



Sequestro de dióxido de carbono (CO₂) por resíduos de construção e demolição

Orlando Carlos Batista Damín¹, Deovaldo de Moraes Júnior¹, Aldo Ramos Santos¹

¹ UNISANTA – Universidade Santa Cecília – Departamento de Pós-Graduação, Santos- SP, Brasil
Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas
Costeiros e Marinhos da Universidade Santa Cecília.
E-mail: damin@unisanta.br
Received september, 2013

Resumo

O aumento das emissões de CO₂ antropogênico, tais como em queimadas, no uso de combustíveis fósseis e na fabricação de cimento, vem sendo indicado como principal responsável pelo aquecimento global. Aparentado como responsável por emissões de 5 a 7% de gás carbônico na atmosfera, o cimento, assim como a cal, retém o CO₂ no processo químico de cura e carbonatação. Essa reação química da penetração de dióxido de carbono na matriz do cimento umedecido destaca-se pela ação rápida na cura de produtos que utilizam calcário, onde o agente catalisador é o ácido carbônico, que altera o pH da matriz cimentícia. O presente trabalho tem por objetivo principal estudar a contribuição dos Resíduos de Construção e Demolição (RCD) para a mitigação do dióxido de carbono atmosférico, investigando o impacto ecológico de sua capacidade de sequestro de CO₂ e as iniciativas da indústria do cimento para reduzir as emissões desse gás na composição do efeito estufa. Como objetivo secundário, busca quantificar de forma teórica e experimental a contribuição das operações unitárias de absorção (retenção na água por solubilidade) e adsorção (retenção no sólido) do CO₂ pelo RCD. Logo após, a mostra foi separada pelo diâmetro em três diferentes faixas granulométricas e colocadas em uma coluna de vidro de 280 mm de altura e 30mm de diâmetro, através da qual foram inseridos dois dutos ligados aos cilindros com CO₂ puro (variadas vazões) e outro com ar, em vazão constante de 2,99 mL/s. As concentrações de CO₂ em função do tempo, na entrada e saída da coluna, foram obtidas por titulação. A massa de CO₂, retida experimentalmente nas amostras por adsorção, foi de aproximadamente 35 vezes maior que a quantidade retida por absorção na água das amostras - dada pela Lei de Henry. Os resultados indicaram que a água no RCD é responsável por uma pequena parte da retenção de CO₂. A fixação do CO₂ no RCD é praticamente resultante da operação unitária denominada de adsorção, definida como a retenção de um gás ou líquido em um sólido por polaridade, massa molar ou forma, seguida ou não de reação química.

Palavras-chave: gás carbônico, carbonatação, resíduos de construção, ecologia, dióxido de carbono.

Sequestration of carbon dioxide (CO₂) for construction and demolition waste

Abstract

The increase of CO₂ anthropogenic emissions, such as in burning, the use of fossil fuels and the manufacture of cement, has been indicated as the main cause of global warming. Blamed for the emission of 5 to 7% of carbonic gas in the atmosphere, cement as well as lime trap CO₂ during the chemical processes of curing and

carbonation. This chemical reaction of carbon dioxide penetration in the moistened cement matrix stands for the rapid healing of products that utilize limestone, where the catalyst is the carbonic acid, which alters the pH of the cement matrix. The main objective of this research is to study the contribution of Construction and Demolition Waste (CDW) to atmospheric carbon mitigation, investigating the ecological impact of its CO₂ sequestration capacity and the cement industry initiatives to decrease these gas emissions during the greenhouse effect composition. As a secondary objective, it seeks to quantify in a theoretical and experimental way the contribution of CO₂ absorption and adsorption by CDW's unit operations. After that the sample was separated by diameter into three different particle sizes and placed on a column of 28cm of height and 3cm in diameter through which were inserted two wires connected to the cylinders with pure CO₂ (varying flows) and another air at constant flow rate of 2.99mL/s. Due to time issues CO₂ concentrations at the entrance and exit of the column were obtained by titration. CO₂ mass experimentally retained in the adsorption samples was approximately 35 times bigger than the amount retained by absorption at the water's sample – according to Henry's Law. The results indicate that water at the CDW is responsible for retaining only a small part of CO₂. CDW's CO₂ fixation practically results from the unitary operation called adsorption, defined as retention by polarity, molar mass or form of a gas or liquid present in a solid substance, followed or not by a chemical reaction.

Keywords: carbonic gas, carbonation, construction waste, ecology, carbon dioxide.

1. Introdução

O IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) apresentou em 2007, a queima de combustíveis fósseis, as queimadas e a fabricação do cimento como os principais emissores de CO₂ atmosféricos, sendo que a produção do cimento contribui com 5 a 7% dessas emissões no mundo (IPCC, 2007; QUÍMICA, 2011). O cimento produzido no Brasil é o que apresenta menores emissões (SATO, 1998) e um estudo elaborado pela IEA – *International Energy Agency*, analisando os principais países produtores de cimento, apontou o Brasil como o que apresenta um dos menores potenciais de consumo de energia, considerando as melhores tecnologias existentes (SNIC, 2011; SNIC, 2010).

Como hipótese, o estudo se baseou na reação química do concreto com o dióxido de carbono, conhecida como carbonatação, cuja principal característica é a “captura” do CO₂ pela superfície da peça e seu consequente armazenamento dentro do concreto (ou mesmo argamassa), não mais retornando à atmosfera, contribuindo para a mitigação das emissões de gás carbônico pela indústria do cimento (BARIN, 2008; CAFANGE, 2011; CASCUDO, 1997; ALEXANDER; MACKECHNIE; YAM, 2007).

A mistura de solo e resíduos, até 25% de umidade do solo, foi identificada como a mais adequada para o sequestro de CO₂. (GUPTA; BHAVYA; NEMAR, 2011; GUPTA; NEMAR, 2011).

O objetivo foi quantificar de forma teórica e experimental a contribuição das operações unitárias de ab-

sorção (retenção na água por solubilidade) e adsorção (retenção no sólido) do CO₂ pelo RCD, verificando a contribuição dos Resíduos de Construção e Demolição (RCD) para a mitigação do dióxido de carbono atmosférico e sua capacidade de sequestro de CO₂.

2. Material e Métodos

A amostra de campo, coletada em partes aleatórias da fonte de produção e armazenamento de RCD da Foccus - Gestão de resíduos, foi colhida de acordo com a NBRNM 26:2009, obtendo-se uma amostra representativa.

No Laboratório de Operações Unitárias da UNISANTA foi desenvolvido o conjunto de experimento em bancada para verificação da massa absorvida pela Lei de Henry e massa retida por adsorção.

2.1 Unidade

A relação entre a massa de água contida no agregado e sua massa seca expressa em %, foi obtida de acordo com a Equação 1.

$$w(\%) = \frac{Mh - Ms}{Ms} \times 100 \quad (1)$$

Sendo: w a umidade do agregado (%); Mh a massa da amostra úmida (g); Ms a massa de agregado seco(g).

O agregado foi seco em estufa a 100°C por 5 (cinco) horas até sua massa se tornar constante em duas

medidas consecutivas. Sendo a massa úmida obtida previamente.

2.2. Granulometria

Para a separação do agregado em faixas granulométricas foram utilizados: balança, resolução de 0,1% da massa da amostra; estufa; agitador mecânico com peneiras, tampa e fundo; bandejas de alumínio. Foi verificado o peso do agregado retido em cada peneira com precisão de 0,1%; o material foi identificado pela peneira que reteve o material e a peneira passante (anterior).

2.3 Massa absorvida pela Lei de Henry

A quantidade máxima de CO₂ retida em uma amostra de RCD foi obtida pelo produto do volume de água na amostra (item umidade) pela concentração de saturação do dióxido de carbono no líquido Equação 2 (TCHOBANOGLIOUS, 1991).

$$P_g = H \cdot x_g \quad (2)$$

Sendo: P_g a pressão parcial do gás em atm; H a constante de Henry, para a temperatura de 20°C de CO₂ foi utilizado 0,142.104atm/fração molar; x_g a fração molar do gás dissolvido.

2.4 Massa retida por adsorção

A massa retida de CO₂ por adsorção foi determinado experimentalmente. Colocou-se uma amostra de 120g de RCD com granulometria e umidade quantificada em uma coluna. Foi construído um sistema para misturar o dióxido de carbono puro contido em um cilindro de gás com ar sintético, também, armazenado em outro cilindro de gás, para fornecer uma concentração de entrada (C_o) na coluna, figura 1.

Os rotâmetros para medição de vazão foram aferidos pelo bolhômetro (equipamento desenvolvido no Laboratório de operações unitárias da UNISANTA).

As concentrações de entrada (C_o) e de saída (C) foram determinadas borbulhando por um difusor em um copo de acrílico com 100 mL de água destilada por 40 segundos (a saturação ocorreu em 600 segundos). O copo de acrílico ficava parcialmente submerso em água a 20°C, fornecida por um banho termostaticado. A concentração do gás dissolvido na água do copo foi obtida por titulação com NaOH 0,01N (Equações 3, 4 e 5)

A massa de gás carbônico foi obtida com o uso da Equação 3:

$$m_{CO_2} = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times Eq_{CO_2}}{1.000} \quad (3)$$

Sendo: mCO₂ a massa de dióxido de carbono (g); NNaOH a normalidade do NaOH (mol/L); VNaOH o volume da solução de soda gasto na titulação (mL); EqCO₂, o equivalente do CO₂ (g/mol)

$$m_{CO_2} = \frac{0,01N \times V_{NaOH} \times (44/2)}{1.000} \quad (4)$$

$$C = \frac{m_{CO_2}}{100mL} \quad (5)$$

Sendo: 100mL a quantidade de água no copo de acrílico padrão do ensaio.

As curvas da relação entre a concentração de saída (C) e a de entrada (C_o) em função do tempo fornecem o tempo de saturação. A vazão máxima de CO₂ que entrou na coluna foi calculada pelo balanço de massa, contemplando a vazão de gás carbônico concentrado e de ar sintético oriundas dos cilindros de gás.

O produto do tempo de saturação pela vazão máxima de CO₂ indicou a massa de gás adsorvida na amostra de RCD.

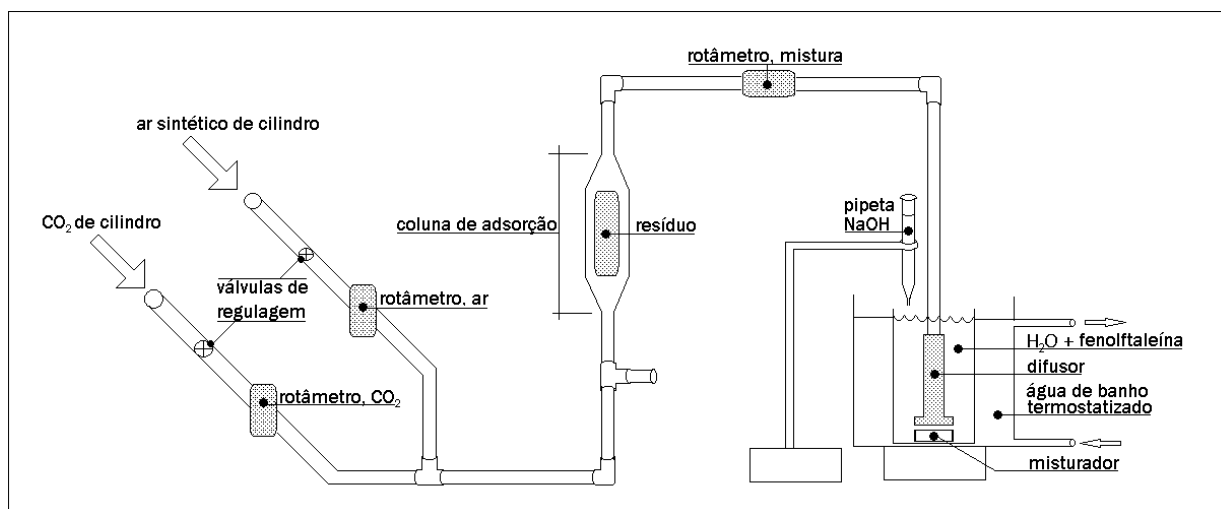


Figura 1 – Desenho esquemático da unidade experimental para obtenção da massa de gás carbônico retida na amostra de RCD por adsorção.

3. Resultados e discussão

3.1. Unidade

O lote identificado como resíduo misto (mistura de argila, argamassa, tijolos e cerâmica), foi imediatamente verificado com relação ao teor de umidade por faixa granulométrica que indicou para o resíduo misto denominado padrão, 1,78% de umidade na faixa de peneiras 0,15 a 0,30mm, calculados pela Equação 1.

3.2. Massa absorvida pela Lei de Henry

Empregando-se a Equação 2, pode-se escrever para o CO₂ puro e constante a 20°C a Equação 6.

$$x_g = \frac{P_g}{H} = \frac{1atm}{0,142 \times 10^4} = 7,042 \times 10^{-4} \quad (6)$$

A quantidade de matéria (mol) em um litro de água é:

$$n_w = \frac{1000gH_2O}{18gH_2O/molH_2O} = 55,6mol \text{ de } H_2O \quad (7)$$

Por definição, a fração molar do gás dissolvido é dada por:

$$x_g = \frac{n_g}{n_g + n_w} \quad (8)$$

A substituição dos valores das equações 6 e 7 na equação 8 fornece:

$$7,042 \times 10^{-4} = \frac{n_g}{n_g + 55,6} \quad (9)$$

$$n_g = n_g \times 7,042 \times 10^{-4} + 55,6 \times 7,042 \times 10^{-4} \quad (10)$$

Desprezando-se o produto $n_g \cdot 7,042 \cdot 10^{-4}$ em relação a n_g , tem-se:

$$n_g = 55,6 \times 7,042 \times 10^{-4} = 0,039 mol/L_{CO_2} \quad (11)$$

Observa-se que n_w é bem maior que n_g , ou seja, $55,6 > 0,039$.

A partir do resultado da equação (11) e da massa molar do CO₂ (44g/mol) pode-se obter a concentração de saturação:

$$C_s = 0,039 \frac{mol}{L} \times 44 \frac{g}{mol} = 1,72 \frac{g}{L} \quad (12)$$

No caso de uma massa de amostra de 120g com 1,78% de umidade, pode-se escrever:

$$m_{\text{água}} = \frac{1,78}{100} \times 120g = 2,14g \text{ de água} \quad (13)$$

Sabendo-se que a densidade da água é praticamente 1.000kg/m³ ou 1g/mL a 20°C, tem-se o volume da água na amostra:

$$V_{\text{água}} = \frac{2,14g}{1g/mL} = 2,14mL = 0,00214L \quad (14)$$

Portanto, a massa máxima de CO₂ puro obtida para a amostra com 0,00214L de água é:

$$m_{\text{absorção},CO_2} = C_s \times V_{\text{água}}$$

$$1,72 \frac{g}{L} \times 0,00214L = 0,00368g = 3,68mg \quad (15)$$

3.3. Massa retida por adsorção

A massa de CO₂ na entrada (Co) da coluna com 120g de RCD, dada pela equação 16 com o volume de 13,4mL de NaOH 0,01N, determinado na titulação, tem a forma:

$$\begin{aligned} m_{0,CO_2} &= \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times Eq_{CO_2})}{1.000} \\ &= \frac{0,01N \times 13,4mL \times \frac{44}{2}}{1.000} = 0,002948g \quad (16) \end{aligned}$$

Foi consumido 13,4mL de NaOH 0,01N na concentração de entrada.

Com o volume do copo de 100mL, tem-se:

$$\begin{aligned} C_o &= \frac{m_{0,CO_2}}{100mL} = \left(\frac{0,002948g}{100mL} \right) \times \left(\frac{1.000mL}{1L} \right) \\ &= 0,02948g/L \quad (17) \end{aligned}$$

No tempo de 40s, com volume de 1,1mL, para granulometria de 0,30 a 0,15mm, a concentração C foi:

$$m_{40,CO_2} = \frac{0,01N \times 1,1mL \times 44/2}{1.000} = 0,000242g \quad (18)$$

$$C = \frac{m_{40,CO_2}}{100mL} = \frac{0,000242g}{100mL} \times \frac{1.000mL}{1L} = 0,00242g/L \quad (19)$$

Portanto:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{0,00242}{0,02948} = 0,082089552 \quad (20)$$

A equação da curva da figura 2, faixa granulométrica de 0,15 a 0,30mm, com C/Co de 0,5 forneceu o tempo de saturação de 134,68s.

O balanço global de massa (W, massa por unidade de tempo) no ponto de mistura do duto com CO₂ e do duto de ar sintético, forneceu:

$$W_{CO_2} + W_{ar} = W_{mistura} \quad (21)$$

O balanço para o CO₂ nos dutos de gás carbônico e ar sintético e após a mistura tem a forma:

$$W_{CO_2,A} + W_{CO_2,B} = W_{CO_2,M} \quad (22)$$

Uma vez que o ar sintético que passa pelo duto é praticamente isento de CO₂ (concentração menor que 0,5 partes por milhão) a equação pode ser simplificada, da forma:

$$W_{CO_2,A} = W_{CO_2,M} \quad (23)$$

A vazão mássica seca de CO₂ no duto A é dada por:

$$W_{CO_2,A} = \rho_{CO_2,A} \times Q_{CO_2,A} \quad (24)$$

$$W_{CO_2,A} = \frac{P \times M_{CO_2,A}}{R \times T} \times Q_{CO_2,A} \quad (25)$$

No duto A as condições eram: vazão de 0,54mL/s, pressão de 1atm e temperatura de 25°C (298,15K), portanto:

$$\frac{P \times M_{CO_2,A}}{R \times T} = \frac{1atm \times \frac{44g}{mol}}{\frac{0,082atmL}{molK} \times 298,15K} = 1,7997g/L \quad (26)$$

$$W_{CO_2,A} = W_{CO_2,M} = 1,7997 \frac{g}{L} \times 0,54 \times 10^{-3} \frac{L}{s} = 9,72 \times 10^{-4} g/s \quad (27)$$

Finalmente, com o tempo de 134,68s dado pela curva de ruptura determina-se a massa retida na amostra por adsorção:

$$\begin{aligned} capacidade &= \frac{0,130909g, CO_2}{120g, amostra} \\ &= 0,001091 \frac{g, CO_2}{g, RCD} \\ &= \frac{1,1kg, CO_2}{1.000kg \text{ de RCD de } 0,30 \text{ a } 0,15mm} \quad (30) \end{aligned}$$

A razão entre a concentração imediata e inicial (C/Co), para os resíduos seco e padrão (umidade de 1,78%), indicam que após 360s os valores estabilizaram, conforme ilustra a figura 2, sendo que o valor para o padrão úmido se manteve abaixo de 0,6(C/Co).

Os resultados do resíduo misto padrão (1,78% de umidade) e seco (0% de umidade) indicou não haver diferença significativa. O teste aplicado para o resíduo misto úmido (66% de umidade) apresentou diferença significativa entre as amostras, sugerindo que a absorção de CO2 na água é menor que a adsorção no RCD.

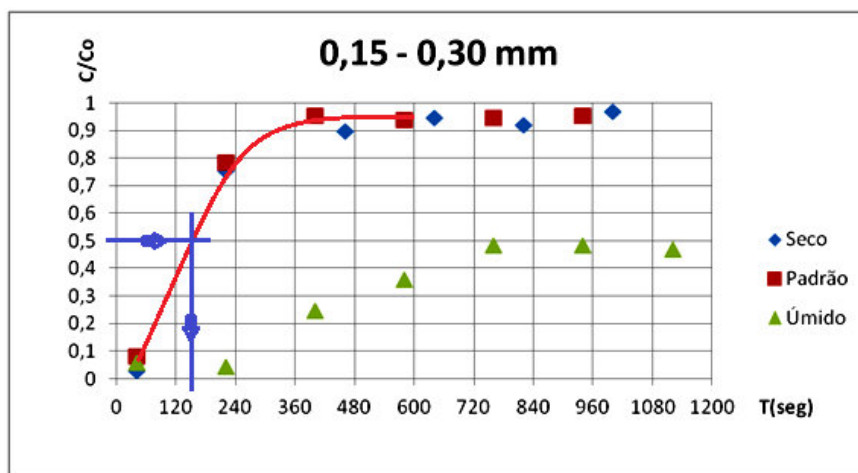


Figura 2: Relação de C/Co de resíduo misto pelo tempo, entre abertura de malha 0,30mm a 0,15mm - seco, padrão e úmido.

$$\begin{aligned} M_{adsorção,CO_2} &= 9,72 \times 10^{-4} \frac{g}{s} \times 134,68s \\ &= 0,130909g = 130,91mg \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{adsorçãoCO_2}}{M_{absorçãoCO_2}} &= \frac{130,91mg}{3,68mg} \\ &= 35,57 \quad (29) \end{aligned}$$

A capacidade de adsorção é a relação:

4. Conclusão

A massa de CO2, retida experimentalmente nas amostras por adsorção, foi de aproximadamente 35 vezes maior que a quantidade retida por absorção na água das amostras - dada pela Lei de Henry. Os resultados indicaram que a água no RCD é responsável por uma pequena parte da retenção de CO2. A fixação do CO2 no RCD é praticamente resultante da operação unitária denominada de adsorção, definida como a retenção de um gás ou líquido em um sólido por polaridade, massa molar ou forma, seguida ou não de reação química.

A capacidade de adsorção de gás carbônico foi verificada em aproximadamente 1kg de CO₂ em 1.000kg de RCD com diâmetro granulométrico entre 0,30 a 0,15mm. Com o aumento da granulometria houve uma redução da capacidade de adsorção, possivelmente pela redução da área de exposição do agregado (maior granulometria).

Sugestões de trabalhos futuros:

Repetir o mesmo experimento deste trabalho em resíduo de concreto, investigando o quantitativo de gás carbônico adsorvido ou absorvido;

Verificar os resultados obtidos neste experimento utilizando registrador eletrônico de CO₂;

Identificar em teste de campo e condições ambientais a capacidade de retenção de CO₂ no RCD.

Validar, através de reação com soda cáustica os resultados de adsorção/absorção encontrados no leito de resíduo misto (tijolos, cerâmicas, argamassas).

5. Bibliografia

- A.B.N.T. – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 26:2009. “Agregados – Amostragem”.
- ALEXANDER, M.G; MACKECHNIE, J.R; YAM, W. Carbonation of concrete bridge structures in three South African localities, “Cement and Concrete Composites”, Vol. 29, Issue 10, pp. 750-59. 2007.
- BARIN, D. S. “Carbonatação e Absorção Capilar em Concretos de Cimento Portland Branco com Altos Teores de Adição de Escória de Alto Forno e Ativador Químico”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. PPGEC. Santa Maria. Rio Grande do Sul. 2008.
- CAFANGE, D. M. P. “Estudo de Métodos e Medidas Auxiliares para o Controle da Resistência à Carbonatação de Concretos Estruturais de Cimento Portland”. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Engenharia de Construção Civil e Urbana. São Paulo. 2011.
- CASCUDO, O. “O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas”. Goiânia. UFG; Co-edição São Paulo: Pini, 1997.
- GUPTA, A; BHAVYA, M; NEMAR, A. K. CO₂ Sequestration Potential of Construction and Demolition Alkaline Waste Material in Indian Perspective. “World Academy Engineering and Tecnology” 78. pp. 947-952. 2011.
- GUPTA, A; NEMAR, A. K. CO₂ “Sequestration by Alkaline Wastes for Potential Application in the Landfill Environment”. International Conference on Environmental and Computer Science. IPCBEE. Vol. 19. pp. 24-28. 2011.
- IPCC. Climate Change 2007: “The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”. Disponível em <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em 30 out 2011.
- QUÍMICA. SECRETARIA DA EDUCAÇÃO. “Cimento Ecológico Remove Gás Carbônico do Ar”. Postado em 28 de out de 2011. Disponível em: <<http://www.quimica.seed.pr.gov.br/>>. Acesso em: 15 de nov de 2011.
- SATO, N. M. N. “Análise da Porosidade e de Propriedades de Transporte de Massa em Concretos”. PCC USP. BT 216. 20 p. 1998
- SNIC - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. PRESSKIT. 2011.
- SNIC - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Relatório da Indústria do Cimento. 2010.
- TCHOBANOGLIOUS, G., METACALF & EDDY. “Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse”. 3 ed. Bostom: McGraw Hill. 1991.