



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CO<sub>2</sub> EM ZEÓLITA 13X COM GASES SINTÉTICOS ORIGINADOS DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO

Mayara de Oliveira Lessa

**Orientador:** Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

**Coorientadora:** Profa. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

Natal/ RN  
Dezembro/ 2012

**Mayara de Oliveira Lessa**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CO<sub>2</sub>  
EM ZEÓLITA 13X COM GASES SINTÉTICOS E  
ORIGINADOS DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa e coorientação da Profa. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira.

Natal/ RN

Dezembro / 2012

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / PPGEQ  
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Lessa, Mayara de Oliveira.

Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto/Mayara de Oliveira Lessa. - Natal, 2012.

93 f.: il.

Orientador: João Fernandes de Sousa.

Co-orientador: Gláucia Eliza Gama Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Adsorção - Dissertação. 2. Lodo de esgoto - Pirólise - Dissertação. 3. Zeólita - Dissertação. I. Sousa, João Fernandes de. II. Vieira, Gláucia Eliza Gama. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

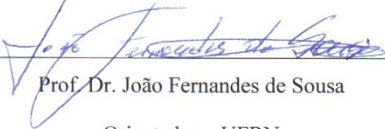
RN/UF/BSEQ CDU 66.021.3.081.3(043.3)

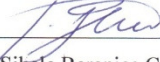
Mayara de Oliveira Lessa

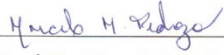
**Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 27/12/2012

  
Prof. Dr. João Fernandes de Sousa  
Orientador – UFRN

  
Prof. Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher  
Membro Interno – UFRN

  
Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza  
Membro Externo - IFTO

**LESSA, Mayara de Oliveira** – Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. João Fernandes de Sousa (UFRN)

**Coorientadora:** Profa. Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira (UFTO)

---

**RESUMO:** O presente trabalho retrata um estudo da adsorção de dióxido de carbono em zeólita comercial do tipo 13X. As atividades desenvolvidas foram divididas em quatro etapas: estudo em batelada da capacidade de adsorção do adsorvente com o CO<sub>2</sub> sintético (4%), avaliação dinâmica em leito fixo com a mistura sintética de gases (4% CO<sub>2</sub>, 1,11% CO, 1,2% H<sub>2</sub>, 0,233% CH<sub>4</sub>, 0,1% C<sub>3</sub>, 0,0233% C<sub>4</sub> e argônio como inerte fechando o balanço), modelagem dinâmica em leito fixo e avaliação em leito fixo da curva de ruptura do CO<sub>2</sub> com o gás de pirólise do lodo de esgoto. O lodo e o adsorvente foram caracterizados por análises TG/DTA, MEV, FRX e BET. Os estudos de adsorção foram realizados nas seguintes condições operatórias: temperatura de 40 °C (para a pirólise do lodo T = 600 °C), pressão de 0,55 – 5,05 bar (processo batelada), vazão da mistura gasosa entre 50 – 72 mL/min e massa de adsorvente igual a 10, 15 e 20 g (processo em leito fixo). O tempo do processo de adsorção em batelada foi de 7h e em leito fixo foi em torno de 180 min. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que no estudo batelada o processo de adsorção com a zeólita 13X é eficiente e que a massa adsorvida do CO<sub>2</sub> aumenta com o crescimento da pressão, diminui com o aumento da temperatura e se eleva com a temperatura de ativação do adsorvente. No processo dinâmico foram avaliadas as curvas de rupturas, as quais foram comparadas às isotermas de adsorção representadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Toth. Todos os modelos se ajustaram bem aos pontos experimentais, porém o modelo de Langmuir foi o escolhido tendo em vista sua utilização no modelo dinâmico de adsorção não apresentar implicações (indeterminação e maior número de parâmetros como ocorreu com os demais) na resolução da equação. No estudo dinâmico em leito fixo com a mistura de gases sintéticos e diferentes massas de adsorvente, a massa de 20 g apresentou maior percentual de adsorção 46,7% na temperatura de 40 °C e vazão da mistura gasosa de 50 mL/min. O modelo se ajustou satisfatoriamente para as três curvas de ruptura e os parâmetros avaliados foram: coeficiente de dispersão axial (0,0165 dm<sup>2</sup>/min), difusividade efetiva no interior da partícula (0,0884 dm<sup>2</sup>/min) e coeficiente externo de transferência de massa (0,45 dm/min). A curva de ruptura para o CO<sub>2</sub> construída no processo de pirólise do lodo mostrou uma rápida saturação do leito proveniente de traços de aerossóis, presentes na fase gasosa, decorrentes do processo reacional.

---

**Palavras-chave:** Adsorção, zeólita 13X, modelo de Langmuir, modelagem dinâmica, pirólise do lodo de esgoto.

## ABSTRACT

This work depicts a study of the adsorption of carbon dioxide on zeolite 13X. The activities were divided into four stages: study batch adsorption capacity of the adsorbent with synthetic CO<sub>2</sub> (4%), fixed bed dynamic evaluation with the commercial mixture of gases (4% CO<sub>2</sub>, 1.11% CO, 1.2% H<sub>2</sub>, 0.233% CH<sub>4</sub>, 0.1% C<sub>3</sub>, 0.0233% C<sub>4</sub> argon as inert closing balance), fixed bed dynamic modeling and evaluation of the breakthrough curve of CO<sub>2</sub> originated from the pyrolysis of sewage sludge. The sewage sludge and the adsorbent were characterized by analysis TG / DTA, SEM, XRF and BET. Adsorption studies were carried out under the following operating conditions: temperature 40 °C (for the pyrolysis of the sludge T = 600 °C), pressures of 0.55 to 5.05 bar (batch process), flow rate of the gaseous mixture between 50 - 72 ml/min and the adsorbent masses of 10, 15 and 20 g (fixed bed process). The time for the adsorption batch was 7 h and on the fixed bed was around 180 min. The results of this study showed that in batch adsorption process step with zeolite 13X is efficient and the mass of adsorbed CO<sub>2</sub> increases with the increases pressure, decreases with temperature increases and rises due the increase of activation temperature adsorbent. In the batch process were evaluated the breakthrough curves, which were compared with adsorption isotherms represented by the models of Langmuir, Freundlich and Toth. All models well adjusted to the experimental points, but the Langmuir model was chosen in view of its use in the dynamic model does not have implications for adsorption (indeterminacy and larger number of parameters such as occurred with others) in solving the equation. In the fixed bed dynamic study with the synthetic gas mixture, 20 g of mass adsorbent showed the maximum adsorption percentage 46.7% at 40 °C temperature and 50 mL/min of flow rate. The model was satisfactorily fitted to the three breakthrough curves and the parameters were: axial dispersion coefficient (0.0165 dm<sup>2</sup>/min), effective diffusivity inside the particle (dm<sup>2</sup>/min 0.0884) and external transfer coefficient mass (0.45 dm/min). The breakthrough curve for CO<sub>2</sub> in the process of pyrolysis of the sludge showed a fast saturation with traces of aerosols presents in the gas phase into the fixed bed under the reaction process.

**Keywords:** Adsorption, zeolite 13X, Langmuir model, dynamic modeling, pyrolysis of sewage sludge.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por todo o seu amor e proteção e Nossa Senhora por ter me dado forças nas horas de dificuldade.

Ao professor orientador Dr. João Fernandes de Sousa, por sua orientação e dedicação ao trabalho e todos os conhecimentos que pude adquirir por meio dele.

À professora co-orientadora Dra. Glaucia Eliza Vieira por ter me inserido no projeto de cooperação entre o Ledbio (UFT) e o LABIOCOM (UFRN), concedendo-me uma bolsa do CNPQ.

Ao pessoal do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER: Juan Ruiz, pela permissão no desenvolvimento das análises de adsorção no Laboratório de Processamento de Gás (LPG). José Carlos, pela orientação nas análises de adsorção do CO<sub>2</sub> estática e dinâmica. Fabíola pela execução das análises de cromatografia gasosa. Cláudio, Gil, César, e Bruno Barros pela ajuda na montagem do sistema de adsorção dinâmica em leito fixo. E ao professor Dr. Leopoldo, pelas orientações e fornecimento do material adsorvente.

Ao professor Dr. Marcelo Mendes Pedroza, pelas sugestões ao trabalho e pelo fornecimento da matéria-prima utilizada como biomassa de pirólise.

Ao pessoal do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRN, Mazinha, Medeiros e Professora Dra. Márcia Maria de Lima Duarte pela liberação de recursos para as análises cromatográficas realizadas no CTGAS-ER.

Ao professor Dr. Lúcio Ângelo de Oliveira Fontes por todo o apoio dado para a execução de análises e por disponibilizar os funcionários do Laboratório da Mecânica, Francisco Chavier, João Maria Alves Frazão, Francisco Luiz Silva (Chicão) e Arivaldo Alves Délio (Vavá), para a realização de serviços na planta de pirólise.

Aos funcionários Rildomar Oliveira Souza e Airton Lima Santos pelas assistências prestadas quanto a parte elétrica no LABIOCOM (UFRN).

Ao professor Dr. Jackson Araújo de Oliveira pela colaboração no desenvolvimento dos modelos estáticos e dinâmicos.

Aos professores Dr. Gilson Gomes de Medeiros e Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher pelas valiosas sugestões dadas ao trabalho.

Aos meus pais Joseverton e Berenice, e minhas irmãs Joyce e Leylane, por todo amor e compreensão.

Aos colegas que convivi durante o período de mestrado, Karen, Márcio, Christian, Henrique, Beatriz, Suelane, Jéssica, Francisco (Chico) e Hanniel, pela amizade, apoio e conselhos.

E a todos que de alguma forma me ajudaram a realizar esse trabalho, muito obrigada!

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Revisão Bibliográfica .....	19
2.1. Lodos de esgotos .....	19
2.2. Tecnologias para captura de CO <sub>2</sub> .....	20
2.2.1. Processos Industriais .....	21
2.2.2. Pós-combustão.....	22
2.2.3. Pré-combustão .....	22
2.2.4. Oxi-combustão .....	23
2.2.5. Absorção.....	23
2.2.6. Processo de compressão e transporte de CO <sub>2</sub> .....	24
2.2.7. Membranas .....	24
2.2.8. Outras técnicas de captura .....	25
2.2.9. Adsorção .....	25
2.3. Modelos de adsorção em processo estático .....	28
2.3.1. Modelo de Langmuir .....	28
2.3.2. Modelo de Freundlich.....	29
2.3.3. Modelo de Toth .....	29
2.3.4. Modelo de Redlich-Peterson .....	30
2.4. Estudos experimentais com adsorção de gases.....	30
2.5. Adsorção em leito fixo .....	31
2.6. Zeólitas .....	33
2.7. Modelos dinâmicos encontrados na literatura .....	37
2.7.1. Modelo de difusão em sólidos .....	37
2.7.2. Modelo força motriz linear (FML) .....	37
2.7.3. Modelo de Venneulen.....	38
2.8. Pirólise do lodo de esgoto.....	38
2.8.1. Produtos da pirólise .....	39
3. Metodologia.....	41
3.1. Preparo e caracterização do lodo de esgoto doméstico .....	42
3.2. Aquisição, caracterização e preparo do adsorvente.....	43
3.3. Dispositivo experimental do processo estático de adsorção de gases .....	44
3.4. Metodologia experimental do processo estático para adsorção dos gases .....	44
3.4.1. Ativação.....	45
3.4.2. Determinação do empuxo do sistema.....	46
3.4.3. Adsorção .....	47
3.5. Estudo do processo dinâmico em leito fixo com mistura de gases sintéticos .....	49
3.5.1. Dispositivo experimental.....	49
3.5.2. Metodologia experimental do processo dinâmico de adsorção .....	49
3.6. Avaliação da capacidade calorífica da mistura sintética .....	52
3.7. Estudo dinâmico de adsorção em leito fixo na planta de pirólise .....	52
3.7.1. Dispositivo experimental.....	52
3.8. Unidade de pirólise do lodo de esgoto.....	53
3.8.1. Dispositivo experimental.....	53
3.8.2. Metodologia do processo de pirólise do lodo e de adsorção dos gases em leito fixo.....	54
3.9. Modelagem dinâmica do processo de adsorção com gases sintéticos.....	56
4. Resultados e Discussões .....	46

4.1. Caracterização do lodo de esgoto bruto.....	46
4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG) .....	46
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
4.2. Caracterização do adsorvente .....	62
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	62
4.2.3. Área superficial específica (BET) .....	63
4.3. Adsorção de CO <sub>2</sub> em uma balança de suspensão magnética: processo batelada	64
4.4. Adsorção dinâmica em leito fixo.....	69
4.4.1. Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases sintéticos.....	69
4.4.2. Avaliação do percentual de remoção.....	71
4.4.3. Avaliação da capacidade calorífica da mistura gasosa sintética.....	72
4.4.4. Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases pirolíticos .....	73
4.4.5. Modelagem dinâmica do processo de adsorção com gases sintéticos.....	76
5. Conclusões e Perspectivas .....	81
Referências .....	84
Anexos.....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Tecnologias básicas de captura de CO <sub>2</sub> .....	20
Figura 2 – Isotermas de adsorção .....	26
Figura 3 – Classificação das isotermas segundo IUPAC (1985).....	27
Figura 4 – Curva de ruptura para leito fixo. ....	32
Figura 5 – Estrutura de uma zeólita: (a) átomos de oxigênio, alumínio e silício (b) representação simplificada .....	34
Figura 6 – Metodologia empregada no trabalho de um modo geral.....	41
Figura 7 – (a) Lodo bruto, (b) Lodo triturado, (c) Moinho de bolas .....	43
Figura 8 – Balança de suspensão magnética .....	44
Figura 9 – Dispositivo experimental utilizado no processo dinâmico de adsorção em leito fixo.....	49
Figura 10 – Reator de leito fixo para o estudo dinâmico de adsorção.....	52
Figura 11 – Esquema da planta de pirólise do lodo de esgoto .....	53
Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos utilizados no processo de pirólise de lodo de esgoto.....	56
Figura 13 – Curva de TG/DTA para o lodo de esgoto .....	60
Figura 14 – Micrografias da amostra do lodo de esgoto triturado. Magnitudes de 99x (a), 1000x (b), 2000x (c) e 10000x (d) .....	61
Figura 15 – Micrografias da amostra de zeólita 13X. Com magnitudes de 26x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 15000x (d).....	62
Figura 16 – Isoterma da zeólita 13X. (□) adsorção e (○) dessorção .....	64
Figura 17 – Massa adsorvida do CO <sub>2</sub> vs. Pressão: ativação a 100 °C e 200 °C .....	65
Figura 18 – Isoterma da zeólita 13X ativada a 100 °C.....	66
Figura 19 – Isoterma da zeólita 13X ativada a 200 °C.....	66
Figura 20 – Adsorção dos componentes da mistura gasosa na saída leito fixo para 20 g de zeólita.....	70
Figura 21 – Adsorção do CO <sub>2</sub> da mistura gasosa sintética em leito fixo com diferentes massas de adsorvente.....	71
Figura 22 – Perfil de temperatura no reator de leito fixo com adsorvente .....	74
Figura 23 – Curva de ruptura da mistura de gases originada do processo de pirólise do lodo de esgoto.....	74
Figura 24 – Aspecto da zeólita 13X no processo de adsorção com os gases de pirólise. (a) antes e (b) depois.....	75
Figura 25 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 10 g .....	78
Figura 26 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 15 g .....	78
Figura 27 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 20 g .....	79

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Linhas de pesquisa em captura de CO <sub>2</sub> .....	21
Tabela 2 – Comparação entre fisisorção e quimissorção (interação gás-sólido).....	26
Tabela 3 – Natureza dos processos de adsorção.....	29
Tabela 4 – Classificação quanto ao teor de sílica na rede (Payra e Dutta, 2003).....	34
Tabela 5 – Características e usos sintéticos das zeólitas naturais e sintéticas.....	35
Tabela 6 – Características da zeólita 13X .....	36
Tabela 7 – Condições utilizadas no processo de ativação .....	45
Tabela 8 – Condições utilizadas no processo de empuxo .....	46
Tabela 9 – Condições utilizadas no processo de adsorção .....	47
Tabela 10 – Composição do cilindro com a mistura de gás sintético.....	50
Tabela 11 – Principais dimensões da planta de pirólise .....	54
Tabela 12 – Condições de operação dos processos de pirólise e dinâmico de adsorção em leito fixo.....	55
Tabela 13 – Composição química do lodo .....	61
Tabela 14 – Composição química da zeólita 13X .....	63
Tabela 15 – Caracterização da zeólita 13X .....	63
Tabela 16 – Parâmetros das isotermas para a zeólita 13X ativada a 100 °C e 200 °C e temperatura de adsorção do CO <sub>2</sub> de 40 °C .....	68
Tabela 17 – Comparação entre os parâmetros do ajuste de Langmuir para diferentes adsorventes de CO <sub>2</sub> .....	69
Tabela 18 – Percentuais de adsorção para diferentes massas de adsorvente.....	72
Tabela 19 – Capacidade calorífica da mistura gasosa sintética com e sem CO <sub>2</sub> .....	73
Tabela 20 – Rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise.....	76
Tabela 21 – Parâmetros com valores conhecidos ou atribuídos ao modelo dinâmico ...	77
Tabela 22 – Parâmetros estimados no modelo dinâmico em leito fixo.....	79

## NOMENCLATURA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AIE – Agência Internacional de Energia;

$b$  – Constante de Langmuir (L/mol);

BET – Brunauer, Emmett, Teller;

BSM – Balança de Suspensão Magnética;

$b_T$  – constante da isoterma de Toth (L/mol);

$C(z, t)$  – Concentração da fase fluida em função de  $z$  e  $t$  (gmol/dm<sup>3</sup>);

$C(0, t)$  – Concentração na posição inicial da coluna (gmol/dm<sup>3</sup>);

$C_e$  – Concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L);

$C_f$  – Concentração imediatamente antes de entrar na coluna (gmol/dm<sup>3</sup>);

$C_o$  – Concentração inicial do adsorbato na solução (mol/L);

$C_{PR}(z)$  – Concentração na fase partícula em função de  $z$  (gmol/dm<sup>3</sup>);

$C_P(r, z, t)$  – Concentração na fase partícula em função do  $r$ ,  $z$  e  $t$  (gmol/dm<sup>3</sup>);

CTGAS-ER – Centro de Tecnologias de Gás e Energias Renováveis;

$D$  – Parâmetro de heterogeneidade;

$D_e$  – Difusividade efetiva (cm<sup>2</sup>/seg);

$D_b$  – Coeficiente de dispersão axial (dm<sup>2</sup>/min);

DTA – Differential Thermal Analysis / Análise Térmica Diferencial;

DRX – Difração de Raios-X;

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos;

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry / União Internacional da Química Pura e Aplicada;

$k_F$  – Constante de Freundlich (L/g);

$K_{R1}$  – Constante de Redlich-Peterson (L/g);

$K_{R2}$  – Constante de Redlich-Peterson (L/g);

$K_{R3}$  – Constante de Redlich-Peterson;

$k_s$  – Coeficiente de transferência de massa do leito para a partícula (dm/seg);

Ledbio – Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustíveis;

LPG – Laboratório de Processamento do Gás;

$m$  – Massa da amostra com o gás adsorvido (g);

$m_{ADS}$  – Massa adsorvida (g);

$m_{BAL}$  – Massa da leitura na balança (g);

$m_{BAL,CORR}$  – Massa corrigida pelo efeito do empuxo (g);

$m_e$  – Massa adsorvida no tempo  $t$  (g);

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

$m_S$  – Massa ativada (g);

$m_{SC}$  – Massa recipiente da amostra (g);

$m_{SC+S}$  – Massa do recipiente com a amostra (g);

$m_t$  – Massa adsorvida no tempo  $t \rightarrow \infty$  (g);

$\Delta m$  – Variação de massa da amostra devido à adsorção (g);

$n$  – Intensidade do processo de adsorção;

PSA – Pressure Swing Adsorption / Adsorção por Troca de Pressão;

$q$  – Quantidade adsorvida (concentração da fase adsorvida) (g/g);

$\bar{q}$  – Quantidade média de um cristal ou pellet (g/g);

$q^*$  – Quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de fluxo de massa (g/g);

$Q$  – Vazão volumétrica (mL/min);

$q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g);

$q_m$  – Constante relacionada à energia de adsorção (mol/g);

$q_{TO}$  – Quantidade máxima adsorvida (mol/g);

$R_L$  – Fator de separação;

$R_p$  – Raio da partícula (cm);

UASB – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo;

$v$  – Velocidade superficial da fase fluida (dm/min);

$V_{ads}$  – Volume total de CO<sub>2</sub> adsorvido (mL);

$V_{al}$  – Volume total de CO<sub>2</sub> alimentado (mL);

$V_S$  – Volume da amostra (mL);

$V_{SC}$  – Volume do recipiente (mL);

$V_{SC+S}$  – Volume da amostra carregada no equipamento (mL);

$r$  – Distância radial do cristal (cm);

$r_p$  – Raio do microporo (cm);

$R_p$  – Raio da partícula (cm)

$t_{total}$  – Tempo total de adsorção do CO<sub>2</sub> (min);

$y_o$  – Fração molar inicial de CO<sub>2</sub>;

$y_s$  – Fração molar de saída do CO<sub>2</sub>;

$z$  – Altura do leito (dm);

$\varepsilon_b$  – Porosidade do leito;

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

---

# 1. Introdução

A preocupação com os impactos causados ao meio ambiente, oficializada no protocolo de Kyoto e reforçada em 2012 no Protocolo Rio + 20, advindo com isso uma regulamentação ambiental mais rígida, colocaram as fontes de energias renováveis em destaque nesse novo contexto. Desta forma, sob a ótica da renovabilidade dos insumos, da sustentabilidade dos processos e da maior eficácia energética e sócio-ambiental, despertou-se o interesse pelos estudos e pelo desenvolvimento das tecnologias de conversão termoquímica da biomassa para a produção de combustíveis e outros subprodutos de maior valor agregado.

Por apresentar grande volume de produção, difícil tratamento e disposição final, o lodo de esgoto se constitui em um complexo problema enfrentado pela engenharia sanitária (Duarte, 2008).

Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para tratamento de lodos procurando encontrar alternativas viáveis para o aproveitamento desta matéria prima. Dentre essas, citam-se: a pirólise, a oxidação úmida e o processo de gaseificação. A pirólise tem muitas vantagens comparadas às demais alternativas. Os produtos gerados no processo pirolítico (óleos, gases e carvão) podem ser usados como fonte de combustíveis, bem como incorporados à indústria petroquímica. A pirólise é um processo termoquímico que envolve a degradação térmica na ausência de oxigênio, e pode ser utilizada para transformar a biomassa em produtos de grande interesse.

As técnicas convencionais empregadas para tratar as biomassas, em particular o lodo de esgoto, têm conduzido à produção de gases pouco seletivos com baixa capacidade calorífica. Esses gases são especialmente constituídos de moléculas com pequeno número de carbonos, além de outros constituintes de natureza inorgânica, como por exemplo, CO e CO<sub>2</sub>, inviabilizando o uso dessa fase para fins energéticos. A emissão desses gases na atmosfera tem contribuído para o aumento do efeito estufa alterando as condições climáticas do planeta. A Agência Internacional de Energia (AIE) registrou no ano de 2010 um índice recorde histórico em emissões de CO<sub>2</sub> e de outros gases de efeito estufa na atmosfera. Essa quantidade de CO<sub>2</sub> emitida no mundo atingiu o valor de 30,6 bilhões de toneladas, apresentando um aumento de 1,6 bilhões de toneladas em relação ao ano anterior.

Já os gases produzidos no processo de pirólise podem ser utilizados para geração de calor e energia, ou utilizados para a produção de energia para o próprio processo ou para a secagem das matérias primas (Sánchez *et al.*, 2009). Isto poderá conduzir a uma redução significativa dos custos dos processos, uma vez que esses gases poderão substituir outras fontes esgotáveis e não renováveis.

Em plantas de pirólise ou digestores de biomassas, o processo de aquecimento para degradação da biomassa é feito utilizando sistemas de fontes de calor originadas muitas vezes de resistências elétricas (alto-fornos), carvão mineral ou gases de cilindros comerciais, aumentando os custos do processo. Estas aplicações se estendem a caldeiras, motores e turbinas.

Em dezembro de 2011 foi apresentada no PPGEQ uma tese de doutorado (Pedroza, 2011), desenvolvida no Laboratório de Biomassa e Biocombustível do Departamento de Engenharia Química da UFRN, intitulada “Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo”, na qual foi estudada a influência de vários parâmetros (temperatura, vazão de gás inerte, velocidade do sistema de centrifugação do bio-óleo e vazão de biomassa) no rendimento dos produtos (bio-óleo, carvão e gases não condensáveis - CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves). Nessa tese, concluiu-se que o maior rendimento obtido em gases não condensáveis ocorreu na temperatura de reação de 600 °C, vazão de gás inerte de 100 mL/min e frequência da centrifuga de 20 Hz/min, destacando-se em rendimento o CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, os quais apresentam potencial de mercado, em particular os dois últimos (que constituem o gás de síntese) e podem ser utilizados na fabricação de compostos como o amoníaco, o metanol e, em processo Fischer-Tropsch, para fins de produção de petróleo sintético e lubrificantes. Foi nesse contexto que, baseado nos resultados experimentais acima mencionados e na necessidade de recuperar esses gases não condensáveis (em particular o CO<sub>2</sub>), visando a sua aplicação industrial, a presente proposta de dissertação foi desenvolvida voltada para o processo de adsorção em leito fixo utilizando zeólitas 13X como adsorvente. Ressalta-se que este trabalho tem como foco dar um “*startup*” no estudo e na avaliação da capacidade de adsorção de gases em leito fixo integrada a uma unidade de processamento termoquímico de biomassa. Em trabalhos futuros, faz-se necessário, inserir certos compostos na zeólita 13X, em particular aminas e derivados, visando aumentar o tempo de adsorção do CO<sub>2</sub> ou o de saturação do adsorvente, e ainda

adsorver seletivamente o CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> que apresentam um efeito significativo no aquecimento global do planeta e contribuem para o efeito estufa.

Imaginando-se ainda outras aplicações desses gases não condensáveis, em particular para fins energéticos, pode ser feita a eliminação de um desses elementos da mistura gasosa, de preferência aquele que se encontra em maior concentração (CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>). Isto contribuirá para elevação do percentual na mistura dos demais constituintes tornando o poder calorífico da fase bem maior. Dentre as técnicas comumente utilizadas para captura de CO<sub>2</sub>, podemos citar a de absorção utilizando aminas como agente sequestrante, as separações por membranas ou criogenia e a separação por adsorção que é o método avaliado neste trabalho.

Assim, o objetivo dessa dissertação consiste em avaliar a capacidade de adsorção da zeólita 13X através dos processos estáticos e dinâmicos utilizando gases comerciais de CO<sub>2</sub> + inerte, uma mistura de CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + hidrocarbonetos leves + inerte (mistura baseada no processo de pirólise da biomassa) e finalmente, gases oriundos do processo de degradação térmica do lodo de esgoto nas condições ótimas obtidas por Pedroza, (2011).

Desta forma, com o objetivo de estudar o processo de adsorção de gases em leito fixo usando zeólita 13X, as atividades desenvolvidas deste trabalho foram divididas em três etapas, sendo que as duas primeiras foram realizadas no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS – ER e a terceira, no Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis do DEQ-UFRN:

- 1- Adsorção do CO<sub>2</sub> puro comercial com alimentação do gás em modo batelada;
- 2- Adsorção em leito fixo de uma mistura comercial de gases fabricado com a mesma composição e percentuais que a mistura gasosa produzida no processo de pirólise;
- 3- Adsorção em leito fixo da mistura dos gases não condensáveis originada da pirólise termoquímica do lodo de esgoto.

A etapa 1 permitiu ajustar os dados experimentais através da avaliação de modelos teóricos empregados em processos de batelada, como os do tipo Langmuir, Freundlich e Toth, além de avaliar a capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> no adsorvente bem como as isotermas de equilíbrio. Nesta etapa foi avaliada a pressão de equilíbrio em

função da temperatura em uma faixa que incluiu o valor da temperatura de saída da mistura gasosa da unidade de pirólise (temperatura de entrada no leito fixo de zeólita).

Na etapa 2, visando simular a mesma dinâmica em leito fixo a ser implementada na planta de pirólise de degradação da biomassa, o estudo de adsorção foi realizado a título de avaliar a capacidade de adsorção da zeólita 13X e de desenvolver um modelo dinâmico que represente satisfatoriamente os dados experimentais, com estimativas de parâmetros que possam representar a difusividade efetiva na partícula catalítica, a difusão no leito e finalmente o coeficiente externo de transferência de massa. Além disso, foram avaliadas as curvas de ruptura bem como a capacidade de adsorção do leito em função de diferentes massas do adsorvente mantendo-se constante os demais parâmetros (temperatura, vazão de gás inerte, composição do gás, pressão, etc).

A fim de avaliar, na etapa 3, o comportamento do adsorvente zeólita 13X com os gases produzidos da pirólise do lodo de esgoto à 600 °C e em condições de saída similares ao desenvolvido na etapa 2 (em termos de temperatura e vazão da mistura gasosa), foi obtida a curva de ruptura no leito com valor de massa de adsorvente 20 g.

Ressalta-se que a escolha do adsorvente utilizado no presente trabalho deve-se, sobretudo, à sua seletividade e à capacidade de adsorção em relação a determinados gases (Barbosa, 2009). Além disso, para a separação do CO<sub>2</sub> dos gases de queima, a literatura indica que os adsorventes mais adequados são as zeólitas do tipo X, em especial a zeólita 13X, que tem o tamanho do poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å) facilitando a sua difusividade (Siriwardane, 2000). Cavenati, (2005) mostrou que a zeólita 13X foi a que demonstrou melhores resultados para capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> e para a seletividade deste relacionada aos outros gases.

Portanto, o primeiro capítulo desta dissertação trata uma revisão da literatura focando comentários sobre os efeitos, na atmosfera, de gases produzidos em processos industriais, informações sobre o lodo de esgoto, formas de captura do CO<sub>2</sub>, modelos de adsorção em batelada e dinâmicos, adsorventes do tipo zeólitas e finalmente, sobre a pirólise. No capítulo 2 são apresentadas as etapas relativas às atividades experimentais e as metodologias desenvolvidas nesta dissertação. O capítulo 3 trata dos resultados e discussões, com apresentações e avaliações dos modelos. Finalmente, no capítulo 4, têm-se as conclusões dos resultados obtidos e as recomendações a serem desenvolvidas em trabalhos futuros.

---

## **Capítulo 2**

# **Revisão Bibliográfica**

---

## 2. Revisão Bibliográfica

Com o intuito de respaldar os objetivos desse trabalho bem como as atividades desenvolvidas, neste capítulo serão discutidos os assuntos existentes na literatura que contribuirão para um melhor entendimento do que foi explorado em termos de dados experimentais.

### 2.1. Lodos de esgotos

A natureza do lodo depende do processo empregado no tratamento do esgoto da fonte geradora. O lodo é geralmente formado por uma mistura complexa de sólidos de origem mineral e orgânica, que foram alterados por processos químicos, físicos ou biológicos. O lodo pode conter significativas quantidades de substâncias tóxicas tais como metais pesados, substâncias orgânicas e microorganismos patogênicos (Jindarom *et al.*, 2007) com cada componente apresentando seu próprio impacto ambiental. A eliminação do lodo é um problema de ordem mundial e a forma adotada para sua destinação deve ser realizada de acordo com as características do local onde é gerado (Tay *et al.*, 2001, Martin *et al.*, 2003 e Gasgó *et al.*, 2005).

O lodo é um subproduto proveniente das estações de tratamento de esgoto sanitário (ETE's). A base do tratamento do esgoto doméstico é a estabilização biológica que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um gás e a formação de um resíduo estabilizado (lodo) originado pela ação das bactérias, seja na ausência ou na presença do oxigênio (Méndez *et al.*, 2005).

Os níveis de tratamento dos esgotos podem ser classificados de acordo com o seu grau de remoção de poluentes:

- Preliminar: remove poluentes que podem causar problemas operacionais na planta ou aumentar o serviço de manutenção de equipamentos;
- Primário: remove parte dos sólidos em suspensão sedimentáveis e parte da matéria orgânica, utiliza-se opções físicas como peneiramento e sedimentação;
- Secundário: remove a matéria orgânica, sólidos em suspensão e dissolvidos, a desinfecção também pode ser incluída. São utilizados principalmente os processos de tratamento biológico, como lodo ativado, lagoas de estabilização, etc.;

- Terciário: maior eficiência na remoção de nutrientes, principalmente o fósforo e o nitrogênio e também de compostos tóxicos ou não biodegradáveis, utiliza-se a osmose reversa, troca iônica, etc. (Philippi Jr., 2005).

O lodo de esgoto também é conhecido por conter inúmeras substâncias químicas nocivas. Neste caso, as rotas adequadas para disposição final do lodo e reciclagem são necessárias para assegurar que o meio ambiente e a saúde pública não sejam colocados em risco (Dignac *et al.*, 2000; Werther e Ogada, 1999).

## 2.2. Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub>

Os principais processos e tecnologias para captura de CO<sub>2</sub> podem ser vistas na Figura 1 (Moure, 2012) abaixo:

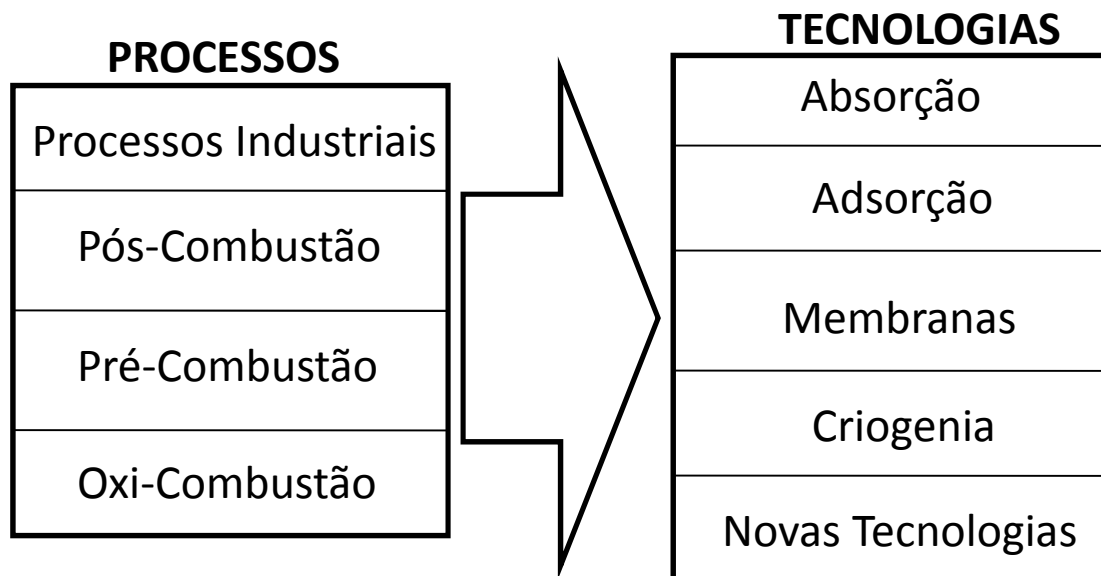


Figura 1 – Tecnologias básicas de captura de CO<sub>2</sub>

Na Tabela 1 (Moure, 2012) são apresentadas as principais linhas de pesquisas utilizadas para a captura do dióxido de carbono e as principais características de cada tratamento.

Tabela 1 – Linhas de pesquisa em captura de CO<sub>2</sub>

<b>Pós-Combustão</b>	<b>Absorção Química</b>	<b>Sorventes Químicos</b>	<b>Membranas</b>
	Aminas <sup>C</sup>	Carbonatação via Ciclo Químico <sup>P</sup>	Transporte facilitado <sup>P</sup>
	Amônia <sup>P</sup>	Metal-organic frameworks (MOFs) <sup>L</sup>	Contadores <sup>P</sup>
	Absorção/Precipitação <sup>L</sup>	Sorventes promovidos com aminas <sup>P</sup>	
	<b>Absorção Física</b>	<b>Sorventes Físicos</b>	<b>Criogenia</b>
	Líquidos Iônicos <sup>L</sup>	Carbano (ESA) <sup>L</sup>	Frosting <sup>L</sup>
	MOFs <sup>L</sup>		
<b>Pré-Combustão</b>	<b>Absorção Química</b>	<b>Sorventes Químicos</b>	<b>Membranas</b>
	Aminas <sup>C</sup>	Carbonatação via Ciclo Químico <sup>P</sup>	Cerâmicas Metálicas <sup>P</sup>
	Carbonatos alcalinos <sup>C</sup>	Metal-organic frameworks (MOFs) <sup>L</sup>	Membrana+Reação <sup>P</sup>
		Sorção+Reação <sup>P</sup>	
	<b>Absorção Física</b>	<b>Sorventes Físicos</b>	<b>Criogenia</b>
	Glicol, Metanol <sup>C</sup>	MOFs <sup>L</sup>	Liquefação <sup>C</sup>
Líquidos Iônicos <sup>L</sup>		Hidratos <sup>L</sup>	
<b>Fornecimentos de O<sub>2</sub></b>	<b>Destilação criogênica<sup>C</sup></b>	<b>Membranas cerâmicas (OTM)<sup>P</sup></b>	<b>Adsorção<sup>P</sup></b>
<b>Oxi-Combustão</b>	<b>Oxi-combustão com recirculação<sup>C</sup></b>	<b>Oxi-combustão sem recirculação<sup>L</sup></b>	
	<b>Membranas cerâmicas (OTM)<sup>P</sup></b>		
	<b>Combustão por Ciclo Químico<sup>P</sup></b>		

C- ESCALA COMERCIALP- ESCALA PILOTO L- LABORATÓRIO

Visando detalhar os processos convencionais utilizados na captura de CO<sub>2</sub>, abaixo serão apresentados comentários das respectivas tecnologias aplicadas (Pires *et al.*, 2011).

### 2.2.1. Processos Industriais

O processo de isolamento de CO<sub>2</sub> efetua-se recorrentemente em alguns processos industriais, por motivos que não os ambientais, visto que, depois de separado, o CO<sub>2</sub> é libertado para a atmosfera, dado não existirem incentivos à implementação de outros procedimentos. Exemplos deste processo são as unidades de produção de gás natural, onde no processo de purificação, o CO<sub>2</sub> é removido.

Em outros processos a separação e o armazenamento não são necessários, mas, em contra partida, ocorre a utilização do dióxido de carbono para produção. É o caso da fermentação, por exemplo. Na indústria das bebidas fermentadas, a etapa da fermentação do malte pelas leveduras produz grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. Esse dióxido de carbono é separado e armazenado para posterior utilização na produção de bebidas refrigerantes.

### **2.2.2. Pós-combustão**

No processo de pós-combustão, o dióxido de carbono é separado dos gases da combustão resultante da queima de combustíveis como o carvão, gás natural, óleos, ou biomassa. Neste caso, os sistemas de queima não requerem alterações. Dentre as várias possibilidades para sequestrar o CO<sub>2</sub>, a pós-combustão apresenta-se como o processo mais simples e tecnicamente de aplicação mais fácil.

### **2.2.3. Pré-combustão**

A pré-combustão consiste na remoção do dióxido de carbono do combustível, antes da combustão em um processo de obtenção do H<sub>2</sub>, que substitui o combustível original, com a vantagem de que esse emite apenas água na sua combustão.

O processo de pré-combustão para o sequestro do CO<sub>2</sub> pode ser dividido em vários blocos. Numa fase inicial, a partir do combustível fóssil cria-se uma mistura constituída basicamente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Numa outra fase é removido o CO<sub>2</sub> presente. A remoção de CO<sub>2</sub> por este processo implica a produção de uma mistura gasosa de carbono e hidrogênio, resultante do combustível primário, (gás de síntese) denominada “*syngas*”. O combustível fóssil pode ser sólido, líquido ou gasoso. Apesar do processo de pré-combustão ser mais complexo e caro que a separação por pós-combustão, o processo pode ser mais vantajoso por causa das concentrações elevadas de CO<sub>2</sub> na saída da purga, o que facilita a separação do dióxido de carbono e reduz os custos com a separação.

#### 2.2.4. Oxi-combustão

A oxi-combustão consiste na troca do ar atmosférico, como gás oxidante na reação de combustão, por oxigênio puro. Esse método tem a vantagem de produzir um gás de saída do forno com concentrações de CO<sub>2</sub> superiores a 90%. Este processo elimina o N<sub>2</sub> e seus derivados do efluente gasoso, uma vez que a combustão dos hidrocarbonetos ou outro combustível orgânico é proporcionada pela presença de oxigênio puro ou uma mistura de oxigênio e CO<sub>2</sub>. Uma eficaz remoção de inertes ou gases contaminantes pode permitir que uma segunda fase, necessária para essa remoção, seja eliminada. Este processo, para além de produzir energia, origina vapor de água, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Outros contaminantes podem ser encontrados devido à sua existência no combustível ou devido o escapamento do ar atmosférico para o sistema. Para fins de remoção de CO<sub>2</sub>, a técnica está ainda em desenvolvimento, enquanto que para fins industriais, este princípio é já aplicado em setores como a produção de alumínio, aço ou vidro.

Em relação às tecnologias destacam-se:

#### 2.2.5. Absorção

Este processo de sequestro baseia-se na capacidade da reversibilidade das reações químicas de um solvente alcalino em meio aquoso, geralmente uma amina, com um ácido, ou neste caso, com o CO<sub>2</sub>.

A absorção com solventes é aplicável a todos os processos de captura de CO<sub>2</sub>. A escolha correta do solvente a ser utilizado é essencial já que as quantidades e vazão de circulação do solvente determinam as dimensões dos equipamentos requeridos, influenciando, assim, os custos de investimentos e custos operacionais dos projetos (Gressler, 2007). O sistema se baseia na reação do gás carbônico, em meio aquoso, com um composto orgânico, como a etanolamina, de característica levemente alcalina.

Para Gressler (2007), os processos de absorção ocorrem em torres, onde os gases da combustão e o solvente, que podem ser a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), ou a solução aquecida de carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), estão em contracorrente. A regeneração das aminas e da solução de carbonato de potássio é feita, respectivamente, por aquecimento e redução de pressão sem aquecimento adicional. Os maiores custos do processo estão associados à

movimentação de grandes massas de gases e à incorporação de quantidades expressivas de energia ao sistema. O método proporciona uma recuperação de CO<sub>2</sub> de 90% e uma pureza de 99,9%.

### **2.2.6. Processo de compressão e transporte de CO<sub>2</sub>**

Para o transporte de CO<sub>2</sub> faz-se necessário a compressão do gás, a fim de torná-lo líquido, essa condição torna o transporte mais fácil e barato. Em geral a pressão aplicada é de 7,38 MPa que é a pressão crítica do CO<sub>2</sub>, e a temperatura é de 31,4 °C. Nessas condições, o dióxido de carbono apresenta massa específica de entre 800 e 1200 kgf/m<sup>3</sup> e é a condição ideal para o transporte (Moro, 2006).

### **2.2.7. Membranas**

Outra forma de sequestro de CO<sub>2</sub> de um efluente gasoso é através de aplicação de membranas seletivas. Conhecem-se membranas que permitem a separação de vários elementos, como o H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Por sua vez, estas membranas podem ter diferentes origens, desde polímeros, materiais metálicos ou cerâmicos, e a sua seletividade está relacionada com a sua constituição. O uso de membranas para capturar gases, envolve a separação de componentes individuais de cada gás e baseia-se na diferença da taxa de permeabilidade. Esta taxa é determinada pelas características do componente, da membrana e do diferencial da pressão parcial ao longo da membrana. O comportamento de separação da membrana é determinado pela seletividade definido pela relação entre as permeabilidades de dois componentes que fazem parte da mistura. A taxa de compressão entre o lado permeável e o lado da alimentação e a taxa de impregnação que é definida entre o fluxo molar do lado permeável e o fluxo molar do lado da alimentação.

Contudo, a baixa pressão parcial do CO<sub>2</sub>, comum em efluentes gasosos (entre 3 e 15 kPa) origina fracas forças que impelem o gás a atravessar a membrana, dificultando por isso a separação do CO<sub>2</sub> (Moro, 2006). Todavia a utilização de membranas nunca foi testada em condições de grande escala, necessárias para a captura de CO<sub>2</sub>.

### 2.2.8. Outras técnicas de captura

Além das técnicas atrás referidas, existem outras, como por exemplo, o uso de algas ou micro-organismos para absorverem dióxido de carbono e emitirem metano, porém ainda em pequena escala.

### 2.2.9. Adsorção

A 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). Diferente da absorção, onde a fase fluida se infiltra no interior de um sólido ou líquido. Variáveis que influenciam na adsorção são: temperatura, pressão, forças nas superfícies dos materiais, e o tamanho dos poros na superfície. Os adsorventes em geral mais utilizados, conforme diz a literatura, são as zeólitas, carvão ativado, peneira molecular com amina e compostos de lítio:  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  e  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (Yang, *et al.* 2008). Também podemos distinguir a adsorção como física ou química.

No processo de adsorção física, também conhecido como fisissorção, as moléculas fixam-se na superfície do adsorvente mediante forças físicas de Van der Waals podendo formar várias camadas. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é inalterada, portanto, é uma adsorção não-específica (Ortiz, 2000).

Na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas do fluido adsorvido interagem com o adsorvente por meio de ligações químicas, formando um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou uma mistura das duas (McCash, 2004). Para as ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétrons através da superfície plana pode decidir tanto a facilidade de formação quanto a força de ligação. No caso das ligações covalentes, elas só podem ser formadas se o adsorvente possuir orbitais com elétrons solitários capazes de entrar em covalência (Ciola, 1981). Uma comparação entre os dois processos de adsorção é apresentada na Tabela 2 (Moure, 2012).

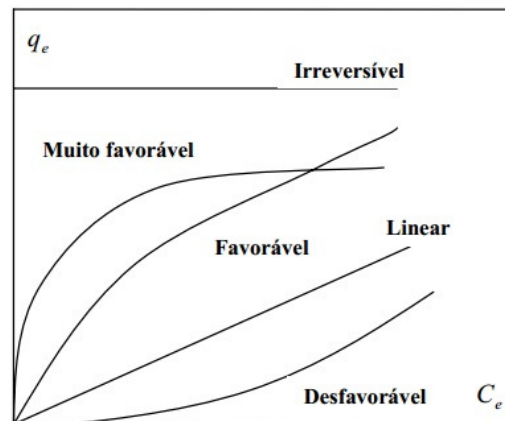
**Tabela 2 – Comparação entre fisissorção e quimissorção (interação gás-sólido)**

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Fácil	Difícil
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal/mol)	Alto (-10 a -100 kcal/mol)

### Isotermas de adsorção

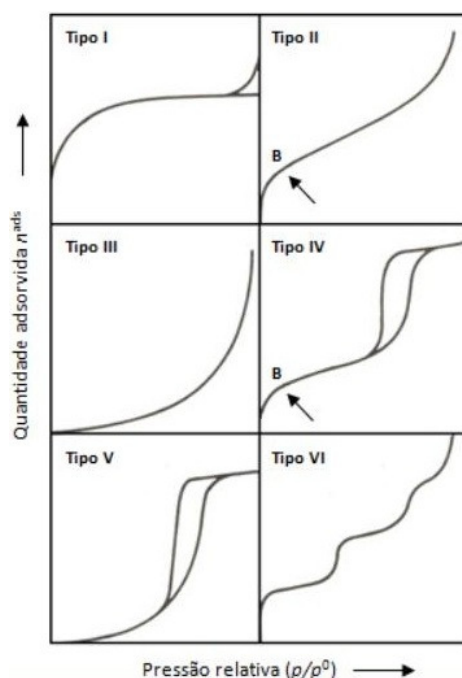
A determinação das isotermas é importante e frequentemente utilizada nos procedimentos de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido  $Q_e$  por concentração na fase fluida  $C_{eq}$  a uma temperatura constante.

Na Figura 2 são representados os diferentes tipos de isotermas por McCabe *et al.* (1993).

**Figura 2 – Isotermas de adsorção**

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis devido às grandes quantidades adsorvidas que podem ser obtidas com baixas concentrações do soluto no fluido. Por fim as isotermas convexas são desfavoráveis por não apresentarem boa capacidade de adsorção a baixas concentrações.

As isotermas de adsorção ainda podem ser classificadas em seis tipos conforme as recomendações da IUPAC (1985) e na Figura 3.



**Figura 3 – Classificação das isotermas segundo IUPAC (1985)**

A isoterma reversível do Tipo I ocorre comumente em sólidos microporosos como, carvão ativado, zeólitas, e em alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. 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; Hines e Maddox, 1985).

As isotermas reversíveis do Tipo III são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. 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 (Hines e Maddox, 1985; IUPAC, 1985).

Existem vários modelos matemáticos que foram propostos para serem utilizados no ajuste das curvas isotérmicas experimentais. Dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, que serão discutidos a seguir juntamente com os modelos de Toth e Redlich-Peterson.

## 2.3. Modelos de adsorção em processo estático

### 2.3.1. Modelo de Langmuir

Em 1918, Irving Langmuir propôs uma isoterma de gases adsorvidos em sólidos, que levou o seu nome. A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (Radhika e Palanivelu, 2006).

A expressão do modelo de Langmuir é representada pela equação abaixo:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g);  $q_m$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção (mol/g);  $b$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/mol);  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L).

A partir da constante de Langmuir  $b$  (L/mol) e da concentração inicial do adsorbato na solução  $C_0$  (mol/L), o fator de separação  $R_L$  pode ser determinado com o objetivo de se definir o tipo de natureza da adsorção da isoterma (Tabela 3).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2)$$

**Tabela 3 – Natureza dos processos de adsorção**

Fator de separação ( $R_L$ )	Processo de adsorção
>1	Desfavorável
=1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

### 2.3.2. Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi obtida empiricamente e admite adsorção em multicamadas (Kalavathy *et al.*, 2005). É representada pela expressão dada a seguir:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde  $k_F$  é a constante de Freundlich (L/g);  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L);  $n$  é um parâmetro empírico que representa a intensidade do processo de adsorção.

$k_F$  e  $n$  são constantes que dependem da natureza do sólido e do adsorvente. Quanto maior for o valor de  $k_F$ , maior é a capacidade de adsorção; o valor de  $n$  representa a heterogeneidade do adsorvente e deve ser sempre maior que 1. Valores de  $n$  no intervalo entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável.

### 2.3.3. Modelo de Toth

A equação de Toth, (1971) é um modelo empírico baseado na isoterma de Langmuir e utilizado no estudo do equilíbrio gás-sólido. É representado pela equação a seguir:

$$q_e = q_{TO} \frac{b_T \cdot C_e}{(1 + (b_T \cdot C_e)^D)^{1/D}} \quad (4)$$

Onde  $q_{TO}$  é a quantidade máxima adsorvida (mol/g) e  $b_T$  é a constante da isoterma de Toth (L/mol);  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L) e  $D$  é

o parâmetro de heterogeneidade (adimensional). Para  $D=1$  têm-se a equação de Langmuir.

### 2.3.4. Modelo de Redlich-Peterson

A equação de Redlich-Peterson é um modelo que apresenta três parâmetros ajustáveis:

$$q_e = \frac{K_{R1} \cdot C_e}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}}} \quad (5)$$

Onde,  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L) e  $K_{R1}$  (L/g),  $K_{R2}$  (L/g) e  $K_{R3}$  são as constantes de Redlich-Peterson. Quando  $K_{R3}$  igual a 1 o modelo se resume a Langmuir e para concentrações elevadas ( $K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}} \gg 1$ ), a equação se reduz a Freundlich (Limons, 2008).

## 2.4. Estudos experimentais com adsorção de gases

Lisboa *et al.*, (2006) realizaram experimentos sobre a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  nas zeólitas 13X e 5A através do método gravimétrico. A zeólita 13X tratada a 673 K, obteve uma maior capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  do que a zeólita 5A. Os resultados das isotermas de adsorção apresentaram um bom ajuste ao modelo de Langmuir.

Lima *et al.*, (2007) avaliaram em seu trabalho o comportamento de adsorção do dióxido de carbono em zeólita 13X em relação à temperatura. Foi utilizado o método gravimétrico nas temperaturas de 298, 328 e 358 K. Observou-se que as quantidades adsorvidas de dióxido de carbono diminuem conforme o aumento da temperatura.

Lee *et al.*, (2002) compararam comportamentos de adsorção em carvão ativado e zeólita 13X. A isoterma de adsorção do  $\text{CO}_2$  em zeólita 13X se mostrou mais favorável do que no carvão ativado. No entanto, as quantidades adsorvidas nos dois adsorventes tornaram-se semelhantes com o aumento da pressão.

Oberziner *et al.*, (2005) avaliaram a cinética de adsorção de  $\text{CO}_2$  num carvão mineral na forma granular, em coluna de leito fixo à temperatura ambiente. Este material apresentou boa afinidade ao gás adsorbato  $\text{CO}_2$ , com capacidade máxima de adsorção de  $5,3 \times 10^{-2}$  mmol/g a 29 °C. O modelo de Freundlich se mostrou mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção comparado ao modelo de Langmuir.

O modelo da força motriz linear foi adequado para descrever a dinâmica da transferência de massa no sólido em coluna de leito fixo. Foi obtido um valor de  $k_s$  de  $1,0 \text{ min}^{-1}$ .

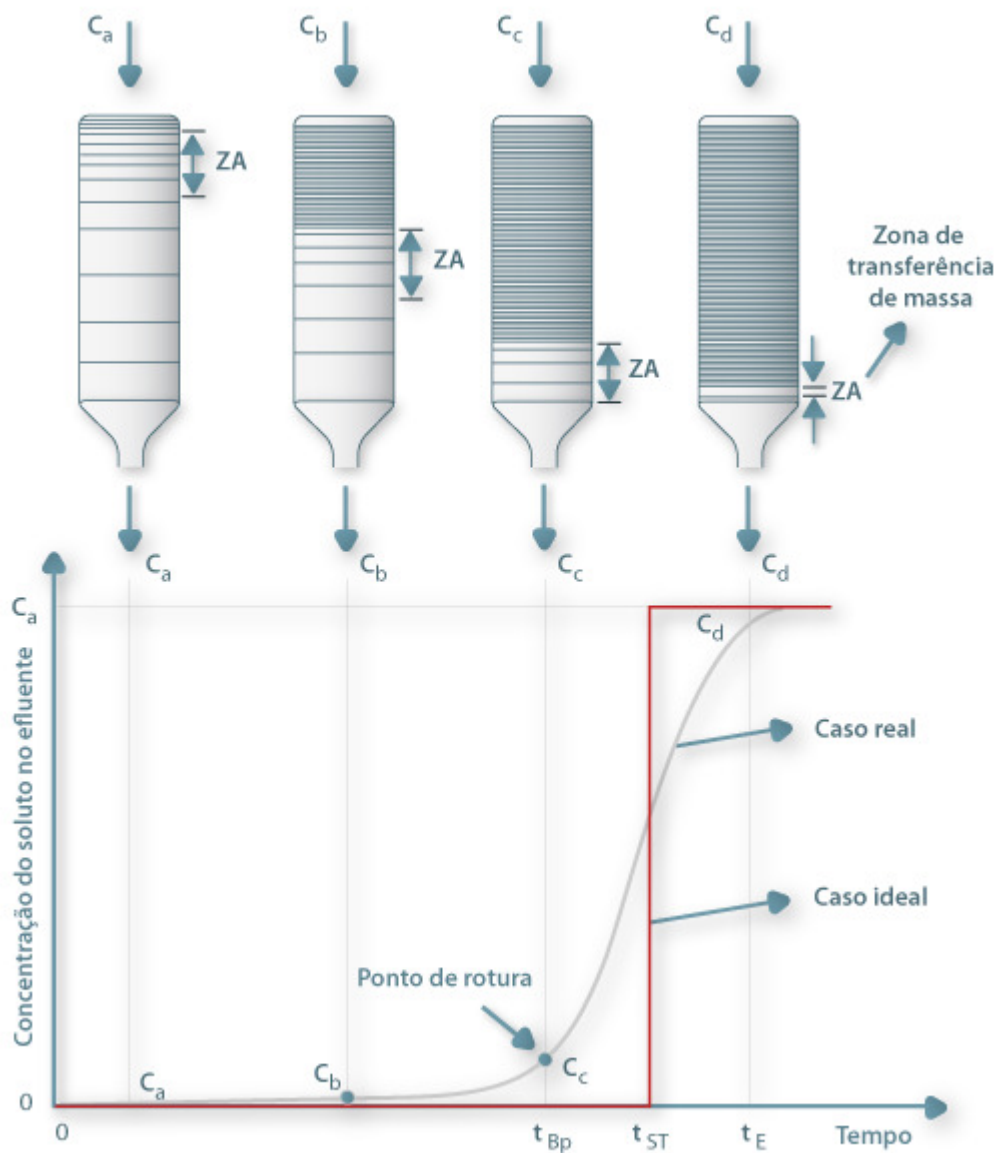
Neves e Schwartzman, (2005) estudaram a viabilidade técnica da tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption) para a separação de  $\text{CO}_2$ , utilizando o adsorvente comercial zeólita 13X. A separação de  $\text{CO}_2$  ocorre a partir de uma mistura gasosa contendo 25%  $\text{CO}_2$ , 4%  $\text{O}_2$  e 71%  $\text{N}_2$ . A eficiência de remoção de  $\text{CO}_2$  ficou entre 90 e 99%. Os parâmetros investigados e selecionados, pela técnica de planejamento fatorial, foram a pressão de adsorção, a vazão de alimentação e tempo de adsorção. As variáveis pressão de adsorção, vazão de alimentação e a interação entre elas foram as mais importantes para o processo, enquanto que o tempo de adsorção foi pouco expressivo.

## 2.5. Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção em leito fixo é de natureza dinâmica, onde o adsorvato a ser tratado passa através desse leito a uma taxa de fluxo constante. A coluna deve estar preenchida com um sólido adsorvente que tenha seletividade por um dos componentes da mistura. À saída da coluna, inicialmente sairá o componente menos adsorvido, enquanto a coluna reterá o componente preferencialmente adsorvido. Com o passar do tempo, o sólido adsorvente atinge sua capacidade de adsorção de equilíbrio (se satura) e a concentração dos componentes na saída torna-se idêntica à composição na entrada (Luz, 2006).

### Curva de ruptura

O movimento da zona de adsorção pode ser representado pelo gráfico denominado como curvas de ruptura (rotura) ou curvas de “*breakthrough*” (Figura 4). Na ordenada da curva está a concentração do adsorvato, e na abscissa o tempo de fluxo através da coluna.



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/images/stories/adsorcaofund7.png>

**Figura 4 – Curva de ruptura para leito fixo.**

A curva de ruptura é geralmente expressa em termos de concentração de poluente adsorvido, mas também pode ser representada pela fração molar de efluente adsorvido em função do tempo.

$$y_{ads} = y_o - y_s \quad (6)$$

Onde:

$y_o$  = fração molar inicial do  $\text{CO}_2$ ;

$y_s$  = fração molar de saída do CO<sub>2</sub>.

A curva de *Breakthrough* também pode ser representada pela fração molar normalizada ( $y_s/y_o$ ) em função do tempo.

O volume total de CO<sub>2</sub> adsorvido ( $V_{ads}$ ) é obtido conforme a equação abaixo. A área da curva de ruptura é determinada pela integração da área da fração molar adsorvida versus tempo total da adsorção.

$$V_{ads} = Q \cdot \int_0^t (1 - y_s / y_o) dt \quad (7)$$

Onde:

$Q$  = vazão volumétrica (mL/min);

$t$  = tempo (min).

O volume total de CO<sub>2</sub> alimentado ( $V_{al}$ ) é encontrado pela multiplicação da vazão volumétrica (mL/min) pelo tempo total ocorrido da adsorção (min).

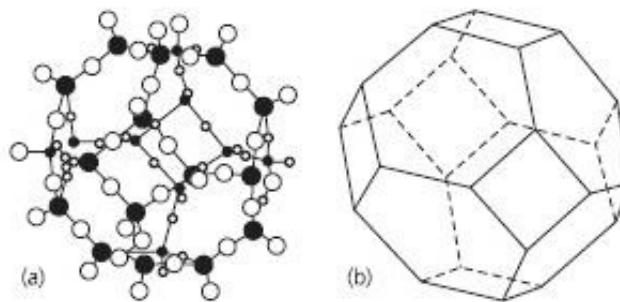
$$V_{al} = Q \cdot t_{total} \quad (8)$$

A porcentagem de CO<sub>2</sub> removido na coluna é calculada pela razão entre o volume total de CO<sub>2</sub> adsorvido e o volume total de CO<sub>2</sub> alimentado.

$$\% \text{ remoção} = \frac{V_{ads}}{V_{al}} \cdot 100 = \frac{\int_0^t (1 - y_s / y_o) dt}{t_{total}} \cdot 100 \quad (9)$$

## 2.6. Zeólitas

Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ligados por átomos de oxigênio para formar subunidades e enormes redes constituídas por blocos idênticos (Guisnet e Ribeiro, 2004).



Fonte: <http://www.watercel.com.br/zeolita.php>.

**Figura 5 – Estrutura de uma zeólita: (a) átomos de oxigênio, alumínio e silício (b) representação simplificada**

A composição de uma zeólita pode ser representada usando os três componentes: rede cristalina, cátions de compensação e fase adsorvida, (Payra e Dutta, 2003) conforme a fórmula:



Onde M é o cátion de compensação de valência n, w é o número de moléculas de água e x+y é o número total de tetraedros  $SiO_4$  e  $AlO_4^-$  na cela unitária da estrutura zeolítica.

A quantidade de alumínio na rede pode variar de  $Si/Al = 1$  até  $\infty$ . A formação de zeólitas com  $Si/Al < 1$ , implicaria na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, o que é impossibilitado pela repulsão eletrostática, conforme regra proposta por Lowenstein (Ferreira, 1991).

As zeólitas podem ser classificadas quanto a sua proporção Si/Al (Tabela 4). As zeólitas naturais são de baixa sílica e eventualmente de sílica intermediária. Já as zeólitas de alta sílica são aquelas obtidas sinteticamente.

**Tabela 4 – Classificação quanto ao teor de sílica na rede (Payra e Dutta, 2003)**

Quanto ao teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa sílica	1 a 1,5	A e X natural e sintética
Intermediária sílica	~2 a 8	Y sintética, mordenita natural
Alta sílica	~10 a < infinito	ZSM-5 sintética

As principais aplicações das zeólitas (Tabela 5) estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (Harben e Kuzvart, 1996).

**Tabela 5 – Características e usos sintéticos das zeólitas naturais e sintéticas**

Zeólita	Tamanho poro (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/Al	Cátion	
Poros grandes (máx. 7,5 Å)				
X	7,4	1-1,5	Na	Craqueamento e redução catalítico seletivo de NO, NO <sub>2</sub> ; remoção de CO <sub>2</sub> ; separação de frutose-glucose; separação de N <sub>2</sub> atmosférico.
Y	7,4	1,5-3	Na	
US-Y	7,4	>3	H	
Mordenita	6x7	5,5	*N*	Hidroisomerização; desengraxante.
Mordenita	6x7	5-6	Na	Tratamento de rejeito nuclear.
Mordenita	6x7	5-10	H	Tratamento de esgoto urbano.
Poros médios (máx. 6,3 Å)				
Ferrierita	5,5x4,8	5-10	H	Desengraxante.
Tipo L	6	3-3,5	K	Catalisador coletivo.
Silicalita	6	∞	H	Remoção de SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , traços org. da água.
ZSM-5	6	10-500	H	Desengraxante, craqueamento catalítico.
Poros pequenos (máx. 4,3 Å)				
Chabazita	4	4	*N*	Tratamento de resíduo radioativo.
Clinoptilolita	4x5	5	*N*	Tratamento de esgoto, resíduo nuclear.
Erionita	4	4	*N*	Craqueamento catalítico, remoção de metais.
Phillipsita	3	2	*N*	Remoção de metais em solução.
A	3	1	K, Na	Concentração de álcoois.
A	4	1	Na	Formulador de detergente; remoção de CO <sub>2</sub> .
A	5	1	Ca, Na	Separação de iso/n-parafina; produção de O <sub>2</sub> .

\*N\* = zeólita natural com cátions variáveis - comumente representados por Na, K, Ca, Mg.

Alguns autores mediram as isotermas de equilíbrio de adsorção, sobre a zeólita 13X, para dióxido de carbono, metano e nitrogênio: Ma e Mancel, (1972), Rolniak e Kobayashi, (1980), Hyun e Danner, (1982), Abdul-Rehman *et al.*, (1990), Chue *et al.*, (1995), Rege e Yang, (1997), Salem *et al.*, (1998), Shen *et al.*, (2000), Rege *et al.*, (2000), Onyestyak *et al.*, (2002), Siriwardane *et al.*, (2001), Lee *et al.*, (2002), Bulow, (2002), Gomes e Yee, (2002), Ko *et al.*, (2003), e Siriwardane *et al.*, (2003). Nestes estudos, mostra-se que o dióxido de carbono se adsorve mais fortemente que o metano e o nitrogênio, e neste caso o diâmetro do poro da zeólita 13X é 7.8 Å, o que permite uma melhor mobilidade das moléculas de dióxido de carbono dentro do adsorvente, facilitando assim a dessorção do gás. O comportamento de equilíbrio da zeólita 13X é muito semelhante ao da zeólita 5A embora a quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> seja levemente maior (Rolniak e Kobayashi, 1980; Siriwardane *et al.*, 2001).

A zeólita 13X é um adsorvente bastante utilizado pela literatura para procedimentos de adsorção envolvendo o CO<sub>2</sub>. Vários estudos indicaram que essa zeólita é bastante promissora na captura do CO<sub>2</sub> a partir de uma mistura de gás de combustão simulada (CO<sub>2</sub> + Inerte) e são caracterizadas por uma isoterma de adsorção do CO<sub>2</sub> quase linear (D'Alessandro *et al.*, 2010).

Segundo Ryu *et al.*, (2001), as zeólitas 13X apresentam algumas das seguintes características (Tabela 6):

**Tabela 6 – Características da zeólita 13X**

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Tipo	Esférico
Tamanho normal do grânulo [mesh]	4-8
Tamanho médio do grânulo, R <sub>p</sub> , [cm]	0,11
Densidade do grânulo [g/cm <sup>3</sup> ]	1,1
Porosidade da partícula	0,23
Calor máximo de adsorção [BTU/lb]	1800

## 2.7. Modelos dinâmicos encontrados na literatura

### 2.7.1. Modelo de difusão em sólidos

Quando a difusividade efetiva é constante, a taxa de difusão intrapartícula pode ser expressa pela equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Sendo  $q$  a quantidade adsorvida (concentração da fase adsorvida) (g/g);  $t$  é o tempo (seg);  $D_e$  é a difusividade efetiva (cm<sup>2</sup>/seg) e  $r$  é a distância radial do cristal (cm). A seguinte solução analítica pode ser obtida pelas condições iniciais e de contorno (Ruthven, 1984).

$$\frac{m_t}{m_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r_p^2} \right) \quad (12)$$

Onde  $m_t$  é a massa adsorvida no tempo  $t \rightarrow \infty$  (g);  $m_e$  é a massa adsorvida no tempo  $t$  (g) e  $r_p$  é o raio do microporo (cm).

### 2.7.2. Modelo força motriz linear (FML)

A equação FML aproxima a taxa de sorção da partícula esférica que está sujeita a vários aumentos de concentração do fluido no ambiente (um crescimento exponencial e linear). A aproximação é dada por Glueckauf e Coates, (1947).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15D_e}{R_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (13)$$

Onde  $\bar{q}$  é o valor da quantidade média de um cristal ou pellet (g/g);  $R_p$  é o raio da partícula (cm) e  $q^*$  é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de fluxo de massa (g/g).

### 2.7.3. Modelo de Venneulen

Para um passo onde a mudança ocorre em função da concentração, a equação da transferência de massa no adsorvente é aproximada por Venneulen:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\pi D_e}{R_p} \left( \frac{q^{*2} - \bar{q}^2}{2\bar{q}} \right) \quad (14)$$

A condição de contorno de uma mudança de único passo na concentração do seio é uma boa representação da condição em um leito de adsorção quando a isoterma é muito inclinada, ou seja, quando a constante de Langmuir se aproxima de uma isoterma irreversível. Portanto, esta equação é superior à equação LDF para uma isotérmica íngreme (Yang, 1987).

## 2.8. Pirólise do lodo de esgoto

A pirólise, tecnologia também conhecida como *termólise*, é um processo de uma série de possíveis caminhos pelos quais podemos converter a biomassa em produtos de maior valor agregado. Esta tecnologia pode desempenhar um papel em um modelo de biorefinaria para expandir o conjunto de opções de produtos disponíveis a partir de biomassa.

Os processos de pirólise quando aplicados têm como objetivo a obtenção de produtos com melhores propriedades e densidade energética elevada. Na pirólise do lodo de esgoto sanitário os gases, os líquidos e os sólidos são gerados em diferentes proporções, dependendo dos parâmetros de operação, que podem ser otimizados para a maximização de um produto, por exemplo, a produção de gases (que é maior em temperaturas elevadas) (Inganzo *et al.*, 2002) (Dominguéz *et al.*, 2004).

A pirólise de lodo de esgoto em atmosfera livre de oxigênio e em baixa temperatura para produção de óleos combustíveis tem sido uma alternativa de utilização e minimização desse resíduo. Como a decomposição térmica ocorre em baixas temperaturas, há a recuperação de um combustível líquido com pequena emissão de poluentes tais como óxido nitroso e o óxido de enxofre, como também baixo custo de operação, quando comparado ao processo de incineração (Maher e Bressler, 2007), (Shen e Zhang, 2004).

Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (10%) e uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas, dentre outros. A gordura é um termo que normalmente é usado para se referir ao material graxo, aos óleos e às substâncias semelhantes encontradas no esgoto, provenientes do consumo de manteiga, óleos vegetais, em cozinhas (Jordão, 1995).

As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (Maher e Bressler, 2007). Essas substâncias orgânicas são separadas do esgoto no tratamento preliminar de uma estação de tratamento de esgoto (ETE).

### **2.8.1. Produtos da pirólise**

O líquido pirolítico é referenciado na literatura técnica com vários nomes, tais como: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, bio-combustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, etc. A composição e rendimento dos líquidos condensados variam segundo a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos condensados a partir da fase gasosa no processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferente quando comparado com aqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida, a vácuo, etc. O tipo de biomassa utilizada é também uma variável que influencia nas características e rendimentos dos líquidos condensados (Mesa, 2003).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos que, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa. Apresenta uma cor marrom e a sua composição elementar é aproximada a da biomassa. Como fonte de materiais, provavelmente, a mais promissora das aplicações do bio-óleo é como substituinte do fenol petroquímico em resinas fenólicas. A fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa (Mesa, 2003).

O resíduo sólido é representado pelo carvão (proveniente de pirólise da parte orgânica da biomassa) e as cinzas, originadas pela queima da matéria mineral e sua consequente transformação em óxidos (Diniz, 2005).

A taxa de aquecimento e a temperatura utilizada no processo interferem de maneira considerável nos produtos que se deseja obter no final. Quando o aquecimento é feito de forma gradual, são favorecidas as reações para formação das porções sólidas (carvão vegetal) (Gomes, 2010).

A mistura de gases, gerada no processo de pirólise, é formada pelos componentes CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são, geralmente usados, para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (Sánchez *et al.*, 2009).

---

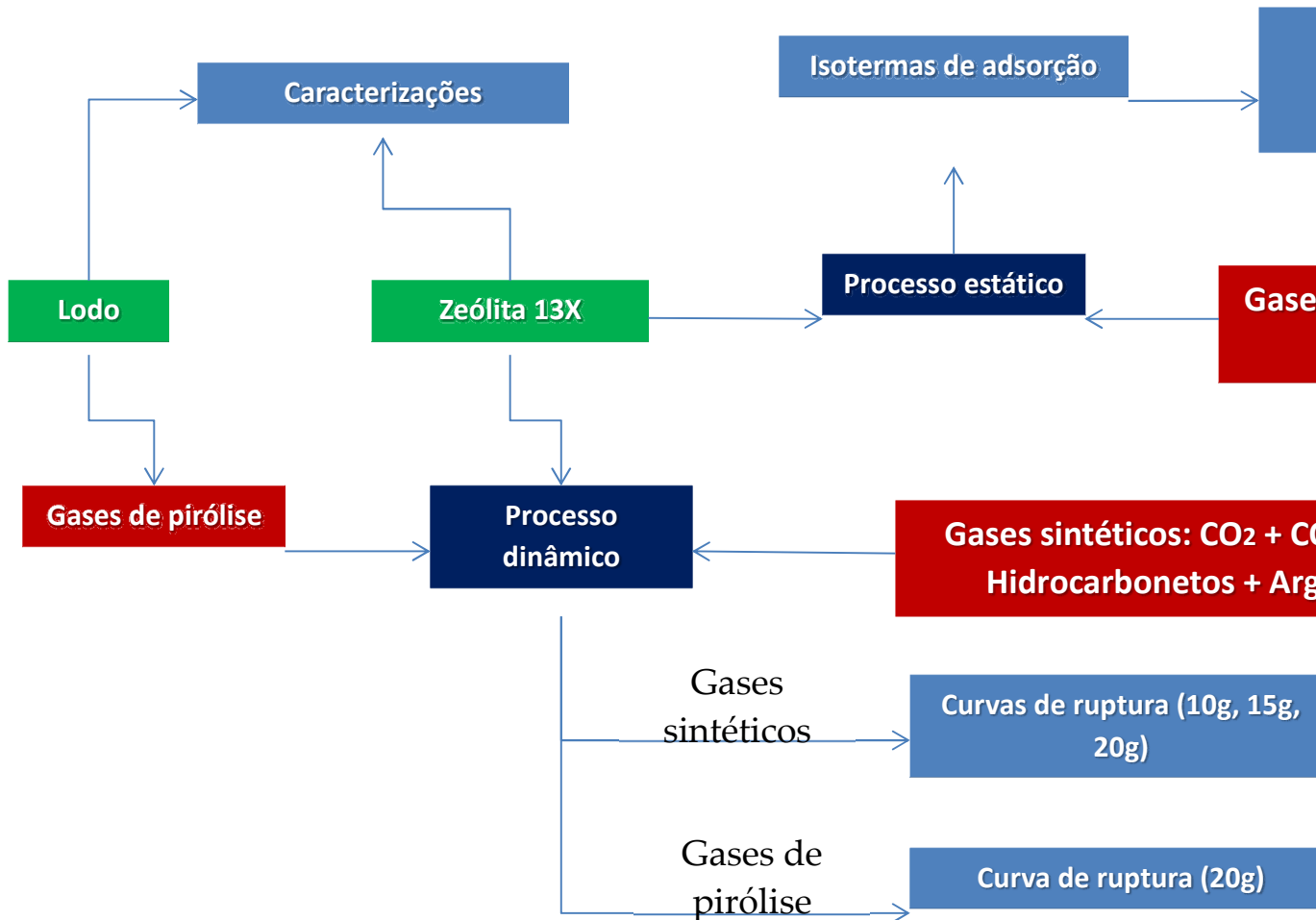
# **Capítulo 3**

## **Metodología**

---

### 3. Metodologia

O fluxograma global do processo de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X seguido da modelagem estática e dinâmica pode ser visto na Figura 6.



**Figura 6 – Metodologia empregada no trabalho de um modo geral**

Para o estudo em leito fixo da adsorção de gases sintéticos e originados do processo de pirólise, as metas globais destinadas à realização desses experimentos foram divididas em três etapas:

- 1- Estudo em processo estático da adsorção de CO<sub>2</sub> sintético;
- 2- Estudo dinâmico de adsorção em leito fixo da mistura gasosa sintética constituída de CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> (com composição similar aos gases originados do processo de pirólise do lodo de esgoto);
- 3- Adsorção em leito fixo de gases originados do processo de pirólise do lodo de esgoto.

Estas etapas conduziram a avaliação de modelos existentes na literatura e ajustes aos dados experimentais. Baseado nas três etapas acima, a metodologia desenvolvida é discriminada abaixo de acordo com os seguintes itens:

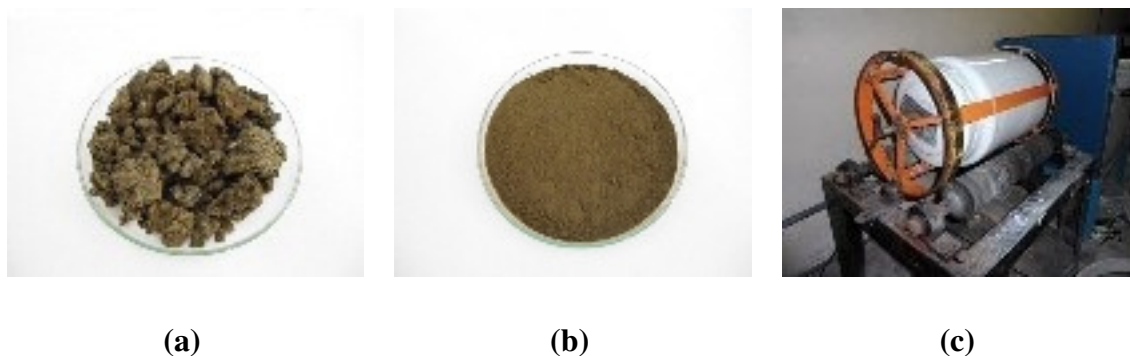
- a- Preparo e caracterização do lodo de esgoto doméstico;
- b- Aquisição, caracterização e preparo do adsorvente
- c- Dispositivo experimental do processo estático de adsorção;
- d- Metodologia do processo estático de adsorção de gases;
- e- Estudo do processo dinâmico em leito fixo com mistura de gases sintéticos;
- f- Metodologia experimental do processo dinâmico de adsorção;
- g- Estudo dinâmico de adsorção de gases em leito fixo na planta de pirólise;
- h- Unidade de pirólise do lodo de esgoto;
- i- Metodologia do processo de pirólise do lodo de esgoto e caracterização dos produtos (bio-óleo, carvão e gases não condensáveis);
- j- Adsorção de gases em leito fixo na planta de pirólise;
- l-Avaliação da capacidade calorífica da mistura gasosa originada da pirólise do lodo.

### **3.1. Preparo e caracterização do lodo de esgoto doméstico**

Para os procedimentos da pirólise termoquímica foi utilizado o lodo de esgoto doméstico fornecido na forma de blocos sólidos pela Estação de Tratamento de Esgotos da Vila União, localizado no bairro Villa União da cidade de Palmas – Tocantins.

O lodo produzido no reator UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo) da estação de tratamento é coletado e levado ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustíveis (Ledbio) da Universidade Federal do Tocantins, onde é feita a secagem por meio de forno solar.

No Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis do DEQ-UFRN, as amostras de lodo bruto foram trituradas a pó fino por um moinho de bolas e peneirado a fim de obter uma granulometria média em torno de 0,59 mm (ABNT 30, TYLER 28).



**Figura 7 – (a) Lodo bruto, (b) Lodo triturado, (c) Moinho de bolas**

O lodo na forma de pó foi submetido a Análise Termo Gravimétrica (TG/DTA) a fim de avaliar a perda de massa dos seus constituintes em função da temperatura. Outras caracterizações do lodo utilizado no presente trabalho, como do tipo: Análise Elementar, Imediata, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios – X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho-ICP-OES, foram avaliadas por Pedroza, (2011).

### **3.2. Aquisição, caracterização e preparo do adsorvente**

A zeólita 13X comercial, na forma esférica, com granulometria média entre 1,0 – 2,0 mm, utilizada na presente pesquisa como material adsorvente da fase gasosa foi fornecida pelo Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS - ER. A mesma foi submetida às seguintes análises instrumentais: Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV (identificar características microestruturais), Análise Termogravimétrica-ATG (avaliar as perdas dos constituintes em função da temperatura), Fluorescência de Raio-X-FRX (análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras) e Determinação da área específica por BET (avaliar a área específica de contato). As análises foram efetuadas na UFRN e no CTGAS – ER.

Para a análise de MEV, o equipamento utilizado foi um microscópio da marca PHILIPS, modelo XL30-ESEM. A Análise Termogravimétrica-ATG foi realizada no equipamento CTG-60, da marca Shimadzu. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 550 °C, utilizando rampa de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min. Utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) Shimadzu 700, foi aplicada uma fonte de radiação gama (ou radiação

X de elevada energia) na zeólita a fim de provocar a excitação dos átomos das substâncias a serem analisadas. Para a determinação da área específica foi utilizado o equipamento de análise BET NOVA.

Em relação ao preparo do adsorvente, apenas para o estudo de adsorção em processo batelada do gás sintético CO<sub>2</sub>, é que a zeólita foi submetida a um processo de ativação, em uma Balança de Suspensão Magnética (BSM) utilizando o gás hélio. Esse procedimento tem como finalidade retirar traços de umidade que porventura estejam presentes no adsorvente, já que se tratava de um processo por pesagem.

### 3.3. Dispositivo experimental do processo estático de adsorção de gases

Os ensaios realizados para o estudo da adsorção em batelada foram realizados no LPG (CTGAS-ER) em uma balança de suspensão magnética. O sistema é formado pelos seguintes itens: balança (1), eletroímã (2), imã permanente (3), haste metálica (4), câmara de sorção (5), acoplamento (6), fluido (7), amostra (8) e recipiente (9).

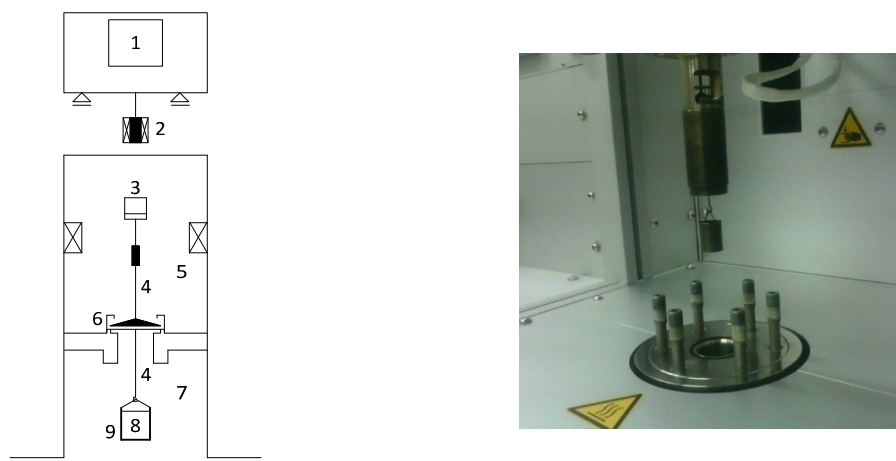


Figura 8 – Balança de suspensão magnética

### 3.4. Metodologia experimental do processo estático para adsorção dos gases

Estes ensaios foram realizados com uma mistura gasosa sintética fornecida pela empresa Linde – LTDA, constituída de 4% de CO<sub>2</sub> (composição de saída do CO<sub>2</sub> na planta de pirólise) e 96,0% de argônio. Para o estudo da adsorção com a zeólita 13X foi

utilizada uma Balança de Suspensão Magnética (BSM) acoplada a um aquecedor elétrico para medições termogravimétricas.

Todo o processo estático ocorreu em três etapas: ativação, determinação do empuxo e a adsorção. A metodologia descrita nessas etapas permitirá calcular a massa de gás adsorvida na zeólita. Os valores da concentração adsorvida foram utilizados para avaliar alguns modelos existentes na literatura e verificar qual o melhor que se ajusta aos dados experimentais. Os resultados são apresentados no capítulo 4.

### 3.4.1. Ativação

Na etapa de ativação é necessário retiraras impurezas que porventura estejam presentes no adsorvente. O processo foi realizado inserindo 1 g do adsorvente em uma célula de aço inoxidável instalada no interior da Balança de Suspensão Magnética.

Em seguida, ao sistema, foi alimentado um fluxo de gás inerte (hélio) nas temperaturas de 100 °C e 200 °C e pressão de 1 bar. Após um determinado tempo (2 h), a amostra foi resfriada a 40 °C sob pressão de 0,4 bar. Todo esse processo é continuamente monitorado pela BSM e finalizado no momento em que a balança não apresentar variação de massa da amostra com o tempo (equilíbrio). A Tabela 7 apresenta as condições operatórias em que foi realizada a etapa de ativação do adsorvente.

**Tabela 7 – Condições utilizadas no processo de ativação**

PARÂMETROS	AQUECIMENTO	RESFRIAMENTO
Vazão de gás (mL/min)	50	50
Tempo (h)	2,0	2,0
Pressão (bar)	1,0	0,4
Temperatura (°C)	100 e 200	40

Durante o experimento de ativação, a balança registra a massa do recipiente com a amostra na pressão de 1 bar ( $m_{sc+s}$ ), porém, para fins de cálculos nas equações abaixo, o valor dessa massa é avaliada no processo de despressurização (0,4 bar).

$$m_{sc+s} = m_{bal} (p = 0, \rho = 0) \quad (15)$$

O objetivo é de encontrar a massa da amostra ativada ( $m_s$ ), a qual pode ser calculada pela equação 16:

$$m_s = m_{sc+s} - m_{sc} \quad (16)$$

Onde  $m_{sc}$  é a massa do recipiente.

### 3.4.2. Determinação do empuxo do sistema

O empuxo é uma medida que deve ser realizada sempre que uma nova amostra é carregada no BSM. Durante o processo de adsorção (item 3.4.3, seguinte), a massa da amostra (ou volume) precisa ser corrigida devido ao efeito do empuxo (E) que age na fase gasosa (hélio):

$$E = V \cdot \rho \quad (17)$$

Onde V é o volume do corpo (amostra) e  $\rho$  é a densidade da fase gasosa. Essa densidade pode ser calculada por meio de uma equação de estado termodinâmico. Já o volume da amostra é determinado pela medida do efeito de empuxo agindo no corpo. As condições utilizadas para determinação do empuxo podem ser observadas na Tabela 8.

**Tabela 8 – Condições utilizadas no processo de empuxo**

PARÂMETROS	PRESSURIZAÇÃO	DESPRESSURIZAÇÃO
Vazão de gás (mL/min)	50	50
Tempo (min)	20	20
Pressão (bar)	1,0	0,4
Temperatura (°C)	40	40

Geralmente, o volume do material de amostra não é conhecido precisamente. Para se determinar esse volume, uma medida de empuxo deve ser realizada. O gás hélio é o fluido usualmente mais empregado para tal procedimento por não ser adsorvido pelo material sólido. Ou seja, ele não provoca a adsorção e a variação de massa registrada pela BSM se deve exclusivamente ao efeito do empuxo.

A leitura da balança durante o procedimento do efeito de empuxo com o hélio ( $m_{bal}$ ) foi plotada em função da densidade do gás ( $\rho$ ) resultando em uma curva linear decrescente.

A inclinação negativa das medidas de massas do recipiente da amostra com os aumentos das densidades do gás é devido ao empuxo agindo no recipiente com a amostra. O empuxo age em qualquer corpo localizado em um gás ou líquido atmosférico com densidade  $\rho$ .

A regressão linear das massas medidas pode ser feita por meio de uma planilha eletrônica (MS Excel) usando a seguinte função linear:

$$m_{BAL} = m_{SC+S} - \rho \cdot V_{SC+S} \quad (18)$$

A função linear é a massa do recipiente com a amostra sob vácuo ( $m_{SC+S}$ ) menos o efeito de empuxo ( $\rho \cdot V_{SC+S}$ ). Esse efeito é devido ao volume do recipiente sem amostra mais o volume da amostra carregada no equipamento ( $V_{SC+S}$ ) determinado por regressão linear. Por sua vez, o volume da amostra  $V_S$  pode ser obtido da seguinte equação:

$$V_S = V_{SC+S} - V_{SC} \quad (19)$$

Onde  $V_{SC}$  é o volume do recipiente (obtido pela medida em branco).

### 3.4.3. Adsorção

Após a realização da etapa de empuxo, inicia-se a medida de adsorção. As condições desse processo são apresentadas na Tabela 9. Neste processo, as variações das pressões provocadas pelo sistema de bombeamento na BSM foram realizadas a temperatura constante (isotermas).

**Tabela 9 – Condições utilizadas no processo de adsorção**

PARÂMETROS	EQUILÍBRIO	PURGA
Vazão de gás (mL/min)	72 (CO <sub>2</sub> )	100(He)
Tempo (h)	7,0	1,0
Pressão (bar)	0,55; 1,03; 1,53; 2,04;	0,4

	2,54; 3,04; 3,54; 4,54; 4,55; 5,05	
Temperatura (°C)	40	40

A variação da pressão ocorreu automaticamente através de uma válvula de controle existente no sistema após reprogramação do dispositivo experimental.

A massa corrigida pelo efeito de empuxo ( $m_{BAL,CORR}$ ) foi calculada considerando-se a massa registrada pela balança ( $m_{BAL}$ ) e o termo referente ao efeito do empuxo ( $\rho \cdot V_{SC+S}$ ).

$$m_{BAL,CORR} = m_{BAL} + \rho \cdot V_{SC+S} \quad (20)$$

A massa da amostra com o gás adsorvido pode ser obtida pela subtração da massa corrigida pelo efeito de empuxo ( $m_{BAL,CORR}$ ) com a massa do recipiente da amostra ( $m_{SC}$ ).

$$m = m_{BAL,CORR} - m_{SC} \quad (21)$$

Geralmente as propriedades de adsorção são expressas pela variação de massa da amostra devido à adsorção:

$$\Delta m = m - m_S \quad (22)$$

Por fim, com a divisão dessa variação de massa devido à adsorção pelo valor da massa ativada ( $m_S$ ) encontrada no 3.4.1 (Equação 9), a massa de gás adsorvido [ $g$ ] pelo material adsorvente [ $g$ ] é calculada:

$$m_{ADS} = \Delta m / m_S \quad (23)$$

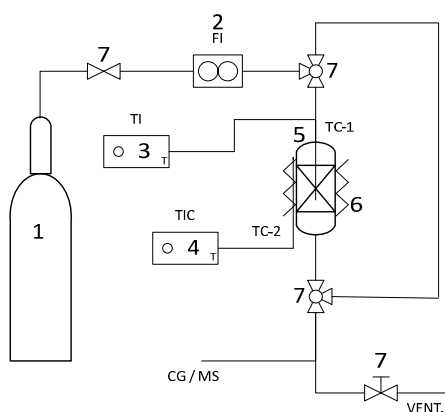
A massa adsorvida ( $m_{ADS}$ ) é a massa usualmente mostrada em diagramas e tabelas de resultados de adsorção.

A massa não adsorvida do CO<sub>2</sub> na saída do sistema foi avaliada por espectrofotometria de massa.

### 3.5. Estudo do processo dinâmico em leito fixo com mistura de gases sintéticos

#### 3.5.1. Dispositivo experimental

O dispositivo experimental (Figura 9) utilizado no processo de adsorção em leito fixo é constituído de: cilindro de gases sintéticos (1), medidor de vazão (2), indicador de temperatura (3), controlador de temperatura (4), reator (5), resistência (6) e válvulas (7). O reator foi construído em aço inoxidável apresentando uma altura de 10 cm e 2 cm de diâmetro interno. Um termopar TC-1 indica a temperatura interna do reator pelo TI. Um termopar TC-2 indica a temperatura externa que poderia ser modificada pelo controlador TIC.



**Figura 9 – Dispositivo experimental utilizado no processo dinâmico de adsorção em leito fixo**

#### 3.5.2. Metodologia experimental do processo dinâmico de adsorção

O cilindro de gás sintético ( $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 +$  hidrocarbonetos leves) foi preparado pela empresa Linde – LTDA com a composição da mistura (Tabela 10) similar à produzida no processo de degradação termoquímica da biomassa conforme obtido por Pedroza, (2011).

**Tabela 10 – Composição do cilindro com a mistura de gás sintético**

<b>Cilindro volume 4,0 m<sup>3</sup></b>	
<b>Pressão (21 °C) 10000 Kpa</b>	
<b>Composição (% mol/mol)</b>	
CO <sub>2</sub>	4,02
CO	1,11
CH <sub>4</sub>	0,233
Propano	0,1
N-butano	0,0233
Hidrogênio	1,2
Argônio	93,31

O estudo da adsorção dos gases sintéticos em leito fixo foi realizado no LPG – CTGAS-ER. Nesse estudo foram avaliadas as massas do adsorvente (10, 15 e 20g), mantendo-se constante os demais parâmetros (temperatura, fluxo da mistura gasosa e composição do gás). Uma vez introduzida a massa no reator, este foi aquecido a uma temperatura a fim de manter a temperatura do adsorvente a 40 °C (temperatura de saída da mistura gasosa originada do processo da pirólise do lodo de esgoto) e em seguida efetuada a alimentação vazão da mistura gasosa de 50 mL/min.

O gás do cilindro passou pela válvula micrométrica e depois pelo medidor de vazão. Através de uma válvula de três vias, a mistura gasosa foi introduzida diretamente no cromatógrafo ou diretamente no reator de leito fixo. As condições de análise da mistura sintética foram realizadas conforme indicada abaixo.

**Colunas utilizadas:**

- OV 101 30% 4,5 m x 1/8": Hidrocarbonetos C<sub>3+</sub>.

- Porapak N 3,0 m x 1/8": CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>.
- Peneira Molecular 13X 2,0 m x 1/8": O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.
- Porapak N (1,0 m x 1/8") + Peneira Molecular 13X (1,5m x 1/8") (H<sub>2</sub>).

**Detectores:**

- FID – C<sub>3</sub>, iC<sub>4</sub>, nC<sub>4</sub>, iC<sub>5</sub>, nC<sub>5</sub>, iC<sub>6</sub>, nC<sub>6</sub>;
- TCD esquerda – H<sub>2</sub>;
- TCD direita – C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO.

**Método:**

- Temperatura de análise – 60 °C
- Tempo de análise – 16 minutos
- Gás de arraste – N<sub>2</sub> (para análise de H<sub>2</sub>) e H<sub>2</sub> (para os demais)
- Vazão do gás de arraste – 25 mL/min

O conhecimento da concentração do elemento gasoso subtraída da concentração indicada pela análise cromatográfica resulta na concentração adsorvida pelo leito. Com esses valores foram construídas as curvas de rupturas do leito indicando o avanço da frente de adsorção em relação ao gás, o momento em que é iniciada sua saturação, o tempo total de saturação bem como a avaliação do modelo dinâmico encontrado na literatura, verificando se é ajustável aos dados experimentais. Utilizando as equações representadas pelo modelo de Raghavan e Ruthven (1984) e comparando aos resultados obtidos experimentalmente no presente trabalho, foram estimados os seguintes parâmetros: a difusividade axial no leito, a difusão efetiva intrapartícula e o coeficiente externo de transferência de massa. Esses resultados são apresentados no capítulo 4.

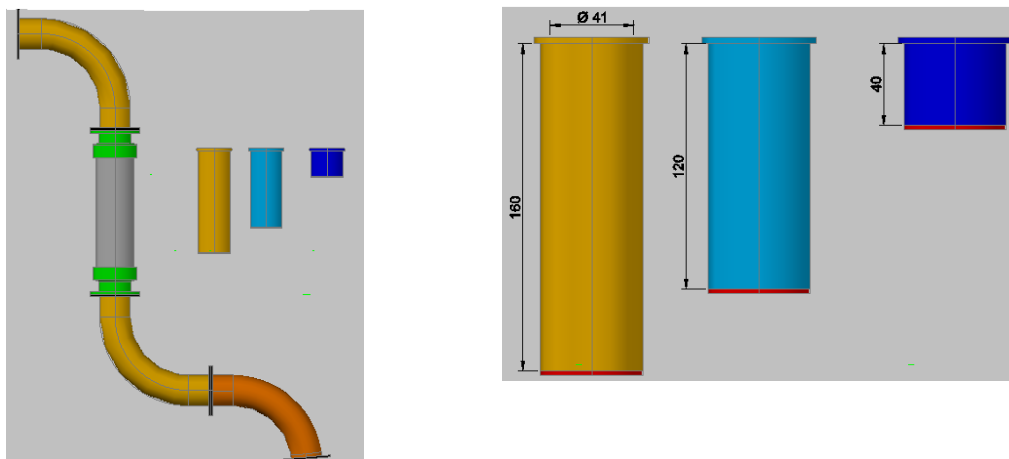
### 3.6. Avaliação da capacidade calorífica da mistura sintética

A capacidade calorífica da mistura gasosa sintética avaliada antes e após o processo de adsorção do CO<sub>2</sub> no leito foi feita por meio da metodologia de cálculo ISO 6976:1995 utilizado para tratar as propriedades do gás natural. Os valores são apresentados no capítulo 4, parágrafo 4.3.3.

### 3.7. Estudo dinâmico de adsorção em leito fixo na planta de pirólise

#### 3.7.1. Dispositivo experimental

No projeto e confecção da planta de pirólise existente no Laboratório de Biomassa não foi prevista a construção de um reator de leito fixo para fins de estudos de adsorção de gases na saída do sistema. Esse reator foi projetado e construído em 2012 pelo Engenheiro Mecânico do Departamento de Engenharia Mecânica Prof. Lúcio de Oliveira Fontes (Figura 10).



**Figura 10 – Reator de leito fixo para o estudo dinâmico de adsorção**

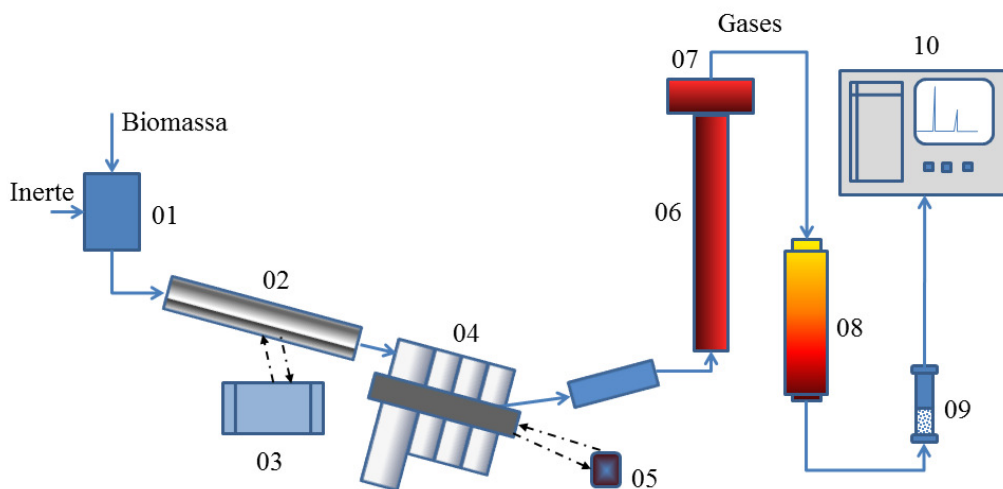
O reator foi construído em aço inoxidável, cujo comprimento é de 20 cm e diâmetro interno de 4 cm. Na base do reator foi inserida uma tela de aço inox para sustentação da massa do adsorvente. Para variação da altura do leito, três módulos móveis foi construída cada uma sendo de comprimento diferente, comportando em sua base uma tela de aço inoxidável a fim de evitar o arraste do leito pelo gás. O módulo era inserido pela parte superior do reator (parte fixa) permitindo a variação da altura do leito com o adsorvente. A parte móvel utilizada nos experimentos de adsorção foi a de menor

tamanho (4,0 cm) permitindo a adição de uma massa de adsorvente da ordem de 20g (valor também utilizado no estudo dinâmico realizado no CTGAS – ER, com gases sintéticos), o qual apresentou o melhor resultado em termos de adsorção.

### 3.8. Unidade de pirólise do lodo de esgoto

#### 3.8.1. Dispositivo experimental

O reator utilizado foi o mesmo empregado no processo de pirólise por Pedroza, (2011). A unidade de pirólise pode ser vista na Figura 11.



- |  |  |
|--|--|
| 01 – Alimentador de biomassa;                | 06 – Coluna de lavagem de gases;         |
| 02 – Reator de cilindro rotativo;            | 07 – Centrífuga condensadora de vapores; |
| 03 – Forno com controle de temperatura;      | 08 – Sistema de aquecimento dos vapores; |
| 04 – Sistema de separadores sólido-gás;      | 09 – Leito fixo;                         |
| 05 – Sistema de aquecimento dos separadores; | 10 – Cromatógrafo a gás.                 |

**Figura 11 – Esquema da planta de pirólise do lodo de esgoto**

Todos os elementos da unidade de pirólise foram construídos em aço inoxidável. Para condução da biomassa desde o alimentador até o reator de cilindro rotativo, uma mola giratória de aço inoxidável acionada por um motor elétrico foi adaptada para este fim. Além disso, a mola evita o entupimento do reator promovido pela biomassa e finos de carvão produzidos na pirólise. A Tabela 11 apresenta algumas dimensões dos principais acessórios da planta:

**Tabela 11 – Principais dimensões da planta de pirólise**

<b>Dispositivo</b>	<b>Comprimento (cm)</b>	<b>Diâmetro (cm)</b>
Alimentador primário	30	20
Alimentador secundário	40	8
Reator de cilindro rotativo	80	3
Separadores de sólidos “1”	70	10
Separadores de sólidos “2”	40	5

### **3.8.2. Metodologia do processo de pirólise do lodo e de adsorção dos gases em leito fixo**

Antes da realização desse estudo, ensaios preliminares foram realizados no sentido de ajustar no reator de leito fixo, as mesmas condições de operações utilizadas no estudo dinâmico do item 3.5.2, com a mistura de gases sintéticos, ou seja, temperatura do leito de 40 °C e vazão de gás inerte de 50 mL/min (nitrogênio). Para as adequações em termos da temperatura e vazão, respectivamente, foi necessário implementar um sistema de aquecimento com resistência elétrica no corpo do reator como também ajustar a velocidade de centrifugação dos gases na coluna lavadora modificando a rotação da centrífuga.

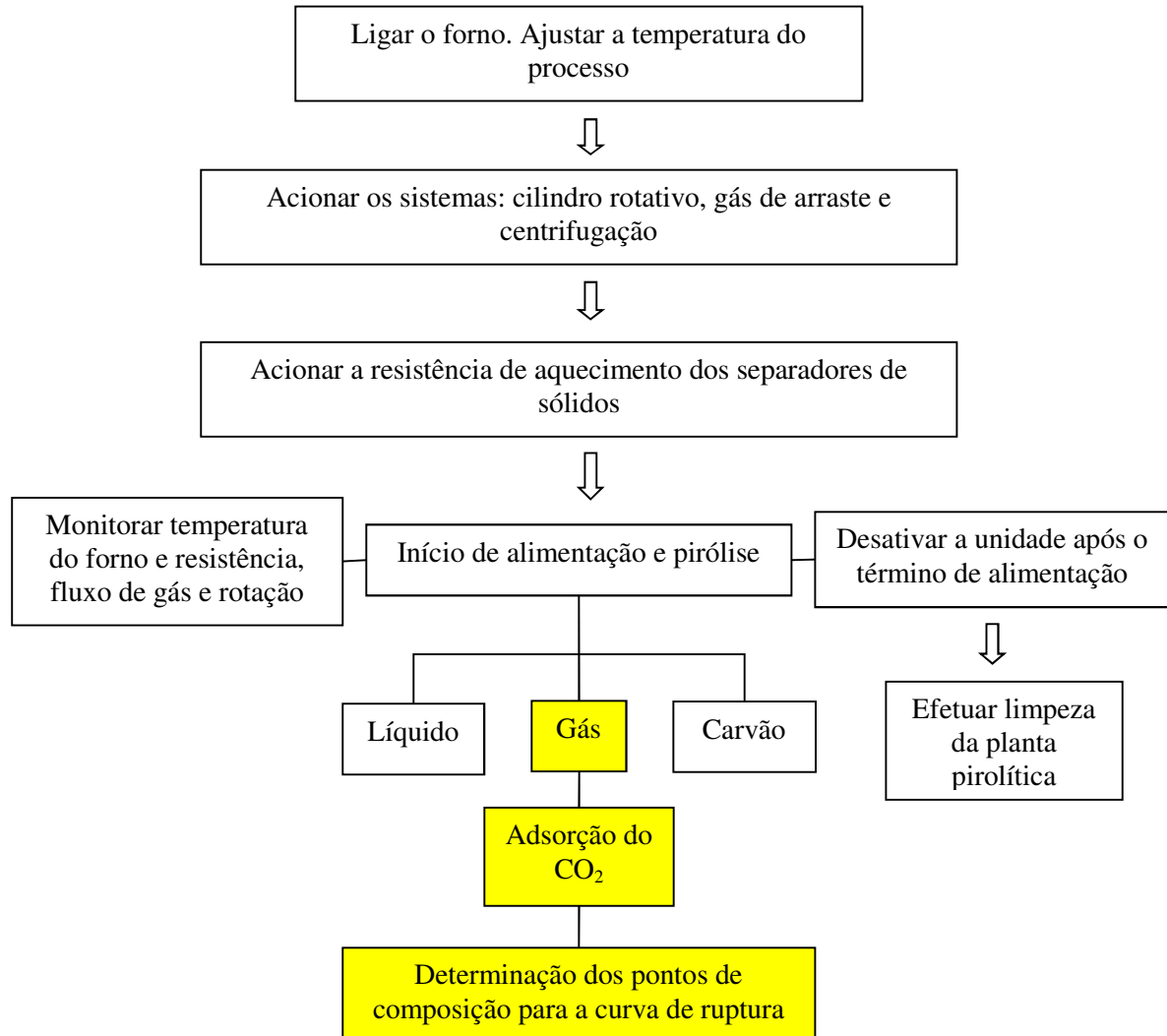
Na Tabela 12 são apresentados os valores das condições de operação do processo de pirólise do lodo de esgoto, os quais foram os mesmos adotados por Pedroza, (2011).

**Tabela 12 – Condições de operação dos processos de pirólise e dinâmico de adsorção em leito fixo**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura no reator de pirólise (°C)	600
Vazão de gás inerte na entrada do reator pirólítico (mL/min)	100
Frequência de rotação da centrífuga para condensação dos vapores (Hz)	44
Vazão de alimentação de biomassa (g/h)	8
Temperatura no reator de leito fixo (°C)	40
Vazão de gás inerte na entrada do reator de leito fixo (mL/min)	50

Antes de ser iniciado o processo de pirólise do lodo de esgoto, este foi submetido à secagem em estufa por 24 horas na temperatura de 70 °C (a fim de retirar traços de umidade) e na sequência, colocado no alimentador de biomassa. Em condições de operação adotadas conforme a Tabela 12, a biomassa é alimentada ao reator com vazão constante dando início ao processo de degradação do lodo. Neste momento, a válvula de entrada de gás para o reator de leito fixo é fechada e uma segunda é aberta direcionando o fluxo da mistura gasosa para o cromatógrafo a fim de analisar a composição da mistura gasosa de alimentação (gás não condensável originado do processo da pirólise do lodo). Em seguida, o mesmo procedimento é feito para a análise da composição da mistura gasosa na saída do leito em intervalos de tempos consecutivos até alcançar o tempo de saturação do leito. O tempo total de reação na planta de pirólise foi em torno de 1 hora. Com os valores da concentração do CO<sub>2</sub> adsorvido foi elaborada a curva de ruptura dos gases no leito. Esses resultados são apresentados no capítulo 4. A Figura 12 apresenta um fluxograma do procedimento de análise na planta de pirólise.

Em uma possibilidade de uma aplicação industrial da mistura dos gases não condensáveis originada da pirólise do lodo, foi avaliada uma análise da capacidade calorífica desta mistura.



**Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos utilizados no processo de pirólise de lodo de esgoto**

### 3.9. Modelagem dinâmica do processo de adsorção com gases sintéticos

As equações a seguir, utilizadas no processo de modelagem matemática, do presente trabalho, no estudo da adsorção dos gases em um reator de leito fixo foram baseadas nos balanços de massa elaborados por Raghavan e Ruthven, (1984).

Balço na fase fluida:

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} - D_b \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} + v \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{3}{R_p} k_s [C(z, t) - C_{PR}(z)] = 0 \quad (24)$$

Onde  $C(z, t)$  é a concentração da fase fluida em função de  $z$  e  $t$  (gmol/dm<sup>3</sup>).  $z$  é a altura do leito (dm).  $t$  é o tempo de adsorção (min).  $D_b$  é o coeficiente de dispersão axial (dm<sup>2</sup>/min).  $v$  é a velocidade superficial da fase fluida (dm/min).  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito.  $R_p$  é o raio da partícula (dm).  $k_s$  é o coeficiente de transferência de massa gás - sólido (dm/seg).  $C_{PR}(z)$  é a concentração do gás na partícula em função de  $z$  (gmol/dm<sup>3</sup>).

Condição inicial:

$$t = 0 : C(z, 0) = 0 \quad (25)$$

Condição de contorno:

$$z = 0 : D_b \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = v[C(0, t) - C_f] \quad (26)$$

Onde  $C_f$  representa concentração na alimentação, ou seja, imediatamente antes de entrar na coluna (gmol/dm<sup>3</sup>) e  $C(0, t)$  é a concentração na posição inicial da coluna (gmol/dm<sup>3</sup>) (em  $z=0$ ), ou seja, já dentro da coluna, mas logo no início.

$$z = L : \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = 0 \quad (27)$$

Balço na partícula:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p(r, z, t)}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_e(z, t)}{\partial t} = \varepsilon_p D_e \left[ \frac{\partial^2 C_p(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p(r, z, t)}{\partial r} \right] \quad (28)$$

Onde  $\varepsilon_p$  é a porosidade na partícula.  $C_p(r, z, t)$  é a concentração na fase partícula em função do  $r$ ,  $z$  e  $t$  (gmol/dm<sup>3</sup>);  $r$  é o raio do leito;  $\rho_p$  é a densidade da partícula (g/dm<sup>3</sup>) e  $D_e$  é a difusividade efetiva no poro (dm<sup>2</sup>/seg).

Equação de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_P}{1 + b \cdot C_P} \quad (29)$$

Derivando a equação acima em função do  $C_P$ :

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} = \frac{\partial q_e}{\partial C_P} \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (30)$$

$$\frac{\partial q_e}{\partial C_P} = \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_P)^2} \quad (31)$$

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} = \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_P)^2} \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (32)$$

Substituindo na equação fase partícula, têm-se:

$$\varepsilon_P \frac{\partial C_P(r, z, t)}{\partial t} + \rho_P \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_P)^2} \frac{\partial C_P}{\partial t} = \varepsilon_P D_e \left[ \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_P(r, z, t)}{\partial r} \right] \quad (33)$$

Condição Inicial:

$$t = 0 : C(r, z, 0) = 0 \quad (34)$$

Condição de contorno:

$$r = 0 : \frac{\partial C_P(r, z, t)}{\partial r} = 0 \quad (35)$$

$$r = R : \varepsilon_P D_e \frac{\partial C_P(r, z, t)}{\partial r} = k_f [C(z, t) - C_{PR}(z)] \quad (36)$$

As equações (24) e (28) foram resolvidas pelo método de diferenças finitas centrais.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1} + 2C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (37)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta z} \quad (38)$$

---

# **Capítulo 4**

## **Resultados e Discussões**

---

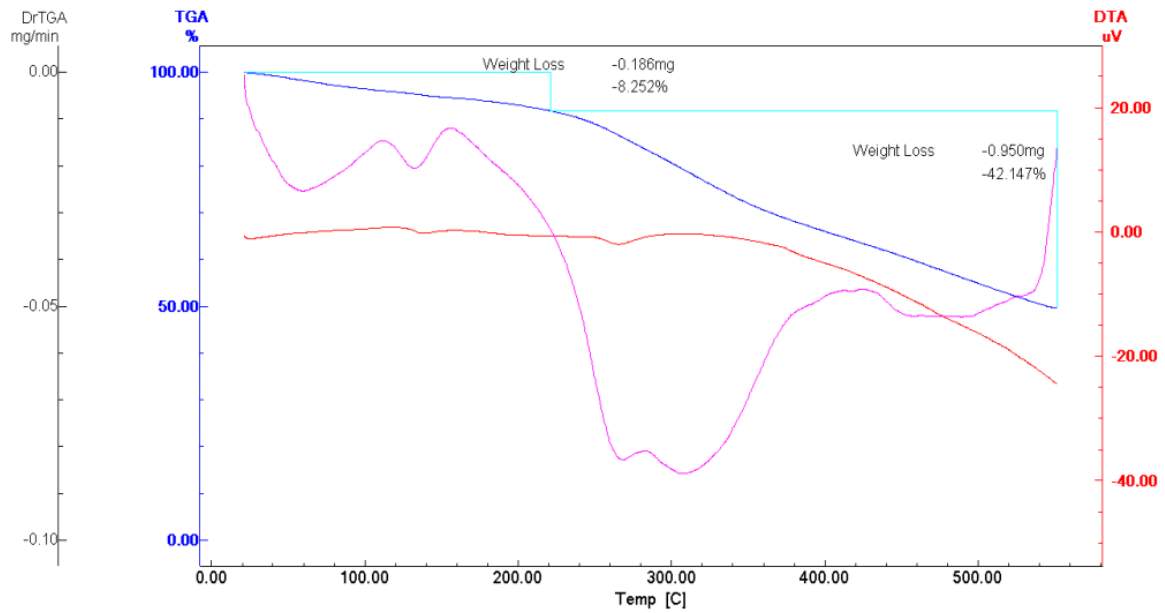
## 4. Resultados e Discussões

Os resultados abaixo serão apresentados em termos da caracterização da biomassa e do material adsorvente, as curvas de adsorção e de rupturas para os processos de adsorção em batelada e dinâmico, comparação dos dados experimentais com os respectivos modelos de adsorção, a curva de ruptura para a adsorção de gases originados da pirólise da biomassa e avaliação da capacidade calorífica.

### 4.1. Caracterização do lodo de esgoto bruto

#### 4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (TG/DTA) permitiu verificar a perda de água do lodo de esgoto em função da temperatura (Figura 13). Observa-se que da temperatura ambiente até 220 °C a amostra apresentou uma perda de massa da ordem de 8% referente à água presente na biomassa. Segundo Pedroza, (2011), o teor de umidade presente na biomassa bruta depende do período de coleta, devido à umidade relativa do ar na cidade de Palmas-TO. A umidade inicial da amostra do lodo bruto determinada por Pedroza foi em torno de 12%. Na análise por TG o mesmo encontrou uma perda de umidade da ordem 10,4% (entre 80 – 120 °C). O evento representado no intervalo de temperatura até 550 °C representa a perda de massa da amostra referente a hemicelulose (8,252%) e celulose + lignina (42,147%) perfazendo um total de 60,79% (incluindo a perda de água).

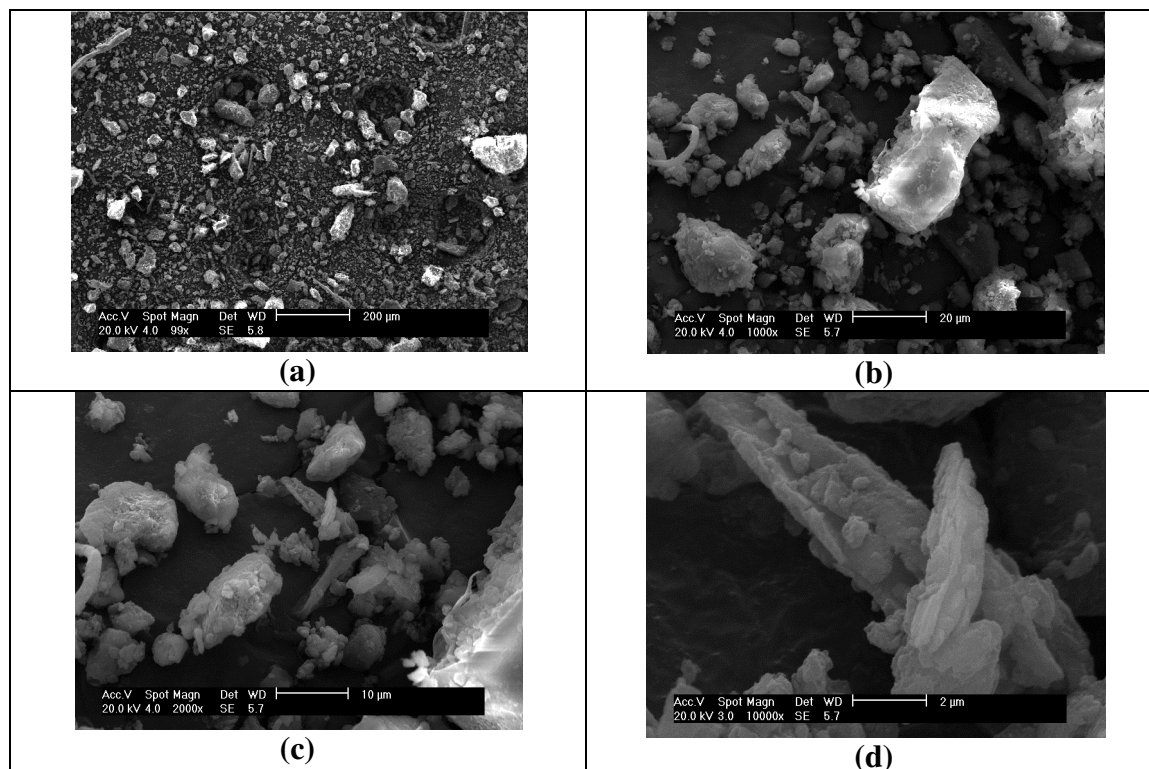


**Figura 13 – Curva de TG/DTA para o lodo de esgoto**

A Figura 13 mostra o perfil calorimétrico para a amostra de lodo de esgoto. Nesse resultado observa-se a predominância do processo endotérmico nos dois primeiros eventos (até 220 °C) que ocorre devido às reações de desidratação.

#### **4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os resultados apresentados na Figura 14 mostram que a amostra não possui uma estrutura morfológica bem definida. Observa-se também, uma grande variação granulométrica e alguns dos seus grãos formam aglomerados. As partículas apresentaram um tamanho de 20 a 40  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14 – Micrografias da amostra do lodo de esgoto triturado. Magnitudes de 99x (a), 1000x (b), 2000x (c) e 10000x (d)**

#### 4.1.3. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise do lodo por FRX. Observa-se que a amostra é formada basicamente pelo ferro (28,688%), silício (21,377%), alumínio (16,091%), enxofre (13,123%) e cálcio (8,059%).

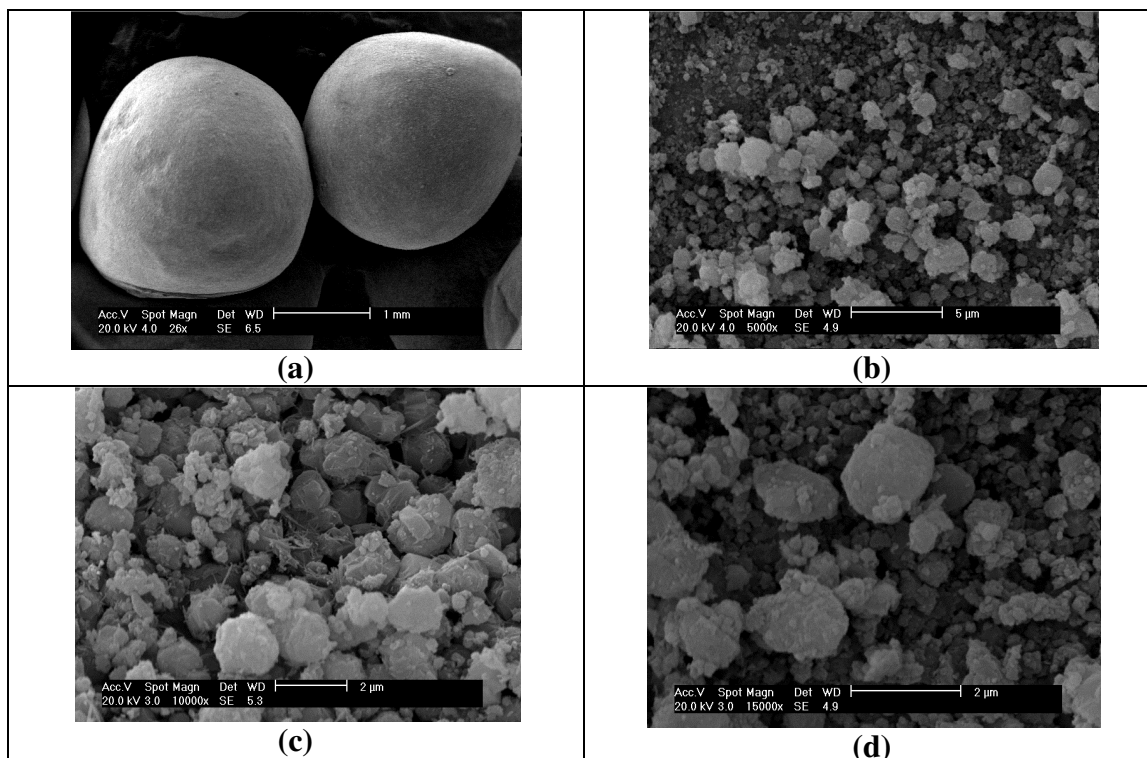
**Tabela 13 – Composição química do lodo**

Elemento	%	Elemento	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,688	K <sub>2</sub> O	1,398
SiO <sub>2</sub>	21,377	ZnO	1,381
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,091	NiO	0,689
SO <sub>3</sub>	13,123	Na <sub>2</sub> O	0,626
CaO	8,059	ClO <sub>2</sub>	0,351
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,478	MnO	0,087
TiO <sub>2</sub>	1,962	SnO <sub>2</sub>	0,048
MgO	1,628	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,013

## 4.2. Caracterização do adsorvente

### 4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra bruta da zeólita 13X, foi submetida à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados apresentados na Figura 15 (a, b, c e d), mostram diversos tipos de aglomerados obtidos para esse tipo de adsorvente. As micrografias da zeólita apresentaram uma morfologia bem definida e homogênea.



**Figura 15 – Micrografias da amostra de zeólita 13X. Com magnitudes de 26x (a), 5000x (b), 10000x (c) e 15000x (d)**

### 4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados apresentados na Tabela 14 confirma que a zeólita 13X possui em sua composição principalmente a sílica (39,649%), a alumina (38,847%) e o dióxido de sódio (17,821%). Ela pode ser classificada como zeólita de baixa sílica por apresentar uma proporção Si/Al de 0,87. A relação Si/Al menor que 1,0 é devido provavelmente a existência de alumínio extra rede.

**Tabela 14 – Composição química da zeólita 13X**

Zeólita 13X			
Elemento	%	Elemento	%
SiO <sub>2</sub>	39,649	TiO <sub>2</sub>	0,049
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,847	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,037
Na <sub>2</sub> O	17,821	MnO	0,005
MgO	2,441	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
CaO	0,481	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,326	CuO	0,003
K <sub>2</sub> O	0,275	ZnO	0,002
SO <sub>3</sub>	0,054	ZrO <sub>2</sub>	0,001

#### 4.2.3. Área superficial específica (BET)

Para o adsorvente utilizado nesse trabalho (zeólita 13X), a Tabela 15 apresenta valores para o volume do poro e a área superficial específica. Os dados mostram que o adsorvente possui alta área superficial específica de contato e grande volume total de poros. Seus resultados na literatura vão depender da origem do material. Se for um X puro, vai apresentar 700 m<sup>2</sup>/g de área específica. Mas se for comercial, esse valor pode variar e depende do seu pré-tratamento.

**Tabela 15 – Caracterização da zeólita 13X**

Parâmetro	Este trabalho	Lima <i>et al.</i> , (2007)	Lee <i>et al.</i> , (2002)	Zhang <i>et al.</i> , (2010)
Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,236	0,352	0,250	0,21
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	313,86	544	726	164,3

A etapa de adsorção/dessorção com nitrogênio foi possível a identificação do tipo de isoterma, conforme Figura 16. A isoterma pode ser classificada como o tipo IV conforme as recomendações de IUPAC (1985). Mas segundo Neves e Schwartzman,

(2005), a existência de inclinação positiva na curva a pressões relativas superiores a 0,8 sugere a presença de meso ou macroporos na estrutura deste material, levando à classificação da isoterma como do tipo I + IV.

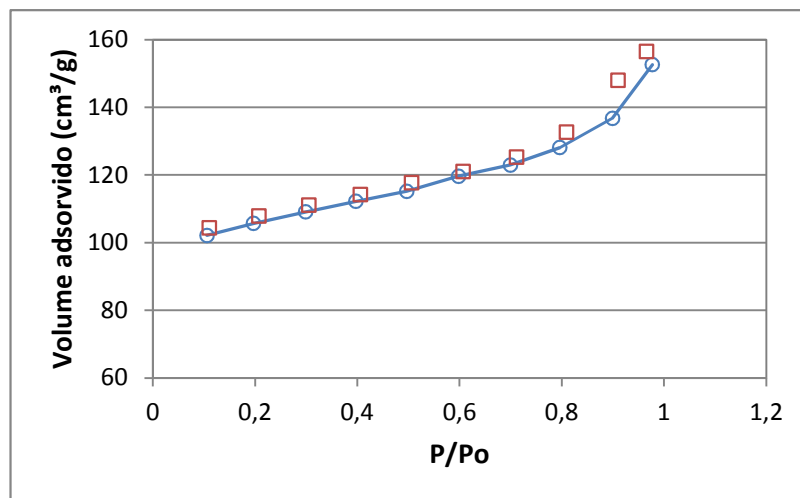
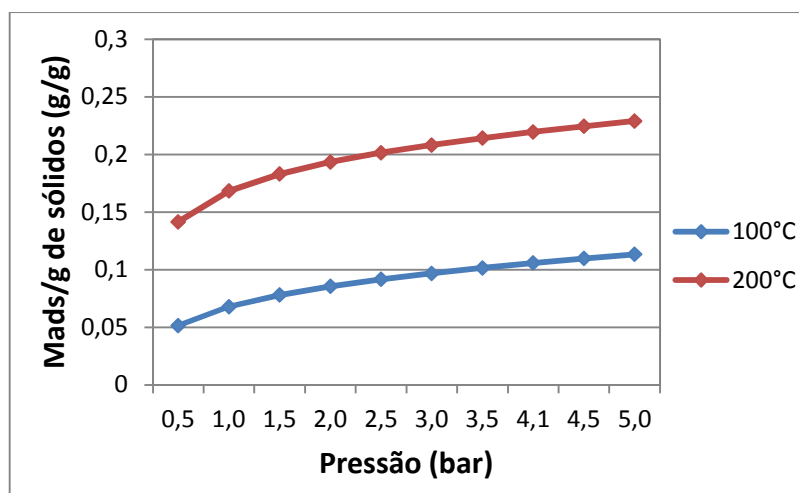


Figura 16 – Isotherma da zeólita 13X. (□) adsorção e (○) dessorção

### 4.3. Adsorção de CO<sub>2</sub> em uma balança de suspensão magnética: processo batelada

Os resultados das massas adsorvidas/g de zeólita para o CO<sub>2</sub>, ativadas a 100 e 200 °C, respectivamente, são representados na Figura 17 para diferentes valores da pressão de equilíbrio e temperatura constante de 40 °C. Observa-se um aumento da massa adsorvida com o aumento da pressão. Esses resultados mostram a necessidade de realizar o tratamento de gases por adsorção em pressões mais elevadas desde que não venham inviabilizar economicamente o processo. Ressalta-se que a pressão de saída dos gases não condensáveis na planta de pirólise é de 1 atm o que conduziu o experimento em torno desse valor. Sendo a temperatura dos gases na saída da planta de pirólise em torno de 25 °C, e os ensaios de adsorção com gases sintéticos realizados a 40 °C foi necessário aquecer o reator de leito fixo com zeólitas à essa temperatura. Sabe-se, portanto que, os estudos dos processos batelada e dinâmico para adsorção dos gases sintéticos deveriam ter sido realizados a temperaturas inferiores a 40 °C, o que conduziria ainda em maiores rendimentos da adsorção do gás sob o adsorvente, o que recomenda-se a ser realizados em outros trabalhos que darão sequência a este. Segundo Lima *et al.*, (2007) a diminuição da capacidade de adsorção no sistema, com a zeólita 13X, com

aumento da temperatura, justifica-se em razão da natureza exotérmica do processo de adsorção. A redução da capacidade da adsorção de CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura utilizando zeólita 13X foi reportado também por Zhang *et al.*, (2010), indicando que a adsorção é puramente física.

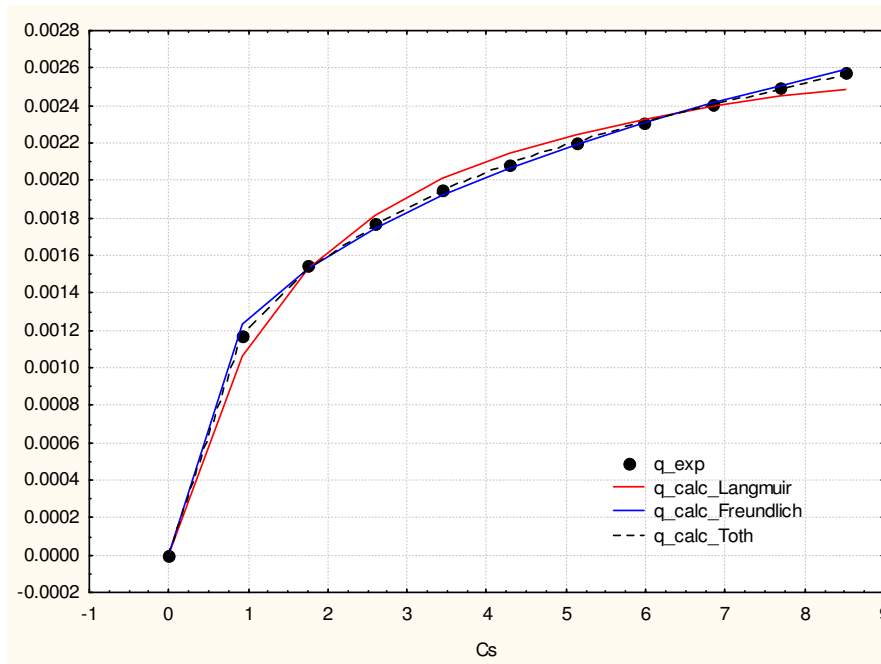


**Figura 17 – Massa adsorvida do CO<sub>2</sub> vs. Pressão: ativação a 100 °C e 200 °C**

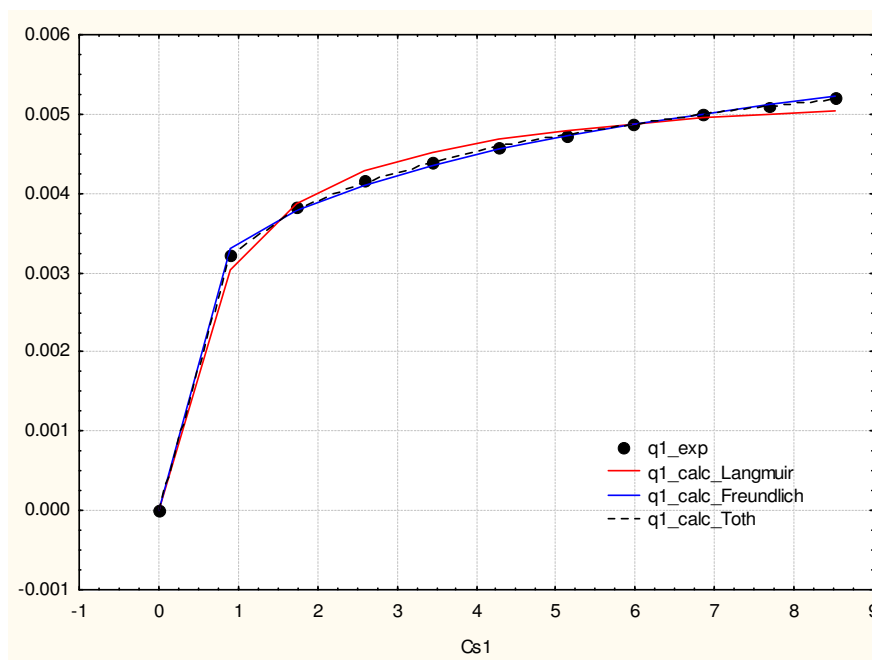
Comparando as duas curvas observa-se que a capacidade de adsorção do adsorvente aumenta com a elevação da temperatura de ativação mantendo-se constante as demais variáveis. Isto pode ser justificado em razão do aumento da temperatura de ativação provocar maior dessorção de água, liberando mais sítios ativos. Observa-se também uma adsorção mais rápida em baixas pressões tendo em vista a uma maior inclinação da curva (comportamento próximo ao linear) independente da temperatura de ativação em virtude da maior disponibilidade dos sítios ativos.

Com os resultados referentes aos ensaios realizados na balança de suspensão magnética, foram obtidas isotermas na temperatura de 40 °C com o adsorvente ativado a 100°C e 200 °C, respectivamente, durante 2 h. A quantidade do gás CO<sub>2</sub> adsorvida pelo leite (pontos pretos na Figura 18 e 19) foi calculada considerando a concentração inicial do gás subtraída do valor medido por cromatografia na saída do leite. Esses valores foram inseridos nas equações representadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Toth (Tabela 16) a título de verificar se os mesmos representam satisfatoriamente os dados experimentais. A concentração de equilíbrio foi calculada considerando a equação que representa o comportamento dos gases ideais. Assim, as Figuras 18 e 19

mostram os dados experimentais e teóricos calculados por esses modelos para a zeólita 13X ativada em diferentes temperaturas.



**Figura 18 – Isotherma da zeólita 13X ativada a 100 °C**



**Figura 19 – Isotherma da zeólita 13X ativada a 200 °C**

Os experimentos mostraram um bom ajuste dos dados experimentais para os todos os modelos testados, ou seja, de Langmuir, Freundlich e Toth, apresentando

modificações no valor do coeficiente de correlação apenas na terceira casa decimal. Uma destas equações referente aos três modelos acima será utilizada no balanço de massa elaborado do modelo de Raghavan e Ruthven, (1984) para o processo dinâmico de adsorção em leito fixo. Todos os modelos se apresentam bem em baixas concentrações com um comportamento linear (onde o sítio tem capacidade de adsorver apenas uma molécula), ou seja, até o início da formação da monocamada. Entretanto, observando o comportamento das curvas observa-se que a sua forma traduz em uma adsorção favorável.

A Tabela 16 apresenta para os modelos de Langmuir e Toth os valores de  $q_m$  (energia de adsorção, mol/g) e  $b$  (capacidade de adsorção teórica na monocamada) e os valores de  $k_F$  (capacidade de adsorção do sólido) e  $1/n$  (parâmetro de intensidade da adsorção) derivados das isotermas de Freundlich. Os coeficientes de regressão ( $R^2$ ) variaram entre os valores de 0,994 – 0,999. Observa-se que os valores de  $q_m$  são maiores para os ensaios realizados na temperatura de ativação de 200 °C, respectivamente e valores baixos de  $b$  indicam que alta capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> pode ser alcançada apenas em altas pressões.

Por outro lado os modelos de Freundlich, Toth conforme discutido por Bulut e Aydin, (2006) predizem que um valor de  $1/n$  (favorecimento do CO<sub>2</sub> à adsorção), sendo inferior a unidade, indica que o processo de adsorção é favorável. No presente trabalho os valores de  $1/n$  são superiores a unidade (embora que melhores para a zeólita ativada a 200 °C) indicando a necessidade de desenvolver o processo de adsorção com a zeólita 13X em valores mais elevados da pressão e temperaturas inferiores a 40 °C. Considerando o parâmetro  $k_F$  a capacidade de adsorção é maior para o adsorvente ativado na temperatura de 200 °C.

Comparando os valores de  $k_F$  (Tabela 16) com aquele obtido por Oberziner *et al.*, (2005), com carvão mineral, a capacidade de adsorção da zeólita 13X é da mesma ordem de grandeza, porém, o valor maior de  $n$  obtido pelos autores pode ser atribuído à baixa temperatura do processo de adsorção.

**Tabela 16 – Parâmetros das isotermas para a zeólita 13X ativada a 100 °C e 200 °C e temperatura de adsorção do CO<sub>2</sub> de 40 °C**

Modelo	Equação	Parâmetro	Valor (100 °C)	Valor (200 °C)	Oberziner, <i>et al.</i> , (2005) <sup>a</sup>	Dantas <i>et al.</i> , (2011) <sup>b</sup>
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	q <sub>m</sub> (mol/g)	0,002973	0,0054	-	-
		b (L/mol)	0,60462	1,3954	-	-
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	k <sub>F</sub> (L/g)	0,001269	0,0033	0,0043	-
		n	0,334296	0,2032	0,67	-
Toth	$q_e = \frac{q_m \cdot b_T \cdot C_e}{(1 + (b_T \cdot C_e)^D)^{1/D}}$	q <sub>m</sub> (mol/g)	0,007665	0,0104	-	0,005
		b <sub>T</sub>	3,016827	63,789	-	-
		D	0,295849	0,2579	-	0,429

<sup>a</sup>Adsorvente: carvão mineral com adsorção de CO<sub>2</sub> puro em T = 29 °C, ativação a 100 °C sob vácuo.

<sup>b</sup>Adsorvente: zeólita 13X com adsorção de CO<sub>2</sub> em T = 28 °C, ativação a 320 °C com hélio.

Na Tabela 17 os resultados dos parâmetros referentes ao modelo de Langmuir obtidos no presente trabalho são comparados com alguns adsorventes existentes na literatura. Observa-se que a natureza de determinados elementos na estrutura do adsorvente, a temperatura de ativação e a atmosfera em que são tratados influencia significativamente a capacidade de adsorção dos materiais.

Considerando o modelo de Langmuir observa-se que a capacidade de adsorção do sólido pelo CO<sub>2</sub> é menor para a zeólita ativada a 200 °C e da mesma ordem de grandeza que a encontrada por Stragliotto *et al.*, (2004), com a Zeólita 13X a T = 25 °C e ativada a 400 °C sob vácuo.

**Tabela 17 – Comparação entre os parâmetros do ajuste de Langmuir para diferentes adsorventes de CO<sub>2</sub>**

Sólido	q <sub>m</sub> (mol/g)	b (L/mol)
Zeólita 13X <sup>a</sup>	0,002973 (100 °C) 0,005465 (200 °C)	0,60462 (100 °C) 1,395403 (200 °C)
Zeólita 13X <sup>b</sup>	0,2527	5,20
Carbônio ativado WV1050 comercial <sup>c</sup>	0,6369	0,1231
Carbônio ativado WV1050 comercial impregnado com aminopropanodiol <sup>c</sup>	0,0402	0,1433
Carbônio ativado WV1050 comercial impregnado com trietilamina <sup>c</sup>	1,1958	0,0142
Carvão mineral <sup>d</sup>	0,089	0,028

<sup>a</sup>Presente trabalho, T = 40 °C, ativada 100 e 200 °C sob hélio

<sup>b</sup>Stragliotto *et al.*, (2004), T = 25 °C, ativada a 400 °C sob vácuo

<sup>c</sup>Stragliotto *et al.*, (2004), T = 25 °C, ativada a 120 °C sob vácuo

<sup>d</sup>Oberziner *et al.*, (2005), T = 29 °C, ativação a 100 °C sob vácuo

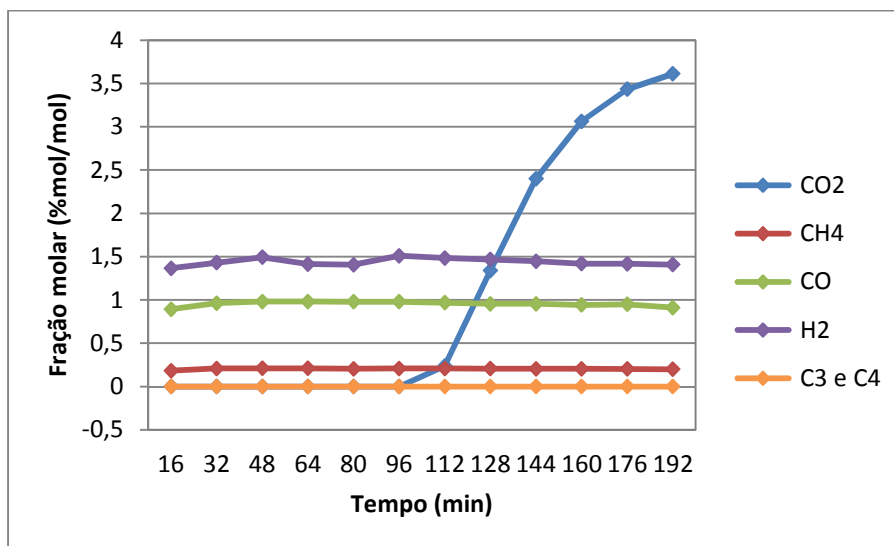
#### 4.4. Adsorção dinâmica em leito fixo

A adsorção dinâmica em leito fixo foi realizada em três etapas: Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases sintéticos; Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases pirolíticos; Modelagem dinâmica do processo de adsorção com gases sintéticos.

##### 4.4.1. Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases sintéticos

O estudo com gases sintéticos teve como objetivo o conhecimento das condições operatórias e a capacidade de adsorção da zeólita 13X no processo dinâmico visando à extrapolação dos resultados para o processo de adsorção em leito fixo dos gases originados da pirólise do lodo de esgoto na planta de pirólise. Os valores das concentrações dos gases na saída do leito foram avaliados por cromatografia em fase gasosa. Os resultados obtidos em leito fixo foram realizados sem ativação do adsorvente, T = 40 °C e com uma mistura de gases sintéticos: CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + hidrocarbonetos.

Os ensaios de adsorção da segunda etapa deste trabalho foram realizados sem submeter a zeólita 13X ao processo de ativação, tendo em vista avaliar a capacidade de adsorção da zeólita na sua forma comercial. Com o intuito de avaliar o tempo de saturação do leito no processo de adsorção dos gases sintéticos, os experimentos foram realizados com diferentes valores da massa do adsorvente: 10, 15 e 20g. Nesses ensaios a concentração e a vazão volumétrica da mistura gasosa (50 mL/min) foram mantidas constantes.

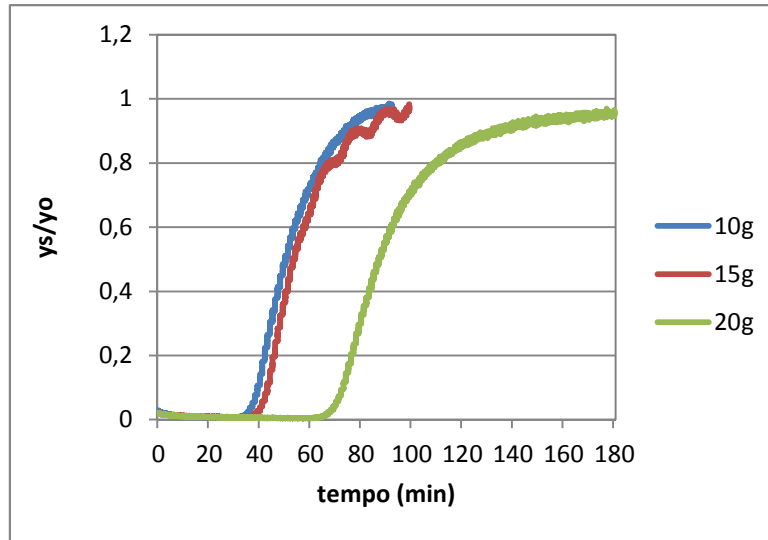


**Figura 20 – Adsorção dos componentes da mistura gasosa na saída leito fixo para 20 g de zeólita**

Os resultados obtidos com a mistura gasosa sintética são apresentados na Figura 21 onde se observa apenas a curva para o CO<sub>2</sub> para as três diferentes massas do adsorvente. Para os demais constituintes (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos), o adsorvente parece não apresentar nenhuma afinidade (Figura 20) pelo fato da concentração de entrada ser próxima a de saída.

A Figura 21 mostra que a ruptura não ocorre abruptamente indicando uma adsorção lenta devido a difusão do gás nos poros do adsorvente. Observa-se que para as massas do adsorvente de 10 e 15g, o início do tempo de saturação (38 minutos) é limitado à massa de 15g, porém, esse tempo é elevado para 70 minutos com a massa de 20g. Ou seja, a frente de adsorção e o tempo de saturação do adsorvente são aumentados com a altura do leito em detrimento ao aumento do tempo de residência do gás no reator. A saturação total do leito ocorre aos 180 minutos com a massa de 20g (e 85 minutos para as demais massas do adsorvente) uma vez que a concentração do CO<sub>2</sub>

avaliada na saída apresenta o mesmo valor da concentração inicial. Com esses resultados a massa utilizada nos demais experimentos para estudo do processo de adsorção em leito fixo com mistura de gases originada do processo de pirólise do lodo será de 20g, mantendo-se constantes as demais condições.



**Figura 21 – Adsorção do CO<sub>2</sub> da mistura gasosa sintética em leito fixo com diferentes massas de adsorvente**

#### 4.4.2. Avaliação do percentual de remoção

O percentual de remoção do CO<sub>2</sub> foi avaliado para as três diferentes massas do adsorvente (10, 15 e 20g) utilizando a equação 9 (cap. 2), ou seja, considerando a razão entre o volume total de CO<sub>2</sub> adsorvido e o volume total de CO<sub>2</sub> alimentado. Para esses ensaios a vazão volumétrica de entrada da mistura gasosa sintética foi considerada igual à de saída tendo em vista uma maior presença do inerte na mistura (93,31%). A Tabela 18 apresenta para cada massa os valores das áreas das curvas de rupturas determinadas pela integração da área da fração molar adsorvida versus tempo total da adsorção (estimadas das curvas da Figura 21) e os percentuais de adsorção.

**Tabela 18 – Percentuais de adsorção para diferentes massas de adsorvente**

Massa do adsorvente (g)	Área da curva de ruptura (min)	Tempo total (min)	% de Remoção
10	38,43	90,76	42,34
15	41,81	98,33	42,52
20	84,45	180,50	46,78

Os dados mostram, conforme se esperava, que os percentuais de adsorção para as massas de adsorventes de 10 e 15g são praticamente iguais, aumentando um pouco mais para uma quantidade de massa maior de adsorvente no leito (20 g). Ou seja, menos de 50% de CO<sub>2</sub> foi adsorvido durante os 180,5 minutos, mostrando que há necessidade de melhorar ainda mais as condições de operação do processo de estudo dinâmico em leito fixo com a zeólita 13X. Essas condições estão relacionadas ao processo de ativação do adsorvente, a realização dos experimentos em temperaturas inferiores a 40 °C, um maior comprimento do leito e menor vazão da mistura gasosa.

#### 4.4.3. Avaliação da capacidade calorífica da mistura gasosa sintética

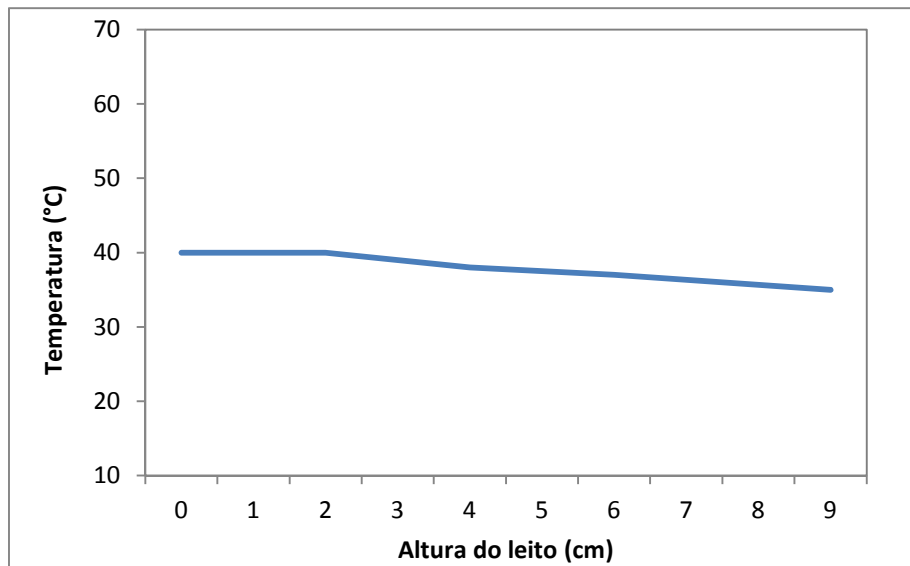
Não sendo possível a avaliação da capacidade calorífica da mistura gasosa originada do processo de pirólise do lodo de esgoto em razão da contaminação do leito adsorvente (item 4.4.4, Figura 23) pelo bio-óleo (aerossóis), considerando a mistura de gases sintéticos, foi estimada a capacidade calorífica da mistura gasosa sintética (CO<sub>2</sub> + CO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + propano + n-butano) com e sem a presença do CO<sub>2</sub>, até o ponto de ruptura da curva da Figura 20 (0 – 60 minutos). A Tabela 19 apresenta os valores da capacidade calorífica bem como a composição da mistura gasosa sintética com as frações normalizadas na entrada e saída do leito. A fração normalizada foi avaliada dividindo a concentração de cada constituinte pela concentração total da mistura. Como era de se esperar, a capacidade calorífica da mistura gasosa é maior sem a presença do CO<sub>2</sub>. Isto respalda a necessidade de captura do CO<sub>2</sub>, em processos integrados (em particular o de pirólise), com o intuito de utilizar o restante da mistura gasosa como fonte de aquecimento.

**Tabela 19 – Capacidade calorífica da mistura gasosa sintética com e sem CO<sub>2</sub>**

	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Propano	n-butano	Capacidade calorífica (MJ/m <sup>3</sup> )
<b>Composição na entrada do leito (%)</b>	4,02	1,11	0,233	1,2	0,1	0,0233	-
<b>Fração normalizada (com CO<sub>2</sub>)</b>	0,6012	0,1660	0,0348	0,1794	0,01495	0,00348	7,19
<b>Composição na saída leito fixo (%)</b>	-	0,954	0,203	1,426	Não avaliado	Não avaliado	-
<b>Fração normalizada (sem CO<sub>2</sub>)</b>	-	0,0775	0,372	0,552	-	-	13,78

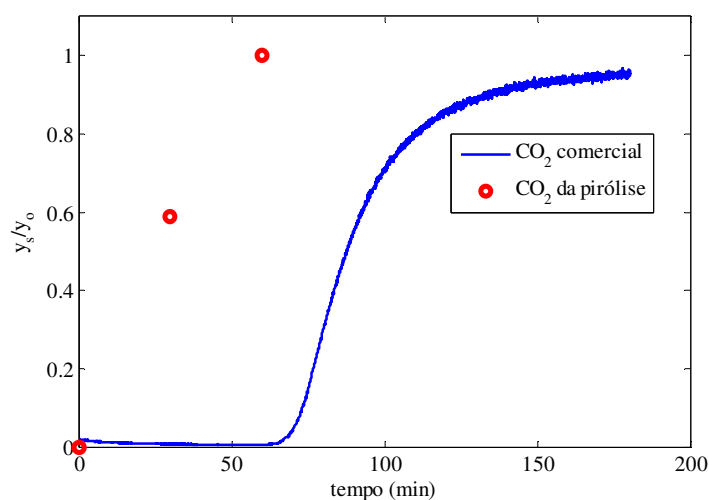
#### 4.4.4. Estudo dinâmico do processo de adsorção com gases pirolíticos

As condições de operação utilizadas no estudo dinâmico em leito fixo com os gases da pirólise foram as mesmas adotadas no estudo da capacidade de adsorção da zeólita 13X com a mistura de gases sintéticos (item 4.4.1). Com a massa de adsorvente de 20g e vazão da mistura de 50 mL/min, esse estudo foi dividido em duas etapas: A primeira consistiu de uma etapa preliminar para medida da temperatura no interior do leito adsorvente (Figura 22) sem a presença da biomassa e com a mistura sintética de gases (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos), e a segunda etapa, avaliação da quantidade adsorvida em função do tempo (curva de ruptura conforme Figura 21), com a mistura gasosa originada da pirólise do lodo de esgoto na temperatura da reação de 600 °C. Observa-se que a temperatura pouco variou no interior do leito adsorvente.



**Figura 22 – Perfil de temperatura no reator de leito fixo com adsorvente**

Para a segunda etapa, utilizando cilindros coletores, foram realizadas coletas da mistura gasosa na entrada do leito bem como na saída, a fim de serem analisadas por cromatografia em fase gasosa e avaliar a capacidade de adsorção do leito em escala real. Apenas dois pontos foram inseridos tendo em vista a observação da liberação antecipada (30 minutos) do  $\text{CO}_2$  da superfície do adsorvente, considerando o ponto de ruptura da curva obtida com a mistura sintética contendo o  $\text{CO}_2$ . Esses valores foram inseridos na curva de ruptura obtida em leito fixo com os gases sintéticos (massa de adsorvente de 20 g) e são apresentados na Figura 23.



**Figura 23 – Curva de ruptura da mistura de gases originada do processo de pirólise do lodo de esgoto**

A saturação do leito em  $\text{CO}_2$  já acontece em um tempo antes de 60 minutos, ou seja, antes do ponto de ruptura do gás comercial. Essa baixa adsorção do  $\text{CO}_2$  no leito pode ser decorrente da presença de traços de bio-óleo (aerossóis) ocasionada pela baixa eficiência do processo de condensação dos vapores pirolíticos na coluna lavadora de gás. Para que o estudo e avaliação do processo de adsorção na zeólita 13X do  $\text{CO}_2$  oriundo da pirólise do lodo de esgoto venha ser possível se faz necessário que o leito não seja atingido por qualquer tipo de substâncias indesejáveis e somente assim, poder avaliar com segurança e confiabilidade a capacidade de adsorção do dióxido de carbono pelo adsorvente. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24 – Aspecto da zeólita 13X no processo de adsorção com os gases de pirólise. (a) antes e (b) depois**

As massas dos produtos originados do processo de pirólise foram avaliadas para fins de elaboração do balanço de massa. A coleta da mistura gasosa na saída da unidade de pirólise foi feita utilizando um colchão inflável em intervalo de tempo sendo após extrapolado para o tempo total de reação. O colchão foi pesado antes e depois da coleta. Como o gás  $\text{N}_2$  não é produzido no processo da pirólise, um ensaio em branco sem a biomassa foi feito e apenas com o gás inerte, mantendo-se o mesmo tempo de coleta e nas mesmas condições operatórias que a reação de degradação termoquímica da biomassa. O valor da massa do  $\text{N}_2$  obtida após pesagem foi subtraída da massa da mistura gasosa obtendo-se assim, a massa apenas dos constituintes gasosos originados do processo de degradação termoquímica do lodo. Ressalta-se que a avaliação da massa da mistura gasosa por pesagem em colchão consiste em uma medida qualitativa e por esse motivo, procurou-se aumentar o volume de gás coletado a fim de minimizar os

erros ocasionados nesse tipo de medida. Os resultados do balanço de massa podem ser vistos na Tabela 20.

**Tabela 20 – Rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise**

Rendimento (%)		
Gás	Bio-óleo	Carvão
19,39	0,53	45,89

Observa-se que o balanço das fases não fecha em 100% mostrando que parte da massa não contabilizada refere-se a perdas do bio-óleo nas paredes da unidade da pirólise e também está relacionada à presença de vapores de bio-óleo (aerossóis) presentes na fase gasosa na saída do sistema.

#### 4.4.5. Modelagem dinâmica do processo de adsorção com gases sintéticos

Para a modelagem foi tomado como base os ensaios realizados com os gases sintéticos, massa de 10, 15 e 20g da zeólita 13X e temperatura do leito de 40 °C. A equação escolhida para ser inserida no balanço de massa elaborado na partícula (equação 33, parágrafo 3.9) segundo o modelo de Ruthven foi a de Langmuir a qual apresentou também um bom ajuste dos pontos experimentais além de compatibilidade com o modelo dinâmico.

O modelo matemático, escrito na forma das equações diferenciais parciais (EDPs) que representam o balanço de massa do CO<sub>2</sub> na fase bulk e na fase partícula, foi resolvido numericamente usando-se a abordagem do método das linhas, onde os termos de derivadas em relação ao domínio espacial foram discretizados por diferenças finitas centrais utilizando-se  $nr = 10$  pontos para a coordenada espacial  $r$  (raio da partícula) e  $nz = 100$  pontos para a coordenada espacial  $z$  (comprimento do leito). O domínio tempo foi mantido sem aplicar discretização de modo que após a discretização no domínio do espaço, o modelo formado pelas EDPs foram transformados num sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem (EDOs), contendo  $nz \cdot (nr + 1)$  equações, que foi resolvido numericamente usando o código DASSL para a obtenção dos perfis de concentração no tempo e no espaço. Os gráficos mostram a resposta apenas do perfil na saída do reator, ou seja, em  $z = L$ , que foi comparado com os dados experimentais. No

entanto, o modelo é capaz de fornecer respostas dos perfis de concentração ao longo da coordenada espacial  $z$ .

Os parâmetros do modelo matemático fenomenológico para adsorção de  $\text{CO}_2$  em leito fixo avaliados utilizando o modelo foram os coeficientes de transferência de massa, de difusão intrapartícula e de dispersão axial.

A estimação dos parâmetros foram feitos apenas para a massa de adsorvente de 20 g sobre as condições apresentadas na Tabela 21 abaixo, embora as curvas foram também ajustadas para os demais valores da massa (10 e 15 g).

**Tabela 21 – Parâmetros com valores conhecidos ou atribuídos ao modelo dinâmico**

Parâmetros		Valor	Unidade		
$\varepsilon_b$	Porosidade do leito	Experim.	0,718	-	
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula	Atribuído	0,5	-	
$R_p$	Raio da partícula	Atribuído	0,001	dm	
$v$	Velocidade	Experim.	1,592	dm/min	
$\rho_b$	Densidade aparente do leito	Experim.	707	$\text{g/dm}^3$	
$\rho_p$	Densidade real do leito	Experim.	$\rho_b \cdot (1 - \varepsilon_b)$	$\text{g/dm}^3$	
L	Comprimento do leito	Experim.	10g	0,45	dm
			15g	0,675	
			20g	0,90	
$C_f$	Concentração de alimentação	Experim.	0,0011	$\text{mol/dm}^3$	

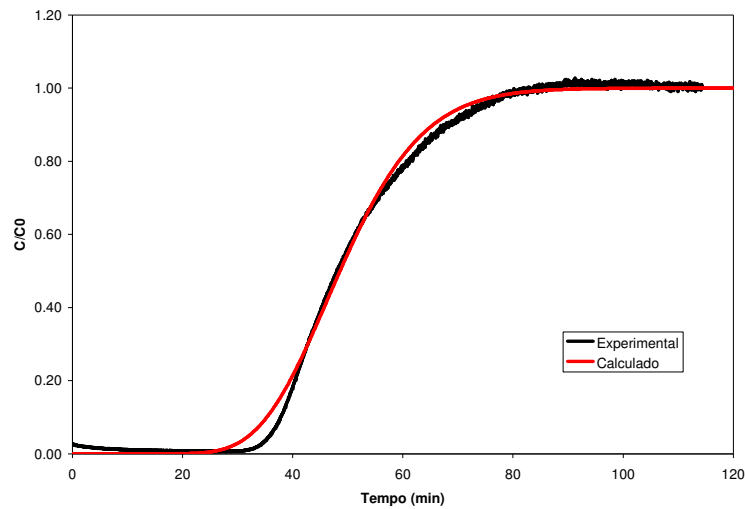
A porosidade do leito foi avaliada pela equação:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{m_A}{\rho_p V_A} \quad (40)$$

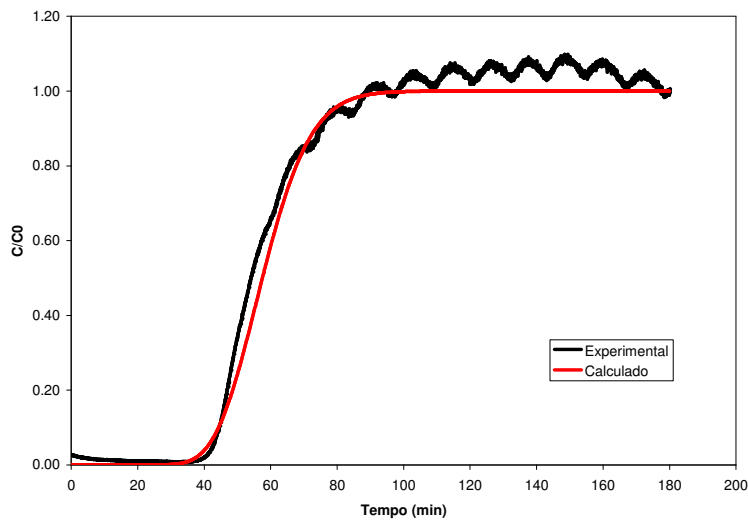
Onde:  $m_A$  é a massa do adsorvente no leito (g);  $\rho_p$  a densidade real do leito ( $\text{g/dm}^3$ ) e  $V_A$  é o volume ocupado pelo adsorvente ( $\text{dm}^3$ ); A densidade aparente foi estimada experimentalmente introduzindo a massa de adsorvente em uma proveta e na sequência, avaliação do volume ocupado.

Para os parâmetros  $R_p$  e  $\varepsilon_p$  foram atribuídos valores que estão de acordo com o que é geralmente reportado na literatura. Seria interessante ter essas informações a partir de medidas experimentais. No entanto, tais valores não afetam significativamente as respostas do modelo.

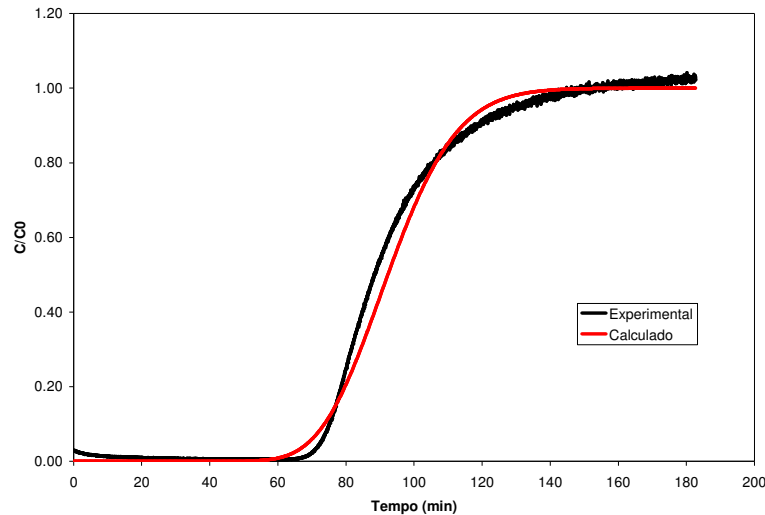
É interessante notar que todos os parâmetros (com exceção do  $q_m$  da Langmuir) foram os mesmos utilizados nas simulações com 10, 15 e 20g de leito. Os resultados representaram bem todas as curvas de ruptura, conforme podem ser vistos nas Figuras 25, 26 e 27, a seguir.



**Figura 25 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 10 g**



**Figura 26 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 15 g**



**Figura 27 – Comparativo entre os dados experimentais e o resultado do modelo para o caso do leito com 20 g**

Os parâmetros da Equação de Langmuir foram estimados no modelo do leito fixo, já que dados experimentais em batelada não foram obtidos para o ajuste da isoterma de forma independente. O parâmetro  $q_m$  da Equação de Langmuir apresentou uma pequena mudança para os experimentos com 10, 15 e 20g de leito. Este parâmetro diz respeito a capacidade máxima de adsorção do material. Em tese, o mesmo não deveria variar entre os experimentos. No entanto, provavelmente a forma de empacotamento do leito pode influenciar na capacidade de adsorção e, portanto, resultar nestas pequenas diferenças.

A Tabela 22 mostra os valores das estimativas dos parâmetros otimizados para o modelo em leito fixo.

**Tabela 22 – Parâmetros estimados no modelo dinâmico em leito fixo**

Parâmetros		Valor	Unidade		
$k_s$	Coefficiente de transf. de massa	Estimado	0,45	dm/min	
$D_e$	Coefficiente de difusão na partícula	Estimado	0,0884	dm <sup>2</sup> /min	
$D_b$	Coefficiente de dispersão axial	Estimado	0,0165	dm <sup>2</sup> /min	
$q_m$	Parâmetro de Langmuir	Estimado	10g	0,32	mol de ads./ g de leito
			15g	0,25	
			20g	0,30	
$b$	Parâmetro de Langmuir	Estimado	0,554	L/mol	

É evidente que os valores da energia de adsorção  $q_m$  independem do tipo de reator ou processo (batelada ou contínuo) utilizado. Portanto, o  $q_m$  da Tabela 22

apresenta uma diferença em relação aquele obtido no processo estático. Isto pode ser justificado tendo em vista a provável polarização dos gases que estão misturados ao CO<sub>2</sub>. Segundo Herm *et al.*, (2012) a seletividade do CO<sub>2</sub> aumenta devido a presença do CH<sub>4</sub> por ser este apolar. Isto pode ter contribuído para o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente pelo CO<sub>2</sub> conduzindo a um aumento do valor de  $q_m$ . Isto precisaria ser avaliado realizando um estudo batelada com a mistura CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + inerte, CO<sub>2</sub> + CO + inerte ou CO<sub>2</sub> + CO + CH<sub>4</sub> + inerte.

Dantas *et al.*, (2011) avaliaram o coeficiente de dispersão axial em leito fixo considerando a adsorção de CO<sub>2</sub> com zeólita 13X e encontrou um valor constante, independente da temperatura no intervalo entre 28 e 150 °C, de 0,048 dm<sup>2</sup>/min. O valor estimado no presente trabalho (0,0165 dm<sup>2</sup>/min) encontra-se dentro da mesma ordem de grandeza, para o ensaio realizado a temperatura constante de 40 °C. Oberziner *et al.*, (2005) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> com carvão ativado. Em leito dinâmico as variáveis mantidas constantes foram: massa do adsorvente = 50g (ativada a 100 °C com hélio durante 1 h),  $\epsilon_b = 0,52$ , vazão da mistura gasosa = 40 mL/min, P = 1 atm, T = 29 °C e densidade aparente = 1,81 g/cm<sup>3</sup>. O valor encontrado para o coeficiente de transferência externo foi de 89,4 m/min. O coeficiente de transferência de massa depende do diâmetro da partícula (maior é a espessura da película de gás que a rodeia) e da vazão volumétrica da mistura gasosa. Observa-se que como não foi informado o diâmetro de partícula pode-se pressupor através da porosidade do leito que tratá-se de partícula de diâmetro bem inferior ao que foi utilizada no presente trabalho ( $\epsilon_b = 0,71$ ). Isto justifica o alto valor do coeficiente de transferência de massa (menor resistência gás – sólido no filme) quando comparado ao estimado no presente trabalho. Gomes *et al.*, (2002) avaliaram a difusividade intrapartícula do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X, cujo valor foi de  $9,84 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/min. As condições de operação foram: temperatura de 25 °C e 3 atm,  $\epsilon_b = 0,52$  (similar ao da presente dissertação), vazão de alimentação da fase gasosa de 600 mL/min e 10% de CO<sub>2</sub>. O valor encontrado foi bem próximo do estimado nesta dissertação ( $8,84 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/min), apesar da vazão do gás e a composição do CO<sub>2</sub> serem bem maior. Ressalta-se que houve dificuldades de encontrar valores na literatura dos parâmetros estimados no modelo dinâmico em condições similares.

---

# **Capítulo 5**

## **Conclusões e Perspectivas**

---

## 5. Conclusões e Perspectivas

O estudo teve como foco o processo de adsorção de gases com a zeólita 13X empregando as metodologias dos processos estáticos e dinâmicos em leito fixo, nas condições de 40 °C, vazão da mistura gasosa de 50 mL/min, massa do adsorvente de 20 g, com e sem ativação do adsorvente permite detalhar as seguintes conclusões:

As metodologias utilizadas para avaliação do adsorvente foram satisfatórias pelo fato de fornecerem informações quanto à capacidade de adsorção desse material com misturas gasosas sejam elas do tipo sintéticas ou mesmo oriundas de um processo termoquímico real. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho contribuíram para um ponto de partida em que, numa próxima etapa, o adsorvente utilizado seja modificado visando reter em sua estrutura por um tempo maior (>60 min) o gás CO<sub>2</sub>. O desenvolvimento das atividades relacionadas ao estudo da adsorção em modo dinâmico utilizando um reator de leito fixo acoplado a uma unidade de processamento térmico de biomassa pode ser adotado em escala real desde que a mistura gasosa seja tratada (a fim de eliminar todos e quaisquer traços de aerossóis). Essa medida irá aperfeiçoar o sistema de condensação dos vapores da pirólise, contribuindo para produção de uma mistura gasosa na saída da unidade de pirólise, com alto grau de pureza.

A zeólita 13X mostrou ser um adsorvente em potencial (mesmo comparado a outros adsorventes reportados na literatura) para a adsorção de gases e provavelmente, com seletividade em CO<sub>2</sub>. O tempo de saturação deste adsorvente pode ser ainda melhorada otimizando as condições operatórias desde o tratamento de ativação até a redução no valor da temperatura do processo de adsorção dos gases em leito fixo. O adsorvente em estudo apresenta uma estrutura com morfologia bem definida e homogênea, além de ter alta área superficial de contato e grande volume total de poros.

Os resultados mostram a necessidade de tratar o material antes de submetê-lo ao processo de adsorção de gases. A etapa de ativação é necessária e merece maior exploração em relação à natureza do inerte, ou mesmo, a ausência dele (processo sob vácuo) e finalmente o valor da temperatura e do tempo em que esse processo deve ser realizado. De acordo com os parâmetros estimados dos modelos (processo batelada) a capacidade de adsorção da zeólita 13X é boa, porém, necessitam-se modificar as

condições operatórias (temperatura de ativação e de adsorção e atmosfera de ativação) para que o processo venha a ser totalmente favorável.

Baseado nos modelos aplicados para os processos batelada de gases, todos os modelos (Langmuir, Freundlich e Toth) se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Tendo em vista o comportamento das curvas de ruptura leva-se a crer que o processo se trata de uma adsorção lenta considerando à difusão do gás nos poros do adsorvente. Portanto, recomenda-se avaliar melhor esse regime. No modelo dinâmico de adsorção com a mistura de gases sintéticos as curvas se ajustaram muito bem aos pontos experimentais. Os parâmetros estimados ( $D_b$ ,  $D_e$  e  $k_s$ ), podem apresentar valores mais confiáveis introduzindo no balanço de massa realizado na partícula (termo de acúmulo da adsorção) os valores de  $q_m$  e  $b$  estimados no processo estático, considerando o ensaio em mesmas condições, ou seja, sem ativação do adsorvente.

A estimativa da curva de ruptura com os gases da pirólise é possível desde que medidas sejam tomadas com o intuito de proteger o leito contra qualquer tipo de contaminação ou impureza.

Para trabalhos futuros recomenda-se desenvolver o estudo da adsorção conforme os itens propostos abaixo.

- 1- Para o processo em leito fixo de adsorção de  $\text{CO}_2$ , ativar o adsorvente a temperaturas de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ou superiores e caracterizá-lo antes e depois da ativação;
- 2- Avaliar no processo de ativação a natureza do gás inerte e da temperatura ( $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) para a realização dos experimentos de adsorção do  $\text{CO}_2$  em leito fixo;
- 3- Avaliar a distribuição granulométrica bem como a porosidade do adsorvente;
- 4- Realizar os experimentos de adsorção no processo batelada para os outros gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , demais hidrocarbonetos e  $\text{N}_2$ ). Embora que Dantas *et al.*, (2011) comenta que a capacidade de adsorção do  $\text{CO}_2$  não é afetada pela presença do nitrogênio;
- 5- Impregnar na zeólita 13X elementos do tipo aminas que tenham afinidades em particular, pelo  $\text{CO}_2$  a fim promover um maior tempo de adsorção do gás no leito fixo além de aumentar o tempo de saturação;
- 6- Uma vez recuperado seletivamente o  $\text{CO}_2$ , avaliar posteriormente, no leito fixo integrado na planta de pirólise, a capacidade calorífica da mistura gasosa restante pensando-se em uma possível aplicação industrial como fonte de aquecimento;

- 7- Avaliar a perda de pressão no reator de leito fixo;
- 8- Desenvolver o processo de adsorção em leito fixo em temperaturas inferiores a 40 °C a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material adsorvente;
- 9- Desde que o processo de pirólise permita, recomenda-se trabalhar com vazões da mistura gasosa mais elevadas desde que a massa do adsorvente no leito seja aumentada a fim de minimizar possíveis resistências difusionais representadas pelos coeficientes de difusão (axial e efetivo) e de transferência de massa;
- 10- Aperfeiçoar o sistema de condensação dos vapores de bio-óleo na unidade de pirólise inserindo no interior da coluna lavadora de gás um trocador multi-tubular e aumentando a velocidade de centrifugação (localizado no topo da coluna) para uma condensação mais rápida e eficiente dos vapores da pirólise.
- 11- Caracterizar a zeólita 13X por infravermelho após o processo de adsorção a fim de verificar a interação do CO<sub>2</sub> com a superfície.

---

## **Referências**

---

## Referências

ABDUL-REHMAN, H. B.; HASANAIN, M. A.; LOUGHLIN, K. F. (1990). Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 1. light alkanes on Linde 5-115 silicalite at moderate to high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 29, p. 1525-1535.

BARBOSA, M. N. (2009). Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. Dissertação de Mestrado –UFRN/ Programa de Pós-Graduação em Química, Natal - RN.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A. (2006). Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells desalination. 194, p. 259–267.

CAVENATI, S. (2005). Separation of mixtures CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> by adsorption processes. Ph.D. Dissertation, University of Porto, Portugal (in Portuguese).

CIOLA, R. (1981). Fundamentos da catálise. Ed. Moderna, São Paulo – SP.

CHUE, K. T.; KIM, J. N.; YOO, Y. J.; CHO, S. H.; YANG, R. T. (1995). Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 34, p. 591-598.

D’ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. (2010). Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, p. 6058 – 6082.

DANTAS, T. L. P.; LUNA, F. M. T.; SILVA JR., I. J. TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, F. P. M. (2011). Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* Vol. 28, No. 33, p. 533-544.

DIGNAC, M. F.; GINESTET, P.; RYBACKI D.; BRUCHET, A.; URBAIN, V.; SCRIBE, P. (2000). Fate of waste water organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. *Water Res.* 34 (17), p. 4185–4194.

DUARTE, A.C.L. (2008). Incorporação do lodo de esgoto na massa cerâmica para a fabricação de tijolos maciços: Uma alternativa para a disposição final do resíduo. Dissertação de Mestrado – UFRN/ Programa de Pós-Graduação em Energia Sanitária. Rio Grande do Norte - RN.

FERREIRA, J. M. M. (1991). Cinética e mecanismo de síntese de faujasitas. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, RJ, Brasil.

GLUECKAUF, E. & COATES, J. J. (1947). Theory of chromatography. Part IV. The influences of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of Chemical Society*, 1315-1321.

GOMES, M. S.(2010). Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise. Trabalho (Graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, São Paulo.

GOMES, V. G.; YEE, K. W. K. (2002). Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Sep. & Pur.Tech.*, 28, p. 161-171.

GRESSLER, P. D. (2007). Avaliação da eficiência de desmodomussubspicatus (R. Chodat). Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação – Mestrado em Tecnologia – Ambiental-UNISC.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. (2004). Zeólitos – um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

HARBEN, P.W. & KUZVART, M. (1996). *Industrial minerals – A global geology*. London, Industrial Minerals Information Ltd, 462p.

HERM, Z. R.; KRISHNA, R.; LONG, J. R. (2012). Microporous mesoporous mater. 151, p. 481–487.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. (1985). *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. New Jersey: Prentice-Hall PTR, p. 542.

- HYUN, S. H.; DANNER, R. P. (1982). Adsorption equilibrium of ethane, ethylene, isobutene, carbon dioxide, and their binary mixtures on 13X molecular sieves. *J. Chem. Eng.* Vol. 27, p. 196-200.
- INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; BLANCO, C.G.; PIS, J.J. (2002). On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63, p. 209–222.
- IUPAC Recommendations (1985). *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 57, n. 4, p. 603-619.
- KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood Sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- JORDÃO, E. P. (1995). *Tratamento de esgotos domésticos*. 3º ed - ABES, Rio de Janeiro - RJ.
- JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; KITIYANAN, B.; RIRKSOMBOON, T.; RANGSUNVIGIT, P. (2007). Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chem. Eng. Journal* 133, p. 239-246.
- KO, D.; SIRIWARDANE R.; BIEGLER, L. T. (2003). Optimization of a pressure-swing 13X for CO<sub>2</sub> sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 339-348.
- LEE, J. S.; KIM, J. H.; SUH, J. K.; LEE, J. M.; LEE, C. H. (2002). Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. *J.Chem.Eng. Data*. Vol. 47, p. 1237-1242
- LIMA, Y. S.; GUIMARÃES, P. R. B.; CARVALHO, L. S.; FAGUNDES, R. C.; SILVA, A. C.; LISBOA, D. O. (2007). Estudo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X para a separação de gases industriais. 4º PDPETRO, Campinas - SP.

LIMONS, R. S. (2008). Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia* Sp. No tratamento de efluentes de fecularia. Toledo, PR. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Paraná.

LISBOA, D. O.; FAGUNDES, R. C.; LIMA, Y. S.; GUIMARÃES, P. R.; CARVALHO, L. S. (2006). Avaliação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólitas 13X e 5A através do Método Gravimétrico. Seminário Estudantil de Produção Acadêmica. UNIFACS. Vol. 10, No.1.

LUZ, D. A. (2006). Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose-frutose em resinas catiônicas: Aplicação ao suco de caju clarificado. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE.

MA, Y. H.; MANCEL, C. (1972). Diffusion studies of CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> on molecular sieve zeolites by gas chromatography. *AIChE Journal*. Vol. 18, Issue 6, p. 1148–1153.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. (2007). Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, Vol. 98, p. 2351-2368.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering*. 5<sup>o</sup> ed. McGraw-Hill, Inc.

McCASH, E. M. (2004). *Surface chemistry*. Great Britain: Oxford University Press.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G. (2005). Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents desalination. 183, p. 249-255.

MESA, J. M.; ROCHA J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA L. A.; BROSSARD JUNIOR, L. E. (2003). Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. *Revista Analytica*, Maio, N<sup>o</sup> 04.

MORO, D. B. (2006). Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub>. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, 40p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MOURE, G. T. (2012). Opções Tecnológicas para Captura de CO<sub>2</sub>. 1º Curso Básico “Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono”. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. (2005). Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA. Quim. Nova, Vol. 28, No. 4, p. 622-628.

OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. (2005). Estudo da adsorção de CO<sub>2</sub> em carvão mineral catarinense. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Universidade Federal de Santa Catarina Campus - Florianópolis – SC.

ONYESTYAK, G.; VALYON, J.; REES, L. V. C. (2002). A rate-spectroscopic study of the sorption and diffusion of nitrogen and oxygen in zeolites. in: K. Kaneko, H. Kanoh, Y. Hanzawa (Eds.), Fundamentals of Adsorption, vol. 7, IK International Ltd., ChibaCity, Japan, p.755.

ORTIZ, N. (2000). Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, em solução. Tese doutorado, São Paulo – SP.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. (2003). Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S.; M.M, CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., p. 1-17.

PEDROZA, M. M. (2011). Bio-óleo e bio-gás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. Tese em Doutorado – UFRN/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal - RN.

PHILIPPI JR, A.; MALHEIROS, T. F. (2005). Águas residuárias: visão de saúde pública e ambiental. In: PHILIPPI JR, A. (Org.) Saneamento saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Ed. Manole, Barueri - SP.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; FERRAZ, M. C. M. A.; SIMÕES, M. (2011). Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, p. 1446-1460.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, B138, p. 116 - 124.

RAGHAVAN, N. S.; RUTHVEN, D. M. (1984). Dynamic behavior of a adiabatic adsorption column-II. *Chemical Engineering Science*. V.1, 39, Nº. 7/8, p. 1201-1212.

REGE, S. U.; YANG R. T. (1997). Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36, p. 5358-5365.

REGE, S. U.; YANG, R. T.; BUZANOWSKI, M. A. (2000). Sorbents for air prepurification in air separation. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55, p. 4827-4838.

ROLNIAK, P. D.; KOBAYASHI, R. (1980). Adsorption of methane and several mixtures of methane and carbon dioxide at elevated pressures and near ambient temperatures on 5a and 13x molecular sieves by tracer perturbation chromatography. *AIChE Journal*. Vol. 26, p. 616-625.

RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

RYU, Y. K.; LEE, S. J.; KIM, J. W.; LEE, C. H. (2001). Adsorption Equilibrium and Kinetics of H<sub>2</sub>O on Zeolite 13X. *Korean J. Chem. Eng.*, 18(4), 525-530.

SALEM, M. M. K.; BRAEUER, P.; SZOMBATHELY, M. V.; HEUCHEL, M.; HARTING, P.; QUITZSCH K.; JARONIEC, M. (1998). Thermodynamics of high-pressure adsorption of argon, nitrogen, and methane on microporous adsorbents. *Langmuir*. Vol. 14, p. 3376-3389.

SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNARD, P. L. (2009). Effect of pyrolysis temperature on the

composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and bioenergy* 33,p. 933–940.

SIRIWARDANE, R.; SHEN, M.; FISHER, E.; POSTON, J.; SHAMSI, A. (2000). Adsorption and desorption of CO<sub>2</sub> on solid sorbents. U. S. Department of Energy. Morgantown – WV.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M. S.; FISHER, E. P. AND POSTON, J. A. (2001). Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. *Energy & Fuels*, 15, p. 279-284.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M-S; FISHER, E. P. (2003). Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on natural zeolites. *Energy & Fuels*, 17, p. 571-576.

SHEN, D.; BULOW, M.; SIPERSTEIN, F.; ENGELHARD, M.; MYERS, A. L. (2000). Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption. *Adsorption*, 6, p. 275-286.

SHEN, L.; ZHANG D. (2004). Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. *Fuel*, p. 1-7.

STRAGLIOTTO, F. M.; PEREIRA, A. C.; BEZERRA, D. P.; AZEVEDO, D. C. S. (2009). Caracterização e avaliação de adsorventes para captura de CO<sub>2</sub> de gases de queima. VIII COBEQ IC – UFU, Uberlândia – MG.

TAY, J. H.; CHEN, A. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. (2001). Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44, p. 2001- 45-51.

TOTH, J. (1971). State Equations of the Solid-gas Interface Layers. *Acta Chem. Acad. Hung*, v. 69, p. 311-328.

WATERCEL. Tratamento de água, efluentes urbanos e industriais. Disponível em: [www.watercel.com.br/zeolita.php](http://www.watercel.com.br/zeolita.php). Acesso em: 16/01/2011.

WERTHER, J.; OGADA, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 25, p. 55–116.

YANG, R. T. (1987). Gas separation by adsorption processes. Butterworths, Boston.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANEC, R. B.; BLAND, A. E., WRIGHT, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 20, Issue 1, pgs.14–27.

ZHANG, Z.; ZHANG, W.; CHEN, X. XIA, Q. LI, ZHONG (2010). Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area. *Separation Science and Technology*, 45: p. 710–719.

---

## **Anexos**

---

## Anexos

### I – Dados das análises em batelada para a ativação do adsorvente a 100 °C e 200 °C

<b>Ativação da Zeólita 13X a 100 °C</b>	
<b>Pressão (bar)</b>	<b>Mads/g de sólidos</b>
0,55	0,0515242
1,04	0,0679524
1,53	0,0780973
2,04	0,0856546
2,54	0,0917001
3,04	0,0968877
3,54	0,1015111
4,05	0,1058088
4,55	0,1097120
5,04	0,1133337

<b>Ativação da Zeólita 13X a 200 °C</b>	
<b>Pressão (bar)</b>	<b>Mads/g de sólidos</b>
0,53	0,1415312
1,03	0,1684157
1,53	0,1830233
2,04	0,1935469
2,54	0,2014970
3,04	0,2082387
3,54	0,2141351
4,05	0,2196263
4,55	0,2245005
5,04	0,2290112

## Anexo II – Dados das estimações das isotermas de 40 °C para a ativação a 100 °C e 200 °C

Ativação a 100 °C		
Pressão (bar)	q*	Cs
0,00	0,0000000	0,00000000
0,55	0,0515242	0,922880062
1,04	0,0679524	1,75761431
1,53	0,0780973	2,5863838
2,04	0,0856546	3,44762807
2,54	0,0917001	4,29263495
3,04	0,0968877	5,13764183
3,54	0,1015111	5,98264871
4,05	0,1058088	6,84455572
4,55	0,1097120	7,6895626
5,04	0,1133337	8,51833209

Ativação a 200 °C		
Pressão (bar)	q*	Cs
0,00	0,0000000	0,0000000
0,53	0,1415312	0,592815679
1,03	0,1684157	1,15207575
1,53	0,1830233	1,71133583
2,04	0,1935469	2,2817811
2,54	0,2014970	2,84104118
3,04	0,2082387	3,40030125
3,54	0,2141351	3,95956133
4,05	0,2196263	4,5300066
4,55	0,2245005	5,08838941
5,04	0,2290112	5,63734155