

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Luísa Arantes Fernandes Vieira

**Mitigação de dióxido de carbono por meio de
processo adsortivo**

**BELO HORIZONTE
2018**



Luísa Arantes Fernandes Vieira

Mitigação de dióxido de carbono por meio de processo adsortivo

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 de Pesquisa 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

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

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

**Belo Horizonte
2018**

Vieira, Luísa Arantes Fernandes.
V658m Mitigação de dióxido de carbono por meio de processo adsorativo /
Luísa Arantes Fernandes Vieira. – 2018.
87 f. : il.
Orientadora: Ivete Peixoto Pinheiro
Coorientador: Sidney Nicodemos da Silva

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018.
Bibliografia.

1. Hidroxiapatita. 2. Dióxido de carbono - Absorção e adsorção. 3.
Casca de ovo. 4. Mitigação. I. Pinheiro, Ivete Peixoto. II. Silva,
Sidney Nicodemos da. III. Título.

CDD: 620.11



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“MITIGAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO POR MEIO
DE PROCESSO ADSORTIVO”

Autora: Luísa Arantes Fernandes Vieira

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

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

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

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

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Dr. Renato Luiz Siqueira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof^a. Dr^a. Camila Soares Fonseca
Universidade Federal de Lavras - UFLA

Belo Horizonte, 31 de Outubro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por permitir-me viver e por ter colocado em minha vida pessoas sábias que me ajudaram a realizar esse trabalho.

Ao meu marido, Fabrício Santos Fróes Vieira, pelo companheirismo e por compreender meus momentos ausentes.

Aos meus pais, Odilon Fernandes Neto e Maria Virginia Arantes Fernandes, por me ensinarem desde o princípio, a importância do estudo.

À minha irmã, Paula Arantes M. Fernandes Chácara, pela amizade, paciência e compreensão nestes últimos dois anos.

À Prof^a. Dr^a Ivete Peixoto Pinheiro pela oportunidade, incentivo, orientação, apoio, paciência e colaboração.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos Silva pela orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao Professor Antônio Nereu Moreira pelo apoio e empréstimo do Laboratório de Pneumática, onde os ensaios iniciais aconteceram.

Aos Professores Joel Lima, João Bosco dos Santos e ao Técnico Gilberto, pelo empréstimo do Laboratório de Fundição, onde foram realizados os ensaios de adsorção.

À Professora Luciana Boaventura Palhares pelo apoio e empréstimo do Laboratório de Cerâmicas.

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET MG, pela atenção e empenho.

Aos colegas Eduardo Gonçalves e Fernando Santos pela dedicação, apoio e ensinamentos.

Ao Sr. João Batista Santos Barbosa, responsável pelo Laboratório de Difração

de Raios X do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, por todo auxílio e empenho em realizar as análises.

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

Ao CEFET-MG pelo suporte financeiro e pelo 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.

RESUMO

Um dos maiores desafios ambientais atualmente é a redução da emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. É um dos gases de efeito estufa, sendo gerado principalmente por meio da queima de combustíveis fósseis. Sua captura tem sido alvo de inúmeras pesquisas e novas tecnologias, assim como destilação, reação gás/sólido, adsorção, dentre outras. A hidroxiapatita (HAP) não é muito utilizada como adsorvente de gás, sendo hoje sua principal aplicação no setor biomédico, devido à similaridade com a fase mineral dos ossos humanos. A casca de ovo de galinha, por ser um rejeito rico em carbonato de cálcio e sem valor comercial, surge como uma fonte de carbonato de cálcio para a síntese da HAP. O presente trabalho possui como proposta a produção e estudo das características adsorptivas da hidroxiapatita sintetizada utilizando como fonte de cálcio a casca de ovo de galinha. A casca de ovo foi inicialmente higienizada para a retirada de material orgânico e algumas impurezas não desejadas no processo. Foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX) para identificação das fases presentes e Termogravimetria (TG) para determinação da temperatura de descarbonatação. A casca de ovo, majoritariamente composta por carbonato de cálcio, foi calcinada a 900°C e novamente caracterizada por DRX, certificando a conversão total em óxido de cálcio. A síntese ocorreu em meio aquoso utilizando fosfato de cálcio e óxido de cálcio. O produto obtido foi seco durante 24h a 105°C . Após a secagem, parte da amostra, denominada amostra não calcinada, foi caracterizada por DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), BET e granulometria a laser. Outra parte da amostra, denominada amostra calcinada, foi submetida à calcinação a 800°C por 1 hora e, em seguida, caracterizada como a amostra não calcinada. Através da caracterização por DRX foi verificado que a amostra não calcinada era composta de hidroxiapatita, hidróxido de cálcio e monetita, sendo a primeira e segunda, fases majoritárias. A amostra calcinada apresentava picos de hidroxiapatita, hidróxido de cálcio e β -fosfato tricálcio, sendo a primeira fase majoritária. A granulometria a laser revelou que o diâmetro da amostra não calcinada era de $18,18\mu\text{m}$ e da amostra calcinada era de $14,10\mu\text{m}$. O ensaio de BET revelou que a amostra não calcinada possuía área superficial de $29,69\text{ m}^2/\text{g}$ e a amostra calcinada de $8,03\text{ m}^2/\text{g}$. Através das fotomicrografias obtidas pelo MEV foi observado que tanto a amostra calcinada

quanto a amostra não calcinada são formadas por partículas e placas pequenas formando aglomerados de formato irregulares. Os ensaios de adsorção foram realizados com dióxido de carbono em níveis compatíveis aos encontrados em chaminés industriais, onde há a queima de combustíveis fósseis. Foram feitas quantificações dos níveis iniciais de CO₂ (14±1%) e realizada a avaliação da adsorção em ciclos de até 180 minutos à temperatura ambiente. Os ensaios foram feitos variando o material mitigador em calcinado e não calcinado e ainda em ambientes com ou sem luz. A comparação dos resultados de adsorção da amostra calcinada e amostra não calcinada mostrou uma eficiência maior da não calcinada em ambiente com luz. Neste cenário houve adsorção de aproximadamente 44g de dióxido de carbono para cada grama de material mitigador. O objetivo principal da pesquisa foi alcançado com sucesso, uma vez que houve a mitigação de dióxido de carbono utilizando um fosfato de cálcio a partir da casca de ovo de galinha.

PALAVRAS-CHAVE: Hidroxiapatita, Casca de ovo, Adsorção de CO₂, Mitigação de CO₂.

ABSTRACT

One of the biggest environmental challenges today is reducing the emission of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere. It is one of the greenhouse gases, being generated mainly through the burning of fossil fuels. Its capture has been the subject of countless researches and new technologies, as well as distillation, gas / solid reaction, adsorption, etc. Hydroxyapatite (HAP) is not widely used as a gas adsorbent and is nowadays its main application in the biomedical sector due to the similarity with the mineral phase of human bones. The chicken eggshell, being a calcium carbonate-rich waste and of no commercial value, appears as a source of calcium carbonate for the synthesis of HAP. This work proposes the production and study of the adsorptive characteristics of the hydroxyapatite synthesized using as the calcium source chicken eggshells. The eggshell was initially sanitized for the removal of organic material and some unwanted impurities in the process. It was characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the present phases and Thermogravimetry (TG) to determine the decarbonation temperature. The egg shell, mainly composed of calcium carbonate, was calcined at 900°C and again characterized by XRD, certifying the total conversion to calcium oxide. Synthesis occurred in aqueous medium using calcium phosphate and calcium oxide. The product obtained was dried for 24h at 105°C. After drying, part of the sample, called non-calcined sample, was characterized by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM), BET and laser granulometry. Another part of the sample, called the calcined sample, was subjected to calcination at 800°C for 1 hour and then characterized as the non-calcined sample. Through the characterization by XRD, it was verified that the non-calcined sample was composed of hydroxyapatite, calcium hydroxide and monetite, being the first and second, majority phases. The calcined sample had peaks of hydroxyapatite, calcium hydroxide and tricalcium β -phosphate, being the first phase the majority. The laser granulometry revealed that the diameter of the non-calcined sample was 18.18 μ m and the calcined sample was 14.10 μ m. The BET test revealed that the non-calcined sample had a surface area of 29.69 m²/g and the calcined sample of 8.03 m²/g. Through the photomicrographs obtained by the SEM, it was observed that both the calcined sample and the non-calcined sample are formed by small particles and plates forming irregular shaped agglomerates. The adsorption tests were carried out with carbon dioxide at levels compatible with those

found in industrial chimneys, where there is the burning of fossil fuels. Quantifications of the initial levels of CO₂ (14±1%) were made and the adsorption was performed in cycles of up to 180 minutes at room temperature. The tests were made by varying the mitigating material in calcined and non-calcined, and in environments with or without light. Comparison of the adsorption results of the calcined sample and the non-calcined sample showed a higher efficiency of the non-calcined in the light environment. In this scenario there was adsorption of approximately 44g of carbon dioxide to each gram of mitigating material. The main objective of the research was successfully achieved, since there was the mitigation of carbon dioxide using a calcium phosphate from chicken eggshell.

KEYWORDS: Hydroxyapatite, Eggshell, Adsorption of CO₂, Mitigation CO₂

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aumento da temperatura global	20
Figura 2 - Aumento da concentração de CO ₂	21
Figura 3 - Série histórica de focos ativos de queimadas no Brasil	22
Figura 4 - Cenários de captura de CO ₂	24
Figura 5 - Isotermas de Adsorção	26
Figura 6 - Isoterma de Langmuir	28
Figura 7 - Isoterma de Freündlich	29
Figura 8 - Isoterma de Freündlich-Langmuir	30
Figura 9 - Isoterma BET	31
Figura 10 - Leito fluidizado	33
Figura 11 - Rede cristalina da hidroxiapatita.	35
Figura 12 - Estrutura da casca de ovo	37
Figura 13 - DRX Hidroxiapatita obtida por Rivera et al.....	39
Figura 14 - Imagem da Hidroxiapatita no MEV.....	40
Figura 15 - Processo fotocatalítico	42
Figura 16 - Esquema representativo da fotorredução catalítica de CO ₂ com água...42	
Figura 17 – Comprimento de ondas de lâmpadas comerciais.	44
Figura 18 - Metodologia desenvolvida no procedimento experimental.....	45
Figura 19 - Leito Fluidizado	50
Figura 20 - Esquema da fonte de efluentes e o equipamento de fluidização	50
Figura 21 - DRX da casca de ovo	52
Figura 22 – Curva de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial da casca de ovo seca.....	53
Figura 23 – DRX do pó calcinado.....	54

Figura 24 - DRX da amostra não calcinada	55
Figura 25 – DRX da amostra calcinada.....	56
Figura 26 - Fotomicrografias de MEV.....	57
Figura 27 – Histograma da distribuição granulométrica da amostra não calcinada ..	58
Figura 28 – Histograma de distribuição granulométrica da HAP calcinada.....	59
Figura 29 – Isoterma de BET para a amostra não calcinada	62
Figura 30 - Isoterma de BET para a amostra calcinada a 800°C	62
Figura 31 – Comparação de DRX da amostra não calcinada – antes e após ensaios de adsorção.....	63
Figura 32 – Comparação de DRX da amostra calcinada – antes e após ensaios de adsorção.....	64
Figura 33 – Fotomicrografias de MEV após adsorção – luz ambiente	65
Figura 34 – Fotomicrografias de MEV após adsorção – ausência de luz.....	66
Figura 35 - Ensaio de adsorção utilizando amostra não calcinada - luz ambiente....	67
Figura 36 - Ensaio de adsorção utilizando amostra calcinada - luz ambiente.	68
Figura 37 - Ensaio de adsorção utilizando amostra não calcinada - sem luz.....	69
Figura 38 - Ensaio de adsorção utilizando amostra calcinada - sem luz.....	70
Figura 39 – Resultados amostra não calcinada – com luz e sem luz.....	73
Figura 40 – Resultados amostra calcinada – com luz e sem luz.....	74
Figura 41 – Resultados dos ensaios em ambiente com luz	76
Figura 42 – Resultados dos ensaios em ambientes sem luz	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição granulométrica por Laser da amostra calcinada e não calcinada, peneiradas entre 38 μm e 53 μm utilizando o método de Fraunhofer.....	53
Tabela 2 - Área superficial e volume de poros para a amostra calcinada e não calcinada peneirados entre 38-53 μm	54
Tabela 3 - Comparativo da quantidade de CO ₂ adsorvido	64
Tabela 4 - Análise estatística test t para amostra não calcinada	66
Tabela 5 - Análise estatística test t para amostra calcinada	68
Tabela 6 - Análise estatística test t para ambiente com luz variando o material mitigador	70
Tabela 7 - Análise estatística test t para ausência de luz variando o material mitigador.....	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmet e Teller (isoterma de adsorção)

CCS - *Carbon dioxide Capture and Storage*

DRX - Difração de Raios X

FCT – Fosfato tricálcio

GEE – Gases de efeito estufa

HAP - Hidroxiapatita

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

IEA – *International Energy Agency*

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS – Organização Mundial da Saúde

PSA - Adsorção por pressão balanceada

TG – Análise por Termogravimetria

TL – Termoluminescente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 JUSTIFICATIVA.....	18
3 OBJETIVOS.....	19
3.1. OBJETIVO GERAL	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1 DIÓXIDO DE CARBONO E A QUESTÃO AMBIENTAL.....	20
4.2 ADSORÇÃO.....	24
4.2.1 Adsorção química e adsorção física.....	25
4.2.2 Isotermas de adsorção	26
4.2.3 Isoterma de Langmuir.....	27
4.2.4 Isoterma de Freundlich.....	29
4.2.5 Isoterma de Freundlich- Langmuir.....	30
4.2.6 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	31
4.3 LEITO FLUIDIZADO.....	32
4.3.1 Vantagens e desvantagens da fluidização	33
4.4 HIDROXIAPATITA	34
4.5 CASCA DE OVO	36
4.5.1 Obtenção da Hidroxiapatita a partir da casca de ovo	39
4.6 EFEITO FOTOCATALÍTICO	41
5 MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	46
5.2 MÉTODOS	46
5.2.1 Preparo da casca de ovo.....	46
5.2.2 Caracterização da casca de ovo	46

5.2.3 Obtenção do óxido de cálcio	47
5.2.4 Caracterização da casca após calcinação	47
5.2.5 Síntese da hidroxiapatita	47
5.2.6 Caracterização do material obtido	48
5.2.7 Estudo da adsorção de CO ₂ em leito fluidizado	49
5.2.8 Caracterização após ensaio de fluidização	51
5.2.9 Análise estatística dos resultados	51
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA	52
6.1.1 DRX e TG da casca de ovo	52
6.1.2 DRX do pó calcinado	54
6.1.3 DRX da hidroxiapatita	54
6.1.4 Fotomicrografia da hidroxiapatita	56
6.1.5 Análise Granulométrica	58
6.1.6 BET	60
6.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	63
6.2.1 DRX da hidroxiapatita após o ensaio	63
6.2.2 Fotomicrografia da hidroxiapatita após o ensaio	64
6.2.3 Ensaios de adsorção com luz ambiente	67
6.2.4 Ensaios de adsorção com ausência de luz	69
6.2.5 Comparativo da quantidade de CO ₂ adsorvido	71
6.2.6 Análise estatística dos resultados	72
7. CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

Estudos a respeito das mudanças climáticas relatam, em sua grande maioria, o acúmulo na atmosfera da quantidade de gases causadores do efeito estufa. A combustão de combustíveis fósseis aliada ao aumento da frota veicular global são um dos maiores responsáveis pelo efeito estufa provocado pelo gás dióxido de carbono (CO_2) tornando-se uma preocupação generalizada dos órgãos do meio ambiente (NAGARKAR et al., 2012).

Já no Brasil, a principal fonte de emissão de CO_2 são as queimadas. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2010), afirma que o desmatamento e as queimadas no Brasil respondem por mais de 75% das emissões de dióxido de carbono. Esses dois fatores são responsáveis em colocar o Brasil entre os dez maiores emissores de gases de efeito estufa do mundo (SOUZA, 2014).

Além do agravante ambiental, a Organização Mundial de Saúde (OMS) discute em seu Relatório de Informes Técnicos (1998), que a toxicidade do CO_2 , do monóxido de carbono (CO), dioxinas e furanos são extremamente prejudiciais à saúde. O CO_2 difunde-se 20 vezes mais rápido que o Oxigênio (O_2) no meio fisiológico; assim, caso haja cerca de 4% de CO_2 no sangue, a pessoa pode morrer. O monóxido de carbono se liga fortemente com a hemoglobina, causando asfixia, e posteriormente, morte por hipóxia, sendo ainda altamente carcinogênico (acima de 120ppm).

Por isso, a mitigação deste gás – CO_2 – tem se tornado alvo de pesquisa. Diversas técnicas para a sua captura e posterior armazenamento ou utilização estão em pauta. Dentre elas: destilação, absorção, adsorção, reação gás/sólido, membrana, bomba eletroquímica, formação de hidratos, etc. No entanto, a maioria destas alternativas é descartada devido aos baixos níveis de absorção e/ou elevado custo operacional do processo (LIU et al., 2009).

Estudos têm comprovado a afinidade e eficiência do fosfato de cálcio como elemento adsorvente para o gás CO_2 (DANTAS, 2009; OLIVARIS-MARIN et al., 2013; MOHAMMADI et al., 2014; SOUZA, 2014; GONÇALVES, 2016). Em comparação a outros materiais adsorventes, o fosfato de cálcio se mostrou eficiente, uma vez que Souza (2014) conseguiu adsorver a 25°C, num ciclo de 180 minutos,

aproximadamente 7,95 gramas de CO₂ por grama de fosfato de cálcio. Nos estudos de Gonçalves (2016) utilizando a mesma temperatura, porém num ciclo de 300 minutos, um fosfato de cálcio trifásico – FCT conseguiu 12,5 gramas de CO₂ capturado por grama de adsorvente. Já Ribeiro et al. (2014) utilizando um material híbrido metal-orgânico denominado MIL-101, como adsorvente, conseguiram um resultado inferior: 0,748 gramas de CO₂ adsorvidos por grama de adsorvente, em 180 minutos de ensaio a 25°C.

O fosfato de cálcio possui uma boa resposta ao processo de adsorção por pressão balanceada (PSA) (SCHVARTZMAN, 2005; XIAO et al., 2008; ZHANG et al., 2008). Esta técnica consiste em injetar uma mistura gasosa com pressão bem acima da pressão atmosférica por um leito contendo um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, permitindo a passagem dos demais (SOUZA, 2014).

A hidroxiapatita (HAP) é um fosfato de cálcio amplamente utilizado como material nas áreas médicas e odontológicas por apresentar excelente biocompatibilidade proporcionada pela sua similaridade química, biológica e cristalográfica com a fase mineral do osso humano (SANTOS et al., 2005). Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita, também, uma excelente alternativa no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos (COSTA et al., 2009).

O ovo de galinha é considerado um alimento tão importante quanto o leite, altamente nutritivo e de fácil preparo. Sua industrialização gera, além de benefícios econômicos, um resíduo ambiental: a casca de ovo. Oliveira, Benelli e Amante (2009) afirmam que um número expressivo de cascas é descartado por ano em todo o mundo.

A casca do ovo é uma fonte rica de sais minerais e, basicamente, é destinada a agricultura, a fim de corrigir o pH em solos ácidos. É composta por uma rede de fibras proteicas, entre as quais se inserem cristais de carbonato de cálcio (96% do peso da casca), carbonato de magnésio (1%) e fosfato de cálcio (1%) (NEVES, 1998).

Visando, então, a valorização deste material a fim de diminuir impactos ambientais, a casca de ovo surge como alternativa para a produção de hidroxiapatita. Fonte rica em carbonato de cálcio, a casca de ovo ao ser calcinada é convertida em óxido de cálcio, se tornando reagente principal para a síntese de HAP, fosfato de cálcio escolhido para adsorver CO_2 em leito fluidizado.

2 JUSTIFICATIVA

Um cenário preocupante tem se formado no planeta, no que diz respeito a problemas climáticos provenientes do aumento dos lançamentos à atmosfera de gases de efeito estufa (GEE). Com a assinatura do protocolo de Quioto, em 1997, países, inclusive o Brasil, se comprometeram a implantar políticas mais restritivas com relação as emissões de gases poluentes. Apesar do Brasil possuir em sua essência uma matriz energética limpa, as condições hidrológicas estão cada vez mais desfavoráveis ao longo dos últimos anos. Para que não haja um colapso energético, com a falta desta, o país necessita acionar, de tempos em tempos, as usinas térmicas, dentre outras fontes de energia não renováveis (LICKS, 2008).

A questão crítica é que a geração de energia por meio da queima de combustíveis fósseis, é uma atividade extremamente poluidora, lançando grande volume de gases na atmosfera (LICKS, 2008).

Existem várias tecnologias de captura e armazenamento de GEE, porém nenhuma foi desenvolvida ainda em larga escala. A busca por um material capaz de mitigar os GEE e que não comprometa o processo de geração de energia está cada vez mais em temas de pesquisas e congressos, por se tratar de uma necessidade para o presente e futuro do planeta (IEA, 2015).

O trabalho, então se justifica, pela necessidade da redução de emissão de CO₂ no meio ambiente, por meio da captura e sequestro do mesmo por um material sintetizado, cujo custo de produção e eficiência são viáveis. O trabalho é continuidade das pesquisas desenvolvidas por Souza (2014) e Gonçalves (2016).

Este processo, além dos benefícios diretos ao meio ambiente, traria impactos positivos a empresas que os desejam utilizar, uma vez que Maia (2007) afirmou que por meio da sustentabilidade e crédito de carbono, empresas conseguem obtenção de financiamentos internacionais, novos mercados, dentre outros benefícios

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudo da mitigação de dióxido de carbono com auxílio da técnica de adsorção por pressão balanceada (PSA) em leito fluidizado utilizando hidroxiapatita obtida a partir de casca de ovo de galinha.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Desenvolver a rota de síntese de HAP por meio do carbonato de cálcio proveniente da casca de ovo de galinha.
- Caracterizar a HAP por meio das seguintes técnicas:
 - ✓ tamanho da partícula (granulometria a laser);
 - ✓ área superficial e porosidade das partículas (Método BET);
 - ✓ fases cristalina e amorfa (Difração de Raios X);
 - ✓ morfologia e microestrutura do material (MEV).
- Analisar o efeito da luz solar no processo de mitigação de CO₂.
- Quantificar a mitigação do efluente gasoso.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

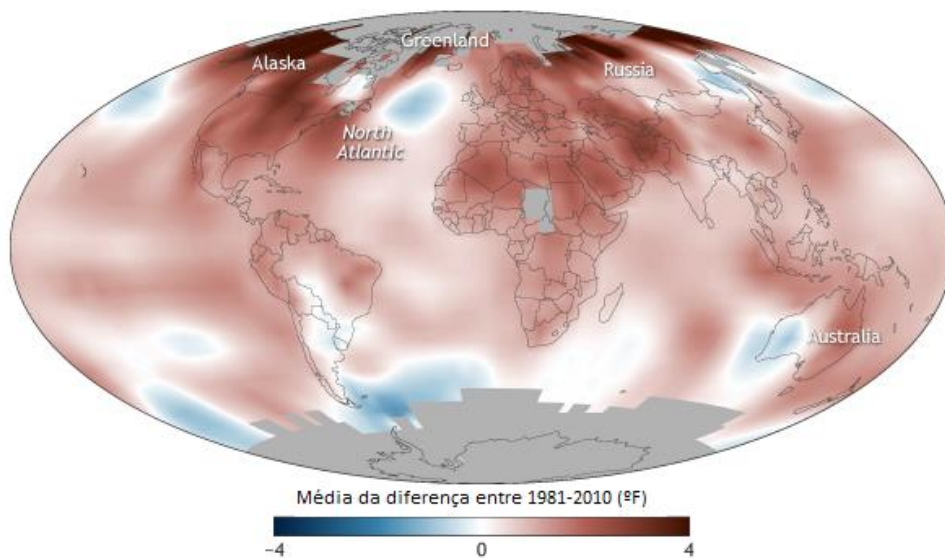
A revisão bibliográfica a seguir teve como objetivo justificar a utilização de processos usados na obtenção da hidroxiapatita utilizando a casca de ovo de galinha e o estudo da adsorção do CO₂.

4.1 DIÓXIDO DE CARBONO E A QUESTÃO AMBIENTAL

O dióxido de carbono, CO₂, é um dos principais agentes da poluição atmosférica. É o gás de efeito estufa mais gerado em emissões de origem da atividade humana (SANTOS; RONCONI, 2013). Representa 76,7% das emissões mundiais e ainda contribui 60% nos efeitos do aquecimento global, gerando assim, mudanças climáticas observadas no planeta nos últimos tempos (RIBEIRO et al., 2014).

O Observatório do Clima, localizado na ilha vulcânica de Mauna Loa, Havaí, é um centro de pesquisa climática onde se utiliza dados que incluem temperatura, umidade, radiação solar, dentre outros. A instituição divulgou uma imagem, figura 1, que ilustra o aumento da temperatura global. De acordo com o observatório, 2016 foi o ano mais quente dos últimos 137 anos (N.O.A.A., 2017).

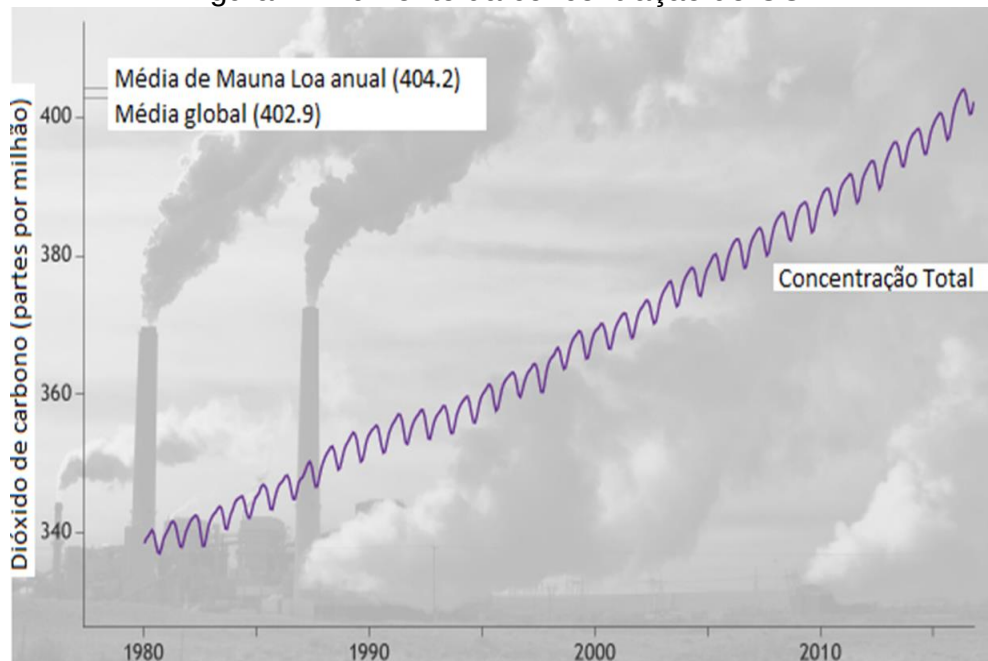
Figura 1 - Aumento da temperatura global



Fonte: N.O.A.A. 2017

Em agosto de 2017, a entidade divulgou o valor recorde de concentração de dióxido de carbono despejado na atmosfera desde o ano 1980. Como mostrado na figura 2, a concentração de CO₂ alcançou um novo recorde em 2016. O aumento de 2015 para 2016 foi o maior em toda a era moderna (N.O.A.A., 2017).

Figura 2 - Aumento da concentração de CO₂



Fonte: N.O.A.A., 2017

A geração de energia em usinas termelétricas é um dos setores da economia mundial que emite elevadas taxas de emissões de CO₂. Como são utilizados combustíveis fósseis para a movimentação das turbinas, as usinas são responsáveis pela emissão aproximada de 30 a 40% de CO₂. O carvão é o energético com maior indicador de emissão de CO₂. Para cada TEP (toneladas equivalentes de petróleo) de carvão consumido na geração elétrica são emitidas cerca de 4,0 toneladas de CO₂. No caso de petróleo e derivados, as emissões de CO₂ ficam próximas de 3,0 toneladas para cada TEP consumido (PORTAL BRASIL, 2011).

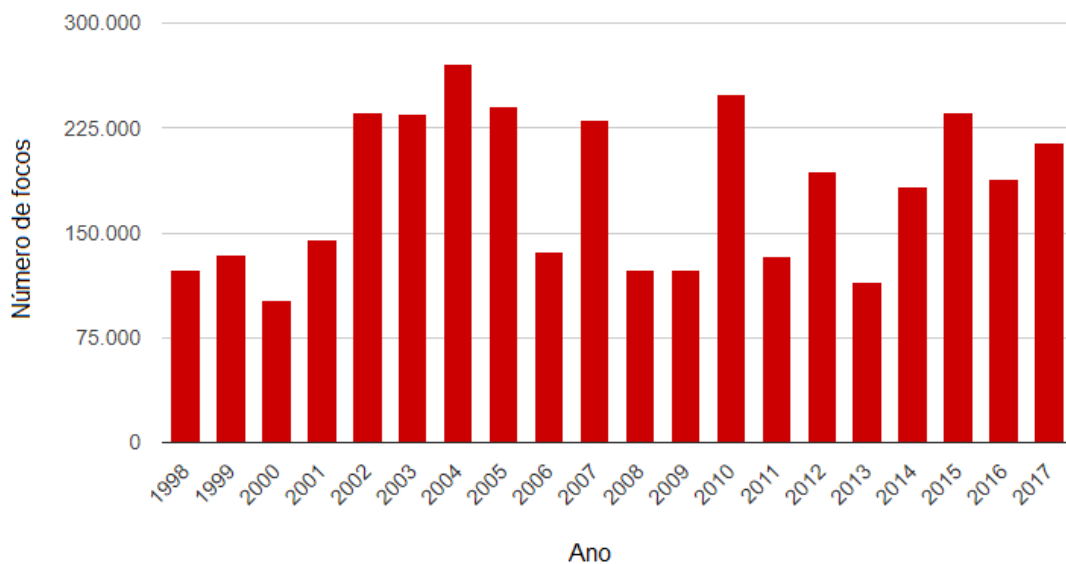
No Brasil, a estiagem severa ocorrida em diversos estados tem prejudicado a segurança hídrica de algumas bacias hidrográficas, sendo assim, uma forte evidência do aquecimento global e seu impacto para a sociedade (ACOSTA, 2014). No país as maiores fontes de emissões de dióxido de carbono estão relacionadas, principalmente, ao setor de transporte e ao desmatamento (SANTOS; RONCONI, 2013).

O setor de transporte, que segundo Carvalho (2011) corresponde por cerca de 20% das emissões globais de CO₂, é altamente necessário para o desenvolvimento de uma sociedade. Entretanto, a maioria das formas de transporte 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.

A destruição da vegetação natural, principalmente na Amazônia e no Cerrado é uma consequência do desmatamento, que mesmo praticados em períodos irregulares mostram-se extremamente prejudiciais à qualidade do ar. Em relação aos municípios que sofrem com a poluição do ar, as queimadas causadoras do desmatamento foram apontadas como as emissões de dióxido de carbono mais frequente, cerca de 63,5%, número superior aos referentes às emissões das indústrias e veicular (SOUZA, 2014).

O instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, divulgou um gráfico, figura 3, que ilustra o número de focos ativos de queimadas desde o ano de 1998 no Brasil. Percebe-se que apesar de haver uma variação no decorrer dos anos, proveniente de esforços e campanhas para a redução de queimadas por causas antropológicas, há um grande aumento entre o ano 1998 e o presente.

Figura 3 - Série histórica de focos ativos de queimadas no Brasil

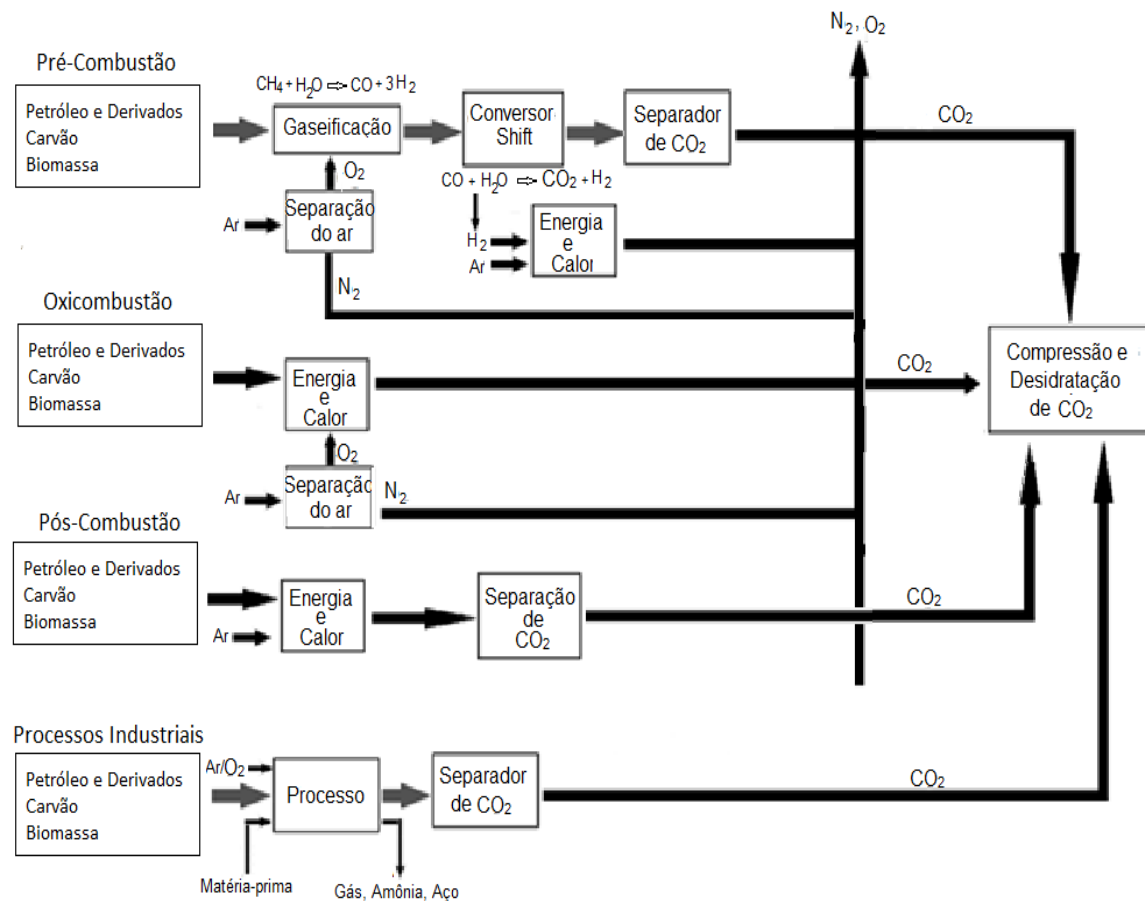


Fonte: INPE, 2017.

Muitos países têm buscado soluções para a redução da concentração desse gás e evitar seus efeitos nocivos. Segundo IPCC (2014), o processo de captura e armazenamento de dióxido de carbono (*Carbon dioxide Capture and Storage*, CCS), separa e transporta o CO₂ para um local de armazenamento e isolamento da atmosfera ao longo prazo.

Ribeiro et al. (2014) afirmam que existem quatro cenários distintos para a captura de CO₂: captura nos processos industriais, na pré-combustão, na oxidação e na pós-combustão. A figura 4 mostra o esquema desses quatro cenários.

Na pré-combustão, o combustível é gaseificado e transformado em gás de síntese. O CO₂ pode, então, ser absorvido fisicamente por solventes orgânicos, que podem ser regenerados por aquecimento ou pela redução da pressão de CO₂. Na oxidação, o combustível é queimado com uma corrente de oxigênio, de elevado grau de pureza, resultando em um gás de combustão predominantemente composto por CO₂ e água. Na captura pós-combustão, o CO₂ é removido de efluentes gasosos resultantes da combustão de combustíveis fósseis ou de biomassa, usualmente, por absorção química. A corrente gasosa neste cenário apresenta baixa concentração de CO₂, uma dificuldade técnica que tem atuado como incentivador no desenvolvimento materiais adsorventes de CO₂, uma vez que, a captura pós-combustão tem um grande potencial em curto prazo, podendo ser adaptadas em unidades existentes, as quais respondem por dois terços das emissões de CO₂ no setor de energia. Já o CO₂ gerado em processos industriais pode ser capturado em grandes quantidades e menores custos do que a partir dos sistemas descritos anteriormente. Processos de purificação de gás natural, na produção de amônia, álcoois e combustíveis sintéticos são exemplos desse último cenário. O CO₂ pode ser capturado a partir destas correntes utilizando técnicas que são comuns a pré-combustão, oxidação e pós-combustão (RIBEIRO et al., 2014).

Figura 4 - Cenários de captura de CO₂

Fonte: Ribeiro et al., 2014 (adaptado).

4.2 ADSORÇÃO

Diversas tecnologias estão sendo abordadas para a separação do dióxido de carbono, dentre elas destaca-se o processo de adsorção (DANTAS, 2009).

Segundo Lessa (2012) “adsorção é um processo de transferência onde um ou mais constituintes de uma mistura fluida (adsorbato ou adsorvato) ficam retidos à superfície de um sólido (adsorbentes ou adsorventes).”

Entre as décadas de 60 e 70, era comum utilizar o carvão ativado como adsorvente para a remoção de um amplo espectro de produtos químicos sintéticos de água e gases.

Atualmente, novos adsorventes foram desenvolvidos, incluindo peneiras moleculares de carbono, novas zeólitas e aluminofosfatos, argilas pilarizadas e novos modelos de sólidos mesoporosos. Outras técnicas também foram desenvolvidas para estudar o estado do adsorvato e microestrutura do adsorvente, como métodos espectroscópicos, técnicas microscópicas e de dispersão. (ROUQUEROL et al., 1999 apud GONÇALVES, 2016).

O adsorvato pode ser de natureza orgânica ou inorgânica podendo estar presente em solução sobre uma interface entre um líquido e um sólido ou entre um gás e um sólido (CAVALCANTI, 2012 apud SANTOS, 2014).

O mecanismo do processo se baseia em uma rápida formação de concentração interfacial de equilíbrio, seguida de uma rápida difusão das moléculas do gás para dentro dos poros do adsorvente. Através do conhecimento da interação do gás com a superfície pode se compreender a adsorção, sendo caracterizada em termos de propriedades físicas e químicas do adsorvato (gás) e adsorvente (sólido) (STUMM, 1992; STUMM; MORGAN, 1996).

As vantagens da adsorção incluem sua simplicidade de execução, requisitos operacionais baixos, facilidade de controle e ainda alta eficiência nos resultados (MCEWEN et al., 2013).

Apresentam grande capacidade adsortiva materiais com elevados valores de área superficial, uma vez que o mecanismo ocorre na superfície do adsorvente (VIANNA; VIANNA NETO, 2012). Podem ser naturais ou sintéticos (SOUZA, 2014) e ainda apresentar estrutura cristalina ou amorfa (ORTIZ, 2011).

De acordo com Ortiz (2011), em instalações industriais, frequentemente, se utiliza como materiais adsorvedores o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativa e algumas argilas.

4.2.1 Adsorção química e adsorção física

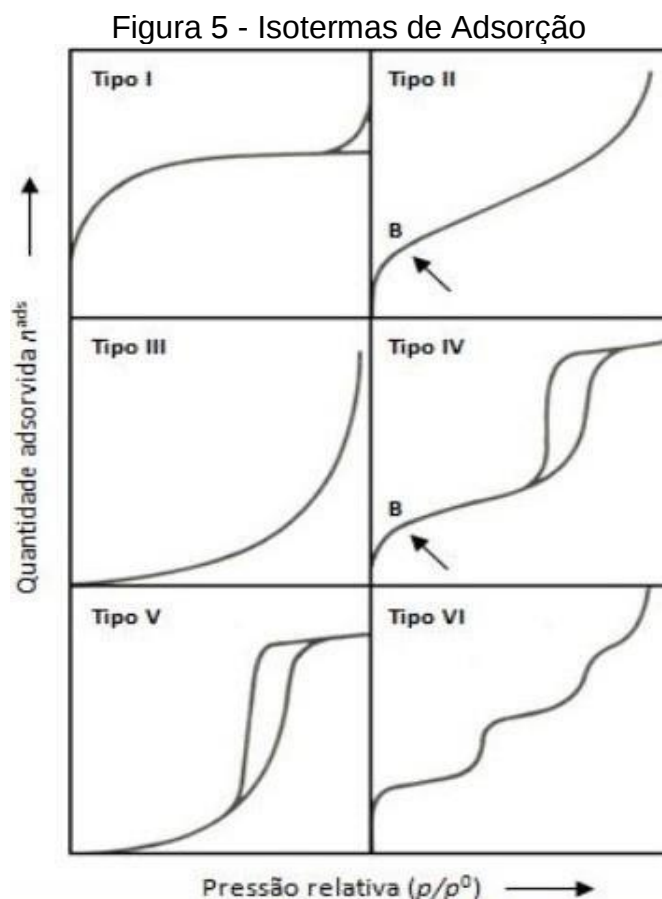
No processo de adsorção química – quimissorção, a interação do adsorvente com as moléculas do adsorvato são através de ligações químicas formando um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Sendo assim, a natureza das

espécies envolvidas é determinante na ocorrência da ligação química, sendo, portanto de natureza específica, ou seja, não ocorre para todas as espécies de adsorbato, apenas para elementos específicos (ORTIZ, 2011).

Na adsorção física – fisissorção, as moléculas se interagem na superfície do adsorvente mediante forças físicas de Van der Waals. Estas interações físicas, apesar de fracas, possuem um longo alcance. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é inalterada, portanto, pode ser chamada também de adsorção não-específica (LESSA, 2012).

4.2.2 Isotermas de adsorção

Isoterma de adsorção se refere à relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás, sempre à temperatura constante. A determinação das isotermas é importante e utilizada nos procedimentos de adsorção. A figura 5 mostra os seis tipos de isotermas de adsorção classificados pela IUPAC (1985).



Fonte: adaptado de IUPAC, 1985.

A isoterma reversível do Tipo I ocorre comumente em sólidos microporosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa (LESSA, 2012).

A isoterma reversível do Tipo II é obtida em adsorventes não-porosos ou macroporosos, e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada. O ponto B indica que a superfície da monocamada está saturada, e a partir deste ponto tem início à adsorção em multicamada (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo III é rara. Ela indica fraca interação entre adsorvente e adsorvato (IUPAC, 1985).

A característica das isotermas de adsorção do Tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Na isoterma do Tipo IV a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa. Cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida (ROUQUEROL, 1999).

A isoterma de adsorção V tem comportamento similar com a isoterma III, pois em ambos os casos, as isotermas indicam fraca interação entre adsorvente e adsorvato.

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).

4.2.3 Isoterma de Langmuir

Em 1918, Irving Langmuir propôs uma isoterma de gases adsorvidos em sólidos. O modelo utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. Esse modelo pressupõe que todos os sítios são energeticamente equivalentes e comportam apenas uma espécie, apresentando interações desprezíveis entre as espécies adsorvidas. A expressão do modelo de Langmuir é representada pela equação 1 e figura 6.

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

Onde

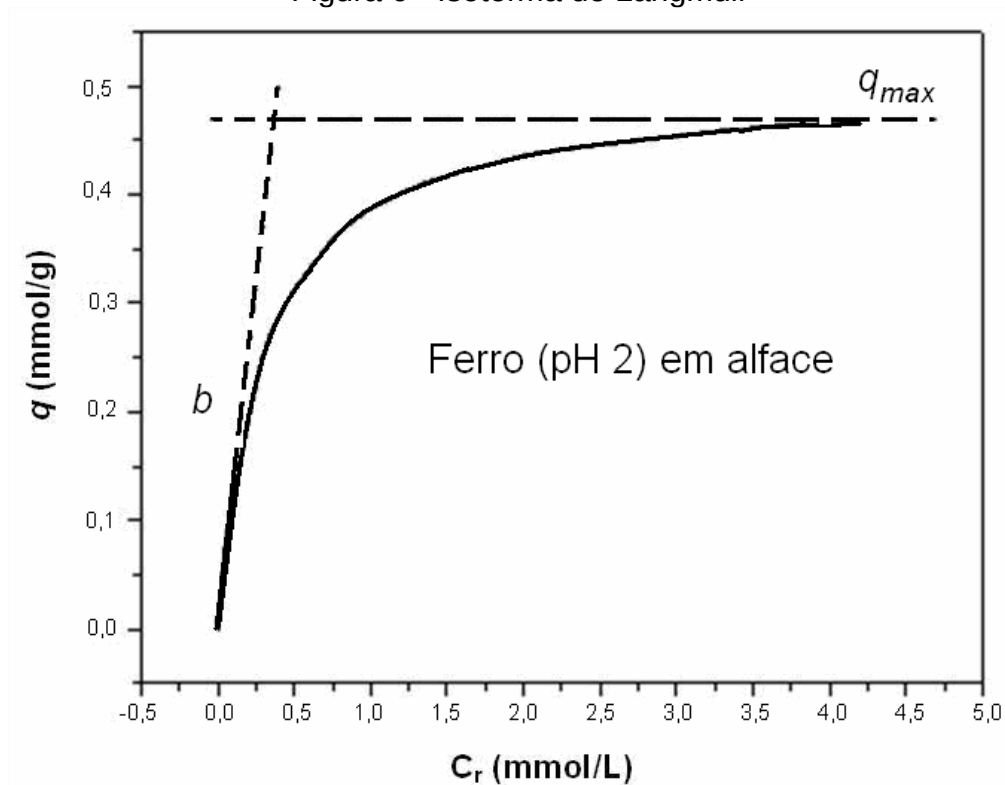
q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1});

$q_{\max}$ 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 (mg L^{-1}).

Figura 6 - Isoterma de Langmuir



Fonte: adaptado de Carvalho et al, 2005 apud Souza, 2014

Para a determinação da natureza de adsorção da isoterma é necessário o cálculo do fator de separação, R_L , determinado pela equação 2. Se ($0 < R_L < 1$) a adsorção é considerada favorável, porém o modelo é desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$) (Gonçalves, 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + (K \cdot C_i)} \quad (2)$$

Onde:

C_i é a concentração inicial da solução contendo o soluto.

4.2.4 Isoterma de Freündlich

A equação de Freündlich foi obtida empiricamente e admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida. O modelo apresenta algumas falhas em sistemas de adsorção com alta pressão e concentração (CASTELLAN, 2008). É representada pela equação 3 e figura 7.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

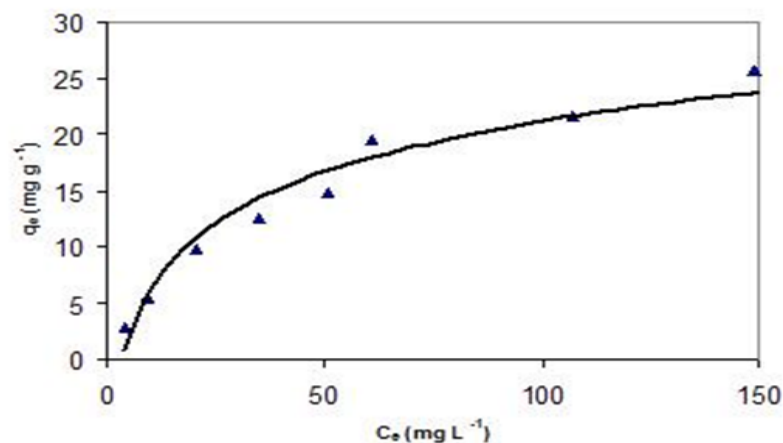
q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

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).

Figura 7 - Isoterma de Freündlich



Fonte: Heitmann (2014 apud Souza, 2014)

4.2.5 Isoterma de Freündlich- Langmuir

Também conhecido como modelo de Sips, o modelo de adsorção de Freundlich – Langmuir é utilizado em muitos casos de adsorção, sendo frequentemente observado o desenvolvimento de um modelo geral de adsorção que engloba os dois modelos propostos (ORTIZ, 2011; RODRIGUES et al, 2011 apud SOUZA, 2014). Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freündlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. A equação 4 e figura 8 descrevem o modelo (SOUZA, 2014).

$$q_e = \frac{q_{\max} \times (b \times C)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \times C)^{\frac{1}{n}}} \quad (4)$$

Onde:

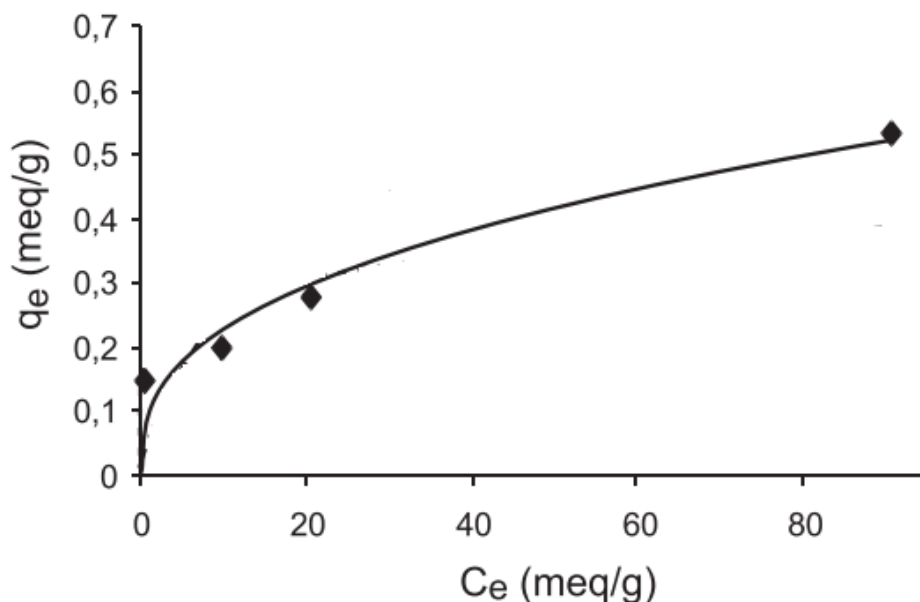
q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

$q_{\max}$ 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.

Figura 8 - Isoterma de Freündlich-Langmuir



Fonte: Shinzato et al, 2009

4.2.6 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

Brunauer, Emmet e Teller (1938) desenvolveram 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. A equação 5 e a figura 9 mostram a isoterma de BET (CASTELLAN, 2008).

$$v = \frac{v_m c p}{(p^o - p) \left[(c - 1) \left(\frac{p}{p^o} \right) \right]} \quad (5)$$

Onde:

v = volume medido em função de p

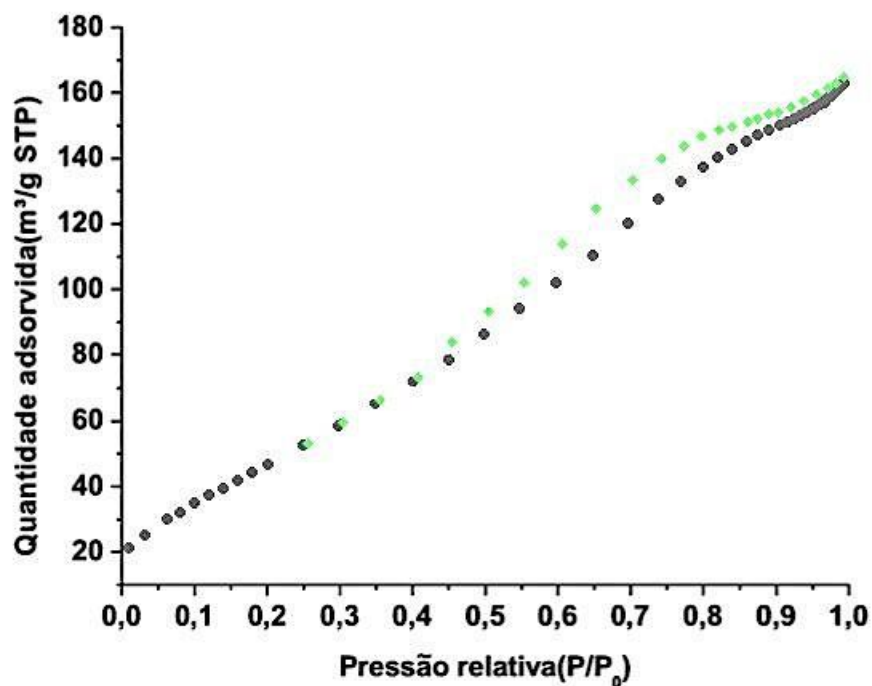
v_m = volume do gás adsorvido, medido nas CNTP

c = constante a ser determinada

p = pressão do gás

p^o = pressão de vapor do líquido (fluido) no equilíbrio

Figura 9 - Isoterma BET



Fonte: Nascimento et al., 2014

Se o adsorvente possui baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (HEITMANN, 2014). Assim, a adsorção é rápida inicialmente, uma vez que o mecanismo ocorre principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente.

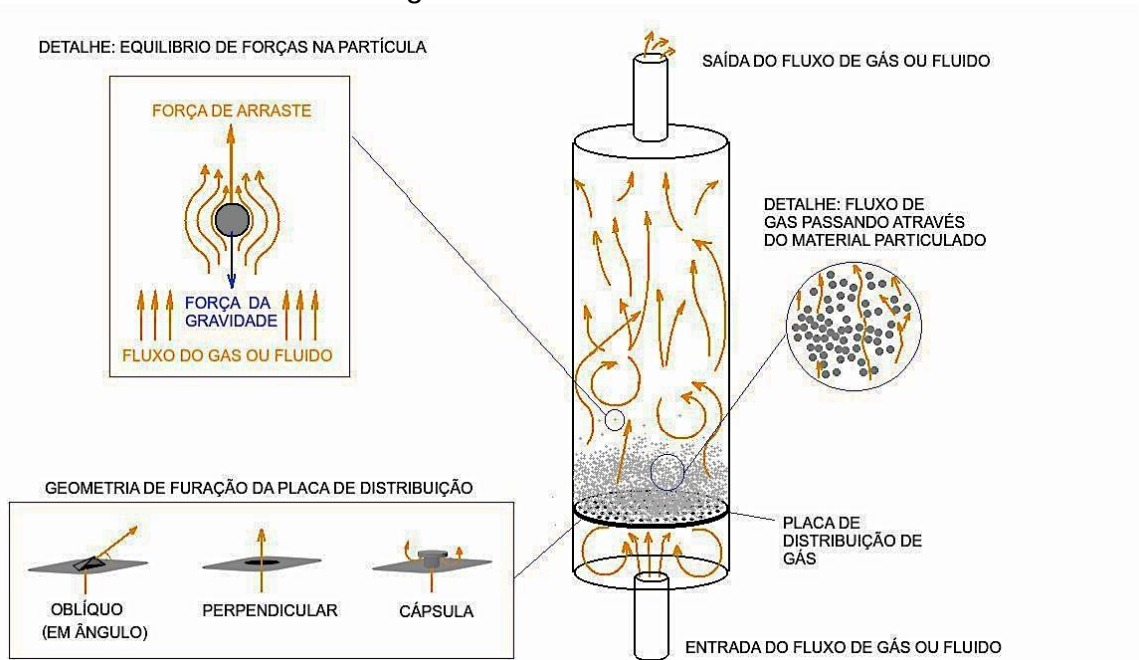
Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes possuam uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. A pequena dimensão das partículas do adsorvente oferece melhor eficiência de transferência de massa (ANDRADE, 2010).

4.3 LEITO FLUIDIZADO

Leito fluidizado é um dispositivo geralmente cilíndrico, posicionado em uma coluna vertical e de acordo com Souza (2014) possui em seu interior um prato distribuidor com sólidos finamente divididos, onde se passa um gás ou um líquido. O fluxo ocorre de baixo para cima. Possui um comportamento entre um leito estático e um em que os sólidos estejam suspensos num fluxo gasoso – como um fluxo pneumático. Quando um fluxo adequado inicia o percurso entre um leito material ocorre a fluidização do mesmo. De acordo com Pellegrino (2006), as partículas no leito são colocadas em contato mútuo, removendo as mais finas e as arrastando para fora no fluxo pelo jato de gás.

Este processo é utilizado em secagem industrial, tratamento de resíduos industriais, queima de enxofre produzindo ácido sulfúrico, dentre outras aplicações (PELLEGRINO, 2006). A figura 10 ilustra o esquema de um leito fluidizado.

Figura 10 - Leito fluidizado



Fonte: Gonçalves, 2016.

4.3.1 Vantagens e desvantagens da fluidização

Moreira (2012) apud Souza (2014), destaca as vantagens e desvantagens do leito fluidizado, sendo as principais:

Vantagens do leito fluidizado

- A área superficial é grande, pois as partículas podem ser bem menores favorecendo a transferência de calor e massa.
- Grandes velocidades de reação, comparadas aos reatores de leito fixo.
- Aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa.
- Os coeficientes de transferência de calor entre leito e paredes do equipamento ou tubos imersos são extremamente favoráveis.
- Fácil escoamento em ductos, pois os sólidos comportam-se como fluido.
- Favorecimento de transporte de energia devido à fluidez.

Desvantagens do leito fluidizado

- Impossibilidade de se manter temperatura e concentração ao longo do leito, não favorecendo uma reação específica, no caso de reações múltiplas.
- Dificuldade de calcular o tempo de residência médio, não sendo possível pré-determinar uma posição da partícula.
- Desgaste da parte interna do leito devido aos constantes impactos dos sólidos.
- Atrito intenso ocasionando produção de pó.

4.4 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita é o constituinte mineral dos ossos e dentes humanos, representando de 30% a 70% de suas massas. Este mineral raramente aparece em sua forma natural, porém sua estrutura é similar a fluorapatita, que pode ser encontrada em rochas ígneas e metamórficas, como em calcários cristalinos (COSTA et al., 2009).

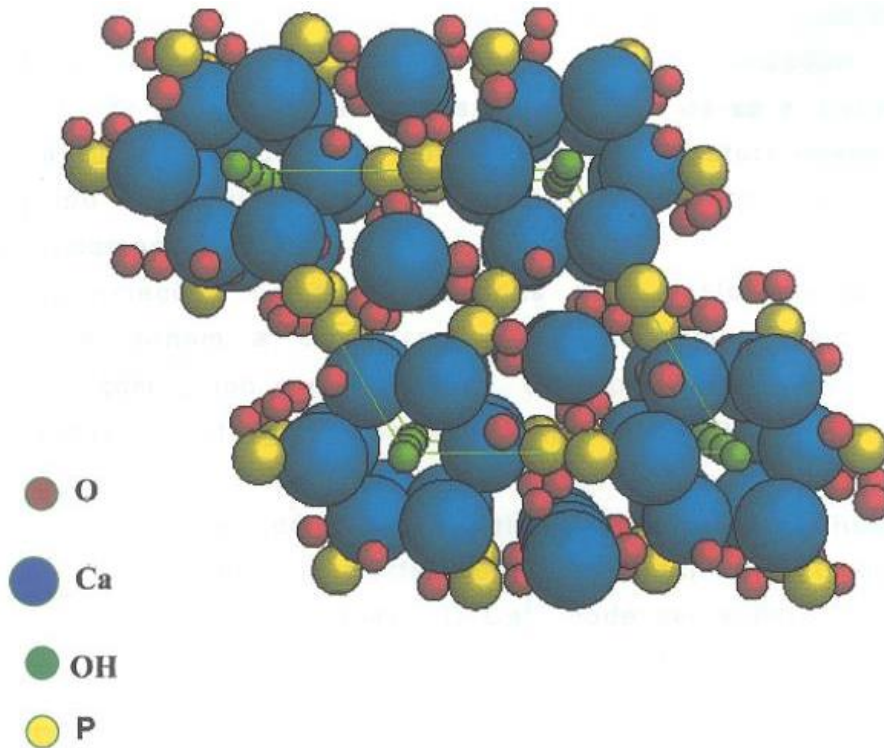
Embora a estrutura da apatita mineral seja conhecida desde 1930, a estrutura da HAP foi realmente esclarecida em 1964, quando as posições dos átomos de hidrogênio foram estabelecidas pela difração de raios X (JONES, 2001).

A HAP faz parte do grupo mineral apatita e sua fórmula estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67. Esta relação é importante na avaliação da solubilidade destes compostos, pois de forma geral, quanto maior a relação Ca/P, menor será a solubilidade. Sendo assim, a hidroxiapatita é o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel se comparado a outros (GOMES et al., 2012).

De acordo com Gomes et al. (2012) dois tipos de apatitas devem ser considerados: as 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. Sua forma cristalina geralmente é hexagonal, sua densidade é de $3,16 \text{ Kg/m}^3$ e os parâmetros de rede são $a = b = 0,9423 \text{ nm}$ e $c = 0,6875 \text{ nm}$. Os grupos OH estão ordenados no eixo c e os íons Ca^{2+}

ocupam duas posições diferentes. A figura 11 mostra o arranjo de uma célula unitária da hidroxiapatita.

Figura 11 - Rede cristalina da hidroxiapatita.



Fonte: Almqvist et al (1999).

São relatadas variações no comportamento e propriedades do material de acordo com o método utilizado para sua obtenção. Se alguns parâmetros de síntese como: temperatura de precipitação, pH do meio, tempo reacional, velocidade de adição de reagentes e temperatura do tratamento térmico, forem alterados pode-se obter diferentes morfologias e estequiometrias de fosfatos de cálcio (GOMES et al., 2012).

A HAP tem sido sintetizada de diversas formas, tais como blocos, grânulos ou recobrimentos, igualmente densos ou porosos, usando materiais precursores de custo baixo e disponível no comércio nacional. As novas rotas de produção geram um produto final bastante acessível, já que o grama de HAP de boa qualidade

comercializada no mercado nacional ou importada ainda tem um custo bastante elevado (RIBEIRO NETO et al., 2015).

Do ponto de vista da medicina, a hidroxiapatita é utilizada como biomaterial, uma vez que possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, podendo substituir ossos humanos em implantes e próteses (GOMES et al., 2012). Além disso, a composição uniforme, a segurança comprovada (não é tóxica, alergênica ou carcinogênica) e a microestrutura completamente controlável são características vantajosas desse material sintético (RIBEIRO NETO et al., 2015).

Além disso, Mavropoulos (1999) afirma que a alta capacidade da hidroxiapatita de adsorver moléculas faz dela um bom suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos.

A HAP ainda se apresenta eficiente no controle ambiental. É usada no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos. Sua capacidade de adsorção está relacionada à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido. A superfície da HAP permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que moléculas de água e, também proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície. Além disso, a estrutura cristalina da HAP lhe confere a facilidade de substituições catiônicas e aniônicas, sendo capaz de incorporar metade dos elementos da tabela periódica em sua estrutura (REILLY et al., 2007).

4.5 CASCA DE OVO

Ovos de galinha estão entre os alimentos favoritos do mundo. Eles são utilizados como produtos alimentares, comerciais e domésticos

Em 2009 Oliveira, Benelli e Amante afirmaram que 40% da produção de ovos têm origem nos países em desenvolvimento e apenas 20% nos países desenvolvidos. A China lidera o ranking com 41,1% da produção mundial.

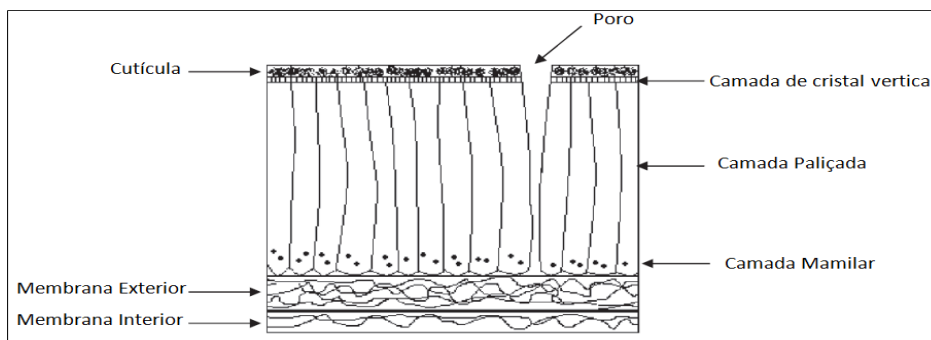
A industrialização de ovos possui vantagens econômicas, como estender a vida útil do produto e facilitar a conservação e transporte do mesmo. Porém gera-se uma

quantidade expressiva de cascas, sendo consideradas como resíduos de aproximadamente 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2009). Para reduzir o impacto ambiental, tentativas têm sido realizadas no intuito de encontrar possíveis aplicações em diferentes áreas (KINGORI, 2011 apud NAGABHUSHANA et al., 2016).

A casca de ovo contém uma membrana rica que favorece a atividade microbiológica. Se descartado no meio ambiente geram poluição e podem afetar a saúde pública. Desse modo, a disposição de resíduos de cascas de ovos é muito limitada ao redor do mundo e é um sério assunto nas indústrias de processamento de alimentos (QUINA et al., 2014 apud LEITE et al., 2016). Em muitos países, a maioria desse rejeito sólido é descartada principalmente em aterros sem qualquer tratamento, causando elevados custos financeiros e impactos ambientais.

A casca do ovo de galinha é uma biocerâmica natural e porosa. *In natura*, é composta de carbonato de cálcio (94% em massa), fosfato de cálcio (1% em massa), carbonato de magnésio (1% em massa) e matéria orgânica (cerca de 4% em massa) (CORREA; MANHÃES; HOLANDA, 2015). Uma estrutura policristalina perfeitamente ordenada é encontrada em toda a casca calcinada. A parte orgânica da casca de ovo é composta pelas camadas de membranas e pela cutícula. Já a porção calcificada consiste na camada mamilar, camada paliçada e camada de cristal vertical, mostradas na Figura 12 (PARSONS, 1982 apud BARBOSA et al, 2011).

Figura 12 - Estrutura da casca de ovo



Fonte: Barbosa et al., 2011

Nos últimos anos, grandes esforços têm sido realizados para se encontrar utilizações, como produto de alto valor agregado, para os componentes presentes nas cascas de ovos descartadas. Nesse cenário, a casca de ovo surge como fonte rica em carbonato de cálcio, que após sua conversão em óxido de cálcio, possui maior empregabilidade (CORREA; MANHÃES; HOLANDA, 2015). Dentre algumas aplicações em estudo encontram-se:

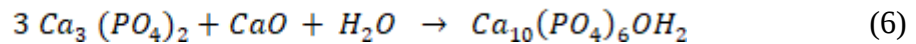
- ✓ desenvolvimento de materiais avançados a base de fosfato, como a hidroxiapatita, capazes de promover a osseointegração;
- ✓ capacidade do óxido de cálcio atuar como material termoluminescente (TL). Sendo TL um dos métodos mais sensíveis para estimar a concentração de defeitos de radiação ionizante (NAGABHUSHANA et al, 2016);
- ✓ atuação como um catalisador benéfico para o meio ambiente, consistindo em material adsorvente para remoção de íons poluentes, como o níquel (LACA, 2017);
- ✓ uso como um catalisador sólido e barato, mostrando excelente atividade catalítica na produção de biodiesel (BUASRI et al., 2013 apud NAGABHUSHANA et al, 2016).

De acordo com Olivares-Marin et al. (2013) após estudos sobre efeitos da morfologia, porosidade e estrutura cristalina do óxido de cálcio, foi observado que depois do tradicional, a maior adsorção de dióxido de carbono foi verificada em materiais obtidos através do óxido de cálcio proveniente da casca de ovo, sendo adsorvido em um ciclo de 120 minutos a 650°C 20,41% em massa de CO₂. Adicionalmente, Ives et al. (2008) apud Mohammadi et al. (2014) compararam o decréscimo na habilidade de captura de CO₂ do óxido de cálcio derivado da casca de ovo, da casca de mexilhão e do calcário. Resultados apontaram que o declínio na capacidade foi mais lento para a casca de ovo.

Sendo assim, o resíduo galináceo apresenta grande potencial como precursor na obtenção de biomateriais cerâmicos a base de fosfato de cálcio.

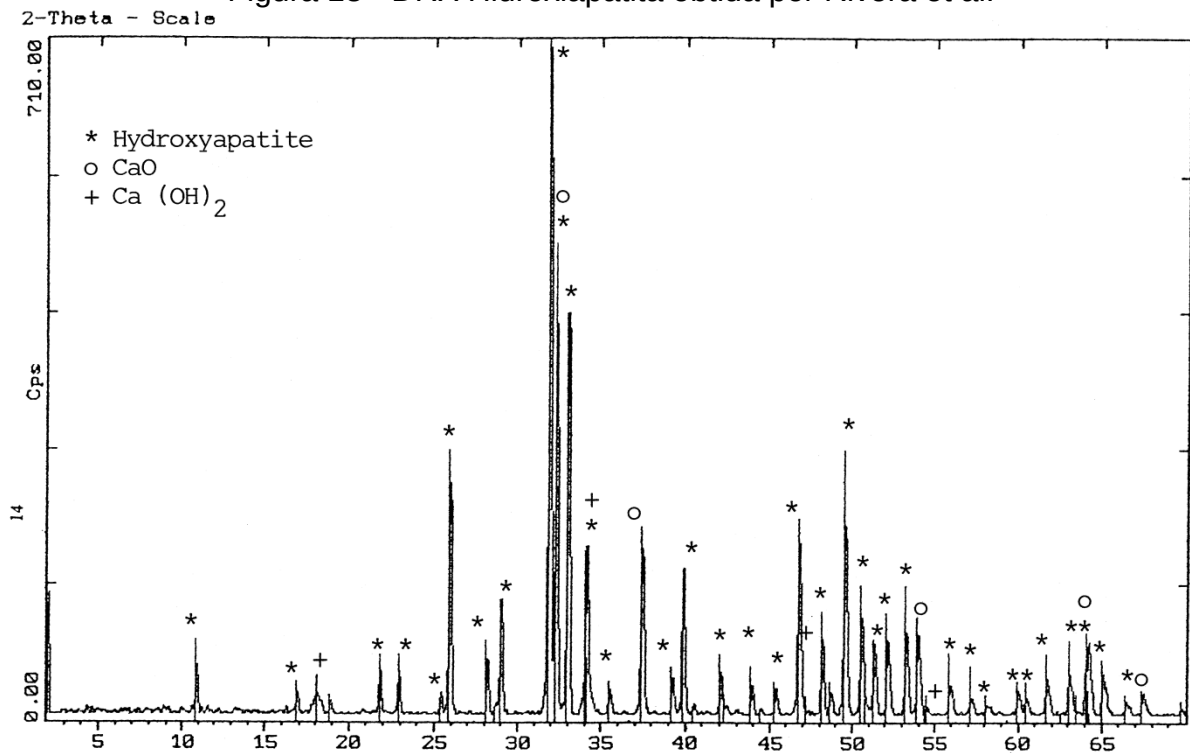
4.5.1 Obtenção da Hidroxiapatita a partir da casca de ovo

Rivera et al. (1999) propuseram uma rota de conversão da casca de ovo em óxido de cálcio durante um ciclo térmico de 900°C por 4 horas. A reação de síntese realizada pelos autores consiste em adicionar o óxido de cálcio a uma solução de fosfato de cálcio, assim como demonstrado na equação 6.



Após a síntese, a solução foi enviada novamente ao processo de calcinação. Dessa vez a 1050°C por 3 horas. Como demonstrado na Figura 13 o DRX da amostra concluiu que a hidroxiapatita foi obtida com sucesso. Apesar disso, os autores afirmam que o processo teve um gasto energético alto e que seria interessante sua otimização.

Figura 13 - DRX Hidroxiapatita obtida por Rivera et al.



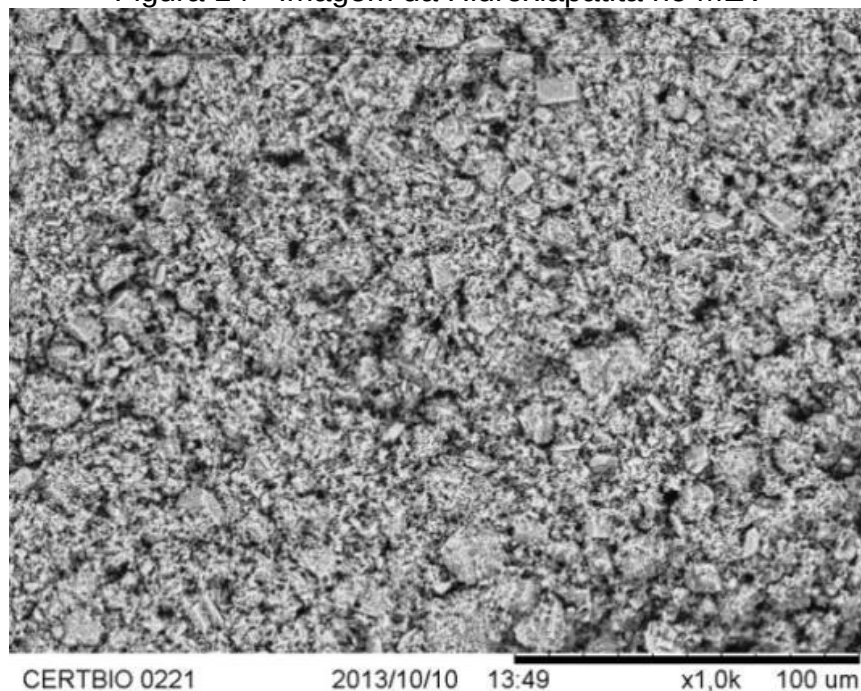
Fonte: Rivera et al., 1999

Santos et al. (2015) propuseram uma reação entre o óxido de cálcio e ácido fosfórico para a produção de hidroxiapatita. As cascas foram lavadas, secas em estufa e trituradas para a obtenção de pó. A calcinação foi realizada a 800°C por 3 horas.

A reação de síntese foi por meio de gotejamento controlado de ácido fosfórico a solução de hidróxido de cálcio (óxido de cálcio e água), sob temperatura de aproximadamente 80°C e agitação magnética. O produto permaneceu em agitação por 5 horas, até que o líquido fosse evaporado. A pasta viscosa restante foi levada a estufa para secagem e em seguida foi desaglomerada no almofariz e calcinada a 900°C por 2 horas. A imagem obtida pelo MEV está ilustrada na Figura 14.

Através dos padrões de DRX os autores concluíram que foi possível identificar a fase cristalina de HAP numa quantidade de 100%, indicando assim, que a metodologia foi eficaz.

Figura 14 - Imagem da Hidroxiapatita no MEV



Fonte: Santos et al., 2015

A micrografia para a hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo apresentou aglomerados com morfologia e tamanhos variados, com presença de poros, não sendo ideal para utilização como produto biomédico. Para a perfeita utilização na biomedicina é importante que o material seja composto de partículas de forma regular e superfície lisa, o que geralmente induz incorporação adequada do material ao tecido hospedeiro (SANTOS et al., 2015)

Variáveis como temperatura, pH do meio, velocidade de gotejamento do ácido e tempo de calcinação devem ser devidamente controlados. Se o pH do meio não for

devidamente controlado ou ainda, se a velocidade de gotejamento do ácido não for uniforme e próxima de 1mL/min (SANTOS et al., 2015), poderá ser obtido outras fases de fosfato de cálcio e não apenas HAP. Fases como, β -tricálcio fosfato, β -pirofosfato de cálcio e fosfato de cálcio amorfo poderão ser diagnosticadas nos ensaios de caracterização. Se o tempo e a temperatura de secagem forem inferiores a 24h e 100°C, respectivamente, Santos et al. (2015) afirmaram que a probabilidade de haver umidade no material será grande, podendo assim, influenciar na fase do produto final.

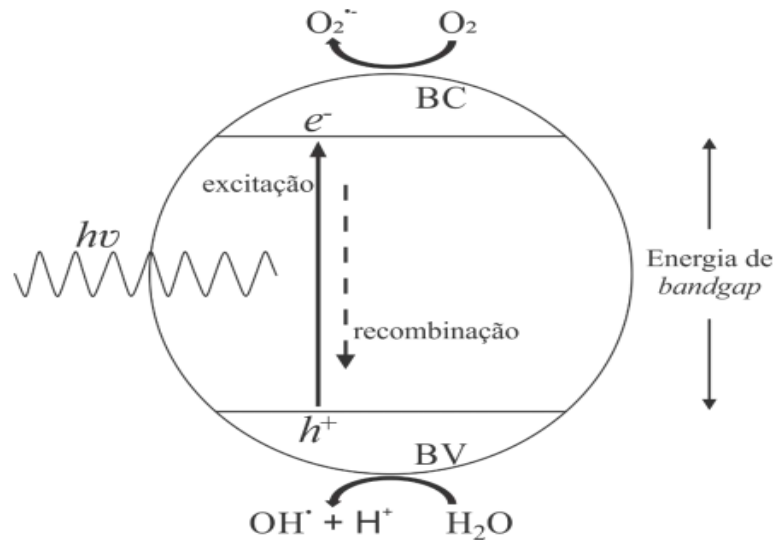
4.6 EFEITO FOTOCATALÍTICO

Fotocatálise é um tipo de catálise que utiliza energia luminosa. É utilizada atualmente para a remoção de poluentes do ar e água, pode ser aplicada em superfícies autolimpantes e na conversão de energia solar em energia química, como hidrogênio ou compostos orgânicos. A fotorredução é feita em uma interface sólido-líquido ou sólido-gás, por meio de um fotocatalisador - substância que pode alterar a taxa de uma reação química com a irradiação de luz. O principal papel do fotocatalisador é absorver a luz gerando cargas propícias a catalisar uma reação química (FERREIRA NETO, 2015).

Os catalisadores heterogêneos têm como características principais o aumento na velocidade das reações químicas e a possibilidade de regeneração do material (LINDINO et al., 2016).

No processo fotocatalítico, quando os elétrons desse material passam da banda de valência para a banda de condução, serão formadas lacunas positivas na banda de valência, as quais são capazes de gerar radicais oxidativos, devido aos potenciais bastantes positivos. Já a banda de condução é o sitio redutor devido ao excesso de elétrons. A figura 15 ilustra o processo, onde $h\nu$ é a incidência de luz, BC é a banda de condução, BV é a banda de valência, h^+ é a lacuna fotogerada e e^- é o elétron fotogerado (HSIAO et al., 2014).

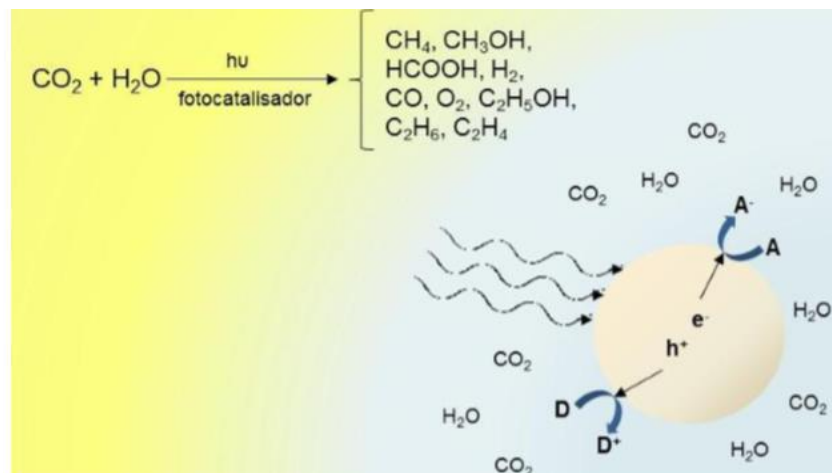
Figura 15 - Processo fotocatalítico



Fonte: Brito, 2013.

A fotocatalise é utilizada com sucesso por muitos pesquisadores na redução do CO_2 , como discutido por Anpo et al. (1997), Varghese et al. (2009), Qin et al. (2011), entre outros.

De acordo com Paulino (2015) fotossíntese artificial é realizada por meio da redução do CO_2 empregando uma irradiação como forma de energia de ativação da catalise. Também conhecida como fotorredução catalítica do CO_2 , essa tecnologia tem como objetivo produzir compostos de interesse ambiental (O_2 e C) ou energético replicando o fenômeno da fotossíntese realizada pelas plantas (Vide Figura 16).

Figura 16 - Esquema representativo da fotorredução catalítica de CO_2 com água.

Fonte: Paulino, 2015.

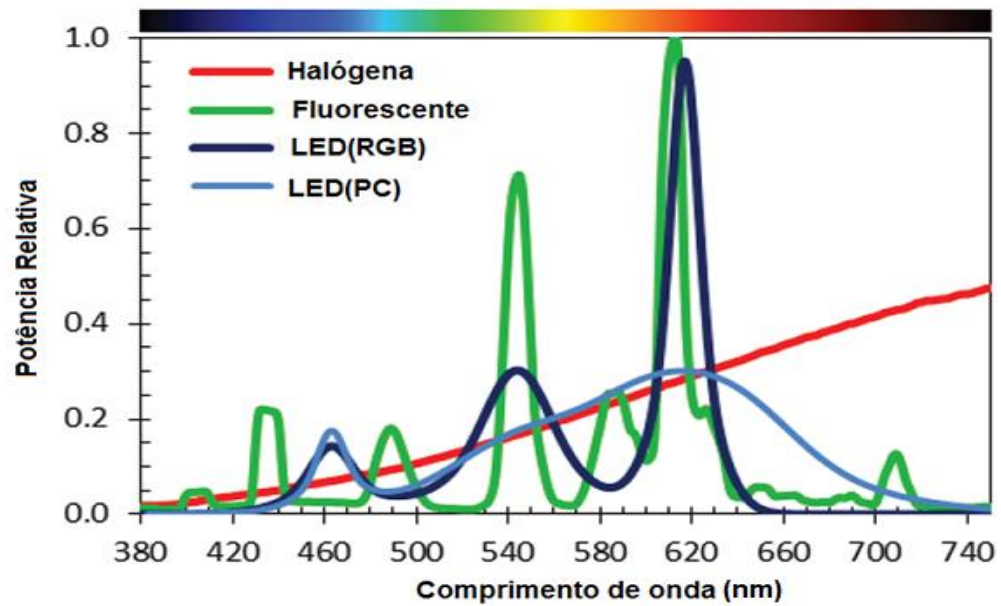
A radiação solar na região do ultravioleta pode ser classificada em três tipos: UVA, UVB e UVC. A radiação UVA tem um comprimento de onda de 320 a 400 nm, e são os de maior incidência na superfície terrestre, uma vez que não são absorvidos pela camada de ozônio. A radiação UVB, tem comprimento de onda na faixa de 280 a 320 nm, são parcialmente absorvidos pela camada de ozônio, por isso apresentam maior incidência durante o verão, principalmente, no período das 10h às 16h, em regiões de altitudes elevadas e próximas à linha do Equador. Já a radiação UVC apresenta um comprimento de onda menor que 280 nm, sendo, portanto, a radiação eletromagnética que menos se aproxima da luz visível. São muito nocivos à biosfera, porém, não acometem a Terra porque são completamente absorvidos pela camada de ozônio. Através de fontes artificiais, a radiação UVC é aplicada na esterilização de materiais cirúrgicos e em processos de tratamento de água, graças à sua propriedade bactericida (PAULINO, 2015).

A luz fluorescente, fonte artificial de energia, também emite radiação ultravioleta, porém em níveis menores que a radiação proveniente do sol. Em 2015 a *Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency* – ARPANSA, na Austrália, publicou um estudo no qual foram mensuradas as emissões de radiação ultravioleta de 24 tipos diferentes de lâmpadas fluorescentes, de diversos fabricantes, e concluíram que nenhuma lâmpada testada emitia níveis significativos de radiação ultravioleta a uma distância de 10 centímetros. No mesmo estudo concluíram que 8 horas de exposição a uma luz fluorescente equivale a 3 minutos de exposição solar em Brisbane, na Austrália.

A literatura relata que a hidroxiapatita apresenta absorção na região do espectro eletromagnética do ultravioleta com máximo em torno de 207 nm, 5,99eV (ARAUJO et al., 2010). As luzes artificiais possuem um espectro de emissão diferente da faixa de absorção da hidroxiapatita, como pode ser observado na figura 17.

Na área de controle ambiental por meio da remediação fotocatalítica, alguns estudos têm sido realizados utilizando a hidroxiapatita na degradação de compostos orgânicos poluentes (SHARIFFUDDIN et al., 2013).

Figura 17 – Comprimento de ondas de lâmpadas comerciais.

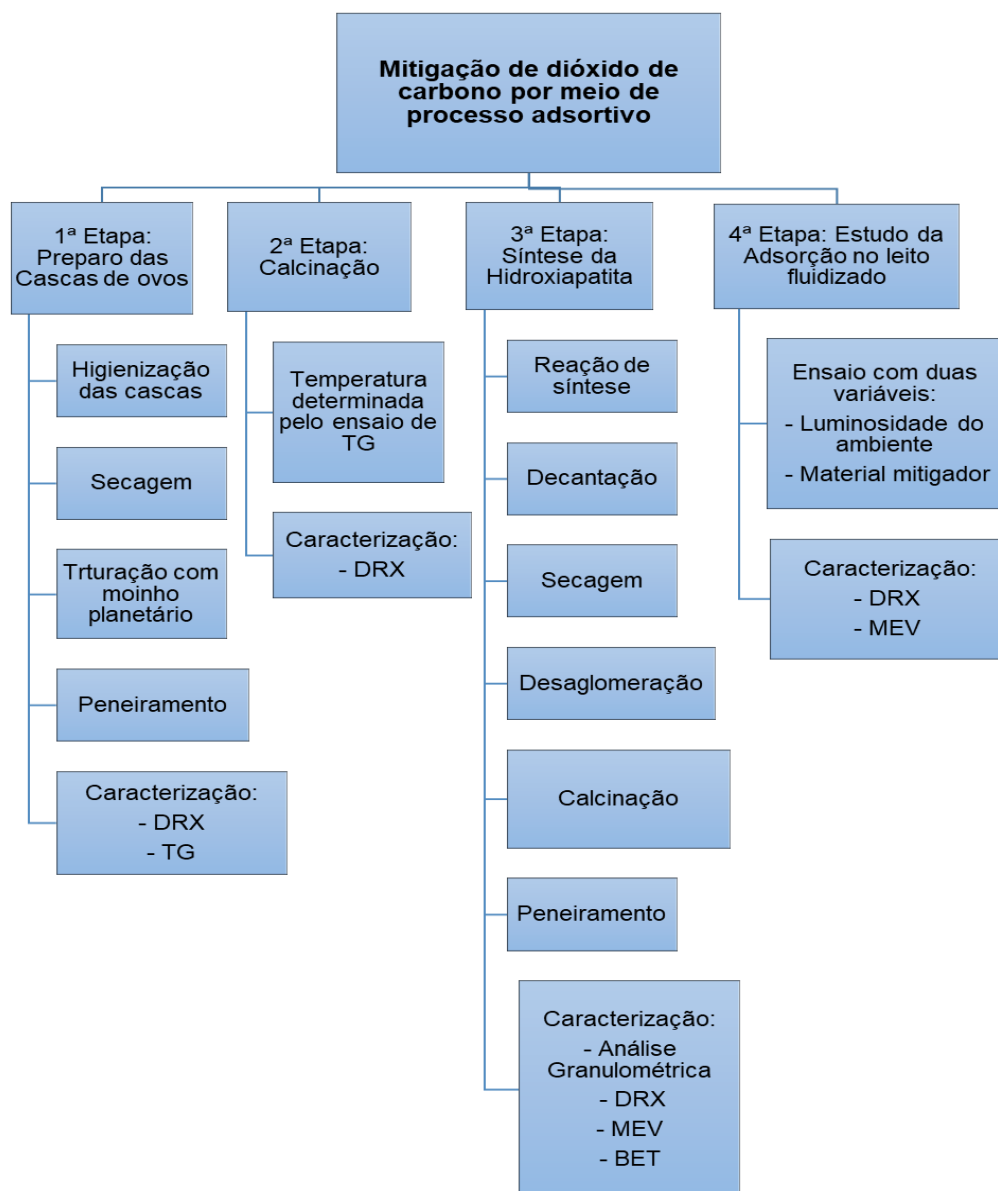


Fonte: Adaptado de Instituto Newton Braga, 2016

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para estudo da adsorção de CO₂ com hidroxiapatita foram divididos em quatro etapas representadas na figura 18, visando ilustrar os processos de preparo da hidroxiapatita, a partir da casca de ovo, caracterizações físico-químicas, ensaios de adsorção e a análise dos materiais após a adsorção.

Figura 18 - Metodologia desenvolvida no procedimento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1 MATERIAIS E REAGENTES

As cascas de ovos foram gentilmente cedidas pela empresa Vilma Alimentos, localizada em Contagem – MG. Para a obtenção do óxido de cálcio por meio da casca de ovo foi utilizado apenas água destilada.

A hidroxiapatita foi produzida por uma rota na qual além do óxido de cálcio era necessário ácido fosfórico. A HAP obtida foi submetida à desaglomeração, peneiramento e parte dela foi calcinada.

O material mitigador que foi usado no leito fluidizado é a amostra calcinada e não calcinada. A mistura gasosa foi composta de CO₂ com grau de pureza de 99,8% (classe industrial) e ar comprimido, composto por 78% de N₂ e 21% de O₂, ambos secos.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparo da casca de ovo

Inicialmente foi realizada uma lavagem em água corrente e retirada da albumina das cascas dos ovos de galinhas. Após estarem limpas, com cor branca e livre de corpos estranhos em sua superfície, as cascas dos ovos foram secas em estufa por 24 horas a 105°C. Em seguida foram moídas em moinho planetário. O moinho utilizado foi da marca Fritsch, modelo Pulverisette 5, disponível no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais CEFET-MG. Em seguida foram peneiradas utilizando a abertura de 100 mesh.

5.2.2 Caracterização da casca de ovo

Uma amostra de casca de ovo foi analisada por Difração de Raios X (DRX) e Análise de Termogravimetria (TG). O objetivo da DRX foi certificar as fases presentes na casca de ovo. 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

40 kV e corrente de 30mA, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Os dados da curva DRX foram coletados em intervalos de varredura de 10° a 80°, com velocidade de 2° por minuto e passo de 0,02° a cada 60s.

Já a TG foi necessária para identificação da temperatura de decomposição do material. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até a temperatura de 900°C. Foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do departamento de Química do CEFET-MG.

5.2.3 Obtenção do óxido de cálcio

O pó da casca foi submetido à calcinação por 1 hora e 30 minutos, na temperatura determinada no ensaio de TG, para a obtenção do óxido de cálcio. A reação de calcinação está exemplificada na equação 7. O forno utilizado foi da marca Magno e potência 5,5 kW.

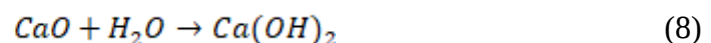


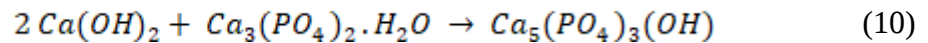
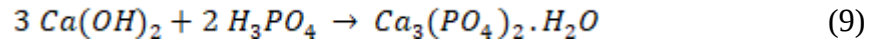
5.2.4 Caracterização da casca de ovo após calcinação

Uma amostra do pó calcinado foi analisado por DRX com o objetivo de comprovar a eficácia da etapa. Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalos de varredura de 10° a 80°, com velocidade de 2° por minuto e passo de 0,02° a cada 60s.

5.2.5 Síntese da hidroxiapatita

A reação de síntese ocorre conforme as equações 8 a 10.





A rota utilizada neste trabalho foi uma adaptação da Patente de Palmer 1989. É importante ressaltar que as etapas foram realizadas com agitação magnética e devido controle de pH. Em seguida, o produto foi decantado e o líquido sobrenadante descartado. A pasta viscosa restante foi levada à estufa a 105°C por 24 horas. Após a secagem, o produto foi desaglomerado e dividido em amostra não calcinada e amostra calcinada a 800°C por 1 hora. Ambas as amostras foram peneiradas entre 270 e 400 mesh para se obter granulometria entre 37µm e 53µm.

5.2.6 Caracterização do material obtido

O material obtido passou por caracterização através de Difração de Raios X, onde os dados da curva foram coletados em intervalos de varredura de 5° a 80° com velocidade de 2° por minuto e passo de 0,02° a cada 60s.

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras foram recobertas com ouro e, analisadas com o microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo Superscan SSX, com EDX acoplado. As fotomicrografias foram tiradas com ampliação de 1000x.

A fim de verificar o tamanho médio das partículas foi realizada a caracterização por granulometria a laser. Para este teste foi utilizado um granulômetro a laser da marca ACIL, modelo 1090, instalado no Laboratório de Cerâmicas Finas do CEFET-MG.

Para o ensaio de superfície específica (Fisissorção de Nitrogênio) - Método de BET, foi utilizado o equipamento NOVA2200e da marca *Quantachrome Instruments* disponível no Laboratório de Cerâmicas Finas do CEFET-MG. Este ensaio tem por objetivo determinar a área superficial como também dos poros das amostras.

5.2.7 Estudo da adsorção de CO₂ em leito fluidizado

A metodologia para mitigação proposta consiste na adsorção das moléculas de CO₂ na superfície da hidroxiapatita obtida. Neste processo ocorre a simulação do tratamento dos efluentes, compondo-se na utilização de um gás sintético formulado pela mistura de CO₂ e ar comprimido, ambos secos (SOUZA, 2014).

Foram conduzidos ensaios com as seguintes variáveis: material mitigador (amostra não calcinada e amostra calcinada a 800°C) e presença ou ausência de luz. Durante os ensaios com luz ambiente, foi observada forte incidência de raios solares no Laboratório de Fundição do CEFET-MG – local escolhido para realização dos ensaios de adsorção. Para a ausência de luz uma lona preta foi colocada no leito para impedir a incidência de raios solares. A temperatura diária nos dias dos ensaios era, em média, 30°C, e a umidade relativa do ar, em torno de 59,5±1%.

Foram realizados cinco ensaios em cada condição, para verificação da repetibilidade e análise estatística dos resultados.

O equipamento para o ensaio é composto por um sistema móvel com uma coluna de fluidização, ilustrado na figura 19. Essa coluna possui três entradas tangenciais para o ar comprimido e uma entrada para o fluxo de CO₂. Para simular uma fonte de emissão de efluentes gasosos é necessário conectar o equipamento de fluidização a um cilindro de CO₂ com grau de pureza de 99,8% (classe industrial) e ao ar comprimido, composto por 78% de N₂ e 21% de O₂. A figura 20 ilustra o esquema de montagem do circuito.

O ajuste da composição dos efluentes foi uma etapa detalhada e necessária. O ensaio de adsorção foi realizado após o ajuste da mistura para (14±1)% CO₂ com 68% de N₂ e 18% de O₂ (SOUZA, 2014). Após a calibração, o ensaio foi iniciado. Os ensaios foram realizados com 40g do material em pó.

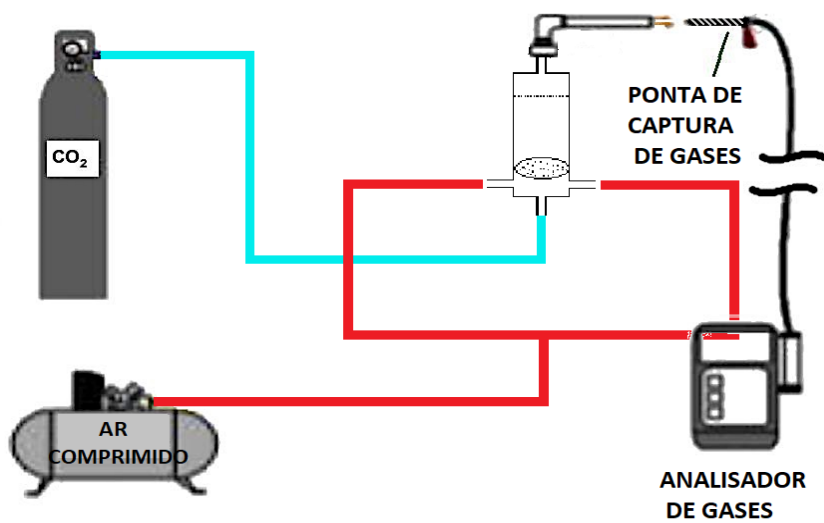
Para controle foi anotado, a cada 10 minutos, o valor de CO₂ indicado na tela do analisador de gases portátil TD 6000, da marca Tecnomotor, à saída da coluna de fluidização. Essa medição foi realizada durante todo o ciclo de 180 minutos, tempo necessário para a estabilização. Ao final de cada ensaio era gerado um gráfico de tempo x concentração de CO₂.

Figura 19 - Leito Fluidizado



Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 20 - Esquema da fonte de efluentes e o equipamento de fluidização



Fonte: Próprio autor (2018)

5.2.8 Caracterização após ensaio de fluidização

A fim de verificar as fases presentes ao final do ensaio, foi realizada caracterização por DRX nas amostras. O equipamento utilizado foi da marca *Rigaku Corporation* modelo D\MAX-2000 ULTIMA PLUS, localizado no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Os dados da curva de DRX foram coletados em intervalo de 5° a 80° , com velocidade de 2° por minuto e passo de $0,02^\circ$ a cada 60s.

Ainda com o intuito de caracterizar as amostras após os ensaios de adsorção, foi realizada microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias, de ampliação 1000X, permitiram uma análise morfológica das amostras.

Por meio dos dados coletados durante os ensaios de adsorção foi gerado um gráfico de tempo x concentração de CO_2 , que permitiu determinar a quantidade de CO_2 adsorvido. O procedimento de cálculo utilizado foi descrito por Souza (2014), em que a área acima da curva, e abaixo do limite de $14 \pm 1\%$, representa a quantidade de CO_2 adsorvida. Multiplicando o valor dado pela vazão dos efluentes gasosos (39L/min) tem-se a quantidade, em volume, de CO_2 adsorvido.

5.2.9 Análise estatística dos resultados

Para comparação das médias populacionais de duas amostras diferentes o test t pode ser utilizado (DEVORE, 2010).

A análise estatística foi realizada a fim de determinar se há influência da radiação solar nos ensaios, bem como para verificar a influência do processo de calcinação no processo de mitigação de CO_2 . Para isso, por meio do test t, disponível no Microsoft Excel, é feita uma comparação entre os resultados dos ensaios com luz e sem luz e com o material sem calcinar e calcinado. O test t foi realizado com nível de confiança de 95% e nível de significância (α) = 5%.

Rejeita-se a hipótese nula H_0 de que as médias são iguais ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) para $p < \alpha$ sendo $\alpha = 0,05$, ou seja, para $p < 0,05$, aceita-se a hipótese de que há diferença estatisticamente significativa entre as médias.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

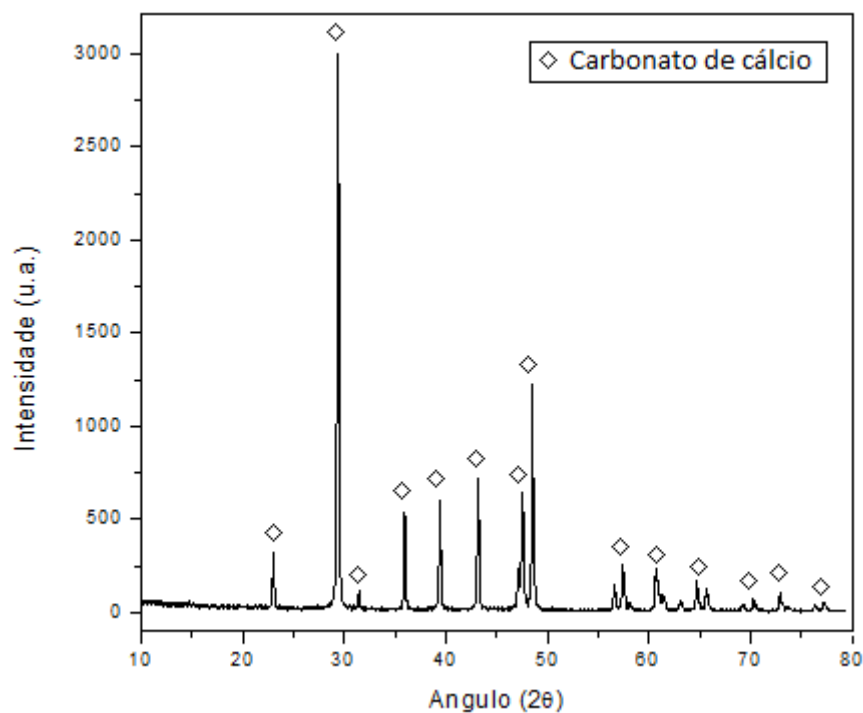
6.1 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

6.1.1 DRX e TG da casca de ovo

A difração de raios X obtida foi comparada com cartão de referência 862334 da base de dados PDF2 do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) para identificação das fases. O difratograma com os valores de intensidade de picos em função do ângulo 2θ foi gerado no software Origin.

A análise de DRX da casca de ovo pura, figura 21, comprova que em sua grande maioria é composta de CaCO_3 .

Figura 21 - DRX da casca de ovo



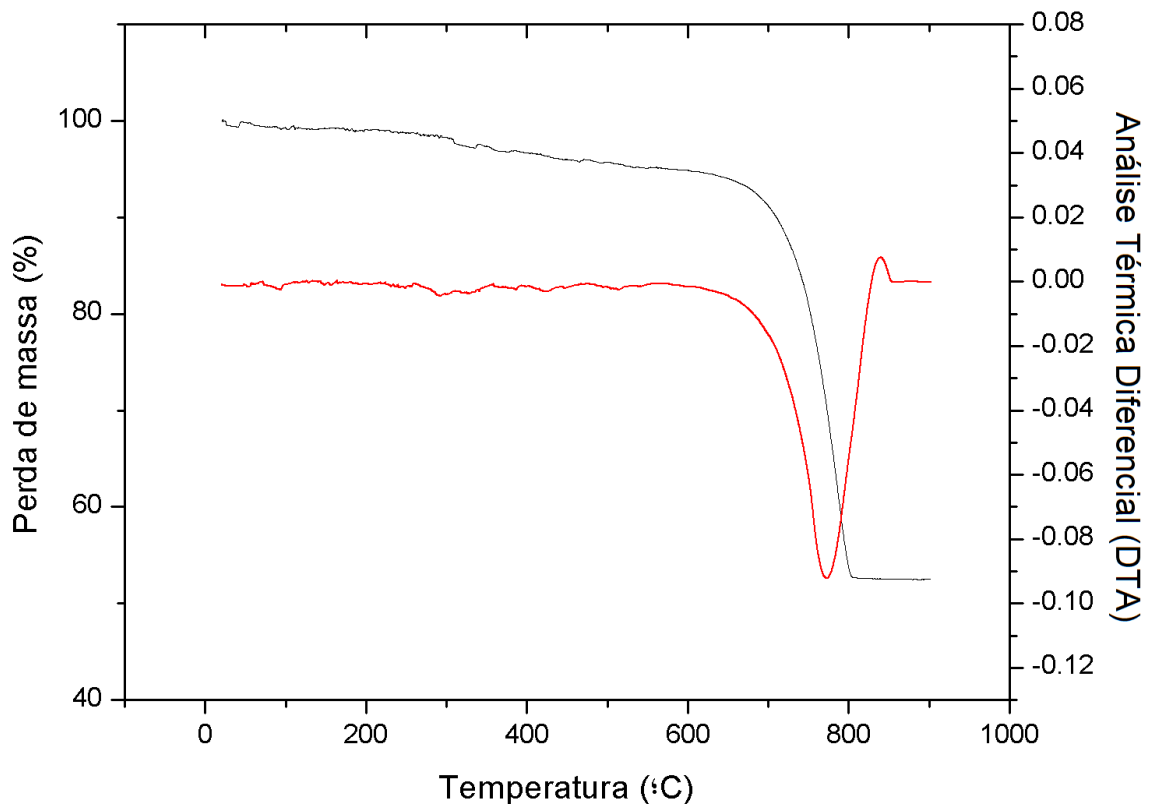
Fonte: Próprio autor.

Para a determinação da temperatura ideal de calcinação, foi realizado um ensaio de Termogravimetria em uma amostra da casca de ovo. Como pode ser observada na figura 22, a temperatura de decomposição da casca de ovo é de 805°C, e a

quantidade aproximada de massa decomposta até 600°C é de 5%, sendo esta fração representada por água e matérias orgânicas. Após a temperatura de 600°C há a decomposição do carbonato de cálcio, uma fração de aproximadamente 95% da composição da amostra. Este resultado está de acordo com análise feita por outros autores, como Rodrigues e Ávila (2017).

A curva da termogravimetria (TG) está representada em preto na figura 22. A curva da análise térmica diferencial (DTA) está representada na cor vermelha na mesma figura e apresenta um pico endotérmico na faixa de temperatura entre 700°C a 850°C. Este pico é referente à perda de massa proveniente da calcinação do material.

Figura 22 – Curva de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial da casca de ovo seca



Fonte: Próprio autor.

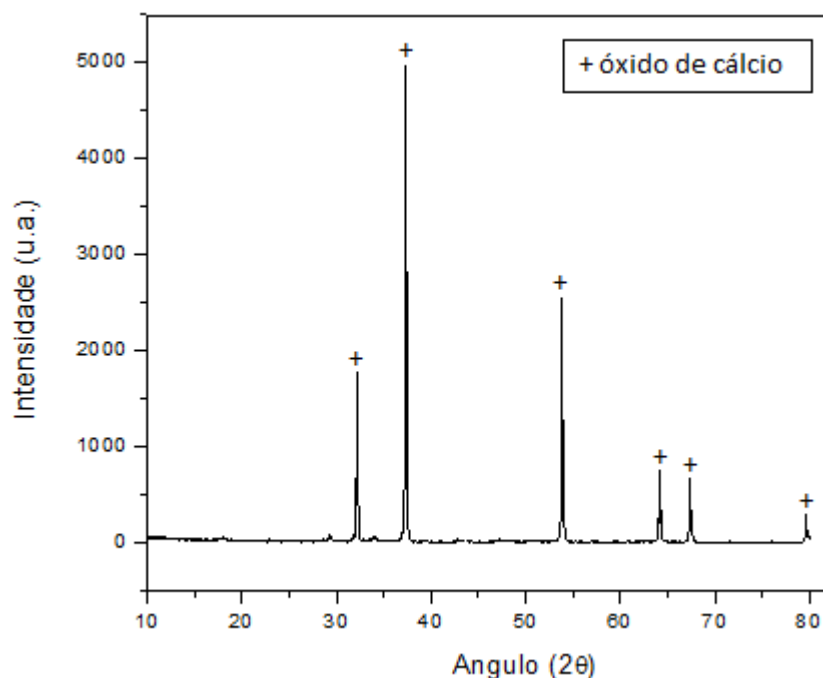
Apesar de a temperatura ser em torno de 800°C foi escolhida 900°C, como no trabalho de Rivera et. al. (1999), para a calcinação, tendo assim maior garantia de eficácia do processo de descarbonatação.

6.1.2 DRX do pó calcinado

O pó calcinado foi levado à análise de DRX para a certificação da obtenção do óxido de cálcio. O resultado encontra-se na figura 23. Pode ser observado que nesta etapa foi obtido 100% de óxido de cálcio.

A difração obtida foi comparada com cartão de referência 431001 da base de dados PDF2 do ICDD para identificação das fases. O difratograma com os valores de intensidade de picos em função do ângulo 2θ foi gerado no software Origin.

Figura 23 – DRX do pó calcinado



Fonte: Próprio autor.

6.1.3 DRX da hidroxiapatita

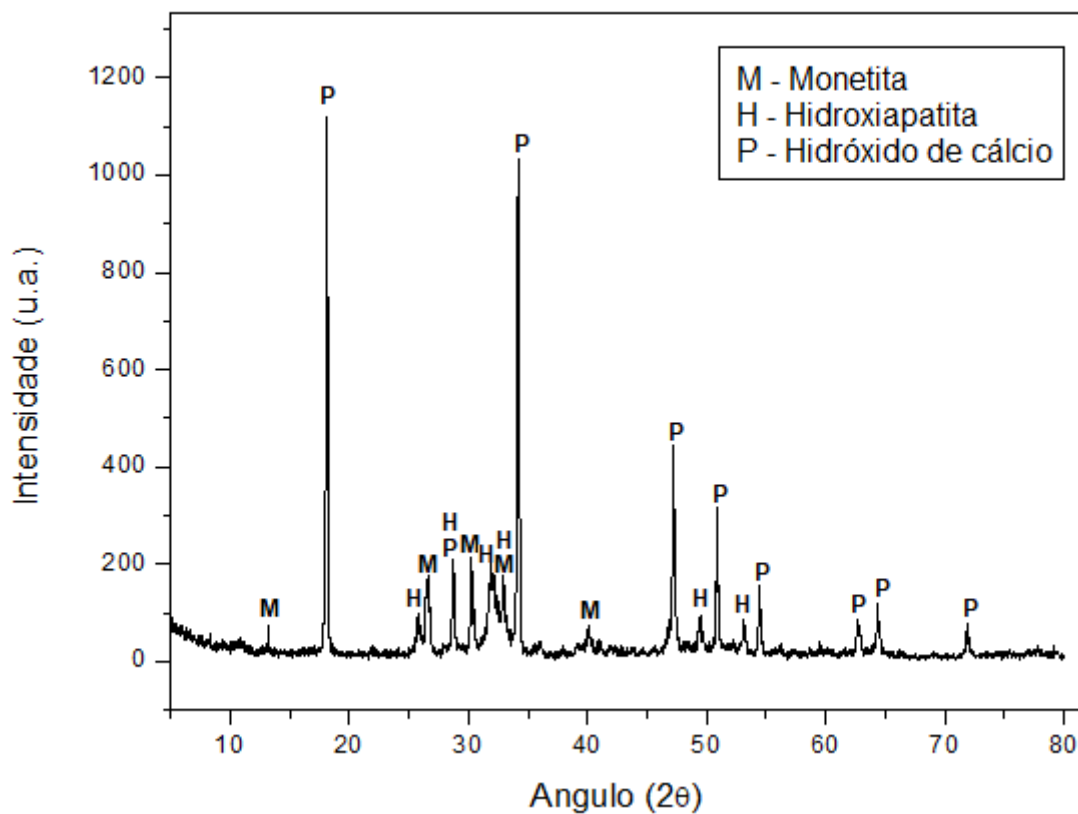
As difrações obtidas foram comparadas com os seguintes cartões de referência da

base de dados PDF2 do ICDD:

- 090432 para Hidroxiapatita
- 441481 para Hidróxido de cálcio
- 090080 para Monetita (Fosfato de cálcio)
- 090169 para β -Tricálcio Fosfato

O DRX da amostra não calcinada, figura 24, apresenta 3 fases majoritárias: Hidróxido de cálcio, Hidroxiapatita e Monetita. A presença do hidróxido de cálcio é justificada pela síntese do material, uma vez que tal reagente deve ter ficado em excesso.

Figura 24 - DRX da amostra não calcinada

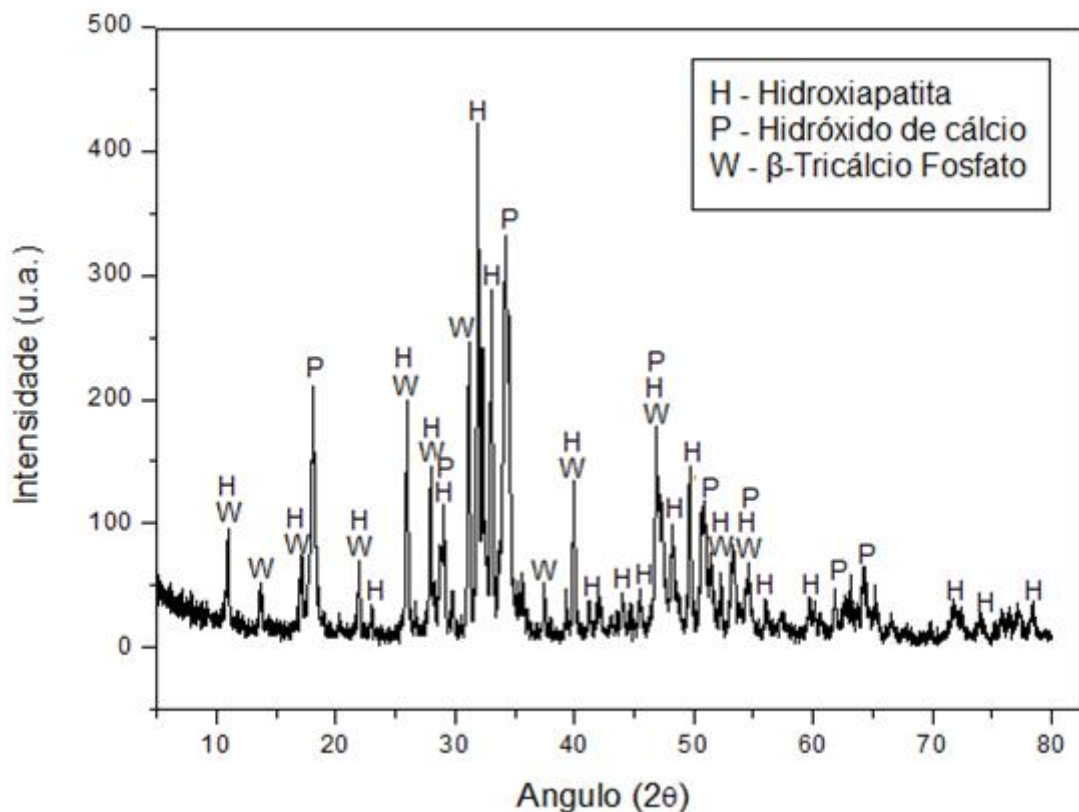


Fonte: Próprio autor.

Já na figura 25 pode ser observado o DRX da amostra calcinada a 800°C. Foram

identificadas 3 fases presentes. Nota-se o surgimento de uma nova fase, o β -Tricálcio Fosfato. Esta nova fase surgiu devido ao tratamento térmico e é correspondente à decomposição da hidroxiapatita. Percebe-se, da mesma forma, o desaparecimento da fase Monetita, uma vez que é uma fase preliminar da hidroxiapatita e desaparece com o tratamento térmico. Além disso, a quantidade de picos de hidroxiapatita aumentou com o resultado do tratamento térmico.

Figura 25 – DRX da amostra calcinada



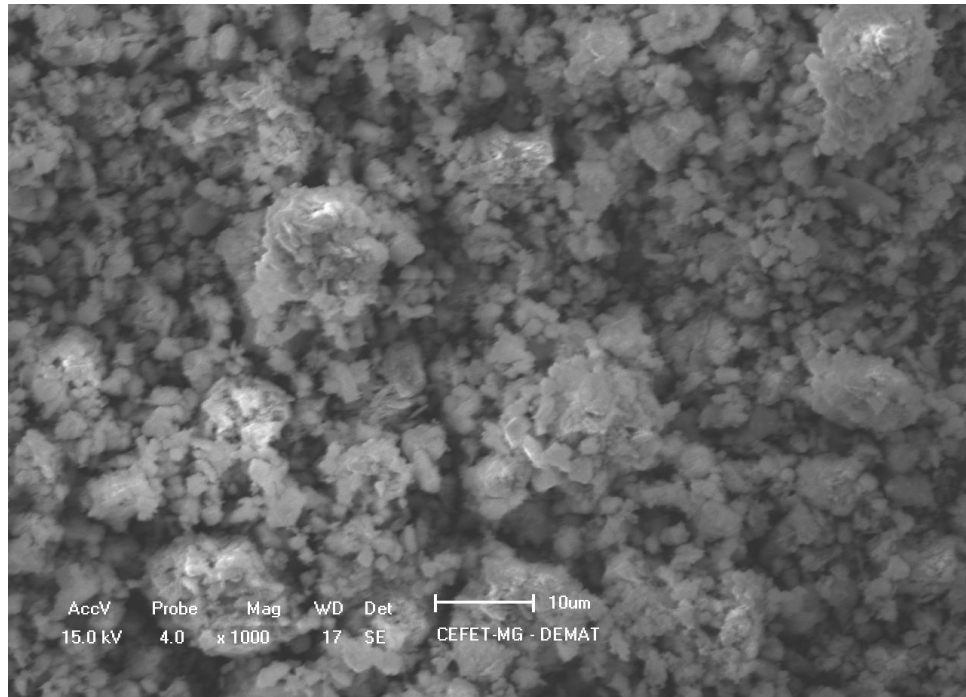
Fonte: próprio autor

6.1.4 Fotomicrografia da hidroxiapatita

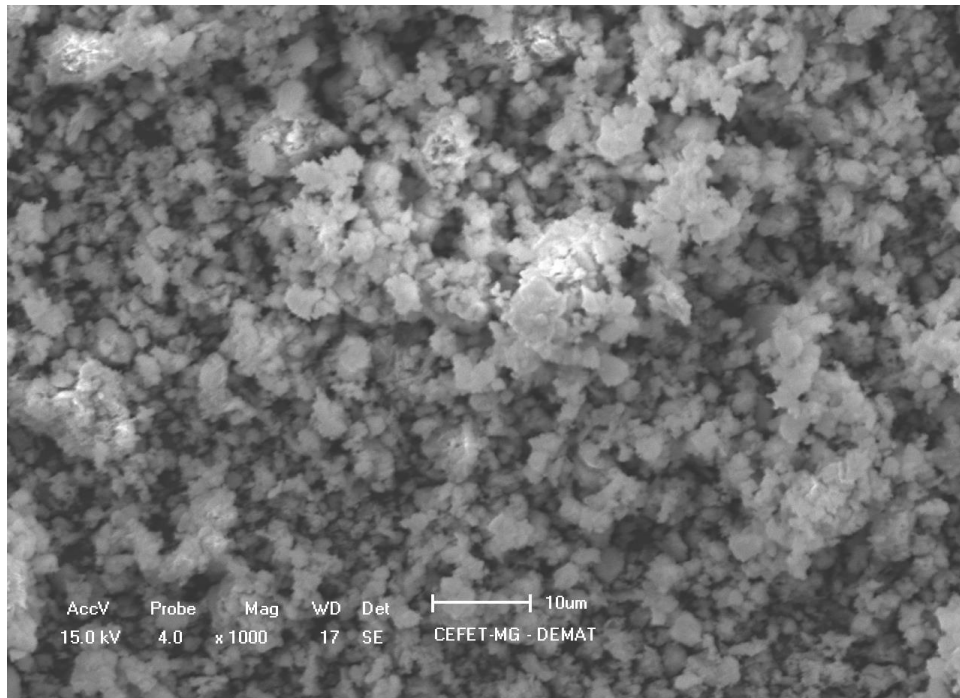
Podem ser observados na figura 26 aspectos morfológicos e topográficos da superfície das partículas. Por meio da fotomicrografia de MEV pode-se constatar que os pós, tanto da amostra calcinada quanto da amostra não calcinada, são constituídos por partículas e placas pequenas (coloidais) formando aglomerados com certa coesão entre estas, possuindo formatos irregulares ou pontiagudos. Observa-se que a amostra não calcinada apresenta mais aglomerados em suas

partículas.

Figura 26 - Fotomicrografias de MEV.



(a) Amostra não calcinada



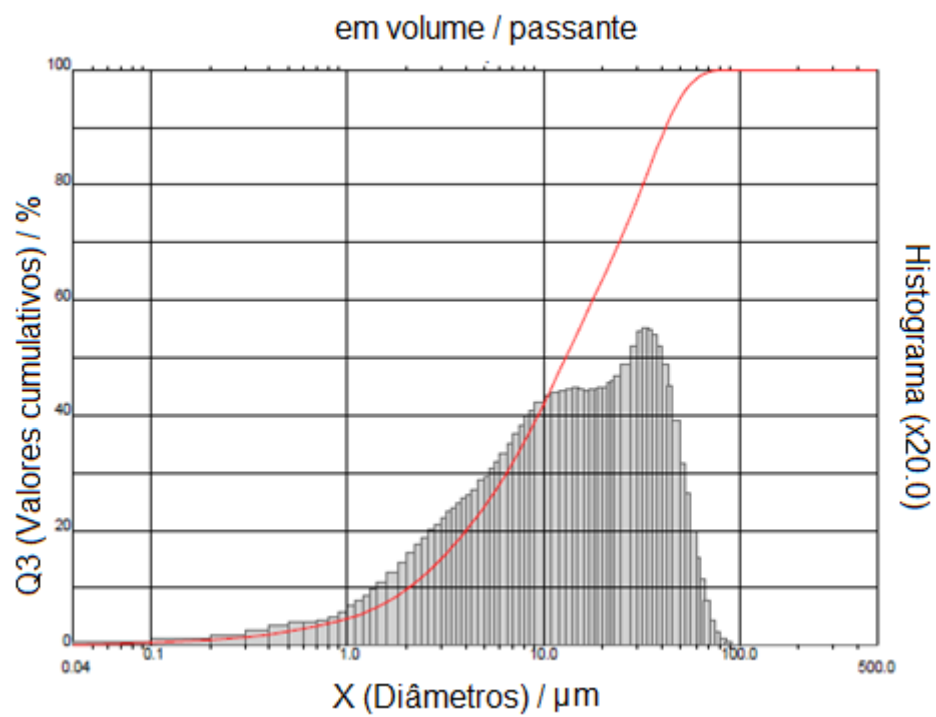
(b) Amostra calcinada 800°C

Fonte: Próprio autor.

6.1.5 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica obtida por meio da técnica de difração a laser para a material não calcinado é apresentada na figura 27. Verificou-se que apresentava 50% do material abaixo de 13,01µm e 90% abaixo de 42,09µm.

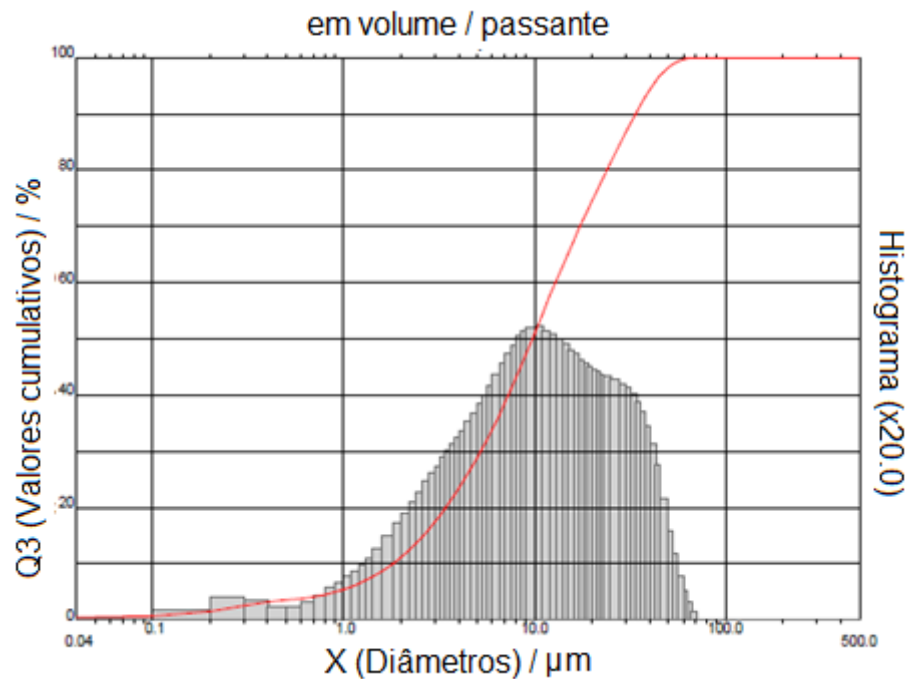
Figura 27 – Histograma da distribuição granulométrica da amostra não calcinada



Fonte: Próprio autor

A distribuição granulométrica obtida para a HAP calcinada a 800°C é apresentada na figura 28. Verificou-se que apresentava 50% do material abaixo de 9,73μm e 90% abaixo de 33,88μm.

Figura 28 – Histograma de distribuição granulométrica da HAP calcinada



Fonte: Próprio autor

O percentual passante das partículas da amostra calcinada e não calcinada obtidos por meio da técnica de difração a laser pode ser verificado na tabela 1..

Tabela 1 - Distribuição granulométrica por Laser da amostra calcinada e não calcinada, peneiradas entre 38 μm e 53 μm utilizando o método de Fraunhofer.

Percentual passante	Diâmetro da amostra não calcinada	Diâmetro da amostra calcinada a 800°C
D10%	2,05 μm	1,82 μm
D50%	13,01 μm	9,73 μm
D90%	42,09 μm	33,88 μm
Diâmetro médio:	18,18 μm	14,10 μm

Fonte: Próprio autor

6.1.6 BET

A tabela 2 apresenta os resultados da aplicação da técnica de adsorção de N_2 , obtidos diretamente dos relatórios de análise ou então estimados a partir de dados dos mesmos. A área superficial foi calculada por meio da equação de BET (sendo apresentada uma média entre três análises realizadas). Os valores da tabela 2

foram experimentalmente obtidos utilizando-se o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

Tabela 2 - Área superficial e volume de poros para a amostra calcinada e não calcinada peneirados entre 38-53 μm .

Adsorvente	Amostra não calcinada	Amostra calcinada a 800°C
Área Superficial (m^2/g) – BET	29,690	8,028
Volume micro e mesoporos (cm^3/g) $\times 10^{-2}$ – BJH	0,125	0,047
Diâmetro médio de poros ϕ (nm) – BJH	21,917	19,214

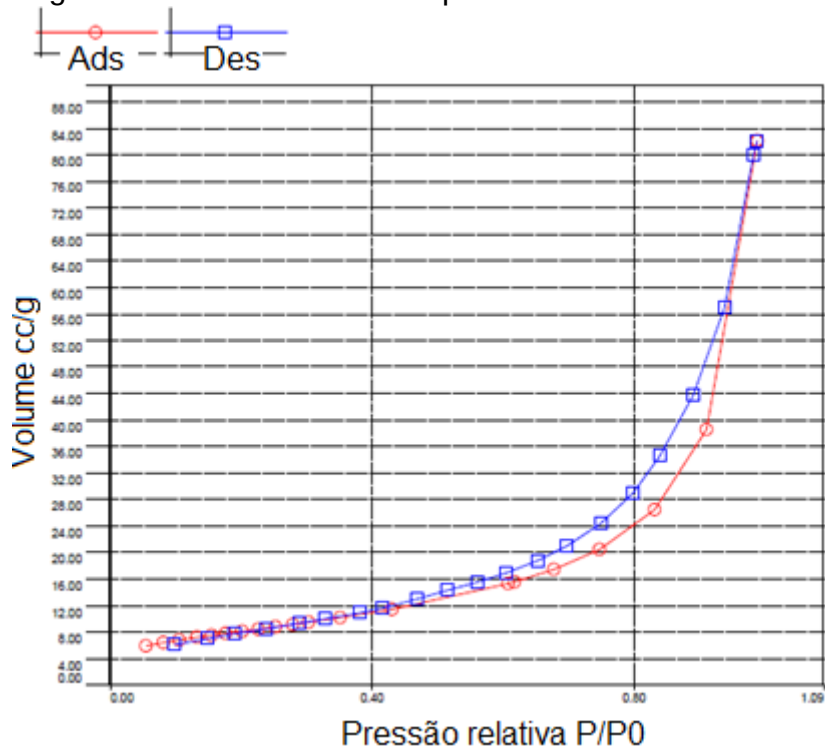
Fonte: Próprio autor

Verificou-se na tabela 2 que a área superficial do material não calcinado foi de 29,7 m^2/g e da HAP calcinada foi 8,0 m^2/g , portanto, o material não calcinado apresentou uma área superficial de mais de três vezes comparada com a da HAP calcinada a 800°C, mesmo tendo um diâmetro médio maior se comparado à HAP calcinada (Tabela 1). Tal fato justifica-se pelo volume de micro e mesoporos do material não calcinado ser aproximadamente três vezes maior que da HAP calcinada (Tabela 2).

Por meio do resultado da análise granulométrica e BET espera-se que a amostra não calcinada tenha melhor desempenho na adsorção de dióxido de carbono, uma vez que sua área superficial e volume de macro e meso poros é maior.

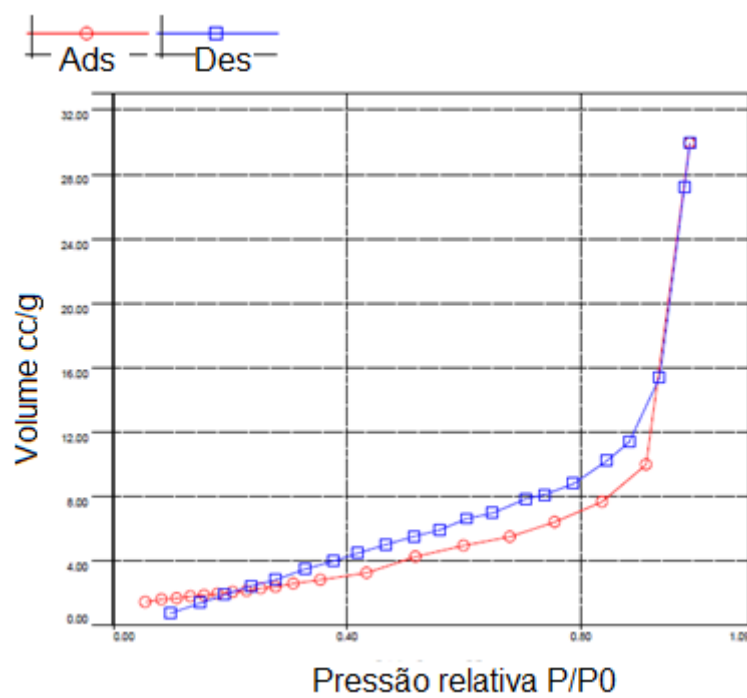
As figuras 29 e 30 apresentam as isotermas de adsorção (e dessorção) para a amostra não calcinada e calcinada a 800°C respectivamente. Pode ser observado que em ambos os casos, a isoterma seria, a priori, do tipo III e associando a histerese, do tipo V. O resultado, além de identificar a natureza do processo de adsorção, mostra que as moléculas do adsorvato (N_2) apresentam maior interação entre si do que com os sólidos em estudo (amostra não calcinada e calcinada). As isotermas obtidas no ensaio estão de acordo com as encontradas por Souza (2014).

Figura 29 – Isoterma de BET para a amostra não calcinada



Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Isoterma de BET para a amostra calcinada a 800°C



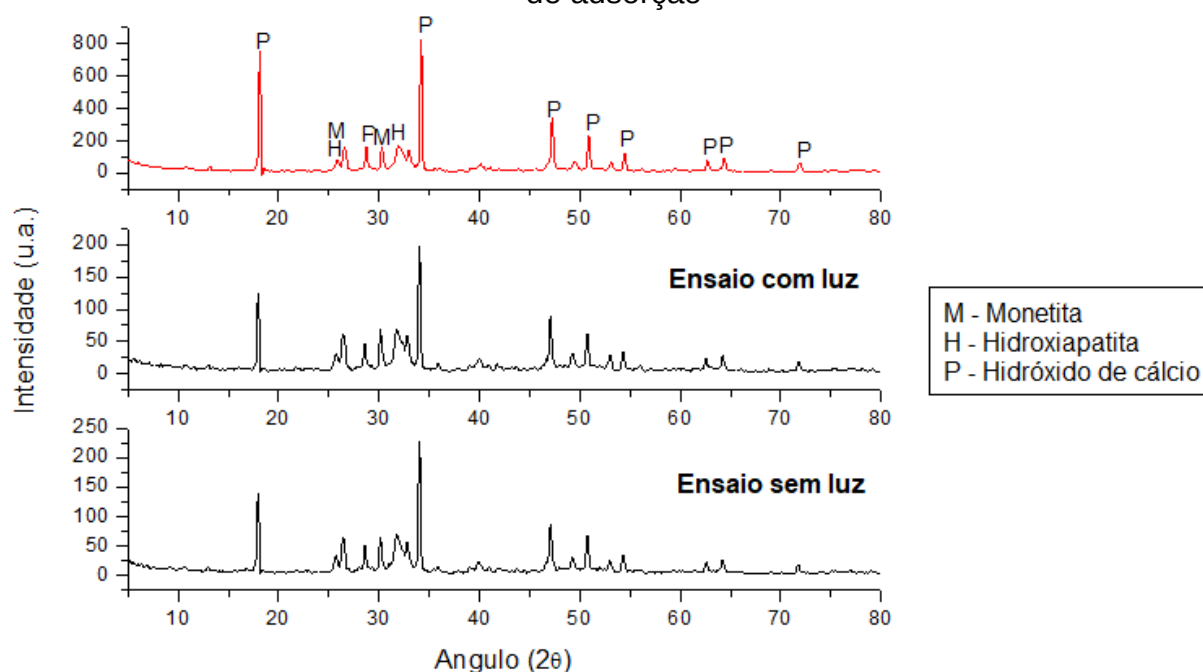
Fonte: Próprio autor

6.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

6.2.1 DRX da hidroxiapatita após o ensaio

Pode ser observada na figura 31 uma comparação entre os difratogramas da amostra não calcinada antes e após os ensaios de adsorção. O difratograma vermelho é da amostra antes do ensaio. O segundo corresponde à amostra não calcinada após o ensaio com luz e o terceiro representa a amostra não calcinada após o ensaio sem luz. Percebe-se que não há qualquer alteração nas fases do material. O resultado indica então, que não houve reação química entre as moléculas do efluente gasoso e o material mitigador, evitando assim, o surgimento de novos compostos.

Figura 31 – Comparação de DRX da amostra não calcinada – antes e após ensaios de adsorção

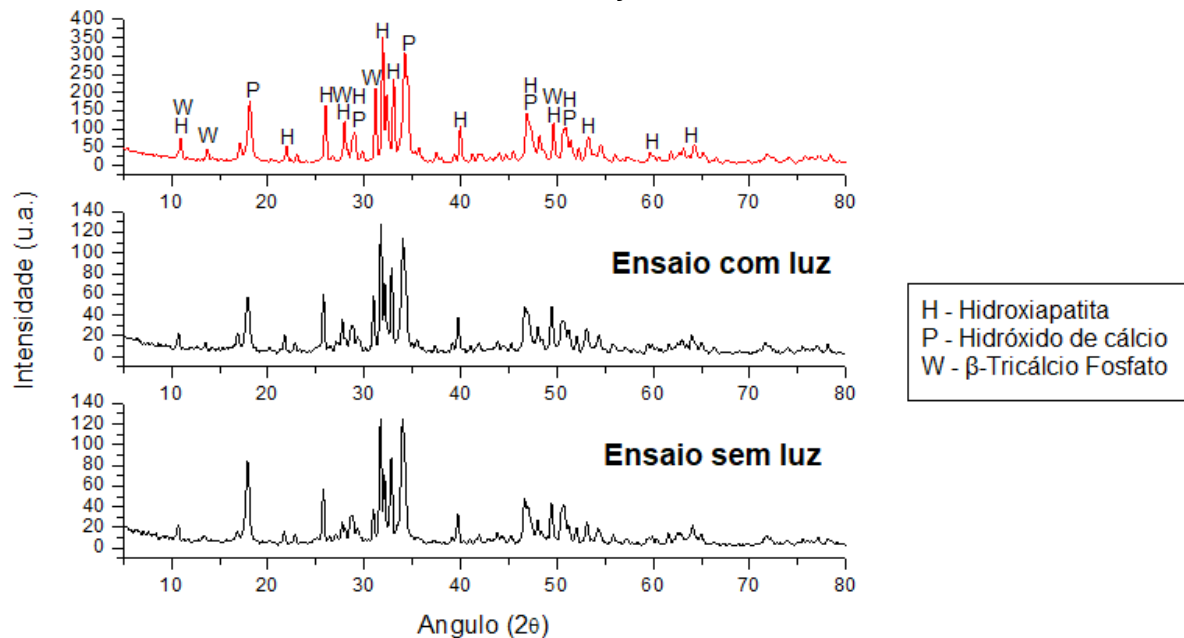


Fonte: Próprio autor

O mesmo ocorre com a amostra calcinada. Pode ser analisado, de acordo com a figura 32, que os difratogramas não apresentaram mudanças, certificando que não houve formação ou alteração das fases já existentes. O difratograma vermelho

corresponde à amostra calcinada antes do ensaio de adsorção. O segundo corresponde à amostra depois do ensaio de adsorção com luz e o terceiro depois do ensaio sem luz.

Figura 32 – Comparação de DRX da amostra calcinada – antes e após ensaios de adsorção

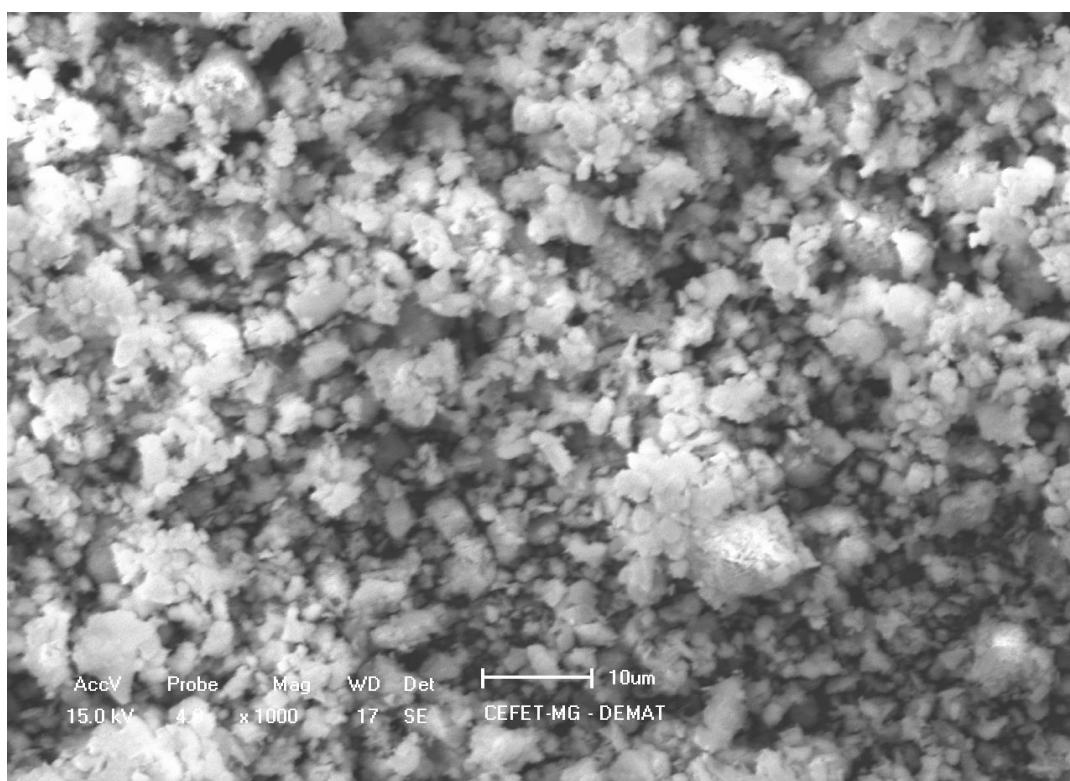


Fonte: Próprio autor

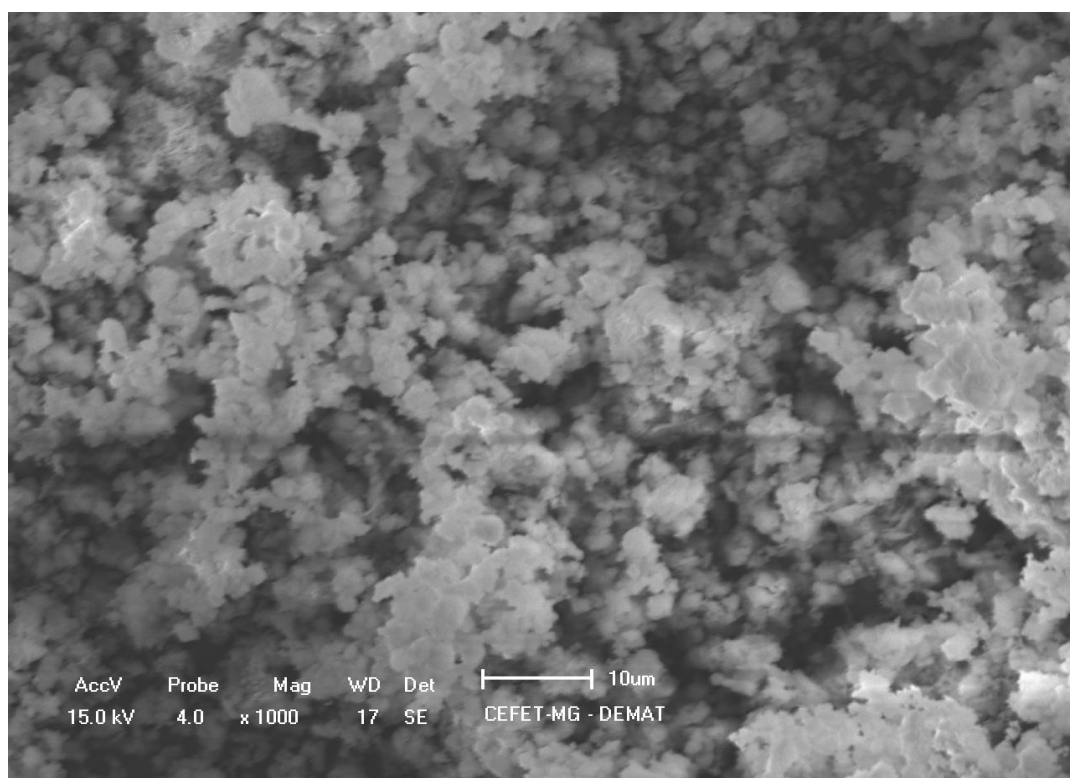
6.2.2 Fotomicrografia da hidroxiapatita após o ensaio

As figuras 33 e 34 mostram respectivamente as fotomicrografias das amostras utilizadas em ensaios com luz ambiente e com ausência de luz. Em ambos os casos, percebe-se que as fotomicrografias continuam mostrando aglomerados compostos por partículas e placas pequenas, de formato irregular. Não foi possível verificar alterações significativas nas imagens de MEV antes e após o processo de adsorção.

Figura 33 – Fotomicrografias de MEV após adsorção – luz ambiente



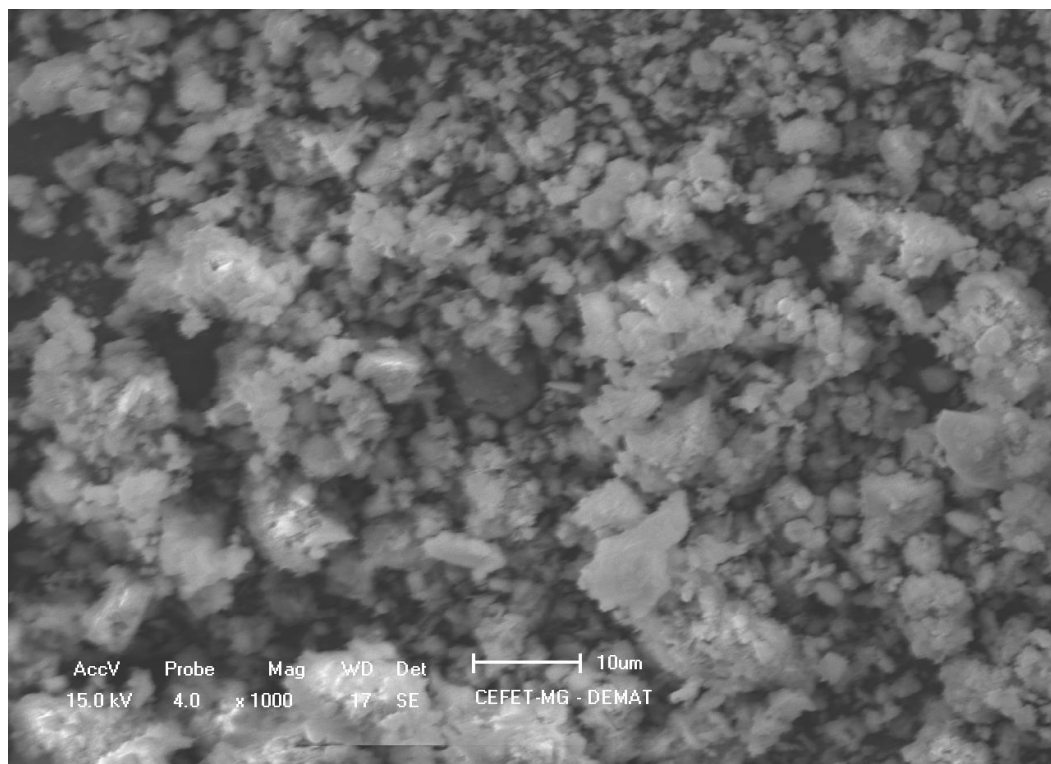
(a) Amostra não calcinada



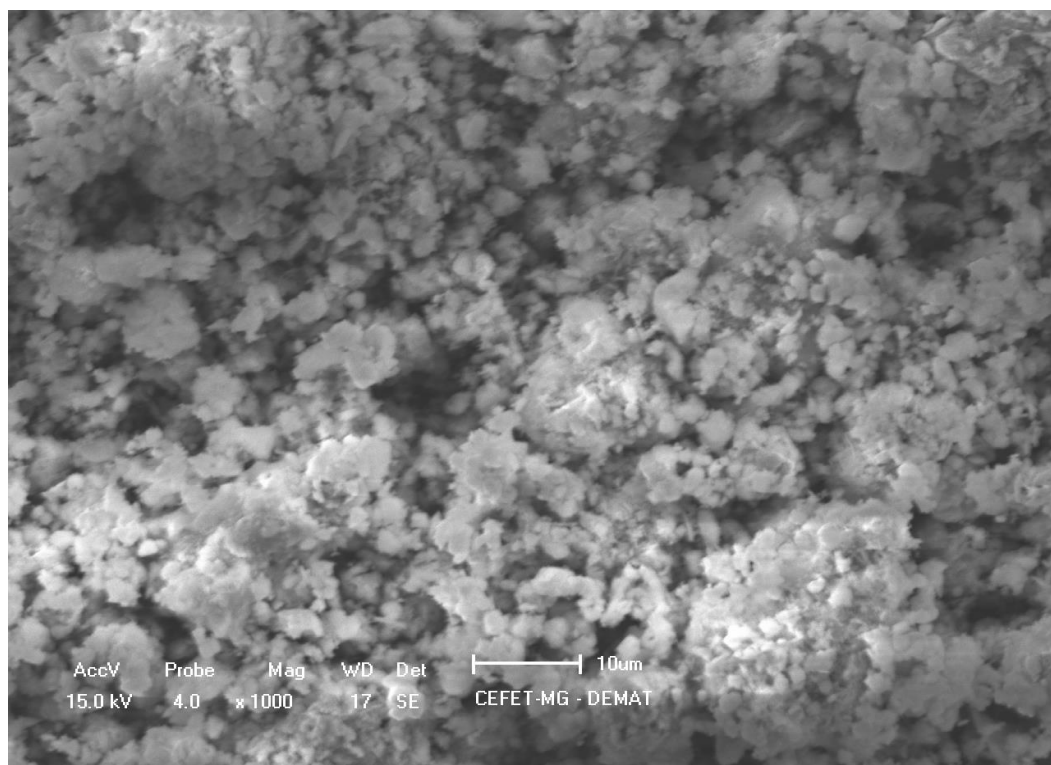
(b) Amostra calcinada 800°C

Fonte: Próprio autor

Figura 34 – Fotomicrografias de MEV após adsorção – ausência de luz



(a) Amostra não calcinada



(b) Amostra calcinada 800°C

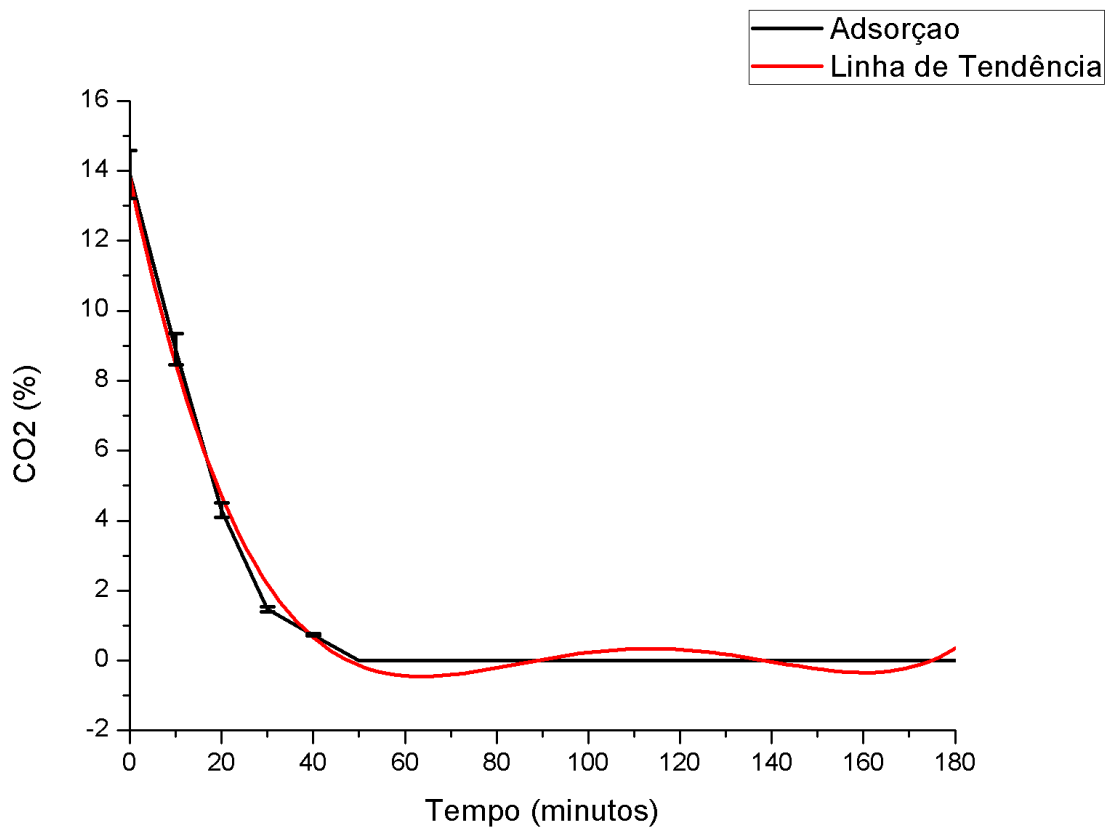
Fonte: Próprio autor

6.2.3 Ensaio de adsorção com luz ambiente

Nos ensaios com a amostra não calcinada foi observada a redução do CO₂ de 14±1% em volume para 0%, no tempo de 40 minutos, quando possivelmente ocorre a estabilização do processo de adsorção (Figura 35). A partir daquele momento, a corrente de saída não apresenta mais concentração de CO₂. Os pontos apresentados na figura 35 representam a média de cinco ensaios realizados para o adsorvente com a luz ambiente.

Para facilitar a análise dos dados obtidos na curva de adsorção, 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 ($R^2=0,9924$). Barras de desvio padrão também foram adicionadas ao gráfico.

Figura 35 - Ensaio de adsorção utilizando amostra não calcinada - luz ambiente.

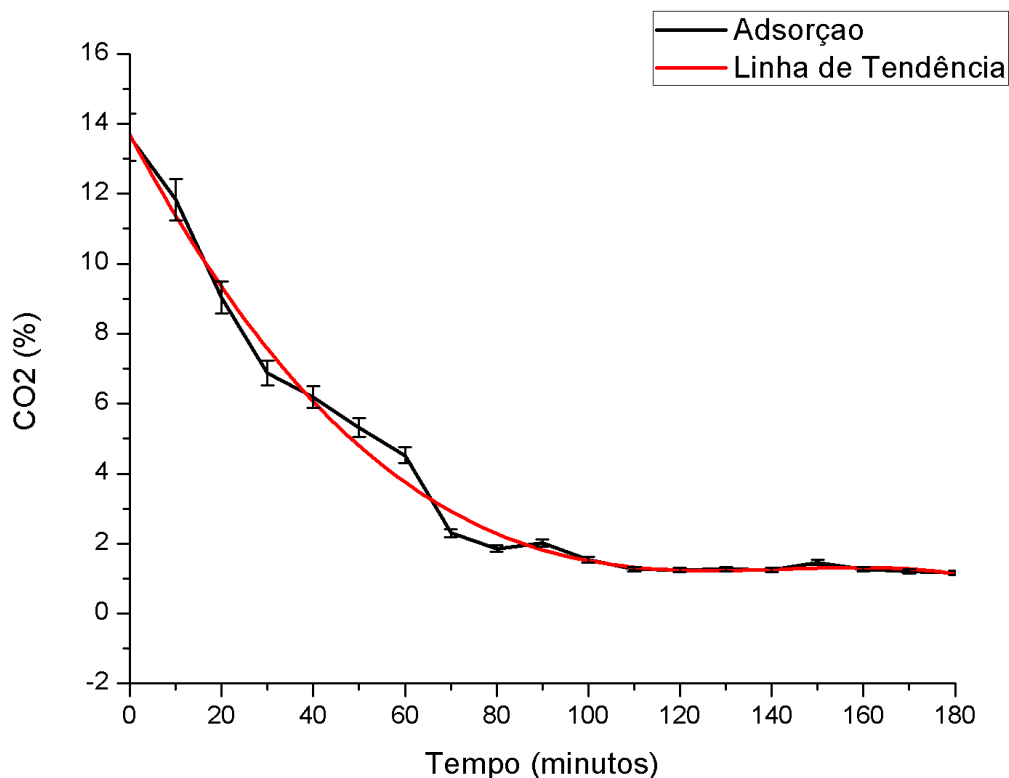


Fonte: próprio autor

Seguindo os cálculos, foi possível observar que, em média, entrou no sistema 975,8L de CO₂, e foram adsorvidos 888,6L. Convertendo para bases mássicas, temos que foi adsorvido 1745,5g de CO₂, ou seja, cada grama de material não calcinado adsorveu, aproximadamente, 44 gramas de CO₂.

Já nos ensaios com a amostra calcinada a 800°C foi observada a redução do CO₂ de 14±1% em volume para 2%, no tempo de 70 minutos, quando possivelmente ocorre a estabilização do processo de adsorção (Figura 36) e a corrente de saída de gases aponta apenas 1,3% de CO₂. Os pontos apresentados na figura 36 representam a média de cinco ensaios realizados para o adsorvente com a luz ambiente. Além das barras de desvio padrão, 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 ($R^2=0,9914$).

Figura 36 - Ensaio de adsorção utilizando amostra calcinada - luz ambiente.



Fonte: próprio autor

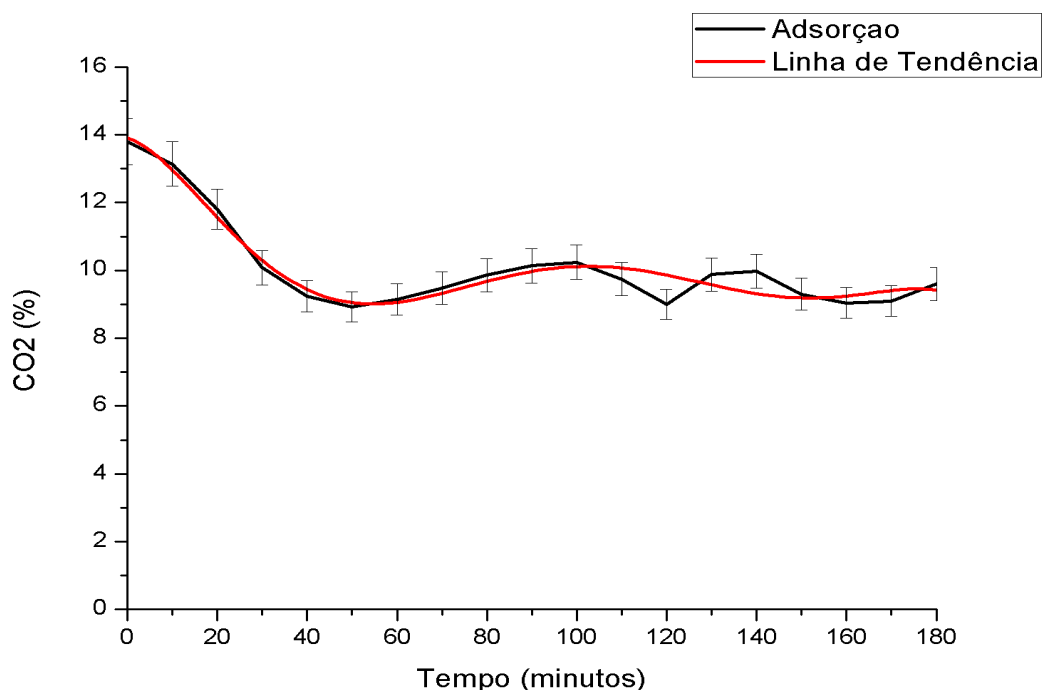
Por meio de cálculos, percebe-se que em média entraram 954,7L de CO₂ sendo que foram adsorvidos 690,2L. Logo, o material calcinado adsorveu 34g de CO₂ por grama de material calcinado.

6.2.4 Ensaio de adsorção com ausência de luz

Nos ensaios com o material não calcinado, diferentemente do que ocorre no ambiente com radiação solar, não foi observado quedas bruscas da concentração de dióxido de carbono na corrente de saída. Até aproximadamente 50 minutos de ensaio percebe-se que a concentração de CO₂ diminui. A partir deste momento, a corrente segue de maneira estável até o fim do ensaio, quando se lê $9 \pm 1\%$ em volume de CO₂ na corrente de saída. Os pontos apresentados na figura 37 representam a média de cinco ensaios realizados para o adsorvente.

Para facilitar a análise dos dados obtidos na curva de adsorção, foram inseridas barras de desvio padrão e uma linha de tendência polinomial de 6º grau, obtendo-se um valor de confiabilidade do ajuste da curva de 0,9444.

Figura 37 - Ensaio de adsorção utilizando amostra não calcinada - sem luz

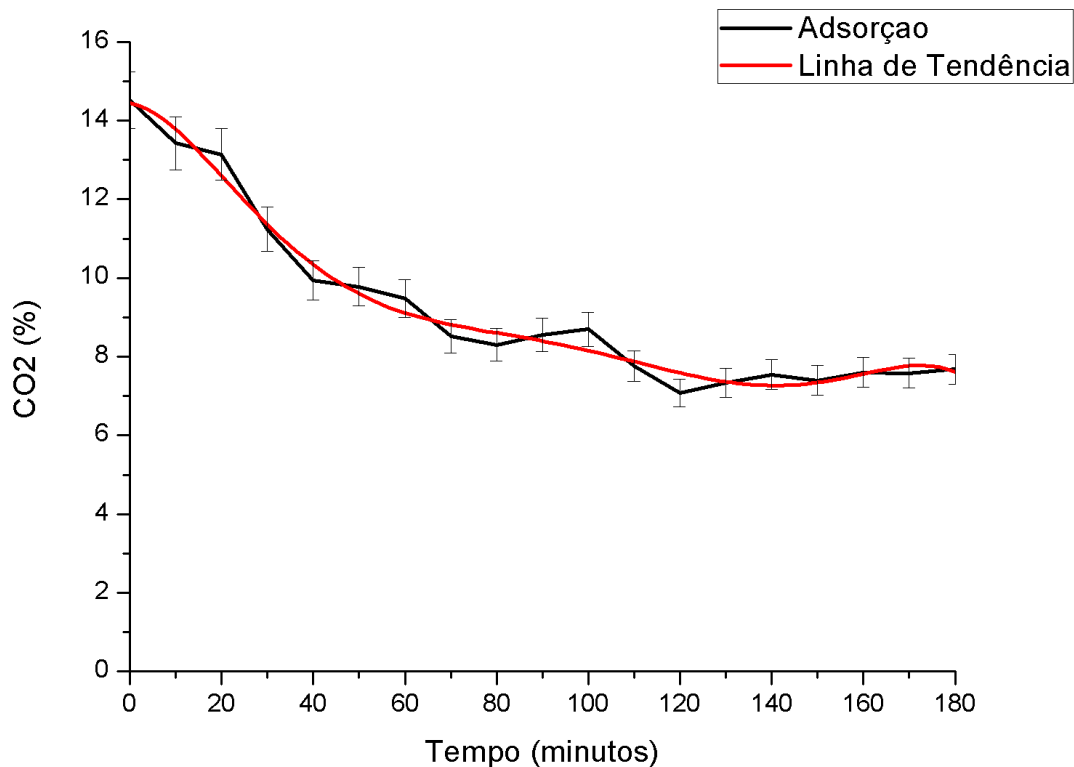


Fonte: Próprio autor

Cerca de 968,7L de dióxido de carbono foram inseridos no sistema, sendo que apenas 267,6L foram adsorvidos. Aproximadamente 13,1g de dióxido de carbono foram adsorvidos por grama de material não calcinado.

Já nos ensaios com a amostra calcinada (Figura 38) foi observada uma queda maior da concentração de dióxido de carbono, se comparado à amostra não calcinada nas mesmas condições. Até aproximadamente 110 minutos de ensaio percebe-se que a concentração de CO₂ diminui. A partir deste momento, a corrente segue de maneira estável até o fim do ensaio, quando se lê $8 \pm 1\%$ em volume de CO₂ na corrente de saída. Os pontos apresentados na figura 38 representam a média de cinco ensaios realizados para o adsorvente. Foi inserida no gráfico, uma linha de tendência polinomial de 6º grau, obtendo-se um valor de confiabilidade do ajuste da curva de 0,9819. Barras de desvio padrão também foram adicionadas ao gráfico.

Figura 38 - Ensaio de adsorção utilizando amostra calcinada - sem luz



Fonte: Próprio autor

Para esta situação, entrou no sistema em média, 1017,9L de dióxido de carbono e foram adsorvidos 376L. Cada grama de material mitigador, adsorveu cerca de 18,5g de CO₂.

6.2.5 Comparativo da quantidade de CO₂ adsorvido

Pode-se observar na tabela 3 os resultados obtidos no presente trabalho e os obtidos por Souza (2014) e Gonçalves (2016). Apesar dos ensaios de Souza (2014) e Gonçalves (2016) terem sido realizados na presença de luz, é importante ressaltar que não foram submetidos à luz solar direta, e sim a luz de lâmpadas fluorescentes. Acredita-se que o efeito de fotorredução do CO₂ tenha origem na absorção ocorrida com a luz solar, sobretudo na região do espectro centrada nas radiações UVA e UVB.

Tabela 3 – Comparativo da quantidade de CO₂ adsorvido

Material Ciclo	Quantidade de CO ₂ adsorvido (por grama de adsorvente)					
	Presente trabalho		Souza, 2014		Gonçalves, 2016	
	Amostra não calcinada	Amostra calcinada	Fosfato de cálcio amorfo	Fosfato de cálcio bifásico	Fosfato de cálcio amorfo	Fosfato de cálcio trifásico
180 minutos - com luz	44g	34g	15,9g*	7,95g*	12,8g*	7,16g*
180 minutos – sem luz	13,1g	18,5g	----	----	----	----

*Luz florescente

Fonte: Próprio autor

Os resultados da tabela 3 podem ser comparados também com diversos outros autores.

Cheung et. al. (2013) concluíram em sua pesquisa que a zeolita NaA adsorveu 3,7 mmol/g de CO₂. Em base mássica tem-se 0,16g de CO₂ por grama de material adsorvente.

Os autores Ribeiro et. al. (2014) estudaram o material híbrido metal-orgânico denominado MIL-101. Este material adsorveu 14mmol/g de CO₂, ou seja, 0,616g de dióxido de carbono por grama de material adsorvente.

Zeleňák et. al, (2008) estudaram a captura de CO₂ em atmosfera anidra em MCM-41, SBA-12 e SBA-15 funcionalizadas com o grupo aminopropil (AP) pelo método pós-síntese. Os materiais foram nomeados MCM-41/AP, SBA-12/AP e SBA-15/AP.65 A quantidade de CO₂ adsorvida foi 0,025g de CO₂ por grama de MCM-41/AP, 0,046g de CO₂ por grama de SBA-12/AP e 0,066g de CO₂ por grama de SBA-15/AP.

Percebe-se que o material obtido no trabalho teve melhor desempenho, se comparado a outros, durante o processo mitigador de CO₂. Grande parte deste sucesso pode ser atribuído ao efeito fotocatalítico no processo mitigador. Além disso, tanto a amostra calcinada quanto à amostra não calcinada possui em sua composição hidróxido de cálcio e pressupõe-se que os íons hidroxila presentes neste composto, por serem reativos, favorecem o processo de mitigação na presença de luz solar.

Nota-se também que a presente pesquisa obteve, mesmo com a ausência do efeito fotocatalítico, mitigação de dióxido de carbono em níveis satisfatórios, quando comparada com outros resultados de diferentes autores.

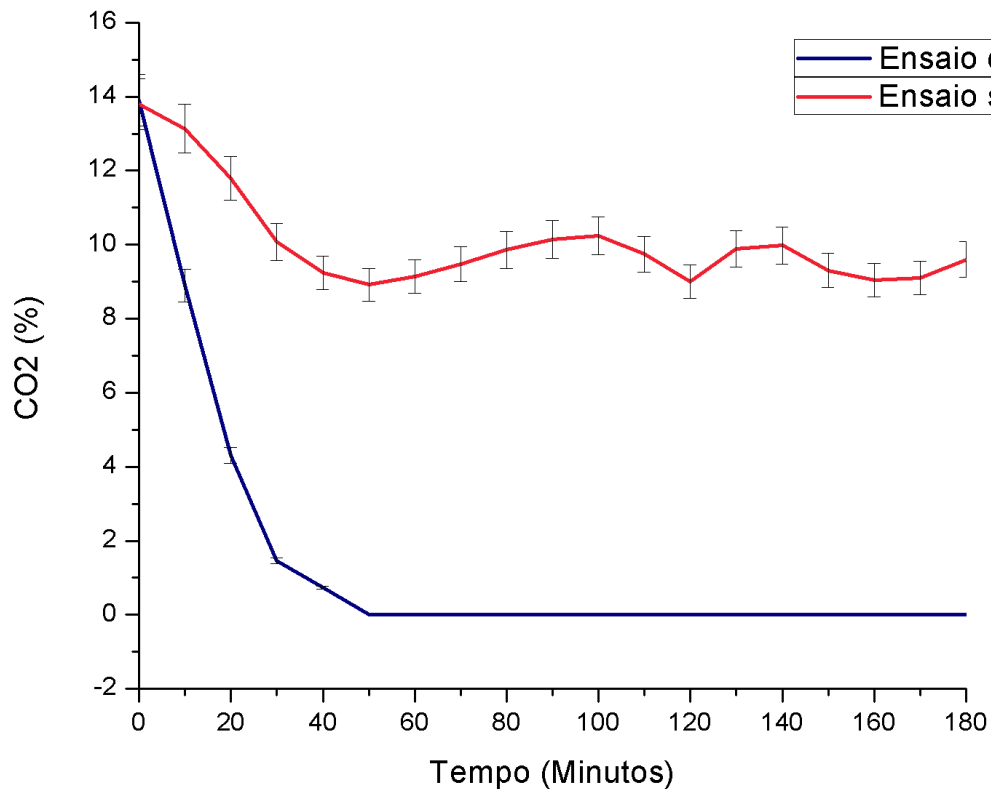
6.2.6 Análise estatística dos resultados

A fim de determinar se há influência das variáveis no ensaio, foram feitas algumas análises estatísticas para comparação dos resultados obtidos.

Relação dos resultados com a luminosidade do ambiente.

Foram analisados os resultados de material não calcinado variando a luminosidade, conforme a figura 39. Por meio da tabela 4 podem ser observados os resultados dos tempos de 0 a 70 minutos de ensaio.

Figura 39 – Resultados amostra não calcinada – com luz e sem luz



Fonte: Próprio autor

Tabela 4 – Análise estatística test t para amostra não calcinada

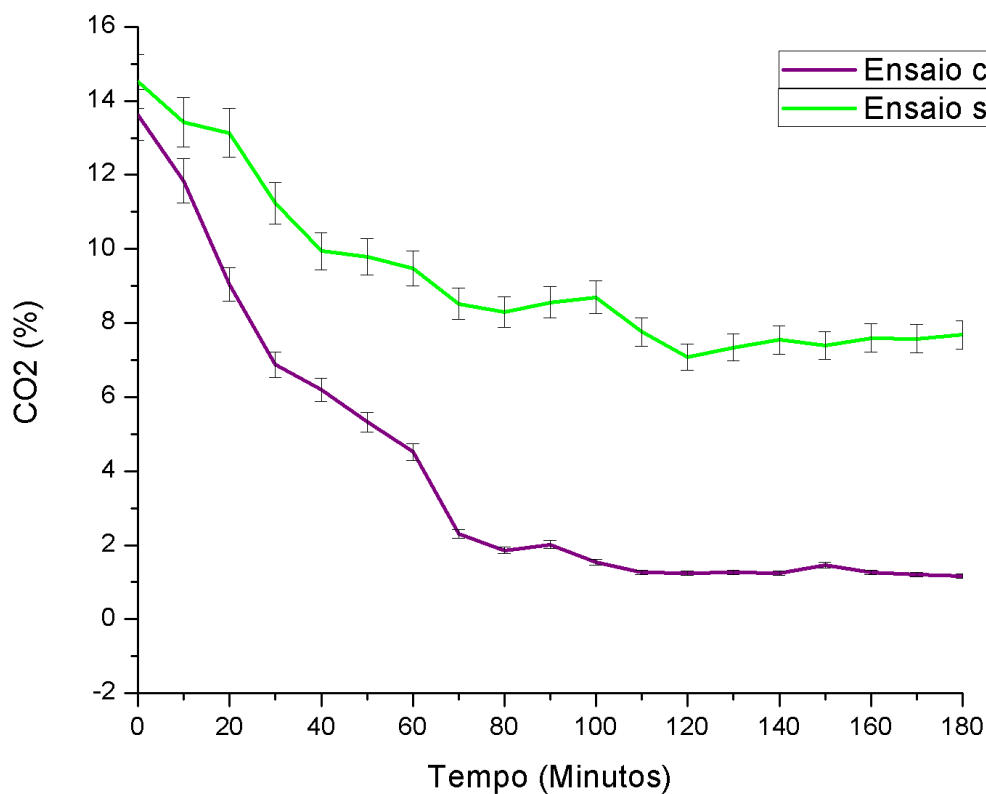
Tempo (minutos)	p- valor	A	Resultado
0	0,37758	0,05	Iguais
10	0.000555648	0,05	Diferentes
20	0,00006.9408	0,05	Diferentes
30	0,00000660	0,05	Diferentes
40	0,0000017	0,05	Diferentes
50	0,0000000059	0,05	Diferentes
60	0,00000029	0,05	Diferentes
70	0,000000065	0,05	Diferentes

Fonte: Próprio autor

Para o tempo de 0 minuto foi obtido um valor de $p = 0,37758$, portanto, são equivalentes. Isso se justifica, pois, a corrente inicial era ajustada de forma a se manter um valor padrão de $14 \pm 1\%$ de CO_2 em volume. A partir de 10 minutos, os valores encontrados de p são menores que 0,05. Portanto, tem-se que os resultados encontrados para o mesmo material mitigador, porém variando a luminosidade do ambiente, são diferentes estatisticamente. Ou seja, a luz ambiente influencia no processo mitigador do dióxido de carbono utilizando material não calcinado. Portanto, verifica-se que o resultado de mitigação de CO_2 para o material não calcinado com a presença de luz foi muito superior ao do mesmo material sem a presença de luz.

Os resultados para a amostra calcinada variando a luminosidade são ilustrados na figura 40.

Figura 40 – Resultados amostra calcinada – com luz e sem luz



Fonte: Próprio autor

A análise estatística usando o test t dos resultados de adsorção para material calcinado, variando a luminosidade, pode ser observada na tabela 5 . Da mesma forma, foram analisados os resultados nos tempos de 0 a 70 minutos. Como era de se esperar, no tempo inicial as duas populações são equivalentes, uma vez que é o objetivo manter a corrente inicial padrão em $14 \pm 1\%$ em volume de CO_2 . No tempo de 10 minutos, as duas populações (com luz e sem luz) continuam estatisticamente iguais. A partir de 20 minutos de ensaio, as duas populações começam a se divergirem estatisticamente.

Nota-se um comportamento diferente para o material calcinado, uma vez que ela sofre menor influência da radiação solar, comparado com o material não calcinado. Isso se deve ao fato de que o material não calcinado possui, de acordo com seu DRX, majoritariamente fase de hidróxido de cálcio em sua formulação. Este material, por ser extremamente reativo, facilita o processo de fotocatalise e mitigação do CO_2 . Observa-se que este efeito de fotorredução do CO_2 foi significativo maior para as amostras do material não calcinado do que para as amostras calcinadas, cerca de três vezes em termos da mitigação com e sem luz. Este resultado revela a importância da luz solar como catalisador da redução do CO_2 nestes experimentos.

Tabela 5 – Análise estatística test t para amostra calcinada

Tempo (minutos)	p- valor	α	Resultado
0	0,0896	0,05	Iguais
10	0.1282	0,05	Iguais
20	0,00888	0,05	Diferentes
30	0,002	0,05	Diferentes
40	0.00350606	0,05	Diferentes
50	0.034708868	0,05	Diferentes
60	0.020138315	0,05	Diferentes
70	0.000115841	0,05	Diferentes

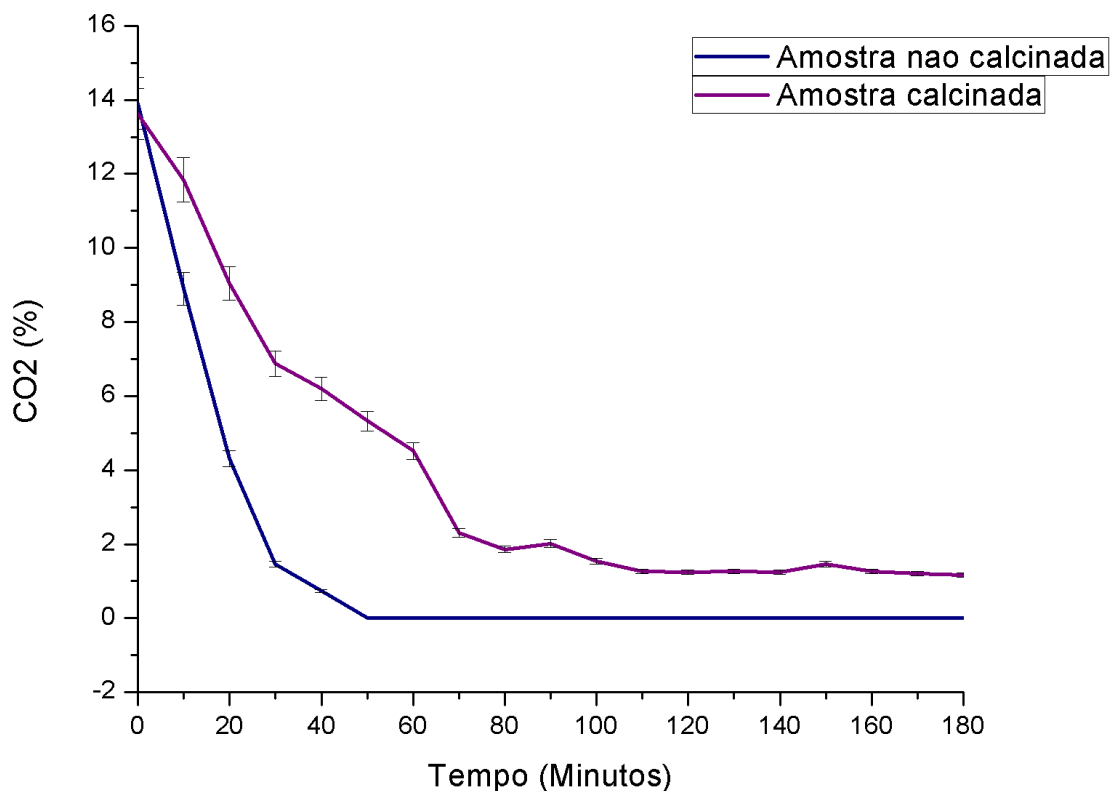
Fonte: Próprio autor

Relação dos resultados com o material mitigador

Foram analisados os resultados com luz ambiente variando o material mitigador (Figura 41). As análises foram coletadas nos tempos de 0 a 70 minutos de ensaio, conforme indicado na tabela 6.

Para o tempo de 0 minuto foi obtido um valor de $p = 0,19557$, portanto, são equivalentes. A partir de 10 minutos, os valores encontrados de p são menores que 0,05. Portanto, tem-se que os resultados encontrados certificam as divergências dos materiais mitigadores nas mesmas condições de contorno. Este teste foi necessário para comprovar que o material calcinado apresenta taxas e resultados diferentes estatisticamente do material não calcinado. Portanto, o tipo de material mitigador gera influência no resultado de adsorção de CO_2 em ambientes com radiação solar.

Figura 41 – Resultados dos ensaios em ambiente com luz



Fonte: Próprio autor

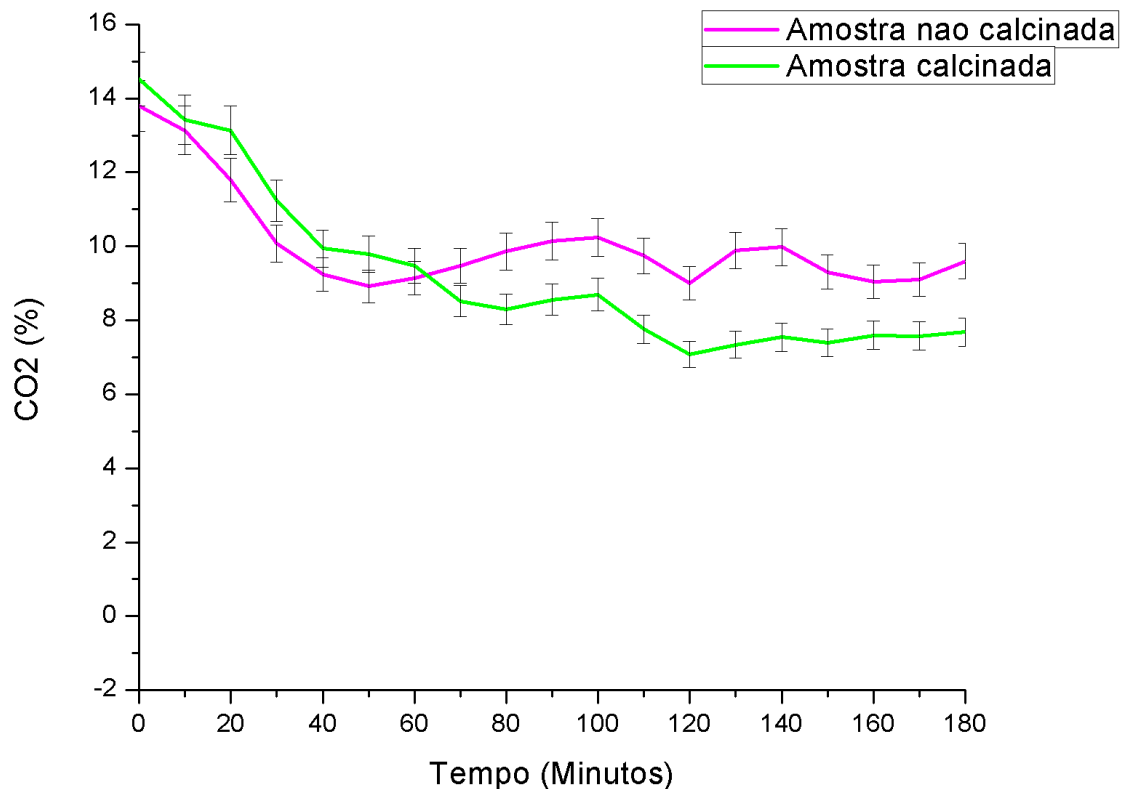
Tabela 6 – Análise estatística test t para ambiente com luz variando o material mitigador

Tempo (minutos)	p- valor	α	Resultado
0	0,19557	0,05	Iguais
10	0.025392118	0,05	Diferentes
20	0.00577375	0,05	Diferentes
30	0.008570551	0,05	Diferentes
40	0.019218525	0,05	Diferentes
50	0.01909005	0,05	Diferentes
60	0.026342298	0,05	Diferentes
70	0.001206505	0,05	Diferentes

Fonte: Próprio autor

Para comparar os materiais mitigadores em ambiente com ausência de luz foi gerado um gráfico (Figura 42) com as duas curvas dos resultados de ensaios de adsorção.

Figura 42 – Resultados dos ensaios em ambientes sem luz



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 – Análise estatística test t para ausência de luz variando o material mitigador

Tempo (minutos)	p- valor	α	Resultado
0	0.136569611	0,05	Iguais
10	0.377996858	0,05	Iguais
20	0.109006879	0,05	Iguais
30	0.118818711	0,05	Iguais
40	0.25465615	0,05	Iguais
50	0.171309993	0,05	Iguais
60	0.358290294	0,05	Iguais
70	0.186138886	0,05	Iguais

Fonte: Próprio autor

Pode ser observado por meio da tabela que o comportamento é diferente na ausência de luz. Desde o início do ensaio até o tempo de 70 minutos, as populações são estatisticamente iguais. Ou seja, não há influência do material mitigador nos resultados de adsorção sem luz.

Nota-se que a radiação solar exerce influência no material mitigador, e com a sua ausência, a capacidade de adsorção de ambos é estatisticamente igual.

7. CONCLUSÃO

O objetivo principal da pesquisa foi alcançado com sucesso, uma vez que houve a mitigação de dióxido de carbono utilizando um fosfato de cálcio a partir da casca de ovo de galinha.

A obtenção de óxido de cálcio e a síntese da hidroxiapatita a partir da casca de ovo de galinha se mostraram processos viáveis.

O material não calcinado obtido foi caracterizado com diâmetro médio de 18,18 μm e área superficial de 29,69 m^2/g . O material calcinado foi caracterizado com diâmetro médio de 14,10 μm e área superficial de 8,03 m^2/g . Mesmo com maior diâmetro médio o material não calcinado apresentou área superficial cerca de três vezes superior à da HAP calcinada devido ao maior volume de micro e mesoporos.

Com relação à morfologia e microestrutura do material, observadas nas fotomicrografias do MEV, foi possível constatar que a superfície das amostras possui uma quantidade enorme de aglomerados de partículas menores criando estruturas sem orientação geométrica definida.

O fato de outras fases terem sido encontrados nos DRX das amostras, não influenciou negativamente nos ensaios de adsorção de CO_2 . Pelo contrário, em comparação com resultados de outros autores, percebe-se que esta formulação de fosfatos de cálcio é favorável ao processo de mitigação de CO_2 , uma vez que os sítios de hidroxila presentes no hidróxido de cálcio se mostraram também reativos, favorecendo assim o processo de fotocatalise.

Os DRX das amostras após os ensaios de adsorção não mostraram quaisquer mudanças na distribuição das fases, ou seja, não houve reação entre o efluente gasoso e o material mitigador.

A luz solar favorece o processo de mitigação especialmente utilizando material não calcinado. Isso se deve ao fato da presença em excesso de íons hidroxila na formulação da amostra, deixando-a mais reativa e favorecendo o processo mitigador.

Durante os ensaios com ausência de luz solar, houve adsorção de dióxido de carbono, porém em níveis inferiores se comparados aos resultados da presença de luz solar.

Desta forma, pode-se concluir que com a junção do efeito adsortivo com o fotocatalítico, o material não calcinado na presença de luz apresentou excelente desempenho, sendo indicado para mitigação de dióxido de carbono.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se investigar a fundo o processo de fotocatalise e sua importância na adsorção por meio de material particulado a base de fosfato de cálcio. Sugiro ensaios com lâmpadas UV para verificar a importância do comprimento de onda no efeito fotocatalítico.

Além disso, sugiro o estudo do desempenho do processo adsorativo em outros regimes de fluidização como a temperatura dos efluentes gasosos em 70°C.

Seria interessante também a investigação do tempo de utilização do material mitigador, uma vez que ele não alcançou a saturação no ciclo de 180 minutos.

Por fim, como sugestão de trabalho futuro, o estudo das fases obtidas no trabalho, de forma isolada, a fim de determinar a influência de cada uma no processo mitigador de dióxido de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALMQVIST, N.; THONSON, N.H.; SMITH.B.L. Methods for fabricating and characterizing new generation of biomimetic materials. **Materials Science & Engineering**. v. 7; p. 34-43, 1999.

ANDRADE, A. L et al. pH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction/precipitation method. **Química Nova**, v. 33, p. 524-527, Feb. 2010.

ANPO, M.; YAMASHITA, H.; ICHIHASHI, Y.; FUJII, Y.; HONDA, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the structure of the active sites and the addition of Pt. **Journal Physical Chemistry B**, v. 101, p. 2632-2636, 1997.

AUSTRALIAN RADIATION PROTECTION AND NUCLEAR SAFETY AGENCY – ARPANSA: Compact Fluorescent Lights and Health. Disponível em: <<https://www.arpansa.gov.au/sites/g/files/net3086/f/legacy/pubs/factsheets/CompactFluorescentLightsandHealth.>>> Acesso em: 17 out. 2018.

ARAÚJO T.S, SOUZA S.O, SOUSA E.M.B. Effect of Zn²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ addition to hydroxyapatite for its application as an active constituent of sunscreens. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 249, p. 1-7, 2010.

BARBOSA, V.M, et al., Avaliação da qualidade da casca dos ovos provenientes de matrizes pesadas com diferentes idades, **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v.64, n.4, p.1036-1044, 2012.

BRITO, J. F. **Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol**. Dissertação (mestrado). Universidade estadual Paulista, 2013, f. 109, Araraquara.

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.

Cheung O., Bacsik Z., Liu Q., Mace A., Hedin N. Adsorption kinetics for CO₂ on highly selective zeolites NaKA and nano-NaKA. **Applied Energy**, v. 112, p. 1326–1336, 2013.

CORRÊA, T. H. A.; MANHÃES, R. S. T.; HOLANDA, J. N. F. Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo. In: -ENCONTRO DE ENGENHARIA, CIÊNCIA DE MATERIAIS E INOVAÇÃO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, 1, Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro, 2015.

COSTA, A. C. M. F. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v.4, p.29-38, 2009.

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 159f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.

Energy Agency: 2015 World Energy Outlook Special Report, IEA. Paris, France, 200p. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2016.

FERREIRA NETO, V. J. M. **Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia – redução fotocatalítica de dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado). 2015, f. 105. Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GOMES, L. C., et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Revista Cerâmica**. Rio de Janeiro, v.58, n. 348, p. 448-452, 2012.

GONÇALVES, E.A. **Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da técnica *Pressure Swing Adsorption (PSA)***. 2016 Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Belo Horizonte – CEFET MG, Belo Horizonte, Brasil, 2016.

HEITMANN, A. P. R. **Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn₃O₄/Fe₃O₄**. 2014.120f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

HSIAO Y.C, WU T.F, WANG Y.S, HU C.C, HUANG C. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. p. 148–149:250-257, 2014.

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: 5 out. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. Monitoramento dos focos ativos por países. Disponível em: < <http://www.inpe.br/queimadas/estatistica/paises/>> Acesso: 10 out. 2017.

INSTITUTO NEWTON BRAGA: Lâmpadas de Led – Iluminação diferente. 2016. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/electronica/52-artigos-diversos/8024-%20lampadas-de-leds-iluminacao-diferente-art1435>> Acesso em: 17 out. 2018.

IPCC Fifth Assessment Report: climate change 2007: Synthesis report. 2014. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf>. Acesso em: 08 set. 2016.

IUPAC. **Pure and Applied Chemistry**. Recommendations. v. 57, p. 603-619, 1985.

JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surf. Sci. Reports**; v. 42, p. 75-205, 2001.

LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 351-359, Oviedo, Espanha, 2017.

LEITE, F.H.G. Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. **Jornal Ceramics International**, v. 43, p. 4674-4679, Campos dos Goytacazes, GO, 2017.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeolita 13x com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo do esgoto**. 2012. 93f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2012.

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 de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LINDINO, C. A., BATALIOTO, C. F., HOSS, D., SCHURANCK, S. C. H. Degradação do agrotóxico Connect® com fotocatalisador hidroxiapatita. **Ciência e Natura**, v.38 n.3, p. 1570–1579, Santa Maria, 2016.

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

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ - active rubber wood Sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005.

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.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999.

MCEWEN, J. HAYMAN, J. YAZAYADIN, A. O. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite 13x and BPL activate carbon. **Chemical Physics**, Guildford, v.412, p. 72-76, 2013.

MOHAMMADI, M.; LAHIJANI, P.; MOHAMED, A. R. Refractory dopant-incorporated CaO from waste eggshell as sustainable sorbent for CO₂ capture: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, Malásia, v. 243, p. 455-464, 2014.

MOREIRA, R. F. P. M. **Operações unitárias de transferência de quantidade de movimento**. Disponível em: <<http://docslide.com.br/documents/fluidizacao.html#>> Acesso em: 8 out. 2017.

NAGABHUSHANA, K.R.; et al. Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. **Jornal Radiation Physics and Chemistry**, v. 138, p. 54-59, India, 2017.

NAGARKAR, S. S.; CHAMDHARI, A. K.; GHOSH, K. Selective CO₂ adsorption in a robust and water-stable porous coordination polymer with new network topology. **Inorganic Chemistry**. 2012

NAGARKAR, S. S.; CHAMDHARI, A. K.; GHOSH, K. Selective CO₂ adsorption in a robust and water-stable porous coordination polymer with new network topology. **Inorganic Chemistry**. 2012

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: 05 Out. 2017

NEVES, M. A. **Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos**. 1998, Dissertação (Mestrado). Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 1998.

OLIVARIS-MARIN, M., et al. Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO₃ precursors on the CO₂ capture performance of CaO-derived sorbents. **Chemical Engineering Journal**, Espanha, v. 217, p. 71-81, fev. 2013.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. **Journal of Cleaner Production**, Florianopolis, v. 46, p. 42-47, maio 2013.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. São Paulo: Editora Roca Ltda, 1998.

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

PALMER, et al. Process of Preparing Hydroxylapatite. United States Patent, nº 4849193, 1989.

PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO₂: desenvolvimento de fotocatalisadores seletivos para produção de álcoois**. Tese (Doutorado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S em leito fluidizado**. 2006. 146f., Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 2006.

PORTAL BRASIL, 2010. **Carvão mineral**. Disponível em: <www.brasil.gov.br/sobre/economia/matriz_energetica/carvao-mineral-e-derivados>. Acesso em: 5 out. 2017.

QIN, S.; XIN, F.; LIU, Y.; YIN, X.; MA, W. Photocatalytic reduction of CO₂ in metanol to methyl formate over CuO–TiO₂ composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 257-261, 2011.

REILLY, G.C.; RADIN, S.; CHEN, A.T.; DUCHEYNE, P. Differential alkaline phosphatase responses of rat and human bone marrow derived mesenchymal stem cells to 45S5 bioactive glass. **Biomaterials**, v.28, p. 4091–7, 2007.

RIBEIRO, J. S.; COSTA, E. S.; HATIMONDI, S. A.; MIRANDA, J. L. MIL-101: adsorção de CO₂ em diferentes temperaturas. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v.6, n.5, p. 1172-1184, ago. 2014.

RIBEIRO NETO, W.A.; DE PAULA, A.C.C.; MARTINS, T.M.M.; GOES, A.M.; AVEROUS, L.; SCHLATTER, G.; BRETAS, R.E.S. Poly (butylene adipate-coerephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery. **Polymer Degradation and Stability**, v.120, p.61-69, 2015.

RIVERA, E. M., et al. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. **Materials Letters**, México, v.41, p 128-134, nov. 1999.

RODRIGUES, A. S., ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. **Revista Virtual de Química**, Santo André, v. 9, n. 2, p. 596-607, jan. 2017.

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

SANTOS, A. T., et al. Obtenção de Hidroxiapatita (fosfato de cálcio) a partir da casca do ovo de galinha. **Revista Scire**. Campina Grande, v.7, n.1, p. 1-8, 2015.

SANTOS, M. L., et al., Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Revista Eclética Química**. São Paulo, v.30, n.3, p. 29-35, 2005.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v.6, n.1, p. 112-130, ago. 2013.

SHARIFFUDDIN J.H, JONES M.I, PATTERSON D.A. Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 91, n. 9, p. 1693-1704, 2013.

SHINZATO, M. C et al. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, p. 1989-1994, out. 2009

SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; NEVES, C. F. C. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v.28, n.4, p.622-628, 2005.

SOUZA, F. S. **Estudo da adsorção de CO₂ utilizando fosfato de cálcio**. 2014. 102f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1992. 428p.

STUMM, W; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; LATEMPA, T. J.; GRIMES, C. A. High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 731-737, 2009.

VIANNA, M. R.; VIANNA NETO, M. R. **Química para engenheiros sanitários e ambientais**. Belo Horizonte: Fumec/Fea, 2010, 340p.

Zeleňák, V.; Badaničová, M.; Halamová, D.; Čejka, J.; Zukal, A.; Murafa, N.; Goerigk, G. Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. **Chemical Engineering Journal**, 2008, v.144 n.336.

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.