação do número de Reynolds (Re) em função da queda de pressão.

Figura 19 - Gráfico da queda de pressão x número de Reynolds (Re)



Fonte: Moreira (2012)

Segundo Moreira (2012), podemos extrair do gráfico as seguintes informações:

No intervalo **AB** (região I), temos uma condição de leito estático, com regime quase sempre laminar, isto é, ($Re < 10$). Nessa região pode-se usar a equação de Ergun para se determinar a perda de carga.

No ponto **B** (limite entre as regiões I e II), a perda de carga se iguala ao peso da partícula. Nessa condição, observa-se que as partículas adquirem características de um fluido, ocorrendo uma fluidização calma, com as partículas mudando constantemente de posição de maneira a haver um rearranjo entre elas.

O ponto **C** é chamado de ponto de mínima fluidização. Nesse ponto há um menor contato entre as partículas devido ao equilíbrio entre perda de carga e empuxo com peso aparente.

No intervalo **CD**, ocorre um movimento desordenado de partículas, que se chocam frequentemente aumentando a porosidade e diminuindo a perda de carga, sendo que no ponto D, a perda de carga começa a ficar constante.

No intervalo **DE**, as partículas estão com tanto movimento que aparentam um líquido em ebulição. Além do ponto E, devido à fluidização contínua, também conhecida como fase diluída, ocorre o transporte pneumático com o arraste de partículas para fora do tubo.

4.6 FOSFATO DE CÁLCIO TRIFÁSICO (FCT)

O fosfato de cálcio trifásico (FCT) é um mineral da família dos ortofosfatos de cálcio que possui em sua estrutura outros pós cerâmicos fosfatados com fases cristalinas diferentes, a saber: fosfato de cálcio amorfo (ACP), hidroxiapatita (HA) e o beta fosfato tricálcico (β -TCP), sendo majoritariamente observada a presença de β -TCP.

A hidroxiapatita e o beta fosfato tricálcico (β -TCP) são constituintes do fosfato de cálcio bifásico (BCP), com a diferença que no BCP se observa majoritariamente a presença da hidroxiapatita.

4.6.1 Família dos ortofosfatos de cálcio

Os compostos de ortofosfato de cálcio são sais formados a partir do ácido fosfórico tribásico (H_3PO_4), e assim formam compostos que contém íons $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_3^{-4} (ELLIOT, 1994). Segundo Dorozhkin (2012), os ortofosfatos de cálcio podem formar combinações bifásicas, trifásicas e multifásicas (polifásicos), em que, frequentemente, os componentes individuais não podem ser separados uns dos outros.

Alguns compostos de fosfatos de cálcio são termicamente instáveis, como no caso do fosfato monocálcico monohidratado – MCPM, fosfato monocálcico anidro – MCPA, fosfato dicálcico anidro – DCPA (monetita), fosfato dicálcico di-hidratado – DCPD

(brushita), fosfato octacálcico – OCP, fosfato de cálcio amorfo – ACP, hidroxiapatita deficiente de cálcio – CDHA enquanto outros possuem alto ponto de fusão acima de 1400°C, como é o caso do alfa fosfato tricálcico – α -TCP, beta fosfato tricálcico- β -TCP, hidroxiapatita – HA, fluorapatita- FA, fosfato tetracálcico –TTCP (DOROZHKIN, 2012).

A tabela 5 lista os ortofosfatos de cálcio existentes e suas propriedades.

Tabela 5 - Família dos ortofosfatos e suas propriedades

Razão molar (Ca/P)	Composto	Fórmula	Solubilidade a 25°C		Estabilidade de pH (Faixa de valores)
			- log k_s	g/l	
0,5	Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	1,14	~18	0,0 -2,0
0,5	Fosfato monocálcico anidro (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,14	~17	a
1,0	Fosfato dicálcico di-hidratado (DCDP) - Brushita	CaHPO ₄ .2H ₂ O	6,59	~0,08 8	2,0 - 6,0
1,0	Fosfato dicálcico anidro (DCPA ou DCP) - Monetita	CaHPO ₄	6,90	~0,04 8	a
1,33	Fosfato octocálcico (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ .5H ₂ O	96,6	~0,00 81	5,5 - 7,0
1,5	Alfa fosfato tricálcico (α -TCP)	α - Ca ₃ (PO ₄) ₂	25,5	~0,00 25	b
1,5	Beta fosfato tricálcico (β -TCP)	β - Ca ₃ (PO ₄) ₂	28,9	~0,00 05	b
1,2 - 2,2	Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z .n(H ₂ O), n=3-4, 5, 15-20% H ₂ O	c	c	~5 - 12 ^d
1,5-1,67	Hidroxiapatita deficiente de cálcio (CDHA ou Ca-def-HA)	Ca _{10-x} (HPO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} (0<x<1)	~85	~0,00 94	6,5 - 9,5
1,67	Hidroxiapatita (HA, HAp ou OHAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116,8	~0,00 03	9,5 – 12
1,67	Fluorapatita (FA ou FAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120,0	~0,00 02	7 -12
1,67	Oxiapatita (OA, OAp ou OXA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	~69	~0,08 7	b
2,0	Fosfato tetracálcico (TTCP ou TetCP)- Hilgenstocktite	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38 - 44	~0,00 07	b

a- Estável a temperaturas acima de 100°C.

b- Estes compostos não podem precipitar soluções aquosas

c- Não podem ser medidos precisamente. Entretanto, os seguintes valores foram encontrados: 25,7 ± 0,1 (pH 7,40), 29,9 ± 0,1 (pH 6,00), 32,7 ± 0,1 (pH 5,28).

d- Sempre metaestáveis.

Fonte: Adaptado Dorozhkin (2012)

4.6.2 Família das apatitas

De acordo com LeGeros; Ben-Nissan (2014), "apatita" foi o nome dado pela primeira vez por Werner em 1788 para descrever um grupo de cristais minerais aparecendo com várias tonalidades (amarelo, verde, rosa, etc.) que eram muitas vezes

confundidos com minerais mais preciosos ou pedras preciosas tais como água marinha, ametista, topázio, etc. Aoki (1991) destaca que a denominação de apatita dada ao novo mineral, que significa **enganar, lograr** em grego, devido ao erro de seu descobridor.

A família das Apatitas é um importante grupo dos ortofosfatos. É formada por diversos minerais cuja fórmula geral é $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, semelhante a dos calcários cristalinos, em que **M** pode ser um dos diversos metais (geralmente de cálcio, Ca), **Z** é o mais comumente de fósforo (P), e **X** é comumente hidróxido (OH) ou um átomo de halogênio tal como flúor (F) ou cloro (Cl). Os compostos dessa família possuem uma estrutura semelhante (sistema hexagonal, grupo espacial, P63/m), apesar de larga faixa de composições (LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014).

As apatitas raramente são encontradas em estado livre, sendo os compostos fosfatados sua forma mais comum. Existem vários compostos da família das apatitas que possuem excelente biocompatibilidade, como é o caso da hidroxiapatita que é utilizada na área de saúde para a confecção de próteses ósseas e dentárias, daí a denominação de biocerâmica. Os demais fosfatos de cálcio, que formam a família de apatitas, possuem aplicação em diversas áreas, não se restringindo apenas à área de engenharia de materiais (OSTHUES, 2012).

4.6.3 Hidroxiapatita (HA ou HAp)

Dentre os fosfatos de cálcio mais comum está a hidroxiapatita (HA, HAp ou OHAp), de razão Ca:P de 1,67 (10:6), densidade de 3,219 g/cm³ e estrutura hexagonal distorcida ($a=0,9432$ nm e $c=0,6881$ nm), o que faz dela o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel de todos, uma vez que é deficiente de Ca^{2+} devido ao valor de pH ser entre 5 e 9 (LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014; CORRÊA, 2008; GUASTALDI; APARECIDA, 2010). Sua composição química é similar ao osso humano, embora apresente propriedades mecânicas inferiores, sendo sua estrutura diretamente influenciada pela relação Ca:P e pelo processo de fabricação.

De uma maneira geral, a hidroxiapatita pode ser encontrada em rochas metamórficas ígneas, em animais com exoesqueleto calcário como corais e também no esqueleto de seres humanos e de animais, sendo que no caso do corpo humano,

o mineral representa cerca de 30 a 70% da massa óssea e dentária (SOUZA, 2014; COSTA et al., 2009).

As apatitas podem ser do tipo mineral, biológica ou sintética. Segundo Corrêa (2008) a hidroxiapatita é comercializada hoje de diversas formas, inclusive da maneira como é encontrada na natureza, na forma de hidroxiapatita de coral. As apatitas minerais são encontradas em quase todas as rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, como os calcários cristalinos, sendo as mais comuns as fluorapatita, a cloroapatita e a hidroxiapatita (COSTA et al., 2009).

A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, fazendo dela um biomaterial ideal para uso em prótese dentária e implantes ósseos. Normalmente, a obtenção da hidroxiapatita sintética é feita por síntese de reagentes químicos, por precipitação, ou métodos de hidrólise seguida de processo de sinterização a temperaturas acima de 1000°C. Também pode ser obtida na forma de pó por meio de diferentes métodos e técnicas, destacando-se via úmida, via Seca e hidrotermal (LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014; OSTHUES, 2012; SOUZA, 2014).

Os nanocristais de hidroxiapatita são obtidos quando preparado por precipitação ou hidrólise a temperaturas mais baixas (25°C a 60°C). As apatitas também podem ser preparadas por meio de técnicas que usam micro-ondas, e em sistemas sol-gel, por eletrodeposição ou precipitação biomimética em substratos metálico ou polimérico (LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014).

Segundo Costa et al. (2009) um dos métodos mais utilizados no preparo de HA é a técnica de precipitação, que envolve reações via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução. O pó precipitado é aquecido em 400°C - 600°C ou até mesmo a temperaturas mais elevadas, a fim de obter uma estrutura de apatita estequiométrica. A precipitação rápida durante a titulação da solução de fosfato em solução de cálcio pode levar a falta de homogeneidade química no produto final.

Ainda segundo Costa et al. (2009), a titulação lenta e as soluções diluídas devem ser utilizadas para melhorar a homogeneidade química e a estequiométrica da HAp resultante. O cuidadoso controle das condições da solução é crítico na precipitação via úmida. Caso contrário, uma diminuição do pH da solução abaixo de 9 pode conduzir à formação da estrutura da HAp deficiente em íons de Ca.

Os estudos também mostraram a influência do pH nas relações de Ca/P. Em pH próximo de 10,4 obteve-se hidroxiapatita com relação Ca/P de 1,67. Tempos de reação muito longos produziram aumento na relação Ca/P, tendo por resultado uma diminuição da deficiência de cálcio da amostra e um aumento no tamanho dos cristalitos. Também o aumento na temperatura da reação aumenta o tamanho dos cristalitos. Quando as reações foram realizadas a 25 °C obteve-se partículas com tamanhos de cristalitos entre 10-20 nm e a 90 °C os cristalitos variaram de 20-80 nm. Tempos de maturação de 11 dias foram favoráveis as formações de HAP com Ca/P equivalente a 1,67. Após 15 dias, essa relação é mais elevada que 1,67 (BATISTA; SANTOS-FILHO, 2016).

Cheng et al. (1998) destaca que a CaHAp sintetizada por meio do método de precipitação é sensível às diferentes condições de preparação, incluindo o pH da reação, a temperatura, a composição da solução de partida, o modo de mistura dos reagentes e assim por diante. Em particular, as partículas de CaHAp preparadas no ambiente são facilmente contaminadas com o ion CO_3^{2-} vindos do CO_2 atmosférico, tornando a preparação de amostras pelo método da precipitação bastante difícil. De fato, Elliot (1994) destaca que durante o preparo de HA por meio da técnica de precipitação é necessário tomar muito cuidado em se evitar o contato da solução precipitada com o CO_2 atmosférico, principalmente sob condições alcalinas, uma vez que este gás é facilmente incorporado às apatitas.

Segundo Elliot (1994), as hidroxiapatitas comerciais são geralmente preparadas por precipitação em pH elevado e subsequente sinterização de cerca de 1000-1100°C. As HAp derivadas de coral (também chamadas de HAp coralina) são preparadas por meio da reação hidrotérmica do coral (CaCO_3) com fosfato de amônio.

A HAp derivada do osso bovino é preparada por meio da remoção da fase orgânica (resultando em apatita de osso) e sua posterior sinterização a altas temperaturas. Estas diferentes maneiras de se obter a HAp, juntamente com sua origem (sintética ou biológica) são refletidas na diferença em sua cristalinidade inicial influenciando no tamanho do cristal e em suas taxas de dissolução. O aumento se dá na seguinte ordem que se segue: HAp << coralinas HAp <apatita óssea bovina (sintetizada) << apatita osso bovino (não sinterizado) HAp << BCP << β -TCP (LEGEROS; BENNISSAN, 2014).

Apatitas obtidas por precipitação envolve a reação de sais de cálcio (por exemplo, CaNO_3 , Ca(OH)_2 , CaCl_2 , Ca(Ac)_2) e sais de fosfato (fosfatos de Na, NH_4 , ou K). Apatitas preparadas por métodos de precipitação ou de hidrólise quando preparado com pH entre 5 e 9 são apatitas deficientes em cálcio (*calcium-deficient apatite* - CDA), e a sinterização subsequente resulta na formação do BCP. A sinterização ou de queima da hidroxiapatita sintética promove em um aumento no tamanho do cristal e diminuição da microporosidade (GUASTALDI; APARECIDA, 2010; LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014).

Souza (2014) destaca que no caso de uma seleção de materiais, a análise deve considerar dois tipos de hidroxiapatitas: aquelas sintetizadas em altas temperaturas, apresentando boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, e as sintetizadas em baixas temperaturas, apresentando baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos.

Estudos sobre as apatitas sintéticas mostraram que as substituições de íons Ca, PO_4 , ou OH na estrutura da apatita resulta em mudanças de parâmetros de rede e cristalinidade (refletindo no tamanho do cristal e/ ou forças moleculares) e propriedades de dissolução (ELLIOT, 1994; LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014). Por exemplo, a substituição do íon CO_3 por PO_4 acoplado com a substituição do íon Na por Ca tem os seguintes efeitos nas propriedades da apatita:

- Dimensões de eixo -a menores e do eixo -c maiores em relação às apatitas livres de CO_3 .
- Mudança na aparência de agulha para bastão e em seguida para placa com aumento incorporação de CO_3 .
- Baixa resolução das bandas de absorção P-O (para o íon PO_4) nos espectros infra-vermelho.
- Maior solubilidade.
- Menor estabilidade térmica.

A tabela 6 compara os parâmetros de rede de algumas apatitas minerais e sintéticas em relação às apatitas biológicas.

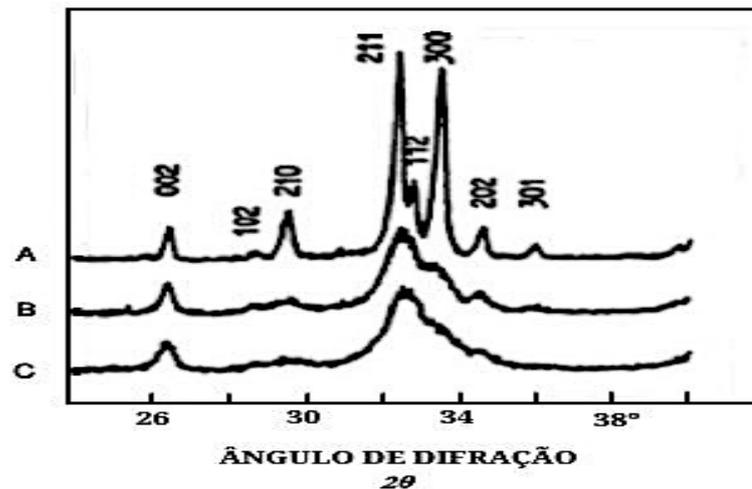
Tabela 6 - Comparativo entre apatitas

Apatita		Substituinte	Parâmetros de rede (+0,0003 nm)	
			eixo -a	eixo -c
Mineral	Apatita OH	-	0,9482	0,6880
	Apatita F	F por OH	0,9375	0,6880
	Dahlita	CO ₃ por PO ₄	0,9380	0,6885
	Staffelita	CO ₃ por PO ₄ F por OH	0,9345	0,6880
	Fosforita marina	CO ₃ por PO ₄ F por OH	0,9322	0,6882
Sintética (Não aquosa)	Apatita OH	-	0,9422	0,6882
	Apatita F	F por OH	0,9375	0,6880
	Apatita Cl	Cl por OH	0,9646	0,6771
	Apatita CO ₃	CO ₃ por OH	0,9544	0,6859
Sintética (aquosa)	Apatita OH	-	0,9438	0,6882
	Apatita OH	HPO ₄ por PO ₄	0,9462	0,6879
	Apatita F	F por OH	0,9382	0,6880
	Apatita (Cl, OH)	Cl por OH	0,9515	0,6858
	Apatita (CO ₃ -OH)	CO ₃ por PO ₄	0,9298	0,6924
	Apatita (CO ₃ -F)	CO ₃ por PO ₄ F por OH	0,9268	0,6924
	Apatita Sr	Sr por Ca	0,9739	0,6913
	Apatita Pb	Pb por Ca	0,9894	0,7422
	Apatita Ba	Ba por Ca	1,0161	0,7722
Biológica	Enamel Humano	(CO ₃ , HPO ₄) por PO ₄ (Na, Mg) por Ca Cl por OH	0,9441	0,6882
	Enameloid de tubarão	F por OH Mg por Ca (CO ₃ HPO ₄) por PO ₄	0,9382	0,6880

Fonte: Adaptado LeGeros; Ben-Nissan (2014).

Com relação a sua estrutura atômica, a célula unitária da hidroxiapatita (HA) contém dez átomos de cálcio (Ca), seis grupos PO₄, e dois grupos OH, dispostos como mostrado na Figura 20.

Figura 21 – Difratoograma com 3 espécies de HAp.



Fonte: LeGeros; Ben-Nissan (2014)

O padrão do DRx da HAp possui diversos picos no intervalo de cerca de 7° até 60° 2θ cuKα. Os picos mais intensos encontram-se no intervalo de 30° a 35°, que coincide com os picos da região amorfa, se fosfatos de cálcio amorfos também estão presentes. Fases de impurezas, tais como fosfato de α- e β-fosfato tricálcico (TCP), mesmo CaO, podem também estar presentes e devem ser controladas a níveis baixos para bioatividade adequada do produto (LEGEROS; BEN-NISSAN, 2014).

A alta capacidade de adsorção é uma das propriedades da HAp. Tal característica ocorre em função da estrutura do poro e da natureza físico-química de sua superfície. Esta propriedade tem sido objeto de grandes investigações na área de controle da poluição ambiental, em vista do baixo custo de fabricação (SOUZA, 2014).

4.6.4 Fosfato de cálcio amorfo (ACP)

O fosfato de cálcio amorfo (*amorphous calcium phosphate* - ACP) representa uma classe especial de sais de ortofosfato de cálcio. Com química variável, mas propriedades físicas muito semelhantes àquelas encontradas no vidro, o ACP não possui ordens de translação nem de orientação de longo alcance (*long-range orientation* - LRO) nas posições atômicas. Até recentemente, o ACP era considerado como um composto químico individual. No entanto, ele apenas é um estado amorfo de outros ortofosfatos de cálcio (DOROZHKIN, 2012).

Dependendo da temperatura de produção, o ACP é dividido em dois grupos principais: ACP em baixa temperatura (preparado em soluções aquosas) e ACP em temperatura elevada. ACP em baixa temperatura (descritos pela fórmula química $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3-4,5$; 15-20% de H_2O) são muitas vezes encontrados como uma fase precursora transitória durante a precipitação de outros ortofosfatos de cálcio em sistemas aquosos. Geralmente, um ACP é a primeira fase de precipitado a partir de uma solução supersaturada preparada por mistura rápida de soluções contendo íons de cálcio e ortofosfato (DOROZHKIN, 2012; ELLIOT, 1994).

O ACP é formado no início da precipitação devido a uma energia superficial inferior a do ortofosfato de cálcio - (calcium orthophosphate- OCP) e da apatita. O tempo de vida do ACP em solução aquosa depende da presença de moléculas de aditivos e de íons, pH, força iônica e temperatura. Assim, ele pode persistir por períodos consideráveis e manter o estado amorfo sob algumas condições experimentais específicas. (ELLIOT, 1994; AMJAH, 1998; DOROZHKIN, 2012).

A composição química do ACP depende fortemente do pH da solução e das concentrações de soluções de mistura. O tempo de indução antes da formação do ACP é altamente sensível à composição da solução, e este tempo pode ser reduzido pelos seguintes fatores: alta concentração inicial de $[\text{Ca}] \times [\text{P}]$ ou razão molar Ca/P , altas temperaturas ou valores de pH, ou por uma constante dielétrica baixa ou pela presença de íons $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, F^- , Mg^{2+} ou CO_3^{2-} , ou colágeno (DOROZHKIN, 2012).

ACP de alta temperatura pode ser preparado usando processamento de alta energia em temperaturas elevadas. Segundo Souza (2014), o ACP ao ser calcinado a 900°C gera um novo composto, chamado de BCP, que possui em sua composição as fases da hidroxiapatita (HA) e do beta fosfato tricálcico. (β -TCP)

4.6.5 Beta fosfato tricálcico (β -TCP)

O beta-fosfato tricálcico ou tricálcio (β -TCP) é uma das formas alotrópicas cristalinas que se forma da decomposição térmica da hidroxiapatita. Possui fórmula molecular dada por $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e não pode ser precipitado por meio de soluções aquosas (OSTHUES, 2012).

A formação do β -TCP acontece quando o ACP é aquecido em alta temperatura, acima de 800°C , e ocorre a evaporação da água ao mesmo tempo em que ocorre a decomposição térmica da hidroxiapatita deficiente em cálcio, resultando nessa forma cristalina de apatita (DOROZHKIN, 2012).

Segundo Guastaldi e Aparecida (2010) esta fase de apatita pode ocorrer nas formas alotrópicas α (alfa), α' , β (beta) e γ (gama), dependendo da temperatura a qual está submetida o composto. Para temperaturas até 1100°C ocorre a formação da forma β (beta). Temperaturas acima de 1200°C produzem as formas alotrópicas α (alfa) e α' , sendo que a forma alotrópica γ só pode ser obtida mediante a aplicação de grandes pressões no composto.

Segundo Osthues (2012), as fases β -TCP e γ -TCP apresentam estrutura cristalina romboédrica, a fase α -TCP estrutura monoclinica e a estrutura cristalina da fase α' -TCP não é conhecida, devido à dificuldade de preparação. As fases α e β -TCP apresentam a mesma habilidade de osteocondução, porém a fase α -TCP apresenta maior bioatividade, sendo este fato atribuído ao arranjo estrutural desta fase que possibilita que uma maior quantidade de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} sejam trocados com o meio biológico. Dentre todas essas fases, o β -TCP é o mais estável e de maior resistência mecânica, sendo muito utilizado em odontologia e outras aplicações da área de saúde e medicina.

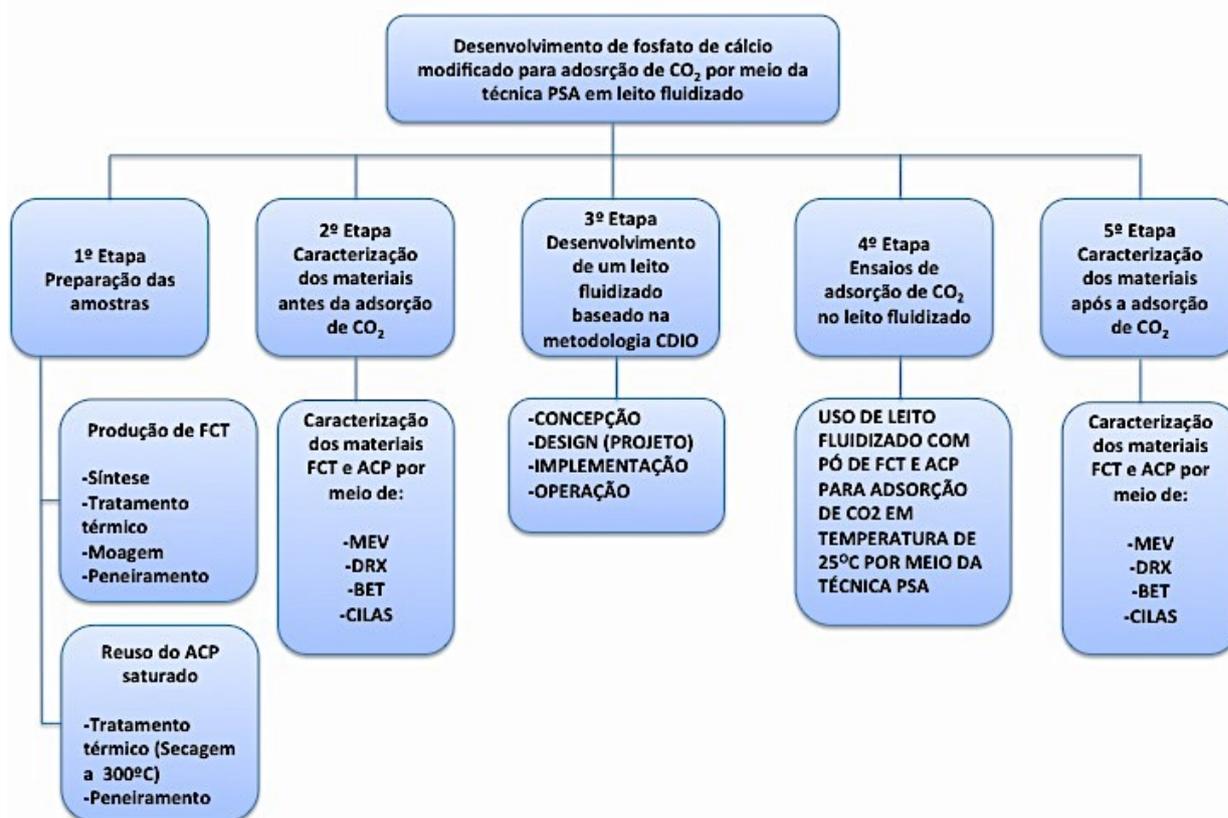
5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada nesta pesquisa foi dividida em cinco etapas, a saber:

- 1- Preparação dos materiais adsorventes, incluindo a síntese do FCT e reativação do ACP.
- 2- Caracterização das amostras de fosfatos de cálcio antes dos ensaios de adsorção.
- 3- Desenvolvimento de um novo leito fluidizado baseado na metodologia CDIO;
- 4- Ensaios de adsorção de CO_2 .
- 5- Caracterização das amostras de fosfatos de cálcio após ensaios de adsorção.

O fluxograma esquemático mostrado na figura 22 descreve cada uma das etapas do procedimento experimental envolvidas na síntese e caracterização das amostras de FCT e nos ensaios de adsorção de CO_2 .

Figura 22 – Etapas de desenvolvimento



Fonte: Próprio autor

A metodologia desta pesquisa consiste no desenvolvimento de um pó a base de fosfato de cálcio. Após a secagem, o pó obtido apresentou 3 fases distintas, sendo chamado de FCT. Este particulado sólido foi testado como adsorvente em processo de captura de CO₂ por meio da técnica PSA em leito fluidizado, a temperatura ambiente (25 ± 2)°C.

Foram estudados os parâmetros que mais impactaram nos resultados obtidos por Souza (2014), tanto em relação ao processo de síntese do material quanto em relação à adsorção. Também foram estudados parâmetros como morfologia, porosidade, área superficial e faixa de distribuição do tamanho das partículas e verificado a influência destes ao longo do processo de adsorção.

Por meio da metodologia CDIO para a concepção, inovação e desenvolvimento de projetos, foi criado um novo equipamento para fluidização. Este equipamento é formado por três colunas de fluidização, paralelas entre si, permitindo a realização de experimentos sem a necessidade de interrupção do fluxo gasoso para retirada, inserção ou troca de material durante o processo de adsorção de CO₂.

5.1 MATERIAIS

Para a produção do fosfato de cálcio trifásico - FCT, foram utilizados os seguintes reagentes em grau analítico (P.A.):

- Fosfato de cálcio monobásico P.A..
- Hidróxido de cálcio P.A..

A água utilizada no processo de hidratação dos reagentes foi destilada a 25 ± 2 °C, no destilador de vidro do laboratório de Biomateriais do CEFET-MG, com pH ($6,0 \pm 0,5$).

5.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada nessa pesquisa foi dividida em 5 etapas: produção do pó de FCT por meio de rota de síntese utilizando a técnica de precipitação por via úmida; caracterização do FCT antes dos ensaios de adsorção de CO₂; concepção, projeto e elaboração de novo equipamento para fluidização do material particulado; avaliação

da capacidade de adsorção de CO₂ pelo FCT, em ensaios de adsorção em leito fluidizado operados à temperatura ambiente; e caracterização das amostras após exposição ao CO₂, em leito fluidizado.

5.2.1 Processo de síntese do FCT e reutilização do ACP saturado com CO₂

Segundo Costa et al. (2009), o método de síntese adotado para a obtenção do composto ou seu tratamento posterior pode levar ao aparecimento ou não de outras fases do fosfato de cálcio. Para a produção do pó de FCT foi escolhida e utilizada a técnica de precipitação por via úmida descrita por LeGeros e Ben-Nissan (2014), Costa et al. (2009), Rigo, Gehrke e Carbonari (2007) e Souza (2014). Esta rota de síntese envolve reações por via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução (COSTA, 2009).

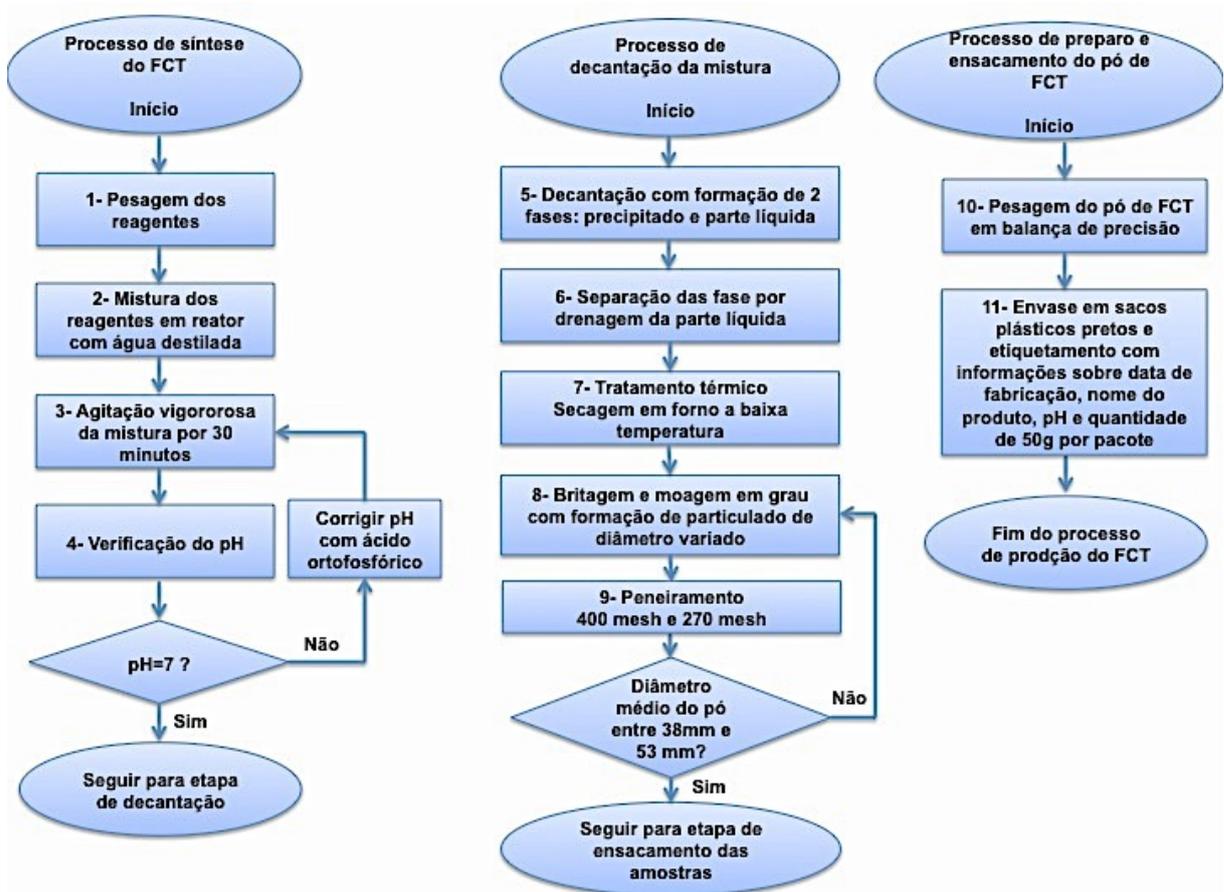
O pó de FCT é obtido após o material decantado ser separado do excesso de água destilada utilizada na reação de neutralização ácido-base, para em seguida, ser submetido a tratamento térmico, onde o precipitado resultante em forma de pasta ou emulsão é secado a temperaturas entre 300°C e 600°C, produzindo um precipitado sólido muito semelhante ao gesso. A técnica de precipitação por via úmida é vantajosa, devido ao seu baixo custo e simplicidade.

Para Rigo, Gehrke e Carbonari (2007), a maioria dos procedimentos sintéticos apresenta a formação de produtos não estequiométricos e mistura de fases, devido à presença de vacâncias e substituições iônicas na rede. A mistura de fases é um parâmetro importante na produção do FCT.

No caso específico do fosfato de cálcio trifásico, os procedimentos utilizados na síntese do material eram similares àqueles empregados por Souza (2014) e Costa et al. (2009) na produção de ACP.

A figura 23 apresenta o fluxograma de produção do FCT.

Figura 23 – Fluxograma das etapas de fabricação do FCT



Fonte: Próprio autor

A reação de neutralização ácido-base do fosfato de cálcio (ácido) no hidróxido de cálcio (base) é descrita pela equação 28 :



A seguir são descritas cada uma das fases envolvidas na produção do FCT:

1. Pesagem dos reagentes em balança de precisão, considerando a precisão de 2 (duas) casas decimais. A proporção estequiométrica deste experimento foi de 2 partes de hidróxido de cálcio para 3 partes de fosfato de cálcio.
2. Hidratação do material: Para esta etapa, tanto o hidróxido de cálcio quanto o fosfato de cálcio, após serem pesados na quantidade especificada pela rota de síntese, foram diluídos em reator graduado contendo água destilada, sendo utilizado um reator por reagente. A figura 24 ilustra esta etapa do procedimento.

Figura 24– Pesagem e mistura dos reagentes



Fonte: O próprio autor

3. Homogeneização da mistura: Após a dissolução feita à temperatura ambiente (27°C), a solução contendo fosfato de cálcio foi despejada no reator contendo a solução de hidróxido de cálcio. Em seguida procedeu-se à agitação manual vigorosa e constante da mistura durante 30 minutos, de modo a se alcançar a homogeneização do material e, assim, obter a diluição completa, conforme mostrado na figura 25.

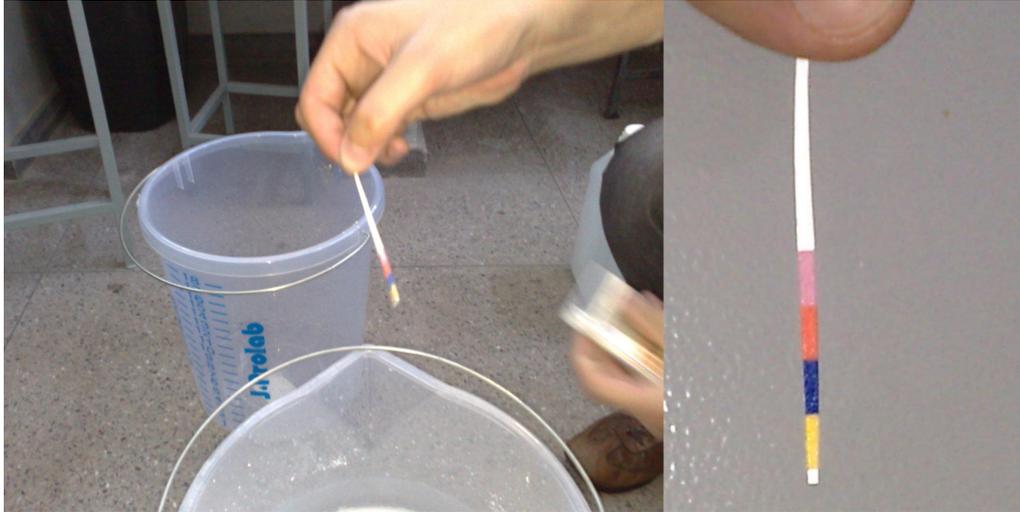
Figura 25 – Homogeneização da mistura.



Fonte: Próprio autor

4. Após a homogeneização, foi medido o pH da mistura, obtendo o valor 12 (alcalino). A figura 26 mostra a medição inicial do pH.

Figura 26 - Medição inicial do pH



Fonte: Próprio autor

5. Para corrigir o pH da mistura para neutro foi utilizada uma solução de ácido ortofosfórico 0,06M que foi sendo adicionado à mistura aos poucos durante o processo de agitação manual. À medida que se adicionava uma determinada quantidade de ácido, era feita uma nova medição do pH. Em seguida, a mistura foi colocada em repouso por 4 horas para decantação. A figura 27 mostra a correção do pH.

Figura 27 - Correção do pH



Fonte: Próprio autor

6. Após 4h houve a formação de um sistema com duas fases (um precipitado sólido e uma parte líquida). Foi feita a separação das fases, com esgotamento da parte líquida, restando apenas a massa sólida no fundo do reator, muito semelhante a uma pasta ou emulsão. A figura 28 mostra a pasta de FCT precipitada no fundo do reator e processo de escoamento da parte líquida. Neste processo obteve-se 1,5 Kg de massa do material.

Figura 28 – Drenagem da fase líquida



Fonte: O próprio autor

7. Secagem: Após a decantação, foi medido novamente o pH da mistura, obtendo-se o valor 7. Em seguida, a massa em emulsão foi colocada para secar na estufa do laboratório de materiais do CEFET-MG, a temperatura de 350°C por 72 horas. Após a secagem obteve-se uma massa sólida, com aparência de gesso. A figura 29 mostra a estufa utilizada da marca Medclave – modelo 3 – 0°C a 350°C e os recipientes com a massa prontos para a secagem.

Figura 29 – Estufa utilizada para secagem



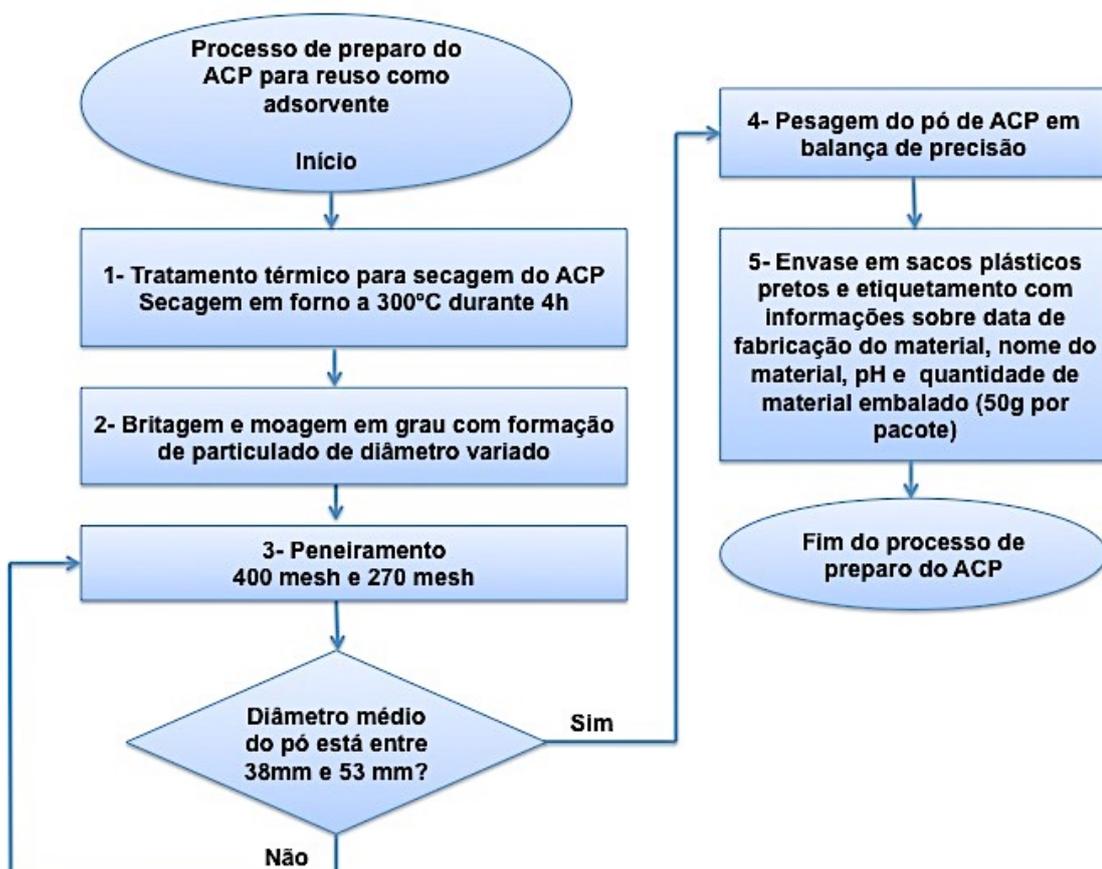
Fonte: Próprio autor

8. Moagem: Apenas uma parte da massa sólida de FCT foi submetida ao processo de moagem em gral apropriado, obtendo-se o pó do FCT com granulometria variada. O restante do material obtido foi acondicionado em saco etiquetado, e armazenado em local apropriado.

9. Peneiramento: os grãos de FCT foram peneirados manualmente utilizando-se peneiras com classificação na série Tyler de 270 e 400 mesh para se obter um pó fino com pó com granulometria entre 38 μm e 53 μm .

O pó de ACP utilizado nesta pesquisa foi fornecido pelo CEFET-MG, proveniente de estudos anteriores. Para ser reutilizado como adsorvente, o ACP necessitou passar por novo tratamento térmico de secagem em forno. A figura 30 mostra o fluxograma dessa etapa.

Figura 30 – Fluxograma de preparo do ACP



Fonte: Próprio autor

1. Secagem: o material foi desensacado, despejado em bandejas de vidro e colocado no forno para secagem a uma temperatura média de $300\pm 50^{\circ}\text{C}$ durante 72 horas. O objetivo era conseguir a liberação de toda e qualquer quantidade de CO_2 que estava aprisionada na sua estrutura molecular, de maneira que o ACP voltasse à sua condição inicial.
2. Peneiramento: o pó de ACP foi submetido novamente ao peneiramento em peneiras com classificação na série Tyler de 270 e 400 mesh, para evitar a

formação de pequenas aglomerações ou clusters no pó, que pudessem alterar a granulometria e a área superficial dos grãos de ACP.

Após a etapa de produção do FCT e preparo do ACP, ambos os materiais foram encaminhados ao laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG (LCM/CEFET-MG) para ensaios de caracterização físico-química de MEV, DRX e Granulometria por difração a laser antes que fossem expostos ao CO₂ no leito fluidizado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FCT

Os ensaios de caracterização físico-químicos (DRX, MEV, BET e granulômetro por difração a laser) das matérias-primas e dos produtos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG e no laboratório de análise de materiais da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações (Santa Luzia/MG).

Inicialmente, as amostras utilizadas na pesquisa foram submetidas à caracterização pelo DRX, MEV, granulômetro a laser e BET. Após o ensaio de adsorção também foi realizada a caracterização físico-química completa do FCT por meio do DRX, MEV, granulômetro a laser e BET.

5.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Para a caracterização das amostras puras e saturadas das amostras de FCT e ACP foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, operado com tubo de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 30mA, instalado no LCM do CEFET-MG. O equipamento DRX foi utilizado para a determinação da estrutura cristalina e das fases presentes nas amostras da mistura de fosfato de cálcio (FCT E ACP).

Os dados da curva DRX foram coletados em intervalos de varredura de 5 a 80° com passo de 0,02° a cada 40s a uma velocidade de 2° por minuto e filtro de Ni. As amostras foram expostas a radiação CuK α , cujo $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. As difrações obtidas foram comparadas com cartões de referência da base de dados PDF2 do ICDD (International Center for Diffraction Data), disponível no software Xpowder para

facilitar na identificação das fases. O difratograma com os valores de intensidade de picos em função do ângulo 2θ foram gerados nos softwares MS-EXCEL e, comparados com o difratograma gerado no GtiPlot.

A identificação dos picos das fases nos difratogramas do FCT e do ACP foram feitas com base nos seguintes cartões do ICDD:

- ICDD ref. 01-074-0566 e ICDD 9-432 para identificação dos picos de HA;
- ICDD ref. 9-169 para identificar o β -TCP;
- ICDD ref. 9-348 para identificar a fase α -TCP; e
- ICDD ref. 18-0303 para o ACP.

Para o cálculo dos cristálitos, ou seja, o menor cristal dos materiais foi utilizada a equação de Scherrer, dada pela equação 29:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (29)$$

onde:

τ é o diâmetro médio dos cristálitos;

K (ou K_s) é o fator de forma da partícula (adimensional), com valor típico da ordem de 0,9 para partículas esféricas;

λ é o comprimento de onda da radiação do tubo do DRX;

β é a largura a meia altura do pico principal; e

θ é o ângulo desse pico obtido pela Lei de Bragg

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDX acoplado

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foi utilizado para avaliar a morfologia (forma e tamanho) e a topografia das amostras de FCT obtendo-se nas fotomicrografias geradas as seguintes informações sobre as partículas:

- Distribuição de tamanho.
- Morfologia.
- Porosidade.
- Análise química elementar das amostras por EDX.

Para realizar a caracterização pelo MEV, as amostras de FCT foram previamente recobertas com ouro e, em seguida foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo Superscan SSX – 550, com EDX acoplado, que gerou as fotomicrografias mostradas neste trabalho.

5.3.3 Granulometria por difração a laser

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser permite que se obtenham informações sobre a distribuição granulométrica do material. Com o objetivo de verificar o tamanho médio das partículas e confirmar a eficiência em se alcançar a maior área possível, foi realizado o ensaio granulométrico de difração a laser (fabricante: CILAS modelos: 1090 e 1190) das amostras de FCT e ACP. Para este teste foi utilizado um granulômetro a laser da marca ACIL, modelo 1090, instalado no Laboratório de Cerâmica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e modelo 1190 instalado na empresa PHOSTHER Tecnologia de aglomerações. No procedimento, cerca de 1g do material particulado previamente peneirado na granulometria desejada foi inserido no compartimento de teste do equipamento, sendo fornecido o resultado em curvas de distribuição granulométrica.

5.3.4 Análise de área superficial - B.E.T.

A eficiência do processo de adsorção é otimizada pelo valor da área superficial das partículas do material utilizado. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a sua área superficial. O método de fisissorção de N₂, ou método B.E.T, é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total em materiais, sendo portanto, a técnica mais indicada para investigação e avaliação da área superficial das partículas das amostras de FCT e ACP.

Para caracterização da área superficial, as amostras de FCT e de ACP de dimensões entre 38µm e 53µm, puras e saturadas com CO₂, foram encaminhadas para ensaios no equipamento BET NOVA 2200e, da Quantachrome Instruments, instalado no laboratório de análise da empresa PHOSTHER Tecnologia de

Aglomeraciones. Foram feitas também a distribuição de tamanhos de poros e volumes de poros por meio do método BJH.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂

A metodologia proposta para o desenvolvimento deste sistema CCS alternativo consiste em capturar moléculas de CO₂ na superfície dos adsorventes particulados mesoporosos (FCT e ACP) com faixa de distribuição granulométrica entre 38µm e 53µm e área superficial da ordem de dezenas de metros quadrados por grama.

5.4.1 Tecnologia utilizada no leito fluidizado

A tecnologia utilizada nessa etapa baseou-se nos preceitos da iniciativa CDIO de conceber, projetar, implementar e operar (*Conceiving, Designing, Implementing, Operating - CDIO*) proposto pelo *Massachusetts Institute of Technology (MIT)*, em 2007, como forma de inserir um novo modelo de aprendizagem no ensino de engenharia, onde, a partir de problemas ou necessidades reais que envolvem um problema de engenharia, se concebe uma solução para o problema, seguida do desenho, desenvolvimento e operação, fechando o ciclo em torno de um produto real, com utilidade bem definida.

Inicialmente, a pesquisa foi conduzida utilizando o mesmo equipamento de leito fluidizado disponível no CEFET-MG. Entretanto, devido a problemas diversos, como vazamento da mistura gasosa pelo plenum (base de encaixe da coluna de fluidização), perda de massa excessiva na saída do leito e dificuldade de troca do pó adsorvente, houve a necessidade de se criar um novo equipamento, que foi concebido, projetado, desenvolvido e testado para uso como leito fluidizado.

O conceito desse sistema CCS tem a vantagem de adaptável, ou seja, pode ser dimensionado, para operar com larga escala, *in loco*, junto às fontes emissoras de efluentes gasosos industriais reais. A figura 31 mostra todos os equipamentos de fluidização utilizados durante a pesquisa.

Figura 31- Evolução do equipamento para fluidização



Fonte: Próprio autor

Na figura 31, a imagem 1 mostra o leito original, utilizado em pesquisas anteriores e utilizado nos primeiros ensaios deste trabalho. Este equipamento possuía apenas uma coluna de fluidização, o que dificultava o processo quando havia a necessidade de troca do material particulado saturado de CO_2 . A imagem 2 mostra as primeiras melhorias implementadas e incorporadas ao novo dispositivo de leito fluidizado, incluindo a estrutura em aço, manômetros e termômetro. O leito da imagem 3 mostra o dispositivo de leito fluidizado utilizado atualmente.

O atual sistema é composto pelo equipamento móvel com três colunas de fluidização e um sistema de aquecimento de gases modular que pode ser acoplado ao sistema em caso de medições com temperaturas superiores à temperatura ambiente. A figura 32 mostra o equipamento com as 3 colunas de fluidização e o aquecedor de gases.

Figura 32 - Novo equipamento de fluidização

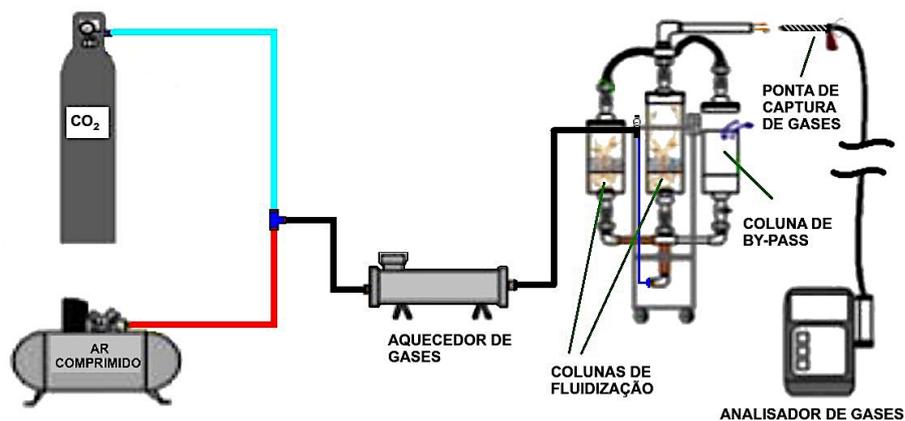


Fonte: próprio autor

5.4.2 Simulação de emissão de efluentes gasosos

A simulação de uma fonte de emissão de efluentes gasosos é feita conectando o equipamento, simultaneamente, a um cilindro de CO_2 com grau de pureza de 99,8% (classe industrial) e ao ar comprimido, um gás de arraste, composto por 78% de N_2 e 21% de O_2 , ambos secos. A figura 33 mostra o esquema usado na simulação dos efluentes gasosos.

Figura 33- Esquema da fonte de emissão de efluentes e o equipamento de fluidização.



Fonte: Próprio autor

5.4.3 Ajustes e calibrações

O ensaio de adsorção foi realizado após o ajuste da composição da mistura para $(13\pm 1)\%$ CO_2 com demais gases por proporção de balanço de volume, ou seja, com composição da ordem de 68% de N_2 e 18% de O_2 .

O ajuste da composição de gases foi feito com o auxílio do analisador de gases automotivo TD-6000, da Tecnomotor, por meio da ponta de captação de gases conectada à tubulação da saída comum das colunas de fluidização.

Enquanto era feito o ajuste de pressão e vazão dos gases, o analisador de gases automotivo indicava na tela a quantidade percentual CO_2 que estava saindo pela tubulação. O ajuste da pressão do ar comprimido e do CO_2 era feito até que o volume percentual de CO_2 medido pelo analisador se estabilizasse em $13\%\pm 1$.

Para esse experimento, a vazão da mistura gasosa foi ajustada para 32 L/min, para compensar a perda de carga e garantir a fluidização do pó. A figura 34 mostra detalhes dos ajustes feitos antes do ensaio.

Figura 34 - Ajustes da composição de gases (CO_2 e ar comprimido)



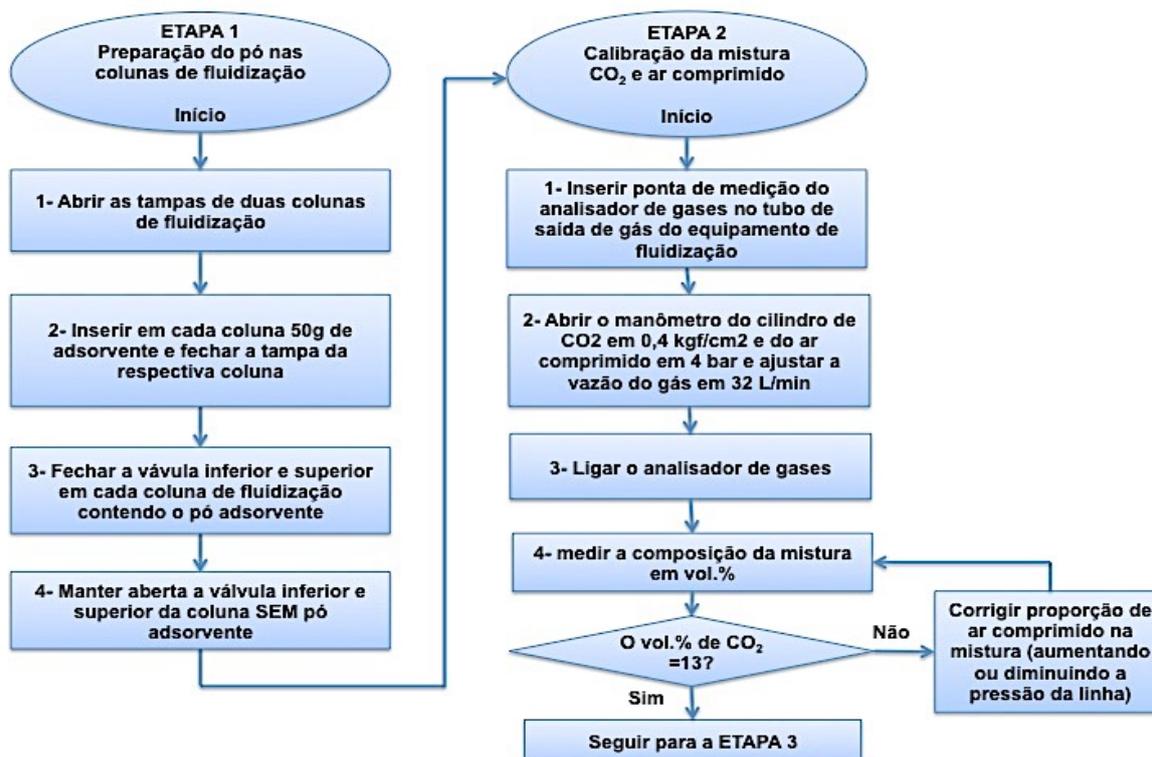
Fonte: Próprio autor

Uma vez que o sistema encontra-se pressurizado e calibrado, ele está pronto para iniciar o ensaio de adsorção com as amostras de FCT e ACP.

5.4.4 Procedimento experimental

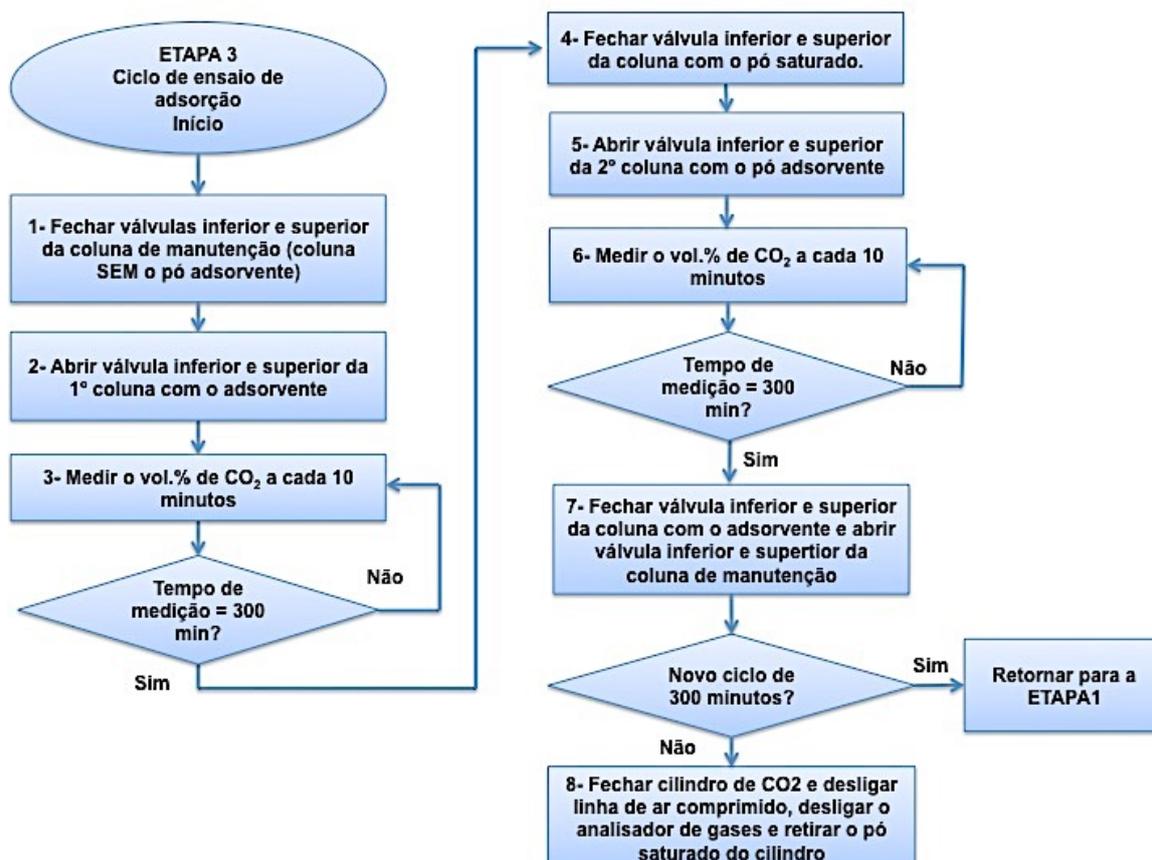
As figuras 35 e 36 mostram todas as etapas utilizadas nos ensaios de adsorção.

Figura 35- Fluxograma de procedimentos do ensaio de adsorção - parte 1



Fonte: Próprio autor

Figura 36 - Fluxograma de procedimentos do ensaio de adsorção - parte 2



Fonte: Próprio autor

Após a estabilização da composição gasosa em $13\% \pm 1$ em volume de CO_2 era dado início às medições, liberando o fluxo gasoso em direção a uma das colunas de fluidização contendo 50 g do adsorvente em pó (FCT ou ACP).

No ensaio de adsorção utilizaram-se duas colunas de fluidização, das três disponíveis onde foi colocado 50 gramas do pó de FCT (ou ACP) em cada coluna. A terceira coluna ficou vazia, pois foi usada como *bypass* do gás para que o adsorvente pudesse ser retirado da coluna ao término do ciclo de 300 minutos de exposição ao CO_2 , sem a necessidade de interromper o fluxo gasoso previamente calibrado.

O direcionamento do fluxo gasoso é feito por meio da abertura da válvula de entrada e de saída da coluna por onde a mistura gasosa circula. A figura 37 mostra detalhes das válvulas de passagem de gás.

Figura 37 - Detalhe das válvulas de controle de gás.



Fonte: Próprio autor

Na base de cada coluna de fluidização foi adaptada uma placa circular de material acrílico, completamente perfurada com furos de diâmetro variando entre 4,25mm e 6,35mm e com diversas inclinações (15° , 25° e 40°). O objetivo é aperfeiçoar o vórtice formado no material particulado quando o fluxo gasoso atravessa o mesmo na coluna de fluidização.

Sobre cada placa acrílica também foi adaptado um filtro de composição 100% Polipropileno 50 g/m^2 , bem como na saída comum das colunas, a fim de reduzir a perda de massa por arraste do gás durante o processo. Ao se direcionar o fluxo gasoso para o adsorvente, inicia-se efetivamente o processo de fluidização com o

material particulado entrando em regime de leito fluidizado ou fixo. A figura 38 mostra o material particulado fluidizando.

Figura 38 - FCT formando um leito fluidizado fixo.



Fonte: Próprio autor

A medição da adsorção era feita anotando em um caderno ou planilha, o valor de CO_2 indicado na tela do analisador de gases ligado à saída da coluna de fluidização em intervalos de tempo de 10 minutos. Esse procedimento foi repetido durante todo o ciclo de 300 minutos de medição.

Ao final de um ciclo, a mistura gasosa era direcionada para uma coluna de fluidização sem nenhum pó (coluna de manutenção ou *bypass*), por meio de manobras de abertura e fechamento das válvulas de controle de gases, sem a necessidade de interrupção do fluxo gasoso.

Na saída de gás da coluna de manutenção era feita nova checagem da composição da mistura gasosa. Caso a composição estivesse inalterada, conforme valor apresentado na tela do analisador de gases dava-se início a um novo ciclo de medição, direcionando a mistura gasosa para a próxima coluna de fluidização contendo outros 50g de material particulado (FCT ou ACP).

Caso a composição estivesse alterada, era feita a recalibração dos gases de forma atingir novamente 13% em volume de CO_2 na entrada das colunas de fluidização.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O leito fluidizado com o ambiente seco, a temperatura ambiente (26 ± 1)°C e com a umidade do ar, em média (59 ± 2)% funcionou conforme descrito em estudo anterior para esse tipo de material, com granulometria entre 38 μm e 53 μm . Tanto o pó de FCT quanto o pó de ACP fluidizaram sem dificuldades pelo gás que escoava a uma vazão de (32 ± 1)L/min. A captura do CO_2 foi conduzida neste leito fluidizado utilizando como referência as isotermas de adsorção química e/ou física em multicamadas, concatenada também com o efeito capilar dos poros e rugosidade das partículas. Assim, dados os parâmetros físico-químicos, ou seja, as características superficiais, os fenômenos de adsorção química (segundo o modelo das isotermas de Langmuir), cujas características químicas se assemelham a um processo irreversível ou um processo de adsorção física (segundo o modelo de BET), que possui uma maior reversibilidade, proporcionando ambos uma redução dos níveis de CO_2 em função da minimização das energias dos sistemas envolvidos (efeito termodinâmico) imobilizando estes gases.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO FCT e ACP

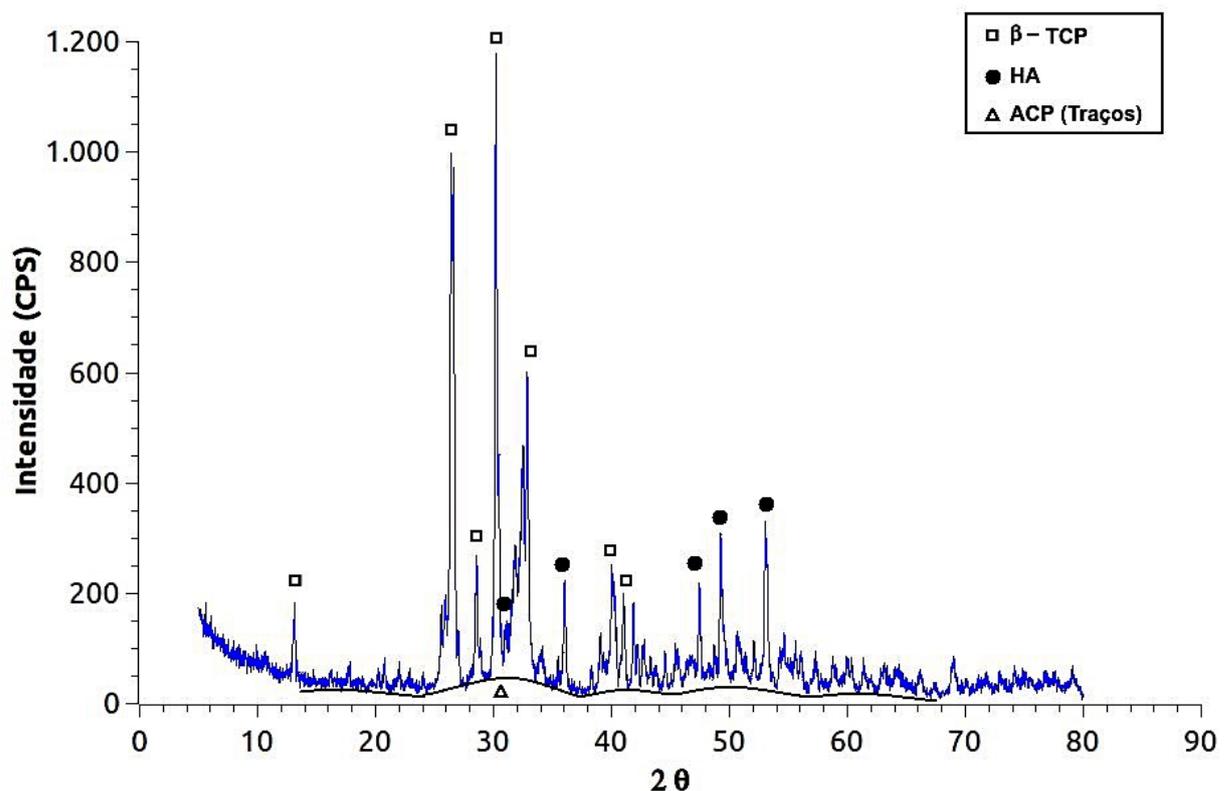
No presente trabalho, o processo de secagem do FCT durou 72h. Neste caso, a longa exposição da fase amorfa a uma temperatura constante de 300°C possibilitou a formação de HA e β -TCP sem a necessidade de calcinação do material, juntamente com um restante de fase amorfa não cristalizada.

O ACP utilizado nesta pesquisa foi reciclado de pesquisas anteriores e recuperado ao seu estado natural por meio de novo processo de secagem (300°C) seguido pelo peneiramento do pó. Segundo Souza (2014), a reatividade do ACP ao CO_2 ocorre em virtude da presença de sítios ativos e microestrutura amorfa (não têm ordenação espacial a longa distância em termos atômicos) acarretando um maior volume específico, e conseqüentemente uma área superficial maior que do FCT.

6.1.1 Resultados da difração de raios X (DRX)

O difratograma da figura 39 refere-se ao FCT antes de ser utilizado como adsorvente. Pela figura percebe-se a presença de diversos picos das fases cristalinas β -TCP e HA e uma fase amorfa, observada pela formação do domo entre os ângulos 25° e 40° , portanto, trata-se de um fosfato de cálcio composto por três fases.

Figura 39 – DRX do FCT antes da adsorção



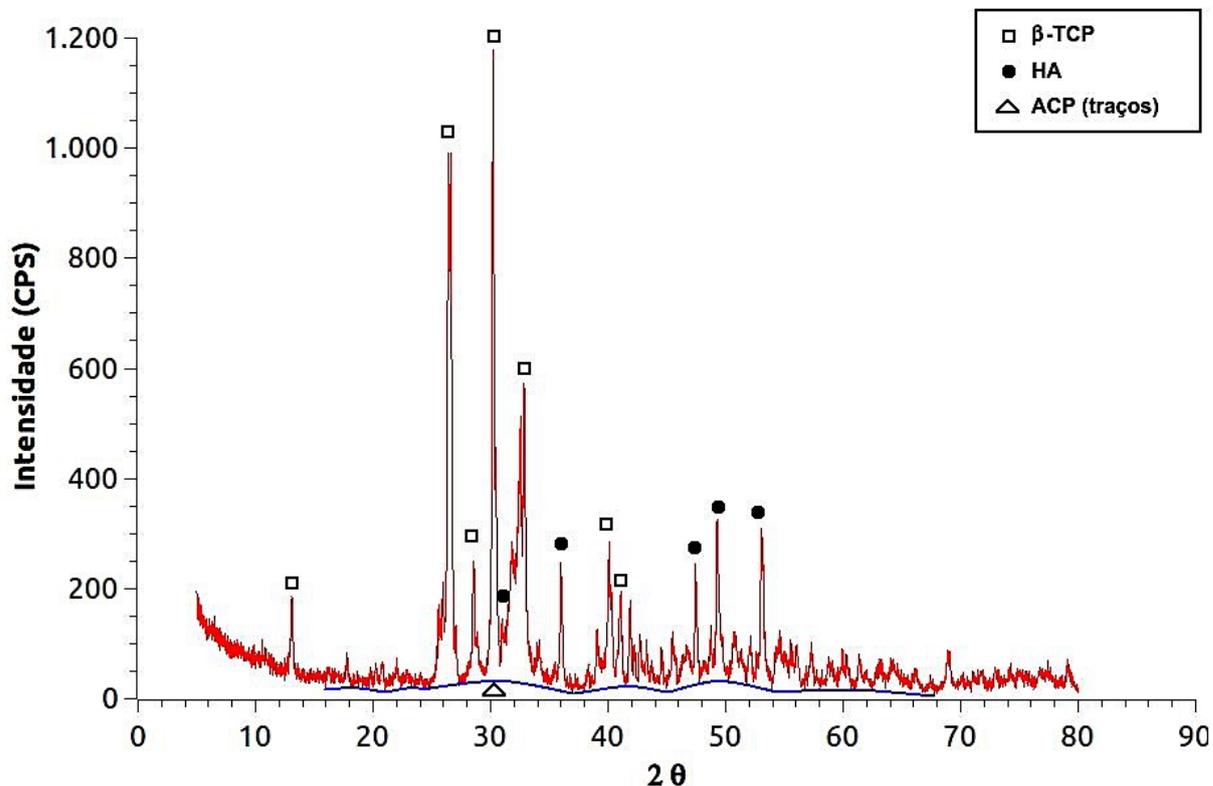
Apesar da baixa temperatura utilizada no processo de tratamento térmico para a secagem da pasta, observou-se a formação de vários picos característicos da hidroxiapatita, mas de baixo nível de cristalinidade, confirmando Souza (2014) que destaca que fosfatos de cálcio sintetizados em altas temperaturas (acima de 800°C) apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, enquanto aqueles sintetizados em baixas temperaturas (abaixo de 400°C) apresentam baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos.

A presença de reflexões com a base estreita na fase β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) indica alto

nível de cristalinidade.

O difratograma do FCT após o ensaio de adsorção é mostrado na figura 40.

Figura 40 - DRX do FCT após a adsorção de CO₂

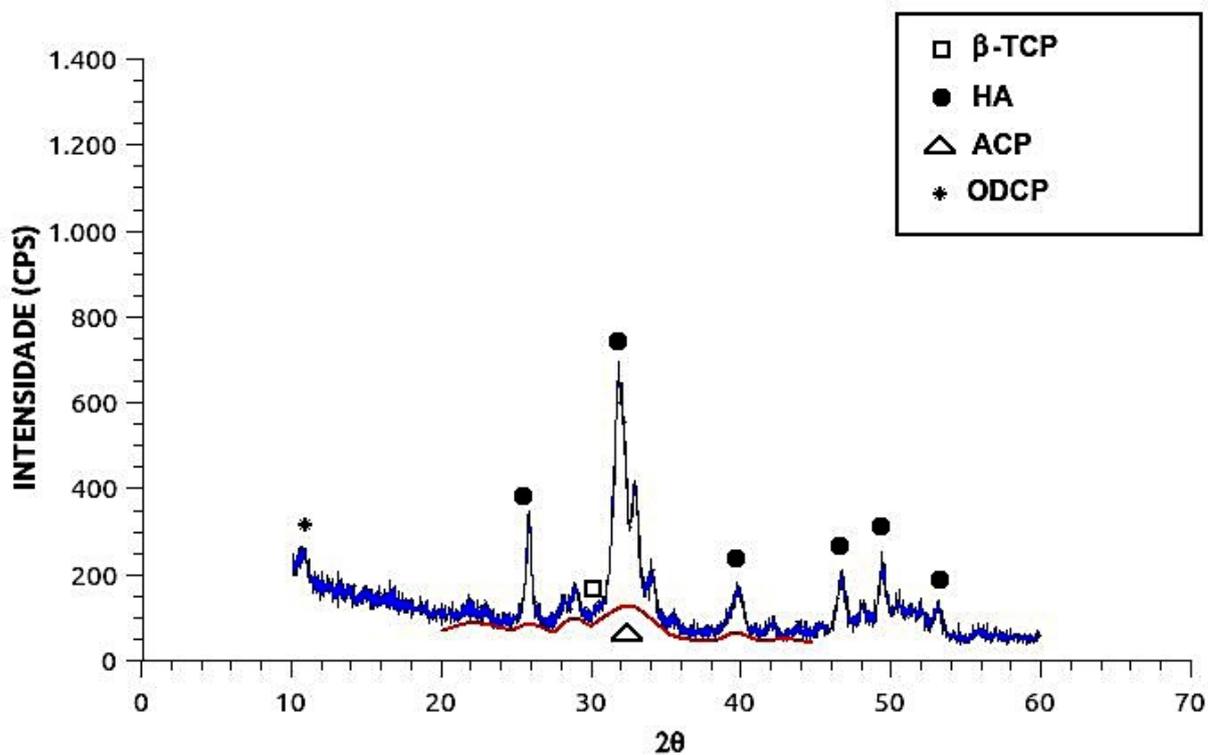


Fonte: Próprio autor

Pelo difratograma do FCT exposto ao CO₂, mostrado na figura 40, percebe-se que na análise da difração de raios-X revelou a presença de picos característicos semelhantes ao difratograma apresentado na figura 39.

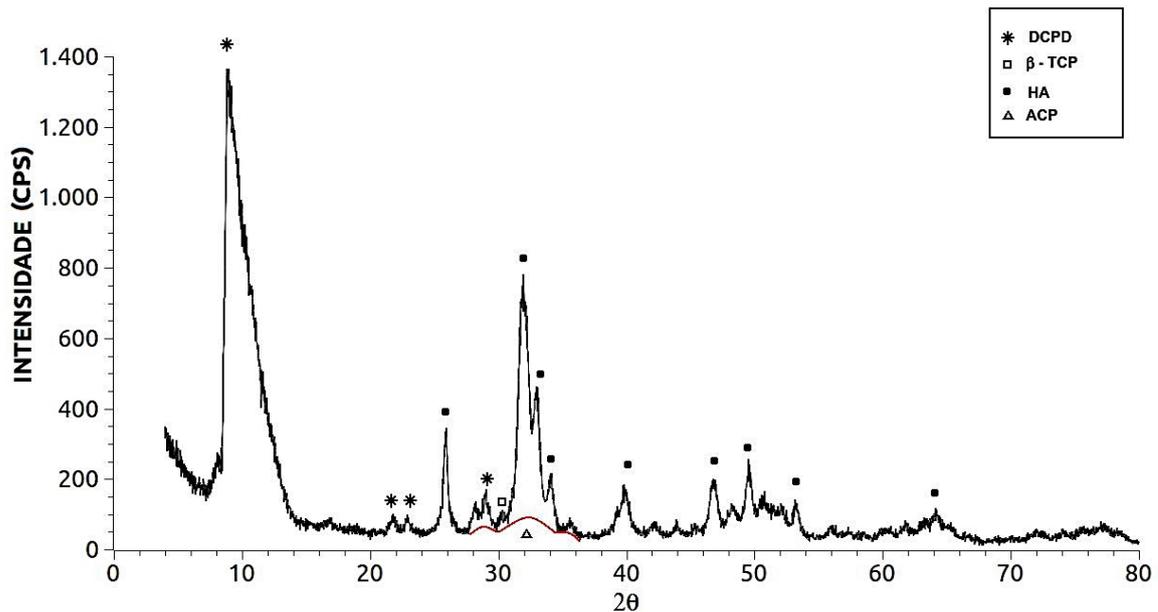
As figuras 41 e 42 mostram os difratogramas do ACP não saturado e saturado com CO₂. O cálculo da composição de fases dos fosfatos de cálcio foi realizado pelo método da área abaixo dos picos, por meio de recurso de análise e cálculo disponível no software do DRX Shimadzu.

Figura 41 - DRX do ACP antes da adsorção



Fonte: Próprio autor

Pelo difratograma do ACP antes de ser exposto ao CO_2 , mostrado na figura 41, percebe-se a formação de picos de menor intensidade, com a base mais espaçada, indicando baixos níveis de cristalinidade em consequência da menor ordenação espacial característica da fase amorfa. Nota-se também a presença majoritária de picos característicos da HA e a presença de um pequeno pico de β -TCP próximo a 30° 2θ . A presença do ACP no background provoca o alargamento da base dos picos, principalmente entre 28° e 36° 2θ , confirmando que se trata de um material amorfo. A figura 42 mostra detalhes dos picos de difração para o ACP saturado com CO_2 .

Figura 42 - DRX do ACP após a adsorção do CO₂

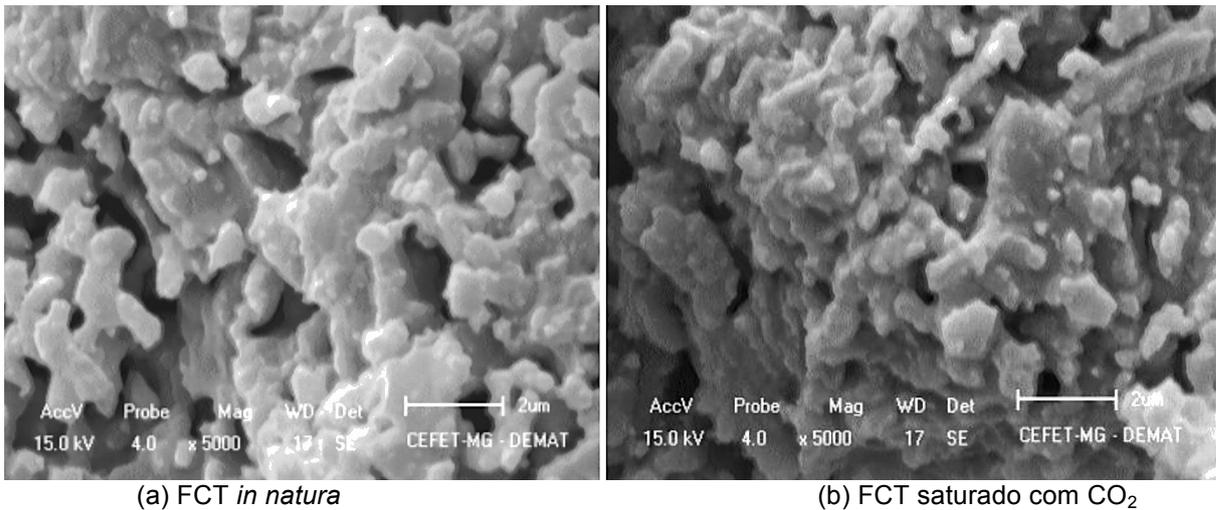
Fonte: Próprio autor

Pelo difratograma do ACP após a adsorção de CO₂, mostrado na figura 42, percebe-se a formação de um pico de alta intensidade em 10° 2θ, com a base mais espaçada, indicando que no processo de adsorção, a interação do adsorvente com o fluido gasoso contendo a mistura de CO₂, N₂, O₂ e vapor d'água, este último em baixíssima proporção, promoveu a formação do mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado com elevado nível de cristalinidade. Nota-se também que os picos característicos da HA permaneceram inalterados. A formação do fosfato dicálcico dihidratado (DCDP), também conhecido como brushita, foi inesperada e sugere que parâmetros não observados durante os ensaios de adsorção, como a incidência de luz na amostra de adsorvente durante a fluidização, parecem favorecer a formação do DCDP enquanto, ao mesmo tempo, provocam a diminuição da quantidade de ACP, devido à decomposição do CO₂ que se encontra adsorvido nas camadas mais externas do material particulado.

6.1.2 Resultados da análise do MEV

As análises morfológicas e topográficas da superfície das amostras de FCT e ACP foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e depois dos ensaios de adsorção. A figura 43 mostra a imagem do FCT estudado, com ampliação de 5000 vezes.

Figura 43 - Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do FCT com ampliação de 5000X.

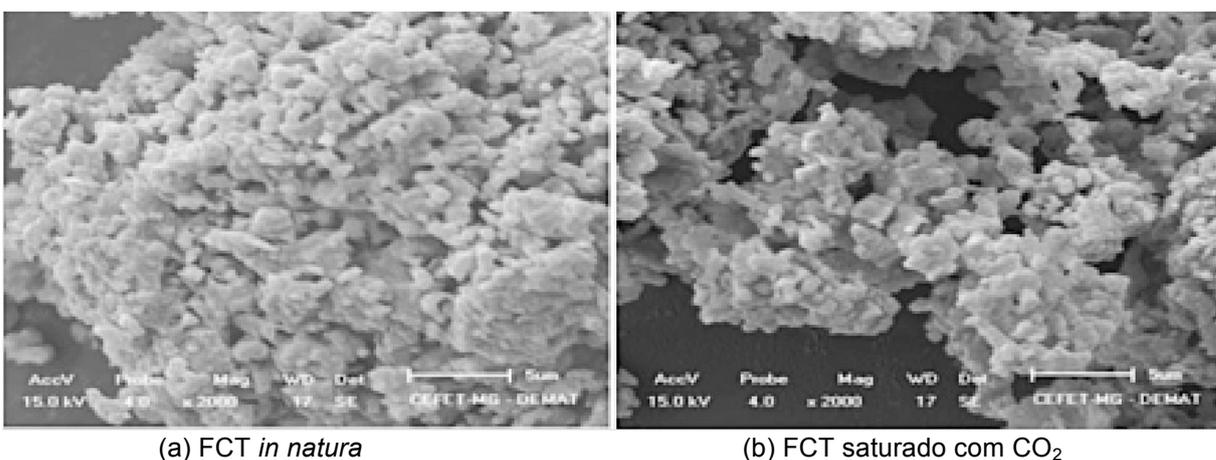


Fonte: Próprio autor

Por meio das fotomicrografias de MEV da figura 43 pode-se constatar que o fosfato de cálcio trifásico (FCT) é constituído por partículas, fragmentos de partículas e placas pequenas (coloidais) formando aglomerados com certa coesão entre estas, com tamanhos variados e sem formas definidas. Foram observados alguns aglomerados irregulares formando estruturas ou *clusters*, que podem influenciar na medida da área superficial.

A figura 44 mostra aspectos morfológicos e topográficos da superfície das partículas do ACP.

Figura 44 - Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do ACP com ampliação de 2000x.



Fonte: Próprio autor

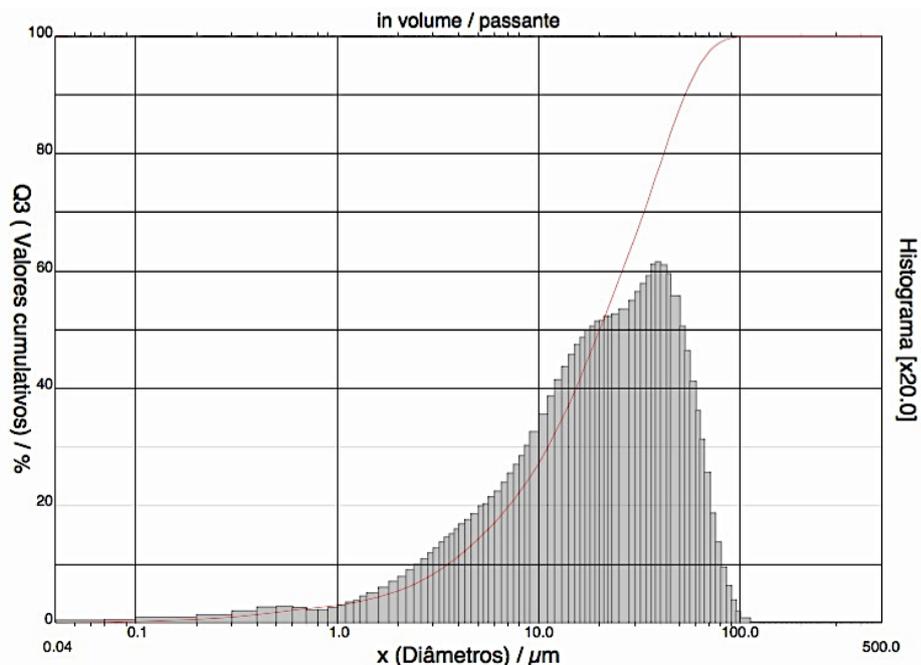
Percebe-se que o ACP é composto por pequenas partículas, formando aglomerados sem forma definida, cuja superfície se assemelha a uma esponja. No ACP saturado, ocorre a formação de pequenos aglomerados semelhantes a fibras sobrepostas com partículas menores aderidas à superfície, com a formação de buracos devido ao efeito estérico das moléculas.

6.1.3 Resultado da distribuição granulométrica

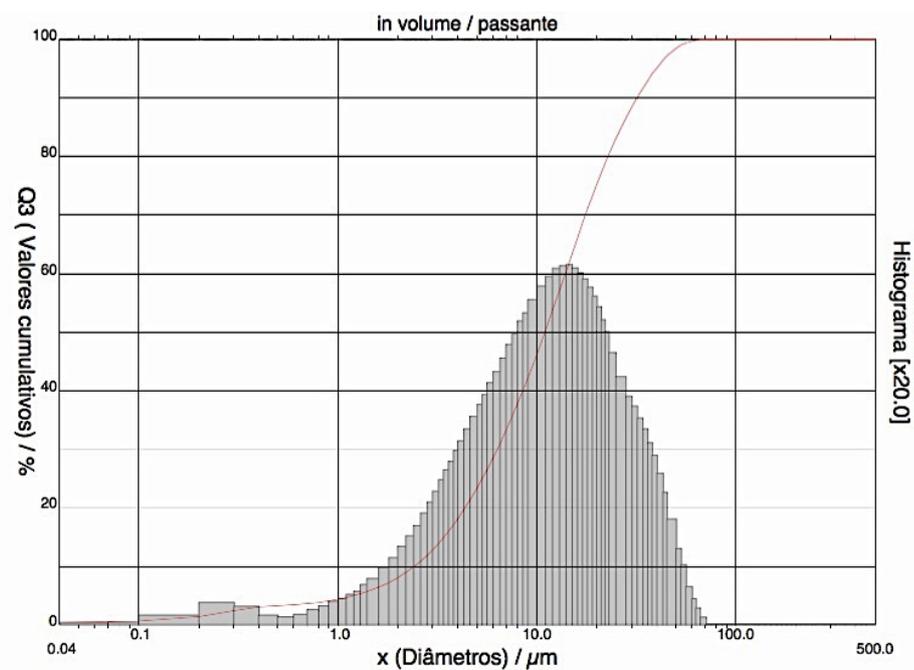
A faixa de distribuição de tamanhos das partículas da mistura de FCT obtidas no peneiramento entre 38 μm e 53 μm foi determinada por medições realizadas pela técnica de difração a laser.

As distribuições granulométricas obtidas por meio da técnica de difração a laser para o FCT antes e após a adsorção são apresentadas na figura 45 (a e b, respectivamente). Verificou-se que para o FCT antes da fluidização apresentava 90% do material abaixo de 53,11 μm e 50% abaixo de 20,07 μm e após a fluidização, apresentava 90% do material abaixo de 31,94 μm e 50% abaixo de 10,96 μm , tal fato é justificado pela diminuição da ocorrência de *clusters*. Observa-se também que após a fluidização ocorreu uma normalização do histograma de distribuição granulométrica.

Figura 45- Histogramas com a distribuição granulométrica do FCT antes e depois da adsorção



(a) FCT antes da adsorção



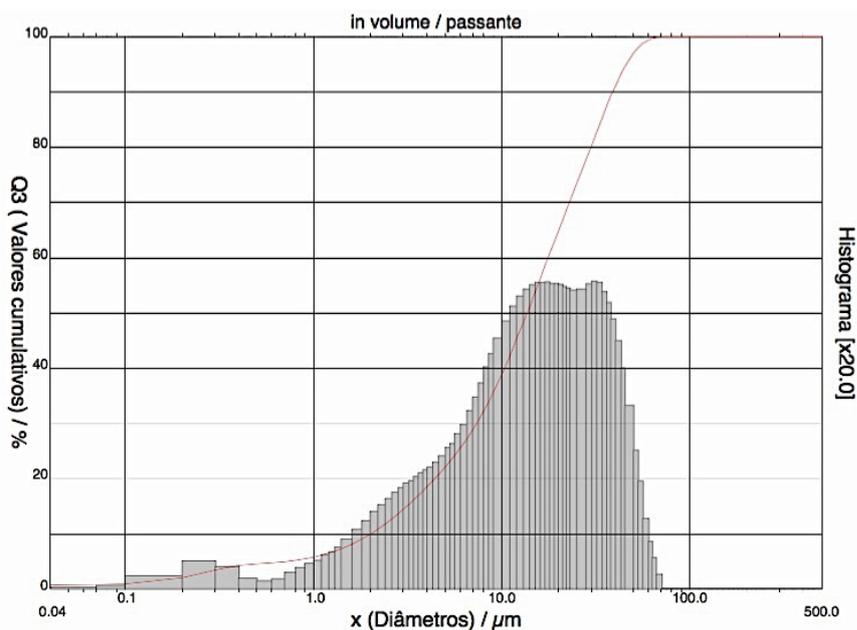
(b) FCT após a adsorção

Fonte: Próprio autor

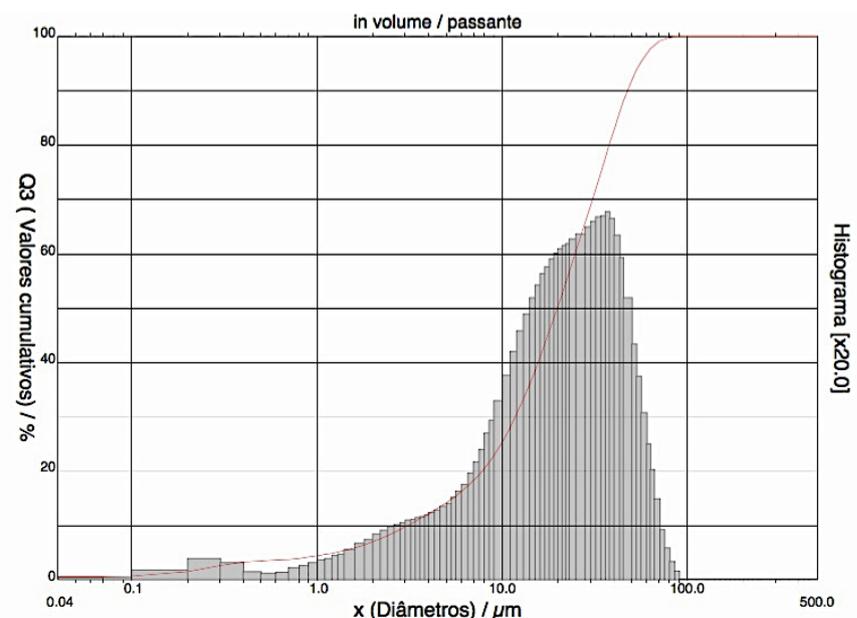
As distribuições granulométricas obtidas por meio da técnica de difração a laser para o ACP antes e após a adsorção são apresentadas na figura 46 (a e b, respectivamente). Verificou-se que para o ACP antes da fluidização apresentava

90% do material abaixo de 38,80 μm e 50% abaixo de 13,61 μm e após a fluidização, apresentava 90% do material abaixo de 47,43 μm e 50% abaixo de 19,81 μm , tal fato inesperado pode ser justificado pela formação do DCDP no processo de adsorção do CO_2 pelo ACP durante a fluidização.

Figura 46- Histogramas com a distribuição granulométrica do ACP antes e depois da adsorção



(a) ACP antes da adsorção



(b) ACP após a adsorção

Fonte: Próprio autor

A tabela 7 mostra o percentual passante das partículas do FCT e ACP encontrado antes e depois da adsorção de CO₂ obtidos por meio da técnica de difração a laser.

Tabela 7- Distribuição granulométrica por Laser do FCT e do ACP, peneirados entre 38 µm e 53 µm utilizando o método de Fraunhofer.

Percentual passante	Diâmetro do Fosfato de cálcio trifásico (FCT)		Diâmetro do Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	
	Antes da adsorção de CO ₂	Após a adsorção de CO ₂	Antes da adsorção de CO ₂	Após a adsorção de CO ₂
10%	3,54 µm	2,42 µm	2,01 µm	3,07 µm
50%	20,07 µm	10,96 µm	13,61 µm	19,81 µm
90%	53,11 µm	31,94 µm	38,80 µm	47,43 µm
Diâmetro médio:	24,89 µm	14,35 µm	17,39 µm	23,17 µm

Fonte: Próprio autor

Observa-se que o tamanho médio encontrado com o granulômetro por difração a laser ficou muito menor que o corte realizado com o peneiramento feito entre 38 a 53µm.

A tabela 8 mostra os resultados da distribuição de tamanhos fornecidos pelo MEV e o tamanho médio do menor cristal nestes materiais medidos após a adsorção. O tamanho desses cristalitos foi calculado pelo software do equipamento XRD 7000 - Shimadzu aplicando a fórmula de Scherrer no difratograma gerado pelo DRX. A faixa de distribuição de tamanhos das partículas do FCT e do ACP entre 38µm e 53µm obtidos no peneiramento foi confirmada por medições realizadas pela observação no MEV, usando o método de Scherrer.

Tabela 8 - Distribuição granulométrica por MEV e cristalitos (método Scherrer) do FCT e ACP peneirados entre 38-53µm do FCT e ACP após a adsorção.

Distribuição Granulométrica	FCT	ACP
Granulometria média (µm)	20-50	10-45
Tamanho real da menor partícula (nm)	17±1	14±2

Fonte: Próprio autor

Possíveis aglomerados de partículas oriundas do peneiramento a seco foram observados com o uso do MEV. No granulômetro, possivelmente os diâmetros obtidos foram medidos em partículas individualizadas, o que justifica maior diâmetro médio das partículas observadas no MEV.

6.1.4 Resultados da área superficial (método BET)

A densidade das partículas foi medida no picnômetro, encontrando-se o valor de 3,7 g/cm³, o qual se aproxima da densidade teórica da HA (3,2 g/cm³). A tabela 9 mostra os resultados da análise de picnometria de nitrogênio.

A tabela 9 fornece os resultados da aplicação da técnica de adsorção de N₂, obtidos diretamente dos relatórios de análise ou então estimados a partir de dados dos mesmos. A área superficial foi calculada através da equação de BET (sendo apresentada uma média entre três análises realizadas). Os valores da tabela 9 foram experimentalmente levantados utilizando-se o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

Tabela 9 - Área superficial e volume de poros para o FCT e ACP peneirados entre 38-53µm antes da adsorção de CO₂.

Adsorvente	FCT	ACP
Área Superficial (m ² /g) – BET	39±2	66±2
Volume micro e mesoporos (cm ³ /g) x10 ⁻² – BJH	10±1	13±1
Diâmetro médio de poros ϕ (nm) - BJH	14±1	17±1

Fonte: Próprio autor

Comparando com os resultados obtidos por Souza (2014), verifica-se que os valores obtidos para o ACP não variaram após o tratamento térmico usado no preparo das amostras utilizadas nessa pesquisa. O valor da área superficial do BCP foi de 40±2 m²/g enquanto que o valor do FCT foi de 39±2 m²/g, valores estatisticamente iguais. Com relação ao volume de micro e mesoporos, o valor obtido para o BCP foi de 9±1 (cm³/g)x10² e para o FCT foi de 10±1(cm³/g)x10². A maior diferença encontrada foi no diâmetro médio de poros, onde o valor obtido para o BCP foi de 104±4 nm enquanto para o FCT foi de 14±1 nm. Com exceção do diâmetro médio de poros

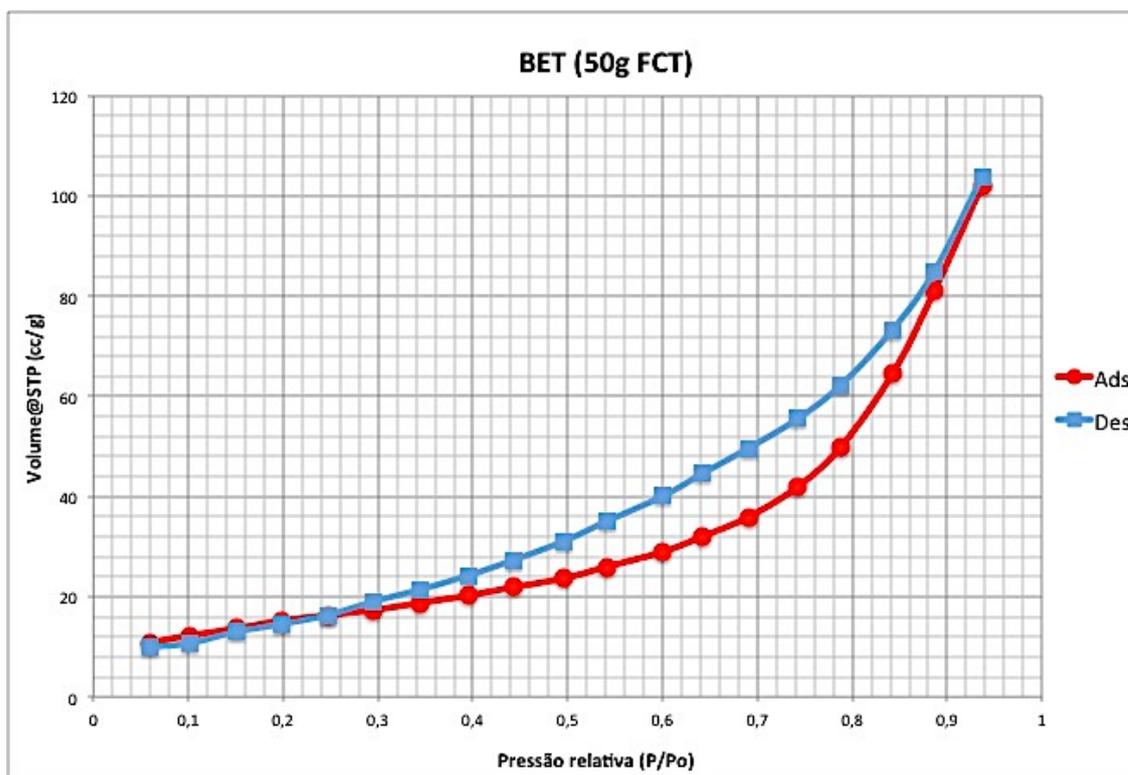
encontrado para o BCP, os demais valores obtidos na presente pesquisa são compatíveis com os valores obtidos na pesquisa anterior.

As figuras 47 e 48 apresentam as isotermas adsorção (e dessorção) para o FCT e ACP antes da adsorção de CO₂.

Pelo gráfico da isoterma obtida para o FCT antes da adsorção, mostrado na figura 47, observa-se certa semelhança das curvas com a isoterma do tipo IV apresentada na figura 11 (THOMMES et al., 2015). Segundo Rouquerol (1999), a isoterma do tipo IV é típica de amostras de sólidos mesoporosos e macroporosos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada a dimensão da porosidade do material .

De acordo com autores como Rouquerol (1999) e Crittenden; Thomas (1998), nesse tipo de isoterma, ocorre condensação capilar, em que se observa a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.

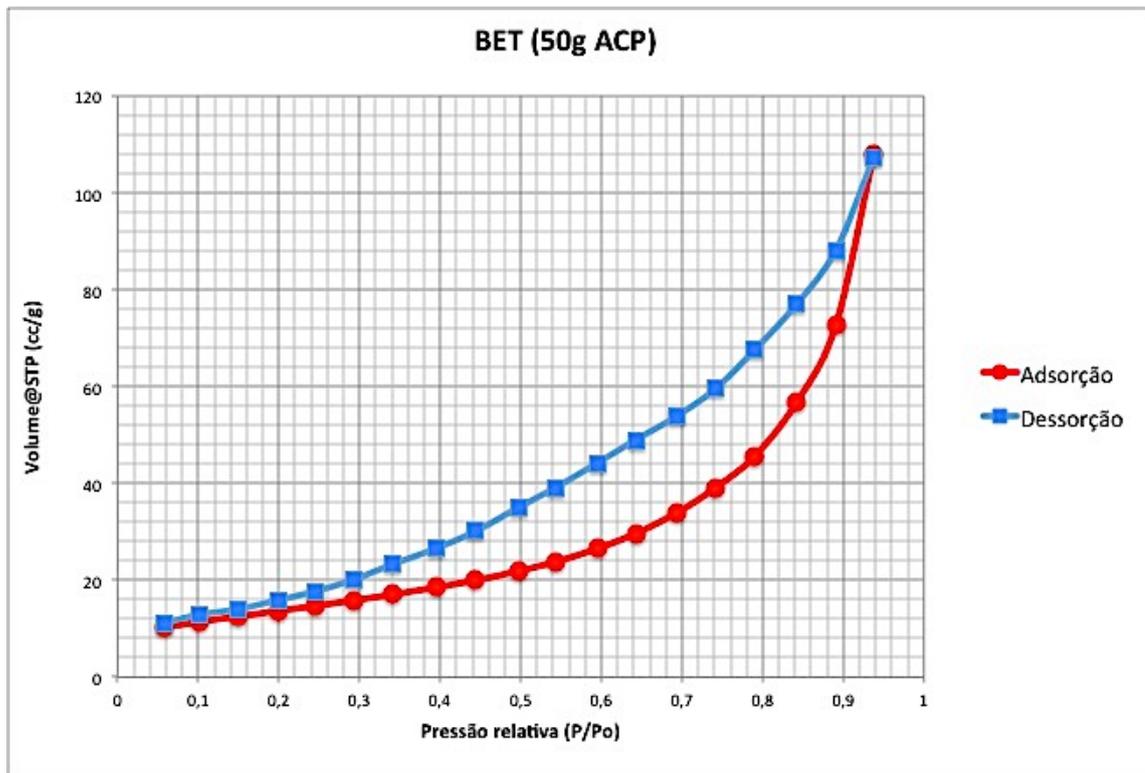
Figura 47 - Isotermas de BET para o FCT antes da adsorção



Fonte: Próprio autor

Pelo gráfico da isoterma obtida para o ACP antes da adsorção, mostrado na figura 48, observa-se também que se trata de uma isoterma semelhante a do tipo IV, apesar da curva de adsorção ser muito semelhante com a isoterma do tipo III. Entretanto, em isotermas do tipo III, a curva de dessorção segue o mesmo caminho traçado pela curva de adsorção, o que não se observa na isoterma da figura 48. Sendo assim, a isoterma IV é mais adequada para análise da área superficial do ACP.

Figura 48 - Isotermas de BET para o ACP antes da adsorção



Fonte: Próprio autor

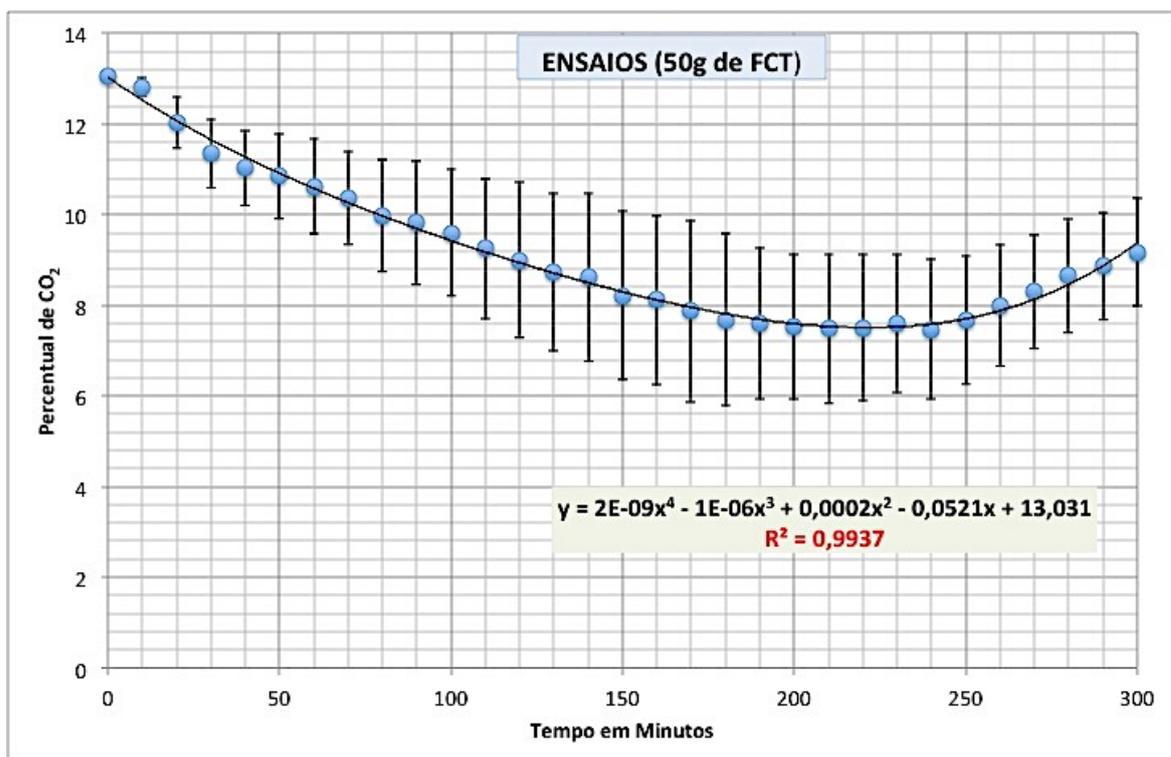
As isotermas obtidas para o FCT e para o ACP são semelhantes à isoterma do tipo IV, indicando que esses materiais possuem diâmetro de poro situado na faixa de mesoporos.

6.1.5 Resultados dos ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção do FCT e do ACP foram realizados nas mesmas condições de contorno, ou seja, utilizando uma mistura gasosa escoando a uma vazão de 32 L/min em uma coluna de fluidização operada a temperatura ambiente e umidade do ar entre $59,5 \pm 1\%$ para ambos os materiais.

Os resultados de adsorção do FCT e ACP mostraram que nos dois materiais ocorreu uma adsorção mais lenta do que aquela relatada por Souza (2014). No ensaio com o FCT foi observada a redução do CO₂ de 13% em volume até 220 minutos, quando possivelmente ocorre a saturação do material (Figura 49). Observa-se um aumento da concentração de CO₂ a partir desse ponto até atingir 300min, com concentração de 9,2%, finalizando o ciclo de medição. Os pontos apresentados na figura 49 representam a média de seis ensaios realizados para o adsorvente. Observa-se também, as barras de desvio-padrão obtidas para esses ensaios.

Figura 49 – Curva de adsorção para as amostras de FCT.



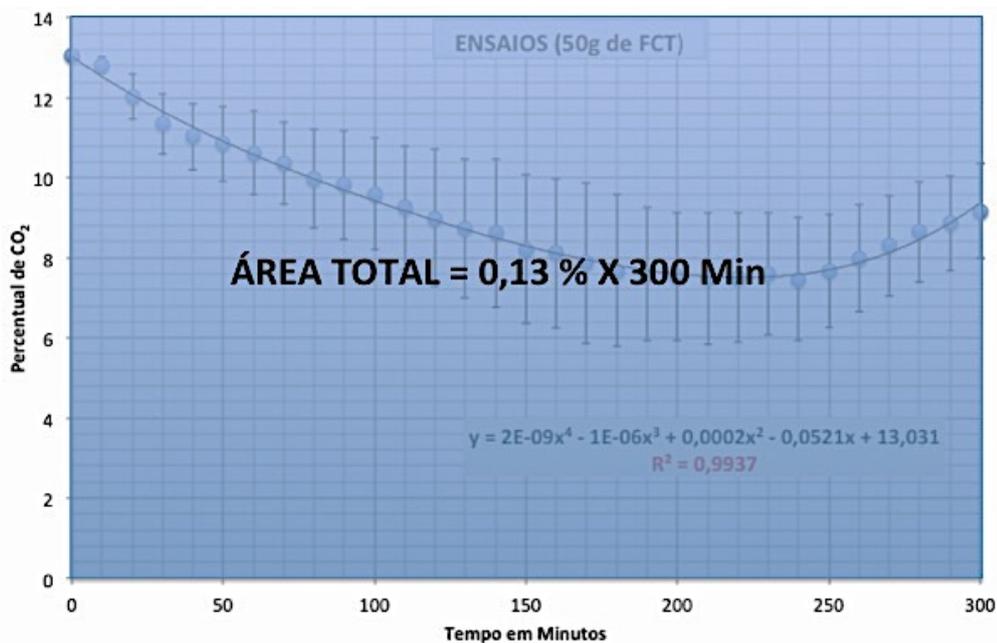
Fonte: próprio autor

Para facilitar a análise dos dados obtidos na curva de adsorção do FCT, foi inserida uma linha de tendência polinomial de 4º grau, obtendo-se um valor de confiabilidade do ajuste da curva muito próximo do valor unitário ($R^2=0,9937$), como apresentado na figura 49.

Para se determinar a quantidade de CO₂ adsorvido, foi utilizado o mesmo procedimento de cálculo descrito por Souza (2014), conforme mostra a figura 50,51 e 52. O cálculo do volume de CO₂ adsorvido foi realizado em três etapas. Na primeira etapa foi feito o cálculo da área total do gráfico por meio da multiplicação do

percentual de CO₂ (13±1%) pelo tempo total de medição (300min). Essa etapa está mostrada na Figura 50.

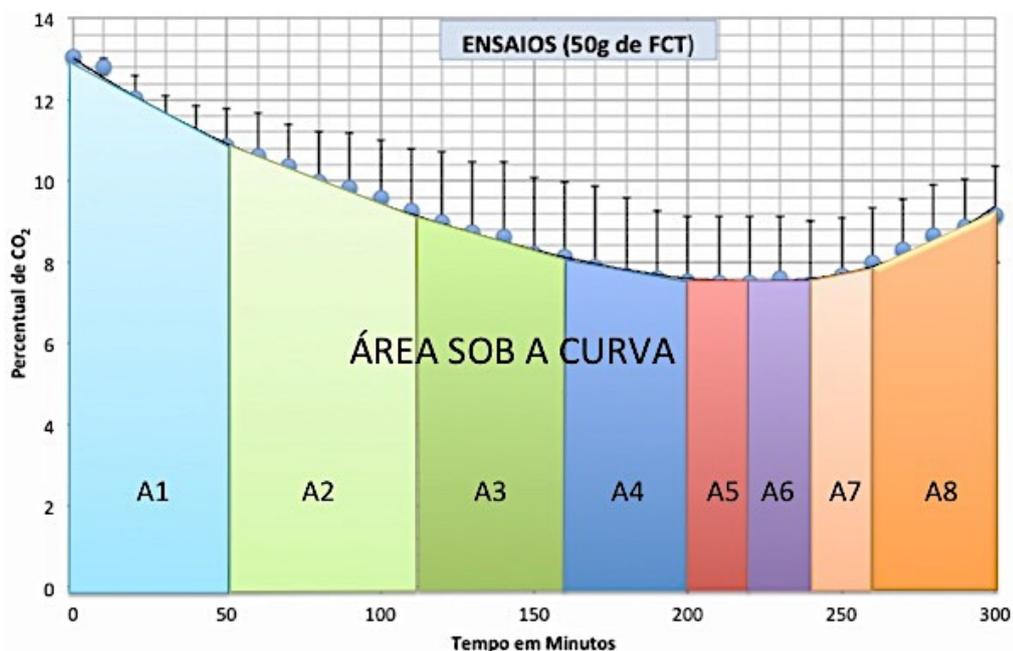
Figura 50 – Cálculo da área total do gráfico % CO₂ x tempo



Fonte: Próprio autor

Na etapa seguinte foi realizado o cálculo da área sob a curva por meio do somatório das áreas coloridas, numeradas de 1 a 8, conforme mostra a figura 51.

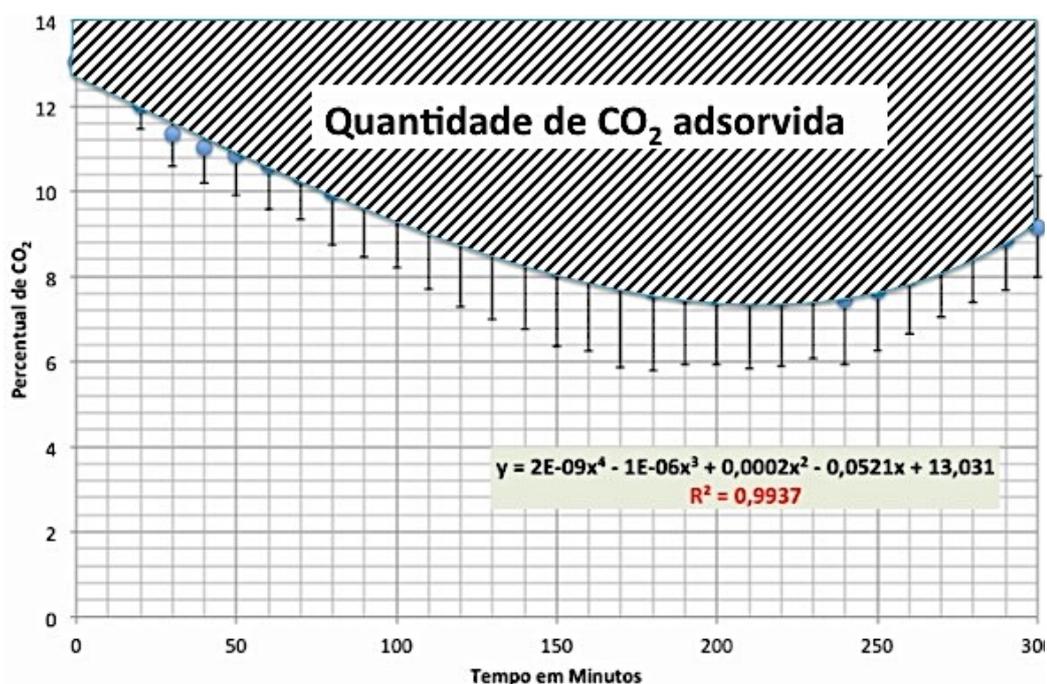
Figura 51 – Cálculo da área sob o gráfico % CO₂ x tempo



Fonte: Próprio autor

Na última etapa foi feito o cálculo da quantidade de CO₂ adsorvida, representada pela área acima da curva. O cálculo foi feito por meio da subtração da área total em azul (Figura 50) menos a área sob a curva (Figura 51), resultando em um valor que representa a área hachurada mostrada na figura 52. O resultado obtido na última etapa foi multiplicado pela vazão dos gases (32±1 L/min).

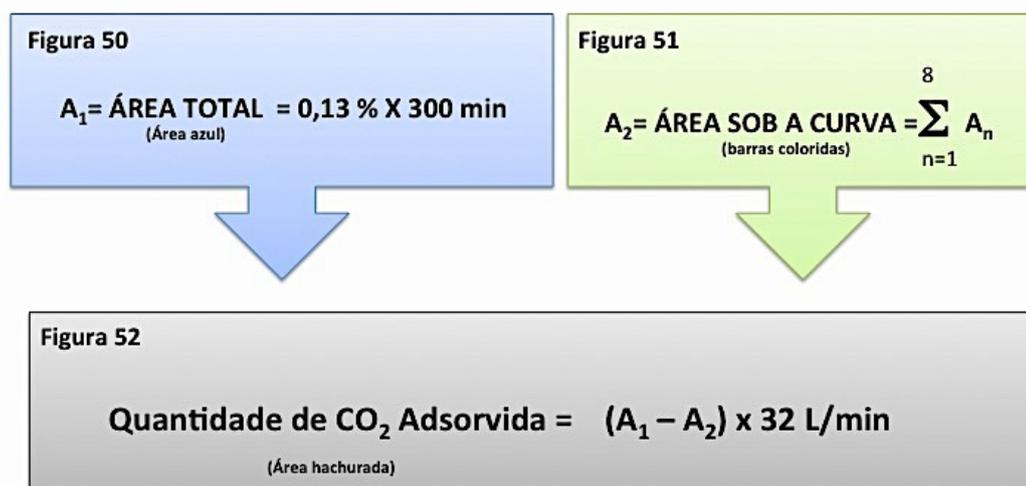
Figura 52 – Cálculo da quantidade de CO₂ adsorvida no gráfico % CO₂ x tempo



Fonte: Próprio autor

A figura 53 mostra a equação utilizada para o cálculo do CO₂ adsorvido.

Figura 53 – Equação utilizada no cálculo da quantidade de CO₂ adsorvida.



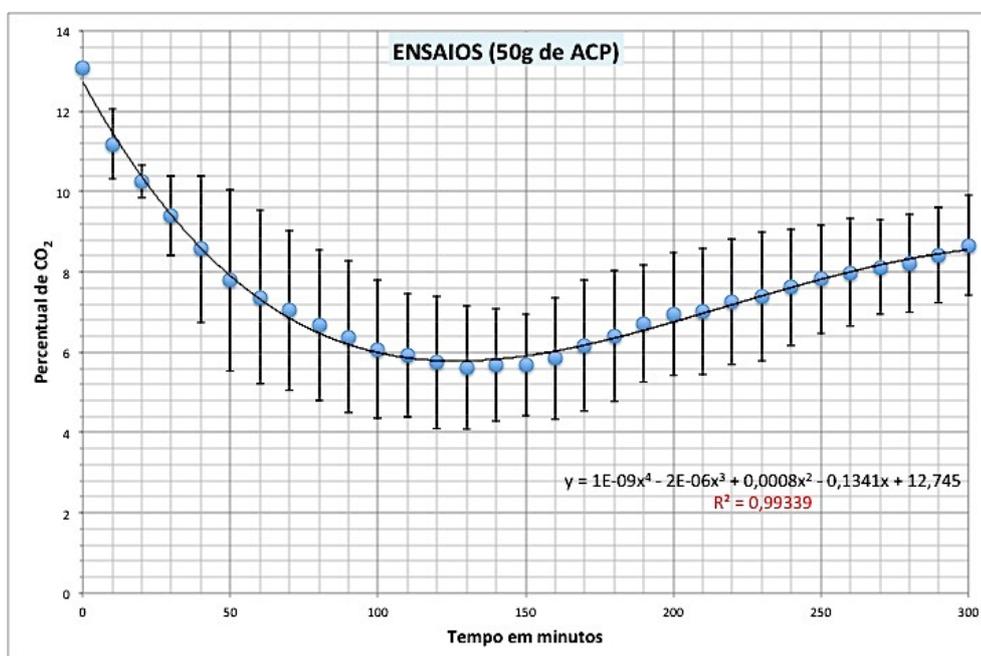
Fonte: Próprio autor

Para o FCT, considerando o ciclo total de 300 minutos, foi obtido o valor de 319L de CO₂ adsorvido. Considerando que a massa de um mol de CO₂ é igual a 44g e o volume 22,4L na CNTP, verificou-se que a quantidade total adsorvida foi de 627g, portanto, como a amostra de FCT utilizada no leito de fluidização foi de 50g, concluiu-se que ocorreu uma adsorção de 12,5g de CO₂ por grama de FCT.

Para efeito de comparação com o resultado obtido por Souza (2014) foi calculada a quantidade de CO₂ adsorvida pelo FCT para o ciclo de 180 minutos. O resultado obtido foi de 182,4L, o que equivale a 7,16g de CO₂ por grama de FCT. Esse resultado está muito próximo ao resultado obtido por Souza (2014) para o fosfato de cálcio bifásico (BCP). Para o BCP, Souza (2014) obteve 7,95g de CO₂ por grama de adsorvente.

A figura 54 mostra a curva de adsorção média para o ACP.

Figura 54– Curva de adsorção média do ACP.



Fonte: próprio autor

Por meio da curva de adsorção obtida para o ACP, conforme mostrado na figura 50, percebe-se que houve uma melhor adsorção de CO₂ pelo ACP, que atingiu sua capacidade de adsorção máxima em aproximadamente 120 minutos, quando ocorreu a saturação do adsorvente. Para o ACP reutilizado, foi calculada uma quantidade máxima de CO₂ adsorvido da ordem de 500L. Considerando metodologia semelhante à do FCT, se a massa de um mol de CO₂ é igual a 44g e o volume 22,4L, verificou-se que a quantidade total adsorvida foi de 982g, portanto, como a

amostra de ACP utilizada no leito de fluidização foi de 50g, conclui-se que ocorreu uma adsorção total de 19,6g de CO₂ por grama de ACP.

Considerando um ciclo de 180 minutos, o ACP reutilizado adsorveu 326L, o que equivale a 12,81g de CO₂ por grama de adsorvente. Comparando com os resultados obtidos por Souza (2014), 50g de ACP exposto ao efluente por apenas 180 minutos conseguiu adsorver 405 L de CO₂. Novamente, considerando a metodologia semelhante à do FCT, se a massa de um mol de CO₂ é igual a 44g e o volume 22,4L, verificou-se que a quantidade total adsorvida foi de 795,5 g, o que equivale a 15,9 g de CO₂ por grama de ACP. A tabela 10 mostra os valores adsorvidos pelo FCT e ACP nos ensaios de adsorção em comparação com os resultados obtidos pelo ACP utilizado por Souza (2014).

Tabela 10 – Comparativo da quantidade de CO₂ adsorvido (por grama de adsorvente)

material ciclo	Quantidade de CO ₂ adsorvido (por grama de adsorvente)		Quantidade de CO ₂ adsorvido (por grama de adsorvente) nos trabalhos de Souza (2014)	
	FCT	ACP (reutilizado)	BCP	ACP
300 min	12,5g	19,6g	-	-
180 min	7,16g	12,81g	7,95g	15,9g

Fonte: Próprio autor

Pela tabela 10 observa-se que para um ciclo de medição de 180 minutos, o FCT adsorveu menos CO₂ em comparação com o ACP (reutilizado) e o ACP original de Souza(2014), mas o valor adsorvido foi compatível com o BCP utilizado por Souza (2014).

A menor quantidade de CO₂ adsorvida pelo FCT pode ser explicada em função da menor área superficial medida pelo método BET se comparado ao valor obtido por Souza (2014) para o fosfato de cálcio bifásico (BCP) e o ACP.

Conforme era de se esperar, o melhor desempenho do ACP em relação ao FCT deve-se ao fato do ACP possuir uma maior área superficial deste material em relação ao FCT.

7 CONCLUSÕES

O objetivo principal de desenvolver um material com capacidade de adsorção de CO₂ chamado fosfato de cálcio trifásico (FCT) foi alcançado.

O FCT foi produzido por meio de uma rota de neutralização ácido-base, obtendo-se um material particulado na forma de um pó com granulometria entre 38µm a 53µm. O material teve sua capacidade adsortiva investigada por meio de ensaios laboratoriais, a temperatura ambiente, utilizando a técnica de adsorção PSA em coluna vertical com leito fluidizado, sob ação de uma mistura gasosa composta por CO₂, O₂, N₂ e vapor d'água, simulando os gases de uma chaminé.

O FCT mostrou que possui capacidade de adsorção de CO₂ compatível ao do BCP utilizado nas pesquisas de Souza (2014).

O ACP reutilizado também mostrou que é possível recuperar o material por meio de tratamento térmico adequado, uma vez que não há mudanças significativas na quantidade de poros e na granulometria após a secagem do pó.

Sob o ponto de vista do processo de adsorção, o equipamento utilizado para formar o leito fluidizado também alcançou seu objetivo, uma vez que utilizando dos preceitos de CDIO para solucionar um problema real de engenharia, conseguiu produzir um equipamento experimental que poderá ser utilizado em uma série de novos experimentos que envolvam a formação de um leito fluidizado.

Com relação à caracterização físico-química dos materiais, temos:

- Na caracterização pelo BET para identificação da área superficial e porosidade das partículas, foi verificado que tanto o FCT quanto o ACP reutilizado, possuem isotermas de BET muito parecidas, sendo ambas do tipo IV e que o valor da área superficial do FCT é de 39±2 m²/g e do ACP é de 66±2 m²/g.
- Os ensaios de difratometria de raios-X no FCT mostrou a presença de fases estáveis, sendo 2 fases cristalinas e 1 fase amorfa, comprovando assim que se trata de um material diferente daquele relatado na literatura técnica.
- Com relação à morfologia e microestrutura do material, observadas nas fotomicrografias do MEV, foi possível constatar que a superfície do ACP possui uma quantidade enorme de aglomerados de partículas menores criando

estruturas sem orientação geométrica definida, se parecendo mais com uma "esponja".

- A curva de adsorção de CO_2 obtida nos ensaios com o leito fluidizado mostra um decaimento e a restauração do volume percentual de CO_2 durante o intervalo de tempo de medição de 300 minutos. O cálculo da razão em massa de CO_2 adsorvida para cada grama do FCT e do ACP reutilizado, em média, foi de 12,5g e 19,6g, respectivamente.
- Em termos de eficiência, apesar de o FCT ter apresentado um desempenho ligeiramente inferior ao ACP utilizado por Souza (2014), o material ainda pode ser considerado como uma opção viável para utilização como adsorvente de CO_2 .

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se investigar a fundo o processo de adsorção por meio de material particulado a base de fosfato de cálcio em termos de outros parâmetros que possam influenciar o processo como:

- Existência de alguma influência na formação das camadas de adsorção na superfície do sólido devido à presença de campo magnético ou elétrico.
- Desempenho da adsorção em outros regimes de fluidização e outras temperaturas (45°C e 70°C).
- Uso de materiais híbridos como fosfato de cálcio dopado com íons reativos ao CO₂.
- Desenvolvimento de micro-esferas, do tipo *pellets* a base de fosfato de cálcio, com alta porosidade e sítios ativos, para uso como adsorventes no leito fluidizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABANADES, J.C. et al.. Emerging CO₂ capture systems. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2015.
- ACOSTA, O.E.C. **Informação hidrometeorológica na regulação do setor elétrico brasileiro**: indicadores de avaliação de disponibilidade hídrica. 2014, 72p. Relatório (Pós-doutorado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2014.
- ALMEIDA, F.T.R. **Adsorção de cátions metálicos e oxianions em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana**. 2014, 124f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, 2014.
- AMJAD, Z. **Calcium phosphates in biological and industrial systems**. [SL]: Kluwer Academic Publishers, 1998, 507p.
- AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokio: JAAS, 1991, 230 p.
- BANDYOPADHYAY, A. PhD. **Carbon capture and storage: CO₂ management technologies**. Ontario: Apple Academic press, 2014.
- BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds**. New Scotia, Canada Taylor and Francis group, 2006.
- BATISTA, T.S.A.; SANTOS-FILHO, J.B., Calcita, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio como adsorvedores de ultravioleta. Instituto Federal de Sergipe, IFS, Aracaju, 2016.
- BEN-NISSAN, B. (Ed.). **Advances in calcium phosphate biomaterials**. Sidney: Springer Press, 2014.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **O aquecimento global e a agricultura de baixa emissão de carbono**. Brasília: MAPA / EMBRAPA / FEBRAPDP, 2011, 75p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Cidades sustentáveis**. S.d. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos/aproveitamento-energetico-do-biogas-de-aterro-sanitario> >. Acesso em: 20 jul. 2016.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Clima**. S.d. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/clima/ciencia-da-mudanca-do-clima/mitigacao-da-mudanca-do-clima> >. Acesso em: 25 maio de 2014.
- BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil**. 2.ed, 2014, 168p.
- CARVALHO, C.H.R. **Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros**. IPEA, 2011, 38p.
- CASTELLAN, G.W. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. v. 1.
- CHENG, Z.H. et al.. FTIR study of adsorption of CO₂ on nonstoichiometric calcium

- hydroxyapatite. **Langmuir**, v.14,n. 23, p.6681-6686, 1998.
- CHOU, C.T. Carbon dioxide separation and capture for global warming mitigation. **Journal of Advancement in Engineering and Technology**. v.1, p.1-4, 2013.
- CORRÊA, R.U. **Síntese do mineral β -Trifosfato de Cálcio para uso em biomateriais**, 2008, 40p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Departamento de Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis.
- CREAMER, A.E.; GAO, B. **Carbon dioxide capture: an effective way to combat global warning**. Springer International Publishing AG, 57p., 2015.
- CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann: Elsevier Science and Technology, 288p., 1998.
- COSTA, A.C.F.M. et al.. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.4.3., p.29-38, 2009.
- DABROWSKI, A. **Adsorption from theory to practice**. Lublin, Polônia, 2001.
- DABROWSKI, A. **Advances in colloid and interface science**, v.93, 135p., Lublin, Polônia 2001.
- DINCER, I.; COLPAN,C.O.; KADIOGLU,F. **Causes, impacts and solutions to global warming**. New York: Springer Science+Business Media, 2013,1171p.
- DEITZ, V.R.; CARPENTER, F. G.; ARNOLD, R.G. Interaction of carbon dioxide with carbon adsorbents below 400°C. In: BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, 6. 1963, Pittsburgh. **Proceedings...** Pittsburgh, 1963, 35p.
- DOROZHKIN, S.V. Biphasic, triphasic and multiphasic orthophosphates. **Acta Biomaterialia**. v.8, p.963-977, 2012.
- ELLIOT, J.C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1994, 401p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2013. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2015-Main-Text.pdf>. Acesso: 15 Mar. 2016.
- FOX, R.W.; McDONALD, A.T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 4. ed. LTC Rio de Janeiro, John Wiley & Sons, Inc.,659p., 1995.
- GOMES, L. C. et al.. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Revista Scielo**, Rio de Janeiro, v. 58, n. 348, p. 448 - 452, dez. 2012.
- GREEN, D.W; PERRY, R.H. **Perry's chemical engineers handbook**. 8.ed. New York: McGraw Hill, 2008.
- GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1352-1358, 2010.
- HAWKINS, E.; JONES, P.D. On increasing global temperatures: 75 years after callendar. **Quarterly Journal of Royal Meteorological Society**, v.139, n.677-B, p.1961-1963, 2013.

HESTER, R.E.; HARRISON, R.M. Carbon capture: sequestration and storage, issues in environmental science and technology. **RSC Publishing**, v.29, 325p, 2010.

IPCC. **Climate change 2014**: mitigation of climate change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (Eds.)]. Geneva Switzerland: IPCC, 151 p. Disponível em: < https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_full.pdf> Acesso: 5 May 2015

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **World energy outlook special report**. Paris, França, 2015. 200p. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>>. Acesso em: 7 Jun. 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **CO₂ emissions from fuel combustions**: highlights. Paris, França, 2015. 138p. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2015.pdf>>. Acesso em: 19 Mar. 2016

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603-619, 1985

KRAVANJA, Z. et al.. Recent advances in green energy and product productions, environmentally friendly, healthier and safer technologies and processes, CO₂ capturing, storage and recycling, and sustainability assessment in decision-making. **Clean Technology Environment Policy**. v.17, p.1119-1126, 2015.

KUCKSHINRICHS, W.; HAKE, J.F. **Carbon capture, storage and use**: technical, economic, environmental and societal perspectives. New York: Springer International Publishing, 2014. 347p.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. Fluidization engineering. 2.ed. Boston: Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, 1991. 437p.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Colloid Interface Science**, v. 57, p. 1361–1403, 1918.

LEISEROWITZ, A. et al.. **What's in a name? Global warming vs climate change**. New Haven, CT: Yale Project on Climate Change Communication, Yale University and George Mason University. p.32, 2014.

LEUNG, D.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.39, p.427-439, 2014.

LICKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. 2008. 96f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LIU, W. et al.. Critical material and process issues for CO₂ separation from coal-powered plants. **Chemistry and Materials Science**. v.61, n.4, p.36-44, 2009.

MAIA, J.L.P. **Separação e captura do dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo**. 2007. 216f. Tese (Doutorado) – Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, USP, São Paulo.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HANRRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. Singapore McGraw Hill, 2001. 1154p.

MOREIRA, R. F. P. M. Operações unitárias de transferência de quantidade de movimento. Disponível em: <<http://docslide.com.br/documents/fluidizacao.html#>> Acesso em: 19 jan. 2014.

NASCIMENTO, R.F. et al.. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION - N.O.A.A. Global climate change indicators Disponível em: <<http://www.ncdc.noaa.gov/indicators/>> Acesso: 20 Mar. 2016.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor para remoção de metais**. 2011. 142p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OSTHUES, R.M. **Desenvolvimento e caracterização de microesferas de fosfato de cálcio bifásico**, 2012, 191p. Tese (Doutorado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 2012.

PAINEL brasileiro de mudanças climáticas - PBMC, 2011. País poderá viver drama climático em 2014, indicam estudos da Presidência. Acesso em: <<http://www.pbmc.coppe.ufrj.br/pt/noticias/513-pais-podera-viver-drama-climatico-em-2040-indicam-estudos-da-presidencia>>. Disponível em: 5 jun. 2016.

PELL, M. **Handbook of powder technology: gas fluidization**, v.8, Nova York: Elsevier Science B.V., 1990. 124p.

REIS, C. V. **Emissões de CO₂ e aquecimento global: desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂**, 2013, 110f. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2013.

RIGO, E.C.S, GEHRKE, S.A., CARBONARI, M. Síntese e caracterização da hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Revista Dental Press Periodontia Implantol**. Maringá, v.1, n.3, p-39-53, 2007.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Londres: Academic Press, 1999. 485p.

SANTOS, T.C., RONCONI, C.M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química-UFF**, v.6, p.112-130, 2013-2014. Disponível em <www.uff.br/rvq> Acesso em: 5 ago. 2014.

SOUZA, F.S. **Estudo de adsorção de CO₂ utilizando fosfatos de cálcio**. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET/MG, Minas Gerais.

THOMMES, M. et al.. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**, IUPAC & De Gruyter, 2015.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Annual energy outlook 2015 with projections to 2040. Washington, D.C., EUA, 154p. Disponível em: [www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf) . Acesso: 20 June 2015

YANG, R. T. **Adsorbents**: fundamentals and applications. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 425p.

YANG, R. T. **Gas separation by adsorption processes**. Massachusetts: Butterworth Publishers, 1987. 353p.

YATES, J.G. **Fundamentals of fluidized-bed chemical processes**. Londres: Butterworths, 1983. 230p.

ZHANG, J.; WEBLEY, P.A.; XIAO, P. Effects of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas. **Energy Conversion and Management**, v.49, p. 346-356, 2008.