

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PAULA LOBO ACCIOLY

USO DE CARVÕES ATIVADOS MODIFICADOS POR SOLUÇÕES ALCALINAS NA
SEPARAÇÃO DE CH₄/CO₂ PARA ENRIQUECIMENTO DO BIOGÁS

RECIFE

2017

PAULA LOBO ACCIOLY

USO DE CARVÕES ATIVADOS MODIFICADOS POR SOLUÇÕES ALCALINAS NA
SEPARAÇÃO DE CH₄/CO₂ PARA ENRIQUECIMENTO DO BIOGÁS

Dissertação submetida ao curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Biotecnologia

Linha de pesquisa: Processos Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coordenadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria de Los Angeles Perez
Fernandez Palha

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A171u Accioly, Paula Lobo.
Uso de carvões ativados modificados por soluções alcalinas na separação de CH_4/CO_2 para enriquecimento do biogás / Paula Lobo Accioly. – 2017.
111 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Biogás. 3. Biometano. 4. Enriquecimento de biogás. 5. Adsorção. 6. PSA. 7. Carvão ativado. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Palha, Maria de Los Angeles Perez Fernandez. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-296

PAULA LOBO ACCIOLY

**USO DE CARVÕES ATIVADOS MODIFICADOS POR SOLUÇÕES ALCALINAS
NA SEPARAÇÃO DE CH₄/CO₂ PARA ENRIQUECIMENTO DO BIOGÁS**

Linha de Pesquisa: Processos Bioquímicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 08 de junho de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha/DEQ-UFPE
(Coorientadora)

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva/POLI-UPE
(Examinador Externo)

Dedico à minha filha, Maria Isabel, aos meus pais, Maria de Fátima e Luciano Accioly, ao meu irmão, Alexandre Accioly e ao meu marido, Madson Monte, pelo suporte, incentivo, paciência, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer imensamente a Deus pela vida, saúde, família e oportunidades de crescimento tanto pessoal quanto profissional.

À minha mãe, exemplo de persistência, caridade e felicidade mesmo diante dos inoportunos da vida, que sempre lutou e me ajudou para que esse meu feito fosse realizado.

Ao meu pai, fonte de sabedoria imensa a quem tanto admiro e que me incentivou a persistir em momentos difíceis com suas palavras de apoio.

Ao meu irmão, Alexandre Lobo, pela sua amizade, preocupação e cuidados.

À minha filha, Maria Isabel, que é um símbolo de esperança, um motivo de grande alegria como também de amor imensurável e responsabilidade.

Ao meu marido, Madson Monte, pela sua paciência inesgotável, por seus conselhos, amor, companheirismo e incentivos para a atingir meus objetivos.

À minha tia Luiza Helena, exemplo de humildade e inteligência e às minhas primas, Deborah e Laura, pela amizade e carinho de irmãs.

Meus grandes agradecimentos aos Professor Dr, Nelson Medeiros Lima Filho e Professora Dr. Maria de Los Angeles pela orientação, imensa paciência, incentivo à produção científica e oportunidades concedidas em participar de suas pesquisas.

Ao Professor Dr. Sergio Peres Ramos da Silva pela atenção, orientação e possibilidade de realização das atividades no laboratório POLICOM (UPE).

A todos da POLICOM e do Laboratório de Microbiologia (DEQ/UFPE) que ajudaram no desenvolvimento da pesquisa principalmente: Adalberto Freire, Alexandre Nunes, Humberto Santos, Shirlene Oliveira, Conceição Andrade e Gisely Alves.

Aos amigos que me acompanharam nessa jornada, enfatizando-se: Maria de Fátima Silva, Ivana Taciana de Almeida Simões e Rafael Araújo Melo.

A todos os professores, funcionários, alunos do Departamento de Engenharia Química que contribuíram, de alguma forma, para a finalização dessa etapa da minha vida.

Obrigada!

RESUMO

O biogás é um biocombustível oriundo da decomposição de substratos orgânicos biodegradáveis. A energia resultante do biogás é muito importante, uma vez que é uma fonte alternativa ao gás natural, reduzindo-se os impactos ambientais associados as emissões excessivas de gás carbônico na atmosfera. Em geral, a composição do biogás varia de 40-75% de CH₄, 15-60% (v.v⁻¹) de CO₂ e impurezas. Em virtude do alto teor de CH₄, é possível enriquecer esse biocombustível removendo-se o gás carbônico e, por conseguinte, elevando-se o percentual volumétrico de CH₄. O enriquecimento do conteúdo de CH₄ produz o biometano, substituto renovável do gás natural. A separação entre CH₄/CO₂ do biogás é plausível através da adsorção sob variação de pressão (PSA, Pressure Swing Adsorption). Um importante fator dessa tecnologia é o adsorvente e dentre vários materiais em uso há o carvão ativado (AC). O AC tem boas características texturiais, baixo custo e é de produção simples, no entanto outros adsorventes apresentam capacidades adsorptivas de gás carbônico superiores ao AC. Considerando que o CO₂ tem característica ácida, impregnou-se o AC em soluções de hidróxido de K, Ca e Mg a 1,0M e Na a 1,0 e 0,1M, separadamente para melhorar a capacidade de adsorção de CO₂ do carvão ativado puro. A pesquisa consistiu em comparar as características dos carvões modificados, as capacidades dinâmicas de CO₂ e avaliar a dinâmica de adsorção de gás carbônico na coluna com o carvão de melhor desempenho adsorptivo de CO₂. O sistema consistiu em coluna adsorvedora com 28mm de diâmetro e 187mm de altura que operou a temperatura, pressão e vazão de mistura gasosa semelhante ao biogás de 0,1MPa, 297 K e 0,0033L.s⁻¹, nessa ordem. Os resultados das caracterizações demonstram que a impregnação alcalina reduziu as propriedades texturiais dos carvões ativados. A dinâmica de adsorção exibe a retenção de CO₂ e a difusão de CH₄ por entre o leito para todos os carvões. As análises das capacidades de adsorção de CO₂ exibem a seguinte ordem crescente dos AC em relação à carga de CO₂, a pressões parciais de CO₂ maiores que 0,04MPa: AC-Mg(OH)₂(1,0M) < AC-KOH(1,0M) < AC < AC-NaOH(0,1M), com capacidades de CO₂ de 0,62 0,80, 0,96 a 0,05MPa e 1,29mol.kg⁻¹ a 0,04MPa, respectivamente. Portanto, o carvão ativado tratado em hidróxidos de sódio a 0,1M têm maior capacidade de CO₂ em relação ao AC puro. A modelagem da isoterma de adsorção de CO₂ para o AC-NaOH(0,1M) permitiu a determinação da capacidade máxima de adsorção desse gás de 2,57mol.kg⁻¹. A modelagem da transferência de CO₂ resultou em perfis de concentração que reproduzem os dados experimentais. Essa pesquisa tem relevância, pois contribui ao desenvolvimento de adsorventes e processos adsorptivos mais eficientes para remoção do dióxido de carbono em mistura de CH₄/CO₂, promovendo o melhoramento da tecnologia PSA e o refino de biogás.

Palavras-chave: Biogás. Biometano. Enriquecimento de Biogás. Adsorção. PSA. Carvão ativado.

ABSTRACT

Biogas is a biofuel produced from the anaerobic decomposition of organic matter. Energy from biogas is very important once it is an alternative to fossil fuel energy and it is renewable, which reduces environmental impacts relative to extreme emissions of carbon dioxide to the atmosphere. In general, biogas composition consists of 40-75% (v.v⁻¹) of CH₄, 15-60% (v.v⁻¹) of CO₂ and impurities. In virtue of its high methane load, it is possible to enhance biogas by the removal or reduction of its carbon dioxide and, hence, increase its volumetric percentage of methane to 95% or more. This methane enrichment results in the production of biomethane that is a renewable natural gas. Biogas methane/carbon dioxide separation is plausible by Pressure Swing Adsorption (PSA). An important factor to this technology is the type of adsorbent used and among many materials is the activated carbon (AC). ACs have good textural characteristics, they are inexpensive, and of simple production, however other adsorbents have higher carbon dioxide adsorption capacity. Due to the carbon dioxide acid characteristic, AC was submitted to impregnation with hydroxide solutions of K, Ca, Mg 1.0M and sodium hydroxide at 0.1 and 1.0M solutions, separately in order to improve unmodified AC CO₂ adsorption capacity. The research objective consisted in comparing the AC characteristics, assessing the carbon dioxide dynamic capacity and evaluate the adsorption dynamics while using a packed bed column adsorber. The adsorption system consists of a packed-bed column with 28mm of diameter and 187 mm in height, which operated at pressure, temperature and in-gas flow similar to biogas of 0.1MPa, 297K and 0.0033L.s⁻¹, respectively. The characterization results demonstrated that alkaline impregnation of the AC reduced the textural properties of the AC. The adsorption studies exhibited the capture of carbon dioxide and the diffusion of methane gas through the packed bed for all the AC. The evaluation of the carbon dioxide capacity of each AC suggests the following increasing order of the AC regarding the load of CO₂, at partial pressures superior to 0,04MPa: AC-Mg(OH)₂(1,0M)<AC-KOH(1,0M)<AC<AC-NaOH(0,1M), with CO₂ capacity of 0,62, 0,80, 0,96 at 0,05MPa and 1,29mol.kg⁻¹ at 0,04MPa, respectively. Therefore, activated carbons modified with sodium hydroxide obtained a higher carbon dioxide capacity in relation to the pure activated carbon. By modeling the carbon dioxide isotherm for the AC-NaOH(0,1M) the maximum capacity was determined, which is 2,57mol.kg⁻¹. The adsorbate mass transfer was also modeled and the simulation of the concentration profiles reproduced the experimental results. This research is relevant, in which it contributes to the elaboration of adsorbents and operation of packed bed adsorption process for a more efficient carbon dioxide capture from CH₄/CO₂ mixture, and thus promotes the PSA technology and the production of biomethane.

Keywords: Biogas. Biomethane. Biogas Enrichment. Adsorption. PSA. Activated carbons.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-----------------------|---|----|
| Figura 2. 1 - | Análise qualitativa das isotermas de adsorção | 27 |
| Figura 2. 2 - | Classificação das isotermas de adsorção física segundo a IUPAC (1982): Tipo I corresponde à adsorção em monocamada; Tipo II, à adsorção em mais de uma camada; Tipo III, à interações fracas entre adsorbato-adsorvente; Tipo IV, à adsorção em mais de camada com histerese; Tipo V, à interações fracas entre adsorbato-adsorvente com histerese; Tipo VI, a adsorção com formação de camadas | 28 |
| Figura 2. 3 - | Classificação das histereses: Tipo H1 é frequente em adsorventes de poros uniformes; Tipo H2 é comum aos adsorventes de porosidade complexa; Tipo H3, frequente em adsorventes com aglomerados de placas e poros tipo fendas; Tipo H4, em adsorventes com aglomerados de placas e poros tipo fenda, porém com distribuição de poros maior na região dos microporos | 29 |
| Figura 2. 4 - | Regime dinâmico de adsorção em coluna de leito fixo com exibição do movimento da região de transferência de massa e como essa dinâmica é observado na curva de saturação | 33 |
| Figura 2. 5 - | Exemplo de gráficos de ruptura de curvaturas mais amplas e mais estreitas | 34 |
| Figura 2. 6 - | (a) Produção de biogás e seu (b) conteúdo de CH ₄ em diferentes tipos de substratos | 40 |
| Figura 2. 7 - | Exemplo de siloxano de cadeia linear | 42 |
| Figura 2. 8 - | Métodos de separação entre gás carbônico e gás metano | 43 |
| Figura 2. 9 - | Separação por membrana | 44 |
| Figura 2. 10 - | Exemplo de sistema de purificação utilizando água | 45 |
| Figura 2. 11 - | Exemplo de processo de separação por PSA com 4 colunas adsorvedoras..... | 48 |
| Figura 3. 1 - | Sistema de adsorção utilizado, composto por: (1) reator de leito fixo, (2) cilindros individuais de gás metano e gás carbônico, (3) válvulas, (4) medidores de vazão, (5) medidores de pressão, (6) dutos de polietileno, (7) cromatógrafo gasoso..... | 55 |

| | | |
|-----------------------|--|-----------|
| Figura 3. 2 - | Esquema de empacotamento da coluna de adsorção | 56 |
| Figura 4. 1 - | Análise de MEV do carvão ativado puro da marca ISOFAR, em escala de 100 μ m para 1 cm, onde particulados do tipo aglomerados de placas e de cilindros são visualizados..... | 63 |
| Figura 4. 2 - | Análise de MEV do carvão ativado puro em escala de 20 μ m para 1 cm. Destacam-se os poros dos tipos fenda e cilíndrico | 63 |
| Figura 4. 3 - | Análise de MEV do carvão ativado puro, em escala de 2 μ m para 1cm, observa-se a superfície aproximadamente uniforme..... | 64 |
| Figura 4. 4 - | Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de sódio a 0,1M, em escala de 100 μ m para 1cm, poros cilíndricos, particulados tipo aglomerados de cilindros | 65 |
| Figura 4. 5 - | Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de sódio a 0,1M, em escala de 5 μ m para 1cm. Visualização dos macroporos | 65 |
| Figura 4. 6 - | Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de magnésio a 1,0M, em escala de 20 μ m para 1cm. Visualização de depósitos sobre os poros | 66 |
| Figura 4. 7 - | Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de potássio a 1,0M, em escala de 10 μ m para 1cm, visualização de depósitos sobre os poros | 66 |
| Figura 4. 8 - | Análise MEV, em escala de 20 μ m para 1cm, de carvão ativado modificado em (a) solução de hidróxido de sódio a 0,1M e em (b) hidróxido de sódio a 1,0M com ampliação de 700x | 67 |
| Figura 4. 9 - | Análise MEV de carvão ativado a NaOH (0,1M), em escala de 2 μ m para 1cm. Possível observação de menores cavidades | 67 |
| Figura 4. 10 - | Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K para (a) todos os carvões ativados, (b) demonstra apenas os carvões modificados | 69 |
| Figura 4. 11 - | Distribuição de meso e macroporos de todos os carvões ativados e (a) ampliação da distribuição na região dos mesoporos..... | 70 |
| Figura 4. 12 - | Percentual de volume de micro, meso e macroporo dos carvões ativados | 72 |
| Figura 4. 13 - | Termogravimetria dos (a) carvão ativado e (b) carvão ativado impregnado com solução de NaOH (0,1M)..... | 73 |

| | | |
|-----------------------|---|-----------|
| Figura 4. 14 - | Perfis de concentração molar do gás efluente de gás carbônico e gás metano, separadamente, em função do tempo operacional da coluna para os carvões modificados e o carvão puro. Cada carvão é representado por curvas de diferentes cores sendo a contínua para o CO ₂ e a pontilhada para o CH ₄ | 77 |
| Figura 4. 15 - | Perfis de concentração de CO ₂ em leito de AC-NaOH (0,1M) ajustado à função de Boltzmann, destacando-se os tempos de ruptura de cada ensaio de adsorção..... | 79 |
| Figura 4. 16 - | Variação da capacidade de adsorção do CO ₂ em função da concentração inicial do adsorbato..... | 81 |
| Figura 4. 17 - | Modelagem da isoterma de adsorção de gás carbônico em carvão modificado em NaOH 0,1M..... | 85 |
| Figura 4. 18 - | Simulação da dinâmica de adsorção de CO ₂ em leito de AC-NaOH (0,1M) em cada ensaio de adsorção, onde se variou a pressão parcial do gás carbônico no gás de entrada: (a) Ensaio A, PCO ₂ =0,144 atm (b) Ensaio B, PCO ₂ =0,225 atm (c) Ensaio C, PCO ₂ =0,226 atm (d) Ensaio D, PCO ₂ =0,411 atm (e) Ensaio E, PCO ₂ =0,447 atm..... | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------------------|---|-----------|
| Tabela 2. 1 - | Composição do biogás, do gás de aterro e do gás natural | 39 |
| Tabela 2. 2 - | Padrão de biogás para injeção na rede de distribuição de gás natural | 40 |
| Tabela 3. 1 - | Designação dos carvões ativados alcalinizados | 51 |
| Tabela 3. 2 - | Teor molar de dióxido de carbono e metano do gás de entrada. | 55 |
| Tabela 3. 3 - | Modelos de equilíbrio de adsorção aplicados..... | 60 |
| Tabela 4. 1 - | Características estruturais dos carvões ativados..... | 69 |
| Tabela 4. 2 - | Comparativo das características de microporos dos diferentes carvões | 71 |
| Tabela 4. 3 - | Métodos de separação entre gás carbônico e gás metano | 72 |
| Tabela 4. 4 - | Composição de carbonos voláteis, fixos, cinzas e umidade dos carvões | 74 |
| Tabela 4. 5 - | Energia de Gibbs das possíveis reações entre C e os hidróxidos..... | 75 |
| Tabela 4. 6 - | Tempos de ruptura dos perfis de concentração dos diferentes carvões ativados | 78 |
| Tabela 4. 7 - | Características da dinâmica de adsorção no leito de carvão ativado AC-NaOH (0,1M) | 78 |
| Tabela 4. 8 - | Energia livre de Gibbs de reações entre hidróxidos e dióxido de carbono | 82 |
| Tabela 4. 9 - | Parâmetros da modelagem e coeficiente de determinação .. | 86 |
| Tabela 4. 10 - | Parâmetros do leito adsorvedor | 87 |
| Tabela 4.11- | Parâmetros resultantes da modelagem numérica e simulação. | 88 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DEQ: Departamento de Engenharia Química

EIA: Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos

IEA: Agência Internacional de Energia

IUPAC: International Unit of Pure and Applied Chemistry

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

POLICOM: Laboratório de Combustíveis e Energia da Escola Politécnica de Pernambuco

PSA: Pressure Swing Adsorption

UFPE: Universidade Federal de Pernambuco

UNFCCC: Convenção das Nações Unidas sobre Mudança Climáticas

UPE: Universidade de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|-----------|--|--|
| A | Seção transversal da molécula de N_2 | Å |
| A_i | Área sob o pico do i-ésimo constituinte | - |
| A_{pi} | Área padrão de i-ésimo constituinte | - |
| B_1 | Limite mínimo da função de Boltzman | % mol.mol ⁻¹ |
| B_2 | Limite máximo da função de Boltzman | % mol.mol ⁻¹ |
| b_L | Constante de Langmuir | L.mol ⁻¹ |
| C | Concentração do adsorbato na fase fluída no equilíbrio | mol.L ⁻¹ |
| Ca | Concentração molar do gás afluente | % mol.mol ⁻¹ |
| C_A | Concentração molar de A | mol.L ⁻¹ |
| C_{BET} | Constante de BET | - |
| C_i | Concentração do i-ésimo componente | - |
| C_{pi} | Concentração padrão de i-ésimo constituinte | - |
| C_S | Concentração molar do gás efluente | % mol.mol ⁻¹ |
| D_{50} | Diâmetro médio das partículas | mm |
| D_{AZ} | Dispersão axial do componente A na direção z | m ² .s |
| D_L | Diâmetro do leito | mm |
| D_m | Difusividade molecular | cm ² .s |
| d_p | Diâmetro da partícula | mm |
| F_i | Fator de correção do i-ésimo componente | - |
| F_Q | Função integral de colisão | - |
| I | I-ésimo componente | - |
| k | Constante de Boltzmann | m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹ |
| $K(t)$ | Constante de Henry | L.kg ⁻¹ |
| k_f | Constante de Freundlich | mol ^{1-(1/nf)} .L ^{nf} . kg ⁻¹ |
| K_L | Coefficiente do modelo de força motriz linear | cm ² .s |
| Lt | Parâmetro da função de Boltzman | s |
| m_{ad} | Massa da amostra de adsorvente | g |
| M_{CH4} | Massa molecular de CH ₄ | g.mol ⁻¹ |
| M_{CO2} | Massa molecular de CO ₂ | g.mol ⁻¹ |
| M_{N2} | Massa molecular do N ₂ | mol.g ⁻¹ |
| N | Número de Avogadro | mol ⁻¹ |
| n | Números de mols | Mol |
| n_t | Número total de constituintes da amostra | - |
| N_{Ax} | Fluxo molar de A relativo ao transporte por convecção e por difusão na direção x | mol.s ⁻¹ .m ⁻² |
| N_{Ay} | Fluxo molar de A relativo ao transporte por convecção e por difusão na direção y | mol.s ⁻¹ .m ⁻² |
| N_{Az} | Fluxo molar de A relativo ao transporte por convecção e por difusão na direção z | mol.s ⁻¹ .m ⁻² |
| n_f | Parâmetro de Freundlich | - |
| P | Pressão de equilíbrio do adsorbato | atm |
| P_0/P | Pressão Relativa de gás nitrogênio | mmHg.mmHg ⁻¹ |
| P_{CO2} | Pressão Parcial de CO ₂ | atm |
| P_0 | Pressão de saturação do adsorbato no adsorvente | atm |
| q | Quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio termodinâmico; | mol.kg-1 |

| | | |
|---------------------------|---|--------------------------------------|
| \bar{q}_A | Quantidade média de A no sólido | mol.kg ⁻¹ |
| q_A | Quantidade removida de A por adsorção | mol.kg ⁻¹ |
| q_B | Capacidade da monocamada adsorbato do modelo de BET | mol.kg ⁻¹ |
| q_L | Capacidade de adsorbato retido em monocamada do modelo de Langmuir | mol.kg ⁻¹ |
| q_{rup} | Capacidade de adsorbato até o instante de ruptura | mol.kg ⁻¹ |
| q_{sat} | Capacidade de adsorbato até o instante de saturação | mol.kg ⁻¹ |
| q_t | Capacidade de adsorbato até o instante t | mol.kg ⁻¹ |
| r, θ, z | Coordenadas cilíndricas | - |
| R_A | Taxa molar de remoção de A do fluido pelo processo adsorativo por unidade de volume | mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ |
| Re | Número de Reynolds | - |
| R_L | Fator de separação | - |
| S | Área superficial específica do adsorvente | m ² .g ⁻¹ |
| Sc | Número de Schmidt | - |
| $S_{microporos}$ | Área superficial específica dos microporos do adsorvente | m ² .g ⁻¹ |
| t | Tempo operacional da coluna de adsorção | s |
| T | Temperatura | K |
| T_f | Temperatura Final | K |
| T_i | Temperatura Inicial | K |
| t_L | Largura média da monocamada | Å |
| t_0 | Parâmetro central da função de Boltzman | s |
| t_{rup} | Tempo de ruptura | s |
| t_{sat} | Tempo de saturação da coluna | s |
| v | Velocidade do fluido na direção z | m.s ⁻¹ |
| V_{adsor} | Volume do adsorbato retido em monocamada | cm ³ .g ⁻¹ |
| V_f | Volume final | m ³ |
| V_i | Volume inicial | m ³ |
| x, y, z | Coordenadas cartesianas | m |
| z | Direção da altura do leito | m |
| Símbolos Gregos | | |
| ΔG_f° | Energia livre de Gibbs de formação no estado padrão | kJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta G_{reação}^\circ$ | Energia livre da reação no estado padrão | kJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta H_{reação}^\circ$ | Entalpia da reação nas condições padrões | kJ.mol ⁻¹ |
| ε | Fração de vazios do leito | - |
| ϵ | Força de Lennard-Jones | m ² .kg.s ⁻² |
| ϵ_{CH4} | Força de Lennard-Jones do CH ₄ | m ² .kg.s ⁻² |
| ϵ_{CO2} | Força de Lennard-Jones do CO ₂ | m ² .kg.s ⁻² |
| ρ_p | Massa específica | kg.m ⁻³ |
| σ_{CH4} | Diâmetro de colisão do CH ₄ | Å |
| $\sigma_{CH4-CO2}$ | Diâmetro de colisão entre CH ₄ e CO ₂ | Å |
| σ_{CO2} | Diâmetro de colisão do CO ₂ | Å |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL..... | 20 |
| 1.1.1 | Objetivos específicos..... | 20 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 21 |
| 2.1 | ADSORÇÃO..... | 21 |
| 2.1.1 | Adsorventes para enriquecimento do biogás..... | 23 |
| 2.1.1.1 | <i>Carvão ativado.....</i> | 25 |
| 2.1.2 | Isotermas de adsorção..... | 27 |
| 2.1.2.1 | <i>Isotermas de adsorção – Análise Qualitativa.....</i> | 27 |
| 2.1.2.2 | <i>Isotermas de adsorção – Análise Quantitativa.....</i> | 30 |
| 2.1.3 | Dinâmica do leito fixo – curva de ruptura..... | 32 |
| 2.1.3.1 | <i>Modelagem da dinâmica de adsorção em leito fixo.....</i> | 35 |
| 2.1 | BIOGÁS E BIOMETANO..... | 38 |
| 2.2 | PURIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DO BIOGÁS..... | 41 |
| 2.2.1 | Enriquecimento de biogás – Separação CH₄/CO₂..... | 42 |
| 2.2.1.1 | <i>Separação por membranas</i> | 43 |
| 2.2.1.2 | <i>Separação por absorção física utilizando água.....</i> | 44 |
| 2.2.1.3 | <i>Separação por absorção física utilizando um solvente orgânico.....</i> | 45 |
| 2.2.1.4 | <i>Separação por absorção química</i> | 46 |
| 2.2.1.5 | <i>Separação criogênica</i> | 46 |
| 2.2 | ADSORÇÃO POR PRESSÃO MODULADA..... | 47 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 50 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS..... | 50 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS..... | 51 |
| 3.2.1 | Análise morfológica dos adsorventes..... | 51 |
| 3.2.2 | Determinação das características texturiais dos carvões ativados..... | 51 |
| 3.2.2.1 | <i>Determinação da área superficial específica e distribuição de poros.....</i> | 51 |
| 3.2.2.2 | <i>Determinação da área superficial e volume de microporos</i> | 52 |
| 3.2.3 | Análise termogravimétrica do carvão puro e do carvão tratado com NaOH (0,1M)..... | 53 |
| 3.2.4 | Determinação da composição granulométrica do carvão ativado..... | 53 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.2.3 | Determinação da massa específica do carvão ativado..... | 54 |
| 3.3 | ESTUDOS ADSORTIVOS..... | 54 |
| 3.3.1 | Aparato experimental..... | 54 |
| 3.3.1.1 | <i>Sistema de adsorção.....</i> | 54 |
| 3.3.1.2 | <i>Reator de leito fixo</i> | 55 |
| 3.3.1.3 | <i>Análise cromatográfica.....</i> | 57 |
| 3.3.2 | Dinâmica de adsorção..... | 57 |
| 3.3.3 | Modelagem da dinâmica de adsorção..... | 58 |
| 3.3.4 | Isotermas de adsorção de gás carbônico..... | 59 |
| 3.4 | DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE GIBBS DAS REAÇÕES ENTRE O CARBONO E OS HIDRÓXIDOS..... | 60 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 62 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS..... | 62 |
| 4.1.1 | Avaliação morfológica dos carvões ativados..... | 62 |
| 4.1.2 | Caracterização dos carvões ativados quanto aos atributos texturiais. | 68 |
| 4.1.3 | Conteúdo de cinzas, carbonos fixos e voláteis de AC e AC- NaOH(0,1M) | 73 |
| 4.2 | ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES ENTRE OS HIDRÓXIDOS E O CARBONO..... | 74 |
| 4.3 | ESTUDOS ADSORTIVOS..... | 76 |
| 4.3.1 | Análise preliminar da dinâmica da coluna de adsorção | 76 |
| 4.3.2 | Avaliação das capacidades de adsorção de CO₂ | 80 |
| 4.3.3 | Modelagem do equilíbrio de adsorção de gás carbônico em AC- NaOH(0,1M) | 83 |
| 4.3.4 | Avaliação da simulação da dinâmica de adsorção de CO₂ em AC- NaOH(0,1M) | 87 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 90 |
| 5.1 | CONCLUSÕES | 90 |
| 5.2 | SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS..... | 91 |
| | REFERÊNCIAS..... | 92 |
| | APÊNDICES..... | 103 |

1 INTRODUÇÃO

O consumo energético mundial tem previsões de crescimento, segundo a Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos (EIA), em 2040 serão utilizados 239 trilhões de kWh dos quais, 78% ainda serão de origem fóssil (EIA, 2016). Isso representa um aumento de 53%, considerando o consumo de 2015 de 156 trilhões de kWh (ENERDATA, 2016). O uso desses combustíveis de cadeias carbônicas longas como o carvão mineral, o diesel, o querosene e a gasolina são impactantes ao meio ambiente, em 2012, liberaram 25,5 bilhões de toneladas de gás carbônico na atmosfera (EIA, 2016). O acúmulo desse gás é tema da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança Climáticas (UNFCCC), onde o Reino Unido e 196 países, Brasil incluso, reúnem-se anualmente para estabelecer políticas para mitigação das mudanças climáticas. Entre os acordos, busca-se reduzir as emissões de gases do efeito estufa, principalmente o gás carbônico, que contribuem para o aquecimento global (NARKIEWICZ; MICHALKIEWICZ, 2016)

Entre as opções para redução do uso de energias fósseis, principal fonte antropológica de CO₂ (HU *et al.*, 2015), está a substituição dessas fontes por energias renováveis e entre essas estão as geradas a partir da biomassa, a bioenergia, por exemplo, o biometano, também designado de gás natural renovável que é produzido após o enriquecimento de conteúdo de metano no biogás. O biogás pode ser gerado a partir da decomposição anaeróbica da maioria dos substratos orgânicos provenientes dos resíduos urbanos e/ou agrícolas, com produção realizada em biodigestores ou a partir de aterros sanitários. O biogás e o gás natural renovável são, portanto, um meio sustentável de gerenciamento dos resíduos orgânicos, além de reduzirem as emissões naturais dos gases do efeito estufa (SONG *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2015).

O biometano tem composição semelhante ao gás natural e o componente majoritário de ambos é o CH₄. Para o gás natural renovável, a concentração de metano é, em geral, superior 95%(vol.vol⁻¹). Em consequência dessa semelhança, o biometano tem as mesmas aplicações do gás natural, possibilitando a sua injeção na rede distribuidora de gás ou armazenamentos em vasos de compressão. A compressão dessa bioenergia permite o seu uso como combustível veicular substituindo os derivados de petróleo no setor de transporte (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

A produção de biometano é oriunda das etapas de produção de biogás, purificação e enriquecimento do biogás (PETERSSON; WELLINGER, 2009). O biogás cru tem

composição variável e dependente de parâmetros como o método de processamento e o substrato aplicado. No entanto, o biogás é constituído por CH_4 e CO_2 , em percentuais volumétricos de 50-75% e 25-45%, respectivamente, além de uma minoria composta por H_2S , SO_2 , N_2 , H_2O , NH_3 , H_2 , CO , siloxanos, entre outros (AEBIOM, 2014). A etapa de purificação retira os componentes minoritários. Já a etapa de enriquecimento tem como objetivo principal a remoção de gás carbônico e, por consequência, enriquecimento do conteúdo de metano, aumentando o poder calorífico do gás efluente.

As metodologias de separação para realizar a separação CH_4/CO_2 são enriquecimento por absorção em água, separação criogênica, separação por membrana, absorção química e enriquecimento por adsorção/dessorção sob variação de pressão (PSA – Pressure Swing Adsorption) (ANDRIANI *et al.*, 2014). Na Europa, a técnica mais aplicada é a separação por absorção em água, presente em 40% das instalações de produção de biometano enquanto a separação por PSA e, como também a separação por absorção química, têm uma representação de 25% (NIESNER; JECHA; STEHLÍK, 2013).

A tecnologia PSA é de baixo custo de capital, requer reduzida quantidade de energia, seu equipamento é compacto, tem processamento simples e seguro, não requer o uso de água e, portanto, é um método promissor para realização da separação CH_4/CO_2 (AHN *et al.*, 2012, XIAN *et al.*, 2015, AUGELLETTI; CONTI; ANNESINI, 2017). Essa metodologia fundamenta-se na adsorção sobre pressão da molécula alvo em um sistema composto por colunas de leito fixo, onde o recheio do empacotamento é regenerável ao se reduzir a pressão. Apesar de cada coluna operar em batelada, o sistema é considerado cíclico contínuo, isto é, quando um leito está saturado o gás de entrada é direcionado a outra coluna cujo empacotamento esteja regenerado, mantendo-se o fluxo de afluente contínuo (GRANDE, 2011). O PSA teve sua primeira patente em 1930, porém um grande marco à tecnologia foi a patente de Skarstrom (1960), que introduziu ao processo adsorptivo a purga a pressões baixa para regeneração do leito. O PSA é uma metodologia de separação utilizada para diversas aplicações, como no fracionamento do ar, na desagregação de CO/H_2 , desumidificação de gases, recuperação de solventes, desidratação de álcoois, separação de gás hidrogênio produzido a partir da reforma a vapor de gás natural, separação de CO_2/CH_4 de gás natural e biogás, entre outros (SIRCAR, 2002). Algumas referências que retratam o uso dessa tecnologia para o enriquecimento de metano do biogás são: Vyas *et al.* (1991), Santos, Grande e Rodrigues (2010), Saini, Pinto e Pires (2011), Chaemchuen *et al.* (2013), Álvarez-Gutiérrez *et al.* (2016), Augelletti, Conti e Annesini, (2017).

Na separação por adsorção através da variação de pressão, dois parâmetros são importantes: a engenharia do processo e o material do adsorvente (GRANDE, 2012). O adsorvente deve ser seletivo ao adsorbato, ter grande capacidade para o mesmo, ser de baixo custo e regenerável, portanto, a escolha do material que compõe o adsorvente é considerada complexa (GOMEZ *et al.*, 2015) e o desenvolvimento de novos materiais, com a finalidade de otimizar essa tecnologia, é amplamente abordado em diversas pesquisas, tais como as desenvolvidas por: Cavenati *et al.* (2008) que averiguaram o uso de extrudado de organometálico de cobre para captura de CO₂ diante de mistura CO₂/CH₄; Remy *et al.* (2013) compararam a capacidade de gás carbônico e a seletividade do mesmo a partir de uma mistura binária de gás carbônico e gás metano em zeólita KFI e zeólitas KFI modificadas através de metais alcalinos e alcalinos terrosos; Álvarez-Gutiérrez *et al.* (2015) avaliaram diferentes métodos de ativação do carvão ativado produzidos através de sementes de cerejas para efetivação da separação gasosa. Portanto, alguns dos adsorventes utilizados na segregação da mistura CH₄/CO₂ para obtenção do gás natural renovável são: zeólitas, estruturados organometálico, peneira molecular de carbono, sílica gel e carvão ativado (SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2010).

O carvão ativado na forma de carvão, obtido da combustão da madeira, é aplicado em processo de separação desde a civilização egípcia, quando era utilizado como agente purificador. Os hindus também o utilizavam como filtro de purificação de água potável. No século 20, pesquisas com esse adsorvente tiveram maiores avanços onde desenvolveram os métodos de físicos e químicos de ativação, ampliando sua aplicabilidade. Exemplos de alguns usos são no branqueamento do açúcar, em mascaras de EPI para proteção de gases tóxicos e no uso medicinal para tratamento de infecções bacterianas (BANSAL; GOYA, 2005). Portanto, o carvão ativado é obtido através da ativação física e/ou química aplicados após a carbonização da matéria orgânica, cuja finalidade é o desenvolvimento de uma estrutura porosa. Quando o carvão ativado é resultante da carbonização sólida, esse apresenta estrutura de camadas de grafeno defeituosa e desordenada que dão origem a porosidade (MARSH, REINOSO, 2006). A criação dessas cavidades produz um adsorvente de grande área superficial e poros que variam da classificação microporo a macroporo. Portanto, o carvão ativado tem características texturiais que possibilitam maior número de interações entre adsorbato e a superfície do adsorvente que podem contribuir para uma maior capacidade de adsorção do gás carbônico através do equilíbrio termodinâmico de adsorção.

Em relação a alguns adsorventes, tais como as zeólitas, o carvão ativado tem menor seletividade e menor capacidade de adsorção para o dióxido de carbono (CHOI; DRESE; JONES, 2009). Contudo, essas características podem ser aprimoradas através da modificação da química da superfície do mesmo (PEVIDA *et al.*, 2008). As alterações da interface do adsorvente são realizadas através da inserção de moléculas à mesma, essa introdução poderá ser resultante de ligações covalentes entre as moléculas da superfície e as moléculas inseridas ou da adsorção física das moléculas inseridas (impregnação) (DAUD; HOUSHAMND, 2010). A modificação deve ser realizada considerando as características da molécula alvo que se deseja remover. Sabendo-se que o gás carbônico é um ácido fraco de Lewis, é pertinente a impregnação do carvão ativado com hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, para fins de melhorar a superfície desse adsorvente na adsorção de gás carbônico.

1.1 OBJETIVO GERAL

Considerando a relevância do carvão ativado para a adsorção e, por conseguinte, remoção de gás carbônico em mistura de biogás, a pesquisa teve como objetivo: Comparar os carvões ativados modificados com hidróxido de sódio, de potássio, de cálcio e de magnésio, separadamente, e o carvão ativado puro com relação a suas características físicas e químicas e suas capacidades dinâmicas de adsorção de gás carbônico; e analisar a dinâmica de adsorção da separação de CH₄/CO₂, em coluna de leito fixo, com o carvão que apresentar melhor desempenho de adsorção de CO₂.

1.1.1 Objetivos específicos

Os próximos itens compõem os objetivos específicos da dissertação:

- Avaliar os atributos texturiais e composicionais dos carvões ativados através das caracterizações dos mesmos;
- Obter as curvas de ruptura do gás carbônico em coluna de leito fixo composta por carvões modificados e puros, separadamente, e determinar as capacidades dinâmicas de adsorção de gás carbônico, a partir dos perfis de saturação.
- Para o carvão com melhor desempenho de adsorção de gás carbônico: modelar o equilíbrio de adsorção de CO₂; determinar a capacidade máxima de adsorção de gás carbônico e a constante de equilíbrio de adsorção; modelar a transferência de massa em relação ao tempo de operação da coluna de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo visa relatar a fundamentação teórica e recentes pesquisas pertinentes aos temas em que a dissertação está inserida.

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície entre Gás/Sólido e Líquido/Sólido em que essa interface é enriquecida de um ou mais componentes presentes no fluido. Os compostos que enriquecem essa superfície são chamados de adsorbato e o sólido, de adsorvente, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*), IUPAC (1982). Na adsorção é possível regenerar o sólido retirando o adsorbato do mesmo, permitindo que o adsorvente seja novamente utilizado. Algumas variáveis que influenciam no processo de adsorção são: a temperatura, a pressão, a concentração do adsorbato, o tamanho dos poros, as forças presentes na superfície do sólido, entre outras.

No sistema Fluido/Sólido a adsorção é realizada através de um dos três mecanismos ou uma combinação deles (RUTHVEN, 1984):

- O equilíbrio termodinâmico entre adsorbato e adsorvente que está relacionado às interações entre os componentes e a superfície.
- Velocidade com que o adsorbato se desloca no interior dos poros que está relacionado com a sua difusividade e é chamado efeito cinético.
- Os diâmetros dos poros podem impedir a entrada de moléculas maiores, atuando o adsorvente como uma peneira molecular.

Quando o equilíbrio termodinâmico prevalece, a adsorção pode ser classificada em relação ao tipo de interação entre adsorbato e adsorvente. Quando houver troca ou compartilhamento de elétrons formando um complexo de superfície, ocorre a quimissorção, a qual retém fortemente o adsorbato ao adsorvente. Nesse tipo de adsorção há a formação de uma única camada de soluto sobre a superfície. Na adsorção física, as interações são mais fracas e as forças envolvidas são as interações de Van der Waals. O adsorbato nesse caso pode aderir formando várias camadas sobre a superfície e o processo é exotérmico. As forças são de longo alcance porém fracas e não específicas. Não há a quebra e/ou a formação

de ligações químicas como na quimissorção e a natureza do adsorbato não é alterada. Devido a essas características, a adsorção física é de fácil reversibilidade, permitindo que através de uma mudança de temperatura ou da pressão do sistema ocorra a regeneração do adsorvente (KARGE; WEITKAMP, 2008), sem a utilização de outros procedimentos mais dispendiosos como a utilização de um agente de purga. No entanto, apesar da classificação é possível a existência da adsorção química e física entre adsorbato-adsorvente.

A adsorção por efeito do tamanho dos poros irá depender das dimensões e formas das moléculas. Aquelas com dimensões maiores que a do poro não serão adsorvidas. Tal efeito ocorre em adsorventes que possuem, predominantemente, um único tamanho de poro, fato que ocorre em algumas zeólitas e em peneiras moleculares de carbono.

O mecanismo de adsorção por efeito das diferenças de equilíbrio termodinâmico irá depender da natureza tanto do adsorbato quanto do adsorvente. Uma superfície hidrofílica é polar, o que é resultante da presença de íons em sua estrutura como também de fortes ligações com substâncias polares e íons. Na presença de uma espécie polar contida no fluido, o campo de dipolo irá contribuir para a energia de adsorção, levando a molécula a aderir mais fortemente a superfície existindo, portanto a adsorção química. Por exemplo, na separação entre CH_4 e H_2O utilizando uma zeólita, a água será mais fortemente adsorvida ao adsorvente pois a superfície da zeólita é polar. Já em uma mistura gasosa de CH_4 e CO_2 utilizando o carvão ativado de superfície limpa e apolar, esse adsorverá mais fortemente o CH_4 . Porém, um pré-tratamento de oxidação da superfície do carvão ativado possibilita adsorção de moléculas polares, como o H_2O e o H_2S ao carvão ativado (KARGE; WEITKAMP, 2008).

Os adsorventes são os agentes de separação e as características texturiais dos adsorventes influem na adsorção. Os adsorventes deverão ser porosos onde sua porosidade está diretamente relacionada à área superficial interna. Ademais, quanto maior for a área superficial, eleva-se as chances de interações entre o adsorbato e o adsorvente. Para os casos em que o mecanismo de adsorção dominante é o equilíbrio entre os átomos da superfície e os átomos do fluido, uma maior área superficial está associada à um aumento da capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dependendo do sólido, os poros presentes têm vários tamanhos havendo, portanto uma distribuição do diâmetro dos poros, o que ocorre com o carvão ativado, onde os poros têm origem na agregação de partículas primárias. Já os sólidos de estrutura predominantemente regular, como as zeólitas e as peneiras moleculares de carbono, têm uma distribuição de poros mais estreita. Segundo a IUPAC (1982), tem-

se microporo (diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), macroporo (acima de 50 nm). Os adsorvidos em microporos têm dificuldades de escapar do campo de força produzido pelas superfícies do adsorvente em seu entorno, uma vez que essas estão muito próximas umas das outras, portanto é considerado que toda espécie que penetra nesse microporo estará adsorvida. Já nos meso e macroporos, o campo de forças exercido pelas superfícies não atinge as moléculas localizadas nos centros dos poros o que permite a liberdade de movimento da mesma. Os macroporos possuem pouca área de superfície em relação ao volume do poro e, portanto, tem como principal função facilitar a difusão das partículas para o interior do adsorvente (RUTHVEN, FAROOQ, KNAEBEL, 1993).

A característica de um adsorvente de separar uma determinada molécula de uma mistura é conhecida como seletividade, esse é um requisito primordial a um processo de separação. No entanto, além dessa característica, o mesmo deve ter uma boa capacidade de adsorção. Esse fator é fundamental no dimensionamento de uma coluna de adsorção, uma vez que, quanto maior a capacidade de adsorver, menor será o leito necessário e, conseqüentemente, menores serão os custos associados (GIL *et al.*, 2015).

Em um sistema de separação por adsorção a escolha do adsorvente “ideal” é de suma importância, uma vez que, além das características como porosidade e resistência mecânica, esse deverá ser seletivo quanto ao soluto desejado, tenha uma grande área superficial e seja regenerável.

2.1.1 Adsorventes para enriquecimento do biogás

A separação entre gás carbônico e gás metano por adsorção é utilizada para o enriquecimento do gás natural, biogás e gás de aterro. Os materiais aplicados para realização desse propósito são as zeólitas, as argilas, os materiais organometálicos e os carvões ativados.

Em relação às zeólitas, Alonso-Vicario *et al.* (2010) analisaram as zeólitas sintéticas 5A e 13X, e o zeólito natural, Clinoptilolite, para enriquecimento de biogás e remoção de gás sulfídrico. Anterior às análises, as zeólitas foram pré-tratadas e a avaliação da capacidade de adsorção foi determinada através da dinâmica de adsorção do processo. O pré-tratamento consistiu nas etapas de: imersão do adsorvente em água para remoção de impurezas solúveis e, posteriormente, calcinação da zeólita para a remoção de compostos voláteis do interior do adsorvente. O zeólito natural foi submetido à imersão e à calcinação e, as zeólitas sintéticas, à calcinação. A coluna de leito fixo operou a pressão de 7 bar,

temperatura de 25°C, velocidade do gás de entrada igual ao do biogás em 1cm.s⁻¹ e a composição molar de 59,95%, 39,95% e 0,10% referentes a CH₄, CO₂, H₂S. As dimensões da coluna aplicada eram de 120 cm de altura e 82 mm de diâmetro. Os resultados para a capacidade adsorção de CO₂ foram de 6,22, 6,78 e 3,95mol.kg⁻¹ referentes à zeólita 5A, zeólita 13X e Clinoptilolite, respectivamente. A área superficial do Clinoptilolite pré-tratada era de 34,2 m².g⁻¹. Já Li *et al.* (2013) avaliaram a separação entre o gás metano e o gás carbônico utilizando as zeólitas NaX, CaX, NaA, CaA e ZSM-5. Análises foram realizadas utilizando as isotermas de ambos componentes gasosos puros separadamente e em conjunto a proporções de 50% de CO₂ e 50% de CH₄. Observaram que as zeólitas com melhores desempenhos para remoção de CO₂ em mistura de 50% de CO₂ foi a NaX e CaX. Observaram também que a isoterma de adsorção do um componente, o CO₂, apresentou maior capacidade de adsorção que a isoterma da mistura desse com o gás metano. De acordo com os autores, esse efeito está associado à competitividade de ambos pelo mesmo sítio de adsorção, onde, apesar de a molécula de metano não apresentar momento quadrupolo ou dipolo, ela adsorve ao material por forças aleatórias de Van der Waals associadas à área superficial e ao volume de poros dos adsorventes. A área superficial das zeólitas NaX e CaX foi de respectivamente 534 e 440m².g⁻¹. As capacidades de gás carbônico de ambos em mistura e a 0,1 MPa foi de aproximadamente 4,1 e 3,3 mol.kg⁻¹ de NaX e CaX, nessa ordem.

Os organometálicos são polímeros de coordenação, composto por núcleos metálicos que são conectados por ligantes orgânicos. O arranjo estrutural desse adsorvente é mantido por fortes ligações coordenadas e o mesmo apresenta grande volume de poros e a área superficial (LI *et al.*, 2011). Segundo Cavenati, Grande, Rodrigues (2008), o extrudado de Cu-BTC, onde a sigla BTC equivale ao composto 1,3,5-benzenotricarboxylato, é aplicável para remoção de CO₂ a partir de CH₄/CO₂, apresentando seletividade para o gás carbônico e capacidade para o mesmo, sendo de 6,6mol.kg⁻¹ a 303K e 2,5bar. Segundo García *et al.* (2012), os organometálicos com sítios de coordenação insaturados têm deficiência eletrônica, atraindo vigorosamente doadores de elétrons como o dióxido de carbono. Dentre os avaliados, aqueles plausíveis de serem utilizado no enriquecimento do biogás, isto é, Cu-BTC, CPO-27-Ni, CPO-27-Zn, CPO-27-Co, MIL-100-Cr, MIL-47-V, STA-12-Ni, todos têm seletividade para o gás carbônico e diante de mistura de 50% de CO₂ e 50% de CH₄ a 5 bar, os valores da seletividade foram de: ~9, 19, 10, 16, 9, 10, 23, respectivamente. A capacidade de trabalho, também foi comparada pelos autores, onde esse parâmetro consiste na diferença entre a quantidade de CO₂ retida na etapa de adsorção e a quantidade de CO₂

remanescente no adsorvente, após a dessorção. A capacidade de trabalho para o Cu-BTC, CPO-27-Ni, CPO-27-Zn, CPO-27-Co, MIL-100-Cr, MIL-47-V, STA-12-Ni foram de: ~2,4, 0,5, 1,0, 0,7, 0,9, 1,5, 0,75 mol.kg⁻¹, respectivamente. Observaram que aqueles com maiores seletividades pelo gás carbônico têm menores capacidades de trabalho, fato atribuído à grande afinidade do CO₂ ao material. Dentre os estruturados organometálico analisados por García *et al.* (2012), o mais aplicável para o enriquecimento do biogás é o Cu-BTC que tem menor seletividade em relação ao demais (9), e maior capacidade de trabalho para o CO₂ (2,4 mol.kg⁻¹). Apesar das características dos estruturados metalorgânicos, alguns têm baixa reprodutibilidade e regenerabilidade quando em presença de umidade (LOW *et al.*, 2009).

2.1.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um composto formado por arranjos aleatórios de microcristais de grafite cujo espaços entre esses cristais dão origem aos microporos. O carvão ativado é obtido da decomposição térmica, entre 700 e 1100°C, de compostos carbônicos que em seguida passam por um processo de ativação. No processo de obtenção do carvão ativado é possível controlar os tamanhos dos poros e sua distribuição junto com a natureza de sua superfície. Tais modificações irão depender da matéria prima e do processo de ativação utilizados. Diante de uma alta variedade, há também um grande leque de aplicações para o carvão ativado. Algumas das utilizações na indústria são: no tratamento de água, na descoloração de soluções de açúcar, na recuperação de solventes, na purificação de gás hidrogênio, entre outros (CHOI; DRESE; JONES, 2009).

A natureza da superfície do carvão ativado é apolar, no entanto, ao entrar em contato com ar sofre oxidação deixando-a levemente polarizada. Se necessário, a oxidação pode ser criada aquecendo o carvão ativado em ar a 300°C ou através de métodos químicos de ativação. A polarização da superfície permite que sejam adsorvidas espécies também polares como a água e, portanto, tornando-a hidrofílica e um mal adsorvente para substâncias apolares como compostos orgânicos. Porém, em geral, os carvões ativados são apolares e hidrofóbicos atraindo compostos orgânicos (RUTHVEN, 1984, DAUD; HOUSHAMND, 2010)

O carvão ativado e o carvão ativado modificado foram avaliados em diversas pesquisas para a captura de carbono, dentre elas está a de Guo, Chang e Xie (2006) que avaliaram a capacidade de adsorção de gás carbônico no carvão ativado e em carvões ativados modificados. As modificações foram realizadas em solução de hidróxido de

potássio 4% (% v.v⁻¹), em solução de etilenodiamina com etanol e em solução de KOH, etilenodiamina e etanol, separadamente, cada carvão foram designados de: amostra B, amostra C, amostra D, respectivamente, sendo a amostra A referente ao carvão puro. Os resultados demonstraram maiores retenções de gás carbônico para os carvões modificados, de ~0,53 mol.kg⁻¹ a 0,32 atm, 0,49 mol.kg⁻¹ a 0,31atm de 0,47 mol.kg⁻¹ a 0,29 atm para as amostras D, B e C, respectivamente, em relação ao carvão puro cuja capacidade de CO₂ foi de 0,35 mol.kg⁻¹ a 0,34 atm. Plaza *et al.* (2007) compararam a captura de gás carbônico para carvão ativado comercial e carvão ativado impregnado com dietilenotriamina, penta-etileno-hexamina e polietilenoimina, separadamente, designados de N-DETA, N-PEHA, N-PEI, respectivamente. A impregnação foi realizada com o propósito de aumentar os sítios básicos e melhorar a captura do CO₂. Os resultados exibem que o carvão ativado sem modificações tem melhor capacidade para o adsorbato a temperatura de 298K, 1,6 mol.kg⁻¹, e os carvões modificados resultaram em capacidades menores de 1,0, 1,2, 1,1 mol.kg⁻¹, para o N-DETA, N-PEHA, N-PEI, respectivamente. Os autores atribuem os menores resultados dos carvões ativados modificados à redução das características texturiais do carvão ativado, em consequência das impregnações. Lee *et al.* (2012) trataram o carvão ativado com soluções de 1M de etanoato de potássio, cálcio e magnésio, separadamente. Observaram que a área superficial reduziu em todos os impregnados, na seguinte ordem: carvão modificado em etanoato de K, de Mg e de Ca, isto é, 1002,9, 718,3, 652,9 m².g⁻¹, onde a área superficial do carvão puro era de 1215,2 m².g⁻¹. Dentre eles o carvão com maior capacidade de captura de gás carbônico a 0,6 atm e a temperatura ambiente foi o impregnado com solução de etanoato de cálcio, ~0,28mol.kg⁻¹. Os modificados com solução de etanoato de magnésio e potássio retiveram ~0,22 e 0,2 mol de CO₂ por quilograma do adsorbente, respectivamente, e o carvão puro resultou em capacidade de gás carbônico de ~0,1 mol.kg⁻¹. A zeólita 13 X também foi avaliada e modificada por essas soluções de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, separadamente, cuja captura de CO₂ foi de ~ 1,58, 0,82, 0,2, 0,78 mol.kg⁻¹, para as zeólitas tratadas em etanoato de cálcio, magnésio, potássio e a zeólita pura, nessa ordem. Em comparação ao carvão, todas as zeólitas tem maiores retenção de gás carbônico porém as zeólitas têm esse mesmo parâmetro reduzido na presença de umidade. Isto é, a 20% de umidade a remoção de gás carbônico a 0,6 atm foi de ~1,25, 0,8, 0,14 e 0,6 mol.kg⁻¹ para zeólitas modificadas com etanoato de cálcio, magnésio, potássio e a zeólita pura, respectivamente. Wei *et al.* (2012) produziram um carvão ativado a partir de bambu, onde observaram que esse tem boa remoção de gás carbônico, pois a capacidade de CO₂ a 1 bar e 273 K é de 7mmol.g⁻¹. Observaram que, em condições de altas pressões, as características de

área superficial e de volume dos poros referentes aos carvões produzidos estão associadas ao aumento de capacidade de adsorção do gás carbônico. Já a pressão ambiente, a capacidade está linearmente correlacionada ao volume de poros de diâmetro inferior a 0,82nm.

2.1.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção fornece uma relação entre a concentração do adsorbato na fase fluida e a quantidade desse adsorvida na superfície, em estado de equilíbrio termodinâmico à temperatura constante (IUPAC, 1982). Muitos processos de separação por adsorção são governados pelo equilíbrio termodinâmico, sendo, portanto, a isoterma uma importante característica usada para identificar se o processo de separação é favorável ou não nas condições de operação. Em um sistema onde há mais de um componente é importante avaliar a isoterma para cada substância pura, e a soma dessas isotermas fornece uma estimativa grosseira das isotermas de adsorção de uma mistura (DO, 1998).

2.1.2.1 Isotermas de adsorção – Análise Qualitativa

Qualitativamente, as isotermas de adsorção podem ser classificadas como: linear, favoráveis, não-favoráveis e irreversíveis (Figura 2.1).

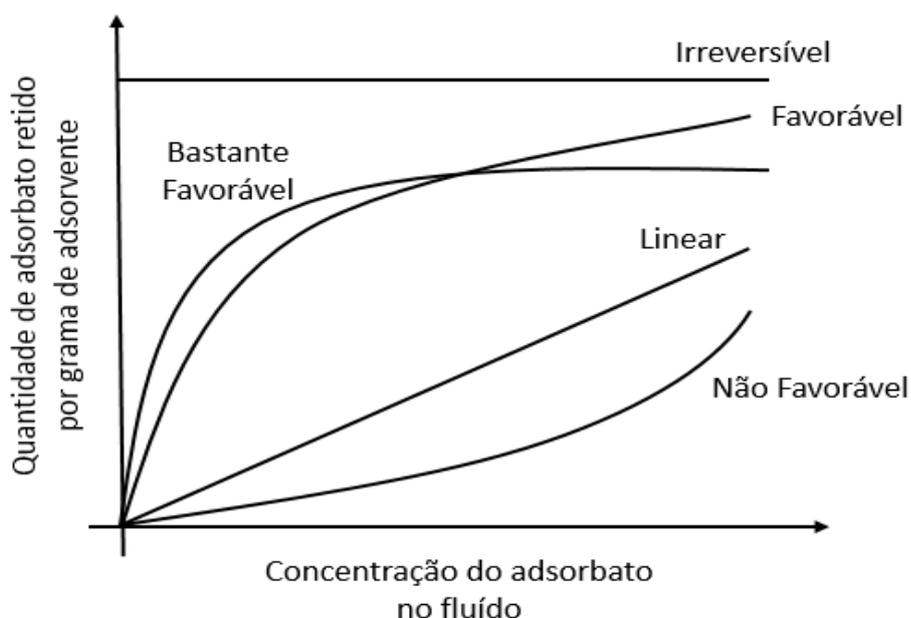


Figura 2. 1 – Análise qualitativa das isotermas de adsorção
 Fonte: Adaptada de McCabe, Smith, Harriot, (1993)

Na isoterma linear a medida que se aumenta a concentração de adsorbato no fluido a quantidade do adsorbato retida no adsorvente eleva-se proporcionalmente. Nos processos favoráveis, fixando-se uma concentração, observa-se que, de acordo com a Figura 2.1, a quantidade adsorvida é maior que a quantidade adsorvida em processos não favoráveis, na mesma concentração. Já na adsorção irreversível, em geral, independente da concentração da fase fluida, a quantidade de adsorbato na fase sólida é constante, não permitindo a regeneração do sólido (MCCABE, SMITH, HARRIOTT, 1993).

Já as isotermas de adsorção cujas interações adsorbato-adsorvente são físicas, essas podem ser classificadas em 6 categorias, de acordo com a IUPAC (1982) (Figura 2.2).

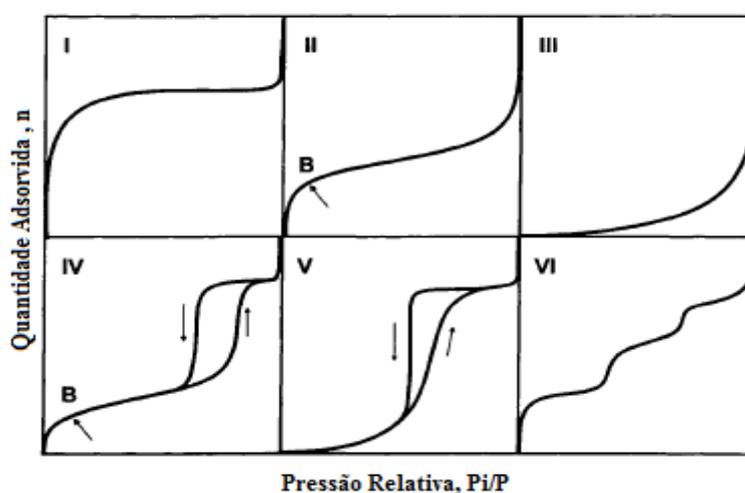


Figura 2. 2 – Classificação das isotermas de adsorção física segundo a IUPAC (1982): Tipo I corresponde à adsorção em monocamada; Tipo II, à adsorção em mais de uma camada; Tipo III, à interações fracas entre adsorbato-adsorvente; Tipo IV, à adsorção em mais de uma camada com histerese; Tipo V, à interações fracas entre adsorbato-adsorvente com histerese; Tipo VI, a adsorção com formação de camadas.

Fonte: Adaptada de http://www.nippon-bel.co.jp/tech/seminar02_e.html

A isoterma do tipo I cresce rapidamente, em baixas pressões relativas, quando essa pressão relativa se aproxima de 1 a curvatura tende a uma quantidade limite de adsorção. Esse tipo de isoterma sugere a presença de microporos na estrutura. Matematicamente essa isoterma pode ser descrita pelo modelo de Langmuir (KARGE; WEITKAMP, 2008). A isoterma tipo II está relacionada a um adsorvente com macroporos ou um adsorvente não poroso, onde há a formação de mais de uma camada de adsorbato. O ponto B (Figura 2.2) demonstra a finalização de uma monocamada de adsorbato e início da formação de outra camada. A isoterma do tipo III apresenta uma concavidade voltada para cima e estão associadas às interações fracas entre adsorbato-adsorvente em relação às interações

adsorbato-adsorbato. Quando esse tipo de adsorção ocorre, em geral, os adsorventes possuem macroporos ou não são porosos. As isotermas tipo IV e V são semelhantes as isotermas tipo II e III, respectivamente, porém, à pressões maiores apresenta um loop de histerese. Esse loop está associado à condensação capilar, onde o gás é condensado a uma fase semelhante a fase líquida no interior do poro, a histerese, em geral, está relacionada aos mesoporos existentes no adsorvente. No tipo VI, observa-se a adsorção por camadas comuns em superfícies uniformes (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 2013, WILCOX, 2012).

As histereses, em pressões relativas onde é possível a adsorção em multicamadas e de acordo com as tendências das curvaturas, foram classificadas segundo a IUPAC (1982). Cada tipo de histerese está relacionado às características específicas da microestrutura do adsorvente e as classes observadas estão expostas na Figura 2.3. A histerese do tipo H1 existe em adsorventes cujos poros são uniformes em tamanho e formato e, portanto, tem distribuição de poros com faixa estreita. A histerese do tipo H2 é comum em adsorventes com poros de características não uniforme e, portanto, complexa com cavidades de vários formatos e tamanhos, um exemplo é a sílica gel. O tipo H3 é frequente em adsorventes cujos particulados são formados por aglomerados de placas e tem poros do tipo fendas, comuns aos carvões ativados. A classe H4 também apresenta os aglomerados de placas e poros tipo fendas, no entanto, tem maior distribuição de poros na região dos microporos (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

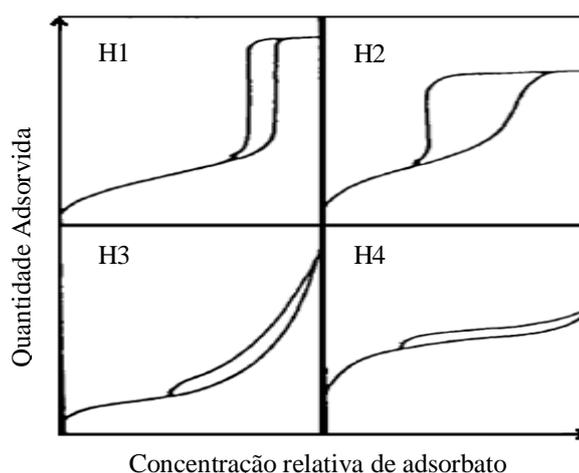


Figura 2. 3 - Classificação das histereses: Tipo H1 é frequente em adsorventes de poros uniformes; Tipo H2 é comum aos adsorventes de porosidade complexa; Tipo H3, frequente em adsorventes com aglomerados de placas e poros tipo fendas; Tipo H4, em adsorventes com aglomerados de placas e poros tipo fenda, porém com distribuição de poros maior na região dos microporos.

Fonte: Adaptado de IUPAC, (1982)

2.1.2.2 Isotermas de adsorção – Análise Quantitativa

As isotermas experimentais de adsorção podem ser associadas a modelos matemáticos que as descrevem, esses são fundamentados em bases teóricas ou empíricas, como é o caso do modelo de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

O modelo de Langmuir para adsorção de um único componente é baseado no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, onde se considera a superfície lisa com sítios de adsorção com igual conteúdo energético. Supõe-se que a adsorção ocorre de forma localizada e que cada sítio comporta apenas uma molécula de adsorbato, supõe-se também que não há a formação de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, e que as moléculas adsorvidas não interagem entre si (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Após igualar as taxas de adsorção e dessorção é obtido a seguinte equação do modelo (Equação 2.1):

$$q = \frac{q_L \cdot b_L \cdot C}{1 + b_L \cdot C} \quad (2.1)$$

Sendo: q é quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio termodinâmico; q_L é capacidade de monocamada de soluto no adsorvente; b_L é a constante de Langmuir; C é concentração do adsorbato na fase fluída no equilíbrio.

As isotermas da Figura 2.1 muito favoráveis, favoráveis e linear são representadas pelo modelo de Langmuir onde para $(b_L \cdot C) \gg 1$, onde b_L é a constante de Langmuir e C é concentração do adsorbato na fase fluída, o processo de adsorção é bastante favorável, já se $(b_L \cdot C) < 1$ o processo é próxima a do tipo linear (MCCABE, SMITH, HARRIOTT, 1993).

Do modelo de Langmuir, é possível chegar a lei de Henry. A lei de Henry afirma que na fisorção, onde o processo de adsorção não altera a molécula adsorvida, o adsorbato adsorvido, a baixas concentrações, está em equilíbrio termodinâmico com o adsorbato na fase fluída onde a expressão desse equilíbrio tem a forma linear (Equação 2.2) (KARGE; WEITKAMP, 2008).

$$q = K(T) \cdot C \quad (2.2)$$

Sendo: q é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente, $K(T)$ é constante de Henry, C é a concentração do adsorbato.

O modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) descreve a isoterma do tipo II da classificação IUPAC (1982) (Figura 2.2) em que há a possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato. Nesse modelo semelhante ao de Langmuir, considera-se que seus sítios podem adsorver mais de uma molécula de adsorbato. A expressão do modelo de BET é dada por (Equação 2.3) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 2013):

$$q = \frac{q_B \cdot b_B \cdot (P/P_0)}{(1 - P/P_0) \cdot (1 - P/P_0 + b_B P/P_0)} \quad (2.3)$$

Sendo: P_0 é a pressão de saturação; P , a pressão de equilíbrio; b_B , constante de BET; q_B , capacidade de saturação teórica. A Equação 2.3 é bastante utilizada na determinação da área superficial do adsorvente.

Os modelos empíricos são interessantes, pois nem todas as suposições de alguns modelos teóricos são satisfeitas, resultando em casos de ajustes inadequados aos dados experimentais. Dentre os modelos empíricos há o modelo de Freundlich onde os dados da isoterma se ajustam a Equação 2.4:

$$q = k_f \cdot C^{\frac{1}{n_f}} \quad (2.4)$$

Sendo: k_f é constante de Freundlich; n_f , intensidade do processo de adsorção, parâmetro determinado empiricamente.

O modelo de Freundlich melhor representa os dados em uma faixa de concentração, uma vez que a concentração muito baixa ele não conduz a lei de Henry, e em altas concentrações ele não tende a uma quantidade limite de adsorbato. Geralmente n é maior que 1, quanto maior for n mais próximo fica o processo de uma adsorção química em que são necessárias pressões menores para a dessorção do adsorbato. Diferentemente do modelo de Langmuir em que se considera a superfície do adsorvente energeticamente homogênea, o modelo de Freundlich pode ser aplicado às superfícies energeticamente heterogêneas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As construções dos gráficos que representam os modelos são obtidas através de dados experimentais. As curvas foram agrupadas em classes de acordo com IUPAC e cada tipo de curva está relacionado com a estrutura do adsorvente envolvido (ROUQUEROL, ROUQUEROL, SING, 2013).

2.1.3 Dinâmica do leito fixo – curva de ruptura

Além das isotermas de adsorção, é fundamental conhecer o comportamento dinâmico da coluna de adsorção em leito fixo, visto que, há diversas operações de separação por PSA que não tiram proveito da capacidade de adsorção de todo leito, quando essa é desejada, e, portanto, iniciando a etapa de regeneração da coluna em tempo operacional anterior a completa saturação do leito (GARCÍA *et al.*, 2011). A transferência de massa do processo adsorptivo em leito fixo ocorre através da passagem de um fluido a um fluxo constante por uma coluna preenchida por sólidos adsorventes que serão seletivos em relação a um ou vários componentes da mistura fluida. Assim retendo alguns e permitindo a passagem dos demais, separando uns dos outros. No entanto após um determinado intervalo de tempo essa coluna de sólidos ficará saturada com os solutos, assim atingindo sua capacidade de adsorção de equilíbrio termodinâmico, necessitando ser portanto regenerada.

A adsorção em coluna de leito fixo é realizada em uma região de transferência de massa, essa é delimitada por outras duas regiões no leito, a anterior a zona de transferência de massa que já está saturada com o adsorbato, e a posterior que não entrou em contato com o adsorbato (Figura 2.4). É possível avaliar a dinâmica do processo adsorptivo através da curva de ruptura, que representa a variação da concentração de adsorbato no gás de saída da coluna, nesse caso, em relação ao tempo. Isto é, supondo uma coluna com recheio imóvel, não saturado e com alimentação em sentido ascendente de fluxo contínuo (Figura 2.4), quando inicia-se a operação da coluna (em $t=0$) a adsorção da espécie alvo irá ocorrer nos adsorventes de primeiro contato com o fluido, nesse instante toda espécie é retida pelos sólidos, e, portanto, a concentração no gás efluente, na curva de saturação, é zero. A medida que o tempo operacional aumenta, a camada de adsorvente, inicialmente em contato com o adsorbato, satura e a região de transferência de massa migra para camada superior insaturada. Portanto, observa-se que a zona de transferência de massa varia com a posição do leito e com o tempo operacional, quando essa região alcança o final da coluna de adsorção avalia-se, na curva de ruptura (Figura 2.4), o aumento do conteúdo de adsorbato no gás efluente. Quando a concentração do adsorbato atingir a concentração máxima desejada no gás efluente, o tempo operacional associado a essa concentração limite é designado de tempo de ruptura, nesse instante, deve-se iniciar a regeneração da coluna e o fluxo afluente deve ser redirecionado a outra coluna de adsorção, já regenerada. Caso a adsorção não seja interrompida no tempo de ruptura, a concentração de adsorbato irá ascender até um instante de estagnação da concentração, tempo esse designado de instante de saturação. Nesse, toda

zona de transferência de massa sai do leito, o recheio da coluna está saturado e o adsorbato não é mais retido pela coluna, portanto, a concentração da espécie alvo no gás efluente é igual à concentração dessa espécie na alimentação, isto é, de acordo com a Figura 2.4, em t_4 , $C=C_{A4}$.

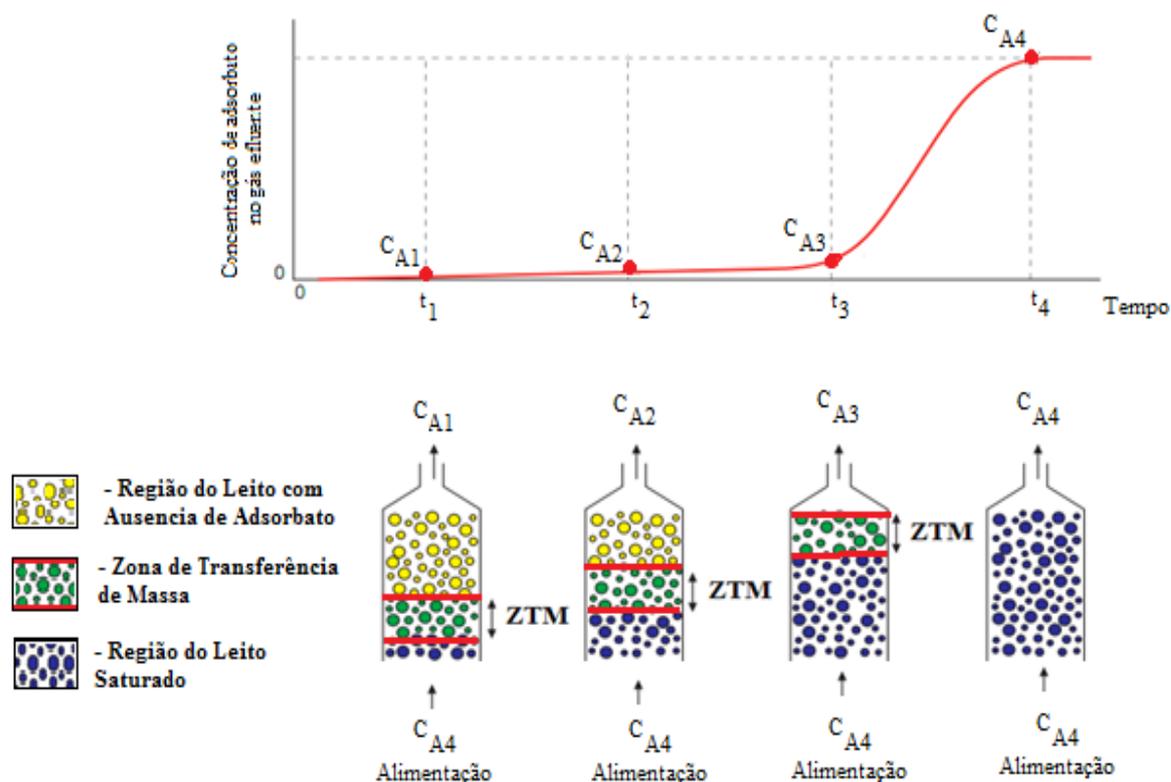


Figura 2. 4 - Regime dinâmico de adsorção em coluna de leito fixo com exibição do movimento da região de transferência de massa e como essa dinâmica é observado na curva de saturação.

Fonte: Adaptado de Enade Pucrs (2014)

A partir da curva de ruptura, a área a cima desse gráfico delimitada pela concentração do adsorbato no gás afluente, até o tempo de saturação, permite o cálculo da capacidade de adsorção da espécie alvo pelo leito, capacidade essa que está em equilíbrio com a concentração da espécie no fluido. Essa capacidade de adsorção é, portanto, determinada por (Equação 2.5) (GOEL; BHUNIA; BAJPAI, 2016, WILCOX, 2012):

$$q = \frac{1}{m_L} \cdot \int_0^{tsat} Q \cdot (C_a - C_s) dt \quad (2.5)$$

Sendo: q é capacidade específica de adsorção da coluna; m_L , massa do leito; C_s , concentração do adsorbato no gás de saída; C_a , concentração do adsorbato no gás de entrada; Q , vazão de gás carbônico; t , tempo; t_{sat} , tempo de saturação da coluna.

Alguns estudos que avaliaram a dinâmica de adsorção de leito fixo para a retenção de gás carbônico foram os de García *et al.* (2011) e Goel, Bhunia e Bajpai, (2016). García *et al.* (2011) utilizaram o carvão ativado para retenção de gás carbônico em mistura desse com gás nitrogênio e hidrogênio. Avaliaram também os efeitos da variação de pressão parcial de gás carbônico e de temperatura da coluna de adsorção sobre o tempo de ruptura e capacidade dinâmica de adsorção de gás carbônico. Portanto, mantiveram a vazão de alimentação de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a composição gasosa de 20, 70, 10% v.v⁻¹ de CO₂, H₂ e N₂, respectivamente, variando em cada ensaio adsortivo a temperatura em 25, 45, 65°C, e a pressão de gás afluente, em 5, 10 e 15bar. Foi observado que em maiores pressões, maior o tempo de ruptura da curva de ruptura e capacidade de adsorção de CO₂ do leito, já a maiores temperaturas, menores tempos de ruptura. Também foi averiguado que a maiores pressões, as curvas de ruptura são mais amplas, a exemplo Figura 2.5, onde os autores atribuem esse efeito a uma transferência de massa mais lenta resultante de maior dispersão axial, já o aumento de temperatura, favorece a transferência de massa resultando em curvas de saturações mais estreitas.

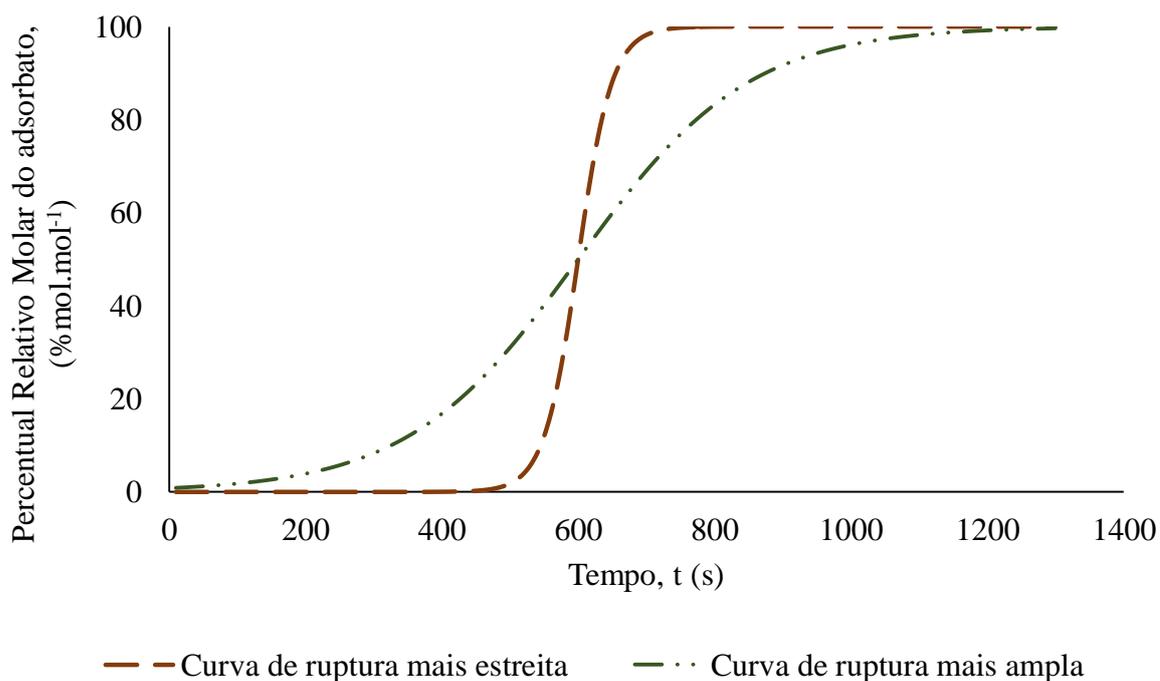


Figura 2. 5 - Exemplo de gráficos de ruptura de curvaturas mais amplas e mais estreitas.

Goel, Bhunia e Bajpai, (2016) avaliaram as curvas de saturação de gás carbônico em colunas de adsorção preenchidas com diferentes carvões ativados separadamente. Os carvões foram obtidos a partir dos precursores hexometoximetil melamina e sílica mesoporosa cuja carbonização de cada carvão foi realizada a temperaturas diferentes de 500, 600, 700 e 800°C onde, posteriormente, os carvões, mantidos nessas temperaturas, foram submetidos à atmosfera de dióxido de carbono para fins de ativação. As análises da dinâmica de adsorção em leito fixo foram realizadas a pressão, vazão, composição do gás de afluente e temperatura da coluna de: 1 atm, 80ml.min⁻¹, 10% de CO₂ e 90% de N₂ e 30°C, respectivamente. Para o carvão cuja temperatura de carbonização foi 700°C e que obteve maior capacidade de retenção de gás carbônico, de 0,68 mol.kg⁻¹, observaram o comportamento da curva de saturação diante de diferentes temperaturas. A temperatura da coluna variou de 30°C a 100°C e os autores observaram a redução da capacidade de adsorção de gás carbônico de 0,68 a 0,19mol.kg⁻¹ e, como também, a redução do tempo de ruptura do leito de 1,95 a 0,18min. Os autores associam esse efeito ao processo de adsorção física do gás carbônico no carvão ativado, que é exotérmico, e ao aumento da difusão molecular de gás carbônico nos carvões. Averiguaram, também que a elevação da concentração de gás carbônico no gás de alimentação, variando-o de 5% a 12,5%, aumenta a capacidade dinâmica de adsorção de CO₂ de 0,36 a 0,676 mol.kg⁻¹. Os autores atribuem esse efeito ao maior gradiente de concentração que aumenta o a taxa de transferência de massa do fluido à superfície do adsorvente.

2.1.3.1 Modelagem da dinâmica de adsorção em leito fixo

A modelagem da transferência de adsorbato desde a fase fluída até a superfície do sólido é avaliada em três etapas: o transporte da molécula alvo no espaço entre as partículas do adsorvente; o transporte na seção interna do adsorvente e o equilíbrio de adsorção entre o adsorbato e a superfície do sólido (YANG, 2013).

O balanço de massa na fase fluída para um componente (A) de uma mistura, é realizado aplicando-se a equação da continuidade em um elemento de volume infinitesimal (Equação 2.6).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) - R_A \quad (2.6)$$

Sendo: C_A é a concentração molar de A; x, y, z são as coordenadas cartesianas do elemento de volume; t é variável tempo; N_{Ax} , N_{Ay} , N_{Az} correspondem ao fluxo molar de A relativo ao transporte por convecção e por difusão nas direções x, y, z ; R_A corresponde a taxa molar de remoção de A do fluido pelo processo adsorptivo por unidade de volume.

Considerando um sistema de coordenadas cilíndricas, a Equação 2.6 é expressa por Equação 2.7:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) - R_A \quad (2.7)$$

Na literatura, vários consideram apenas o fluxo de A na direção z , a direção da altura do leito, portanto a Equação 2.7 é simplificada a:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) - R_A \quad (2.8)$$

Desenvolvendo N_{Az} e R_A , obtém a Equação 2.9:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AZ} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial v C_A}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} \quad (2.9)$$

Sendo: D_{AZ} é o termo relativo a dispersão axial do componente A na direção z ; ε é a fração de vazios do leito; ρ_p é a densidade da partícula e \bar{q}_A é a quantidade média de A no sólido; v é a velocidade do fluido na direção z (RUTHVEN, 1984, BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2007, SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIR, 2014).

A modelagem cinética consiste em um conjunto de equações que estão associadas aos mecanismos controladores do transporte de adsorbato no interior do adsorvente. A cinética está em conexão com a expressão do balanço mássico de A no fluido (Equação 2.9) através de $\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t}$ e a partir da resolução simultânea de ambos, aplicando-se as condições iniciais e de contorno da coluna de adsorção em leito fixo, obtém-se a variação da concentração do adsorbato em relação ao tempo e espaço. Essa variação é representada pelos perfis de concentração da coluna.

Dentre os mecanismos da cinética de adsorção estão os seguintes modelos: Modelo Local de Equilíbrio de adsorção, cuja etapa controladora é o equilíbrio de adsorção; Os Modelos de transferência de massa associado à da camada limite do sólido, cuja etapa controladora é difusão do adsorbato no filme externo ao sólido; Modelos de transferência de massa associado a difusão do adsorbato no macroporos; Modelos relacionado à difusão nos microporos; e Modelos de Força Motriz linear (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIR, 2014).

Os Modelos de Força Motriz Linear são modelos de fácil aplicabilidade, em comparação aos demais e são bastante utilizados na literatura para a modelagem de leito fixo. De acordo com esses, a taxa média de transporte de adsorbato no interior do sólido ($\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t}$) é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade média do mesmo no interior do sólido (\bar{q}_A) e a quantidade removida por equilíbrio de adsorção (q_A). Esse modelo é expresso através da Equação 2.10:

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = K_L \cdot (q_A - \bar{q}_A) \quad (2.10)$$

Sendo: K_L é o coeficiente do modelo de força motriz linear e parâmetro estão aglomeradas as resistências à transferência de massa no interior do adsorbente. Há diversas correlações utilizadas para estimar K_L dentre elas há a Equação 2.11 (YANG, 2013).

$$K_L = \frac{D_m}{dp} \cdot (1,09/\varepsilon) \cdot Sc^{0,33} \cdot Re^{0,33} \quad (2.11)$$

Sendo: dp é o diâmetro equivalente da partícula; Sc , o número de Schimdt; Re , o número de Reynolds; ε é a fração de vazios do leito.

K_L também é plausível de ser determinado experimentalmente, ajustando-se a modelagem da transferência de massa às curvas de saturação.

A dispersão axial do adsorbato (D_{AZ}) presente no balanço de massa na fase fluida (Equação 2.9) é indesejada pois reduz a eficiência do leito fixo na separação dos componentes. Essa grandeza é uma conjunção dos efeitos que contribuem para a mesma, destacando-se: A difusão molecular (D_m) e a dispersão associada à turbulência do escoamento. A Equação 2.12 correlaciona o número de Reynolds (Re) e o número de Schimdt (Sc) para determinação de D_{AZ} (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\varepsilon \cdot D_{AZ}}{D_m} = (20 + 0.55 \cdot Sc \cdot Re) \quad (2.12)$$

O cálculo da difusividade molecular, D_m , é viável aplicando-se o modelo de Chapman-Enskog determinado pela Equação 2.13.

$$D_m = \frac{0,00158 \cdot T^{1,5} (M_{CH_4}^{-1} + M_{CO_2}^{-1})^{0,5}}{P \cdot \sigma_{CH_4-CO_2} \cdot F_{\Omega} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)} \quad (2.13)$$

Sendo: M_{CH_4} , M_{CO_2} é massa molecular de CH_4 e CO_2 , respectivamente; $\sigma_{CH_4-CO_2}$ é diâmetro de colisão determinado por $\sigma_{CH_4-CO_2} = 0,5(\sigma_{CH_4} + \sigma_{CO_2})$; F_{Ω} é um função de ε/kT

onde ϵ é a força de Lennard-Jones determinada por $\epsilon = (\epsilon_{CH_4} \cdot \epsilon_{CO_2})^{0.5}$, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Diversos pesquisadores modelaram a transferência de massa de gás carbônico em coluna de adsorção, dentre eles estão Dantas *et al.* (2011) que modelaram e simularam as curvas de saturação de CO₂, diante de mistura com 20% de CO₂ e 80% vol.vol⁻¹ de N₂ e, cujo o adsorvente do leito era a zeólita 13X. A transferência de gás carbônico na coluna foi descrita através das equações referentes ao balanço de massa na fase fluida, ao modelo de força motriz linear e ao modelo de Toth, para o equilíbrio de adsorção. As curvas resultantes da simulação reproduziram bem os perfis de concentração experimentais. Balsamo *et al.* (2013) analisaram a transferência de gás carbônico em coluna de leito fixo, onde utilizaram dois carvões ativados, separadamente, de diferentes dimensões de seus particulados, sendo esses de 600 a 900µm e 900 a 1200µm cujos carvões portanto foram nomeados de F600-900 e F900-1200, respectivamente. A coluna empacotada operou com gás de alimentação composto por: 15% vol.vol⁻¹ de CO₂ e 85% vol.vol⁻¹ de N₂. Para o modelo do transporte de CO₂ consideraram o balanço de massa no fluido com dispersão axial e sem dispersão radial, e dois modelos de equilíbrio de adsorção o de Langmuir e o de Freundlich para ambos carvões, separadamente. Após a modelagem, os perfis resultantes da simulação estavam coerentes com os resultados experimentais e exibiram, a partir do coeficiente de difusão intrapartícula, que os carvões têm, como etapa limitante do transporte de gás carbônico, a difusividade desse adsorbato no interior do carvão ativado.

2.1 BIOGÁS E BIOMETANO

O biogás é produzido através digestão anaeróbia de substratos orgânicos biodegradáveis, sendo a biomassa oriunda de resíduos sanitários até aquela com origem em cultivos próprios, como por exemplo de milho, para geração desse bem. O biogás pode ser produzido através de digestores anaeróbios ou extraído de aterros sanitários, sendo nesse último caso também chamado de gás de aterro. A produção mundial de biogás é desconhecida, no entanto, em 2011 a União Europeia produziu cerca de 201,6 TWh, em forma energia (EUROSERV'ER; 2012).

O biogás possui diversas aplicações e apresenta as seguintes vantagens ambientais:

- É fonte renovável de energia;
- Sua queima reduz a liberação de metano para atmosfera;

- Diminui o consumo de combustíveis fósseis;
- O resíduo, subproduto da digestão, pode ser utilizado como fertilizante.

Durante a digestão em ausência de oxigênio, a biomassa passa por diversas etapas em que é degradada por vários micro-organismos, o produto resultante é uma mistura gasosa cujos principais componentes são o gás metano e o gás carbônico (Tabela 2.1), a fração sólida restante consiste na biomassa tratada e, portanto é chamada de digerida, utilizada com biofertilizante.

Tabela 2. 1- Composição do biogás, do gás de aterro e do gás natural

| Compostos | Biogás (%v.v ⁻¹) | Gás de Aterro (%v.v ⁻¹) |
|----------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Metano | 60 – 70 | 35-65 |
| Hidrogênio | 0 | 0-3 |
| Gás Carbônico | 30-40 | 15-50 |
| Nitrogênio | 0,2 | 5-40 |
| Gás Sulfídrico | 0-0,4 | 0-0,01 |
| Amônia | 0,01 | 0,0005 |

Fonte: Adaptado de Clementson (2007).

Qualquer biomassa biodegradável pode ser usada como substrato nesse processo, no entanto salienta-se que a lignina presente em alguns substratos não é facilmente degradada em meios anaeróbicos. A composição do substrato irá influenciar a composição do gás resultante. A Figura 2.6 exibe a produção de biogás e o teor volumétrico de gás metano produzido para diferentes classes de substratos utilizados na geração de biogás (PETERSSON, WELLINGER, 2009). Uma importante diferença entre o gás natural e o biogás é o menor percentual de gás carbônico e a presença de outros alcanos presentes no gás natural, esses dois fatores contribuem para que o poder de queima do gás natural seja maior que o biocombustível cru. No entanto, purificando o biogás, removendo suas impurezas e o gás carbônico, após o refino esse é nomeado de biometano. Quando o biometano tem composição de acordo com padrão estabelecido pela regulamentação do país, está apto para substituir o gás natural, fazendo uso da mesma infraestrutura (THRAN *et al.*, 2014).

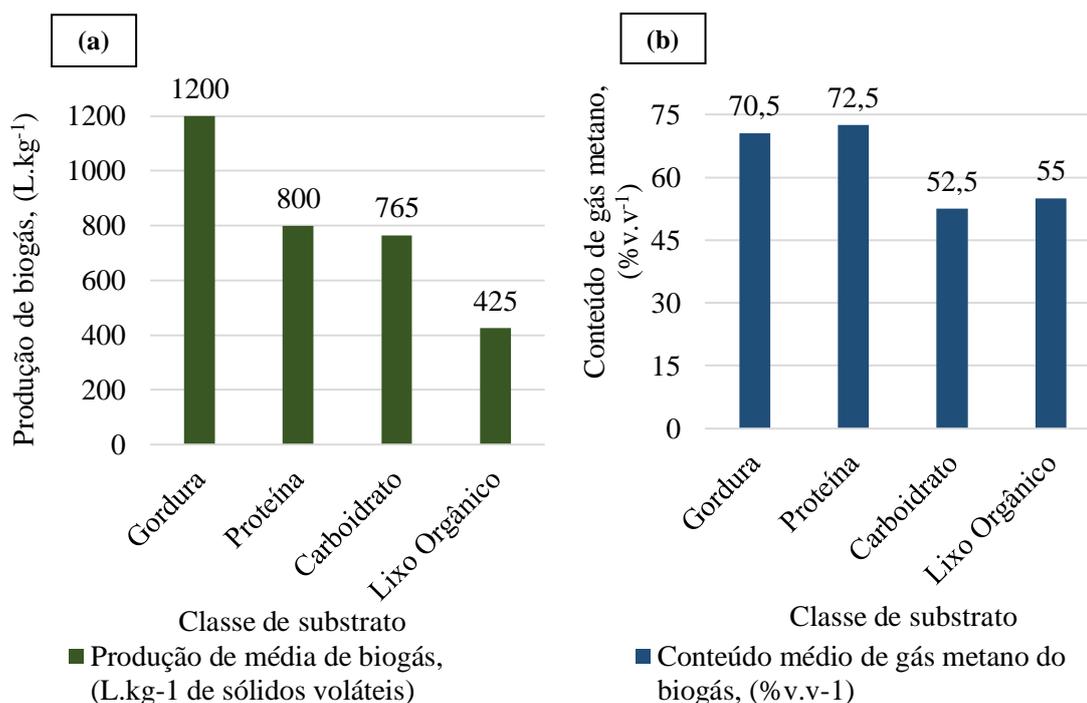


Figura 2. 6- (a) Produção de biogás e seu (b) conteúdo de CH₄ em diferentes tipos de substratos

Fonte: Adaptado de Schirmer *et al.* (2014) e Sternad (2010).

. A Tabela 2.2 exibe os padrões estabelecidos para o gás natural renovável, em diversos países. Portanto, salienta-se a importância ambiental do biometano, esse é um combustível alternativo e renovável com capacidade de substituir completamente uma fonte fóssil de energia.

Tabela 2. 2– Padrão de biogás para injeção na rede de distribuição de gás natural

| Composto | Unidade | França | Alemanha | Brasil | |
|---|-----------------------|------------------------|---------------------------|------------------|--|
| | | | | Norte | Nordeste, Centro-Oeste, Suldeste e Sul |
| Índice de Wobbe | MJ.m ⁻³ | 42,48 – 46,8 | 37,8 – 46,8 | 40,5 – 45,0 | 46,5 – 53,5 |
| | | 48,24 – 56,52 | 46,1 – 56,5 | | |
| Gás Metano | - | - | - | 90,0 – 94,0 %mol | Maior que 96,5 %mol |
| Gás Carbônico | - | < 2 %v.v ⁻¹ | < 6 %v.v ⁻¹ | ≤3,0 %mol | ≤3,0 %mol |
| Oxigênio | - | < 100 ppmV | < 3 (%v.v ⁻¹) | ≤0,8 %mol | ≤0,5 %mol |
| Hidrogênio | (%v.v ⁻¹) | < 6 | ≤ 5 | - | - |
| CO ₂ + N ₂ + O ₂ | - | - | - | ≤10 %mol | ≤3,5 %mol |
| Enxofre Total | mg.m ⁻³ | < 100 | < 30 | ≤70 | ≤70 |

Fonte: Adaptado de Pertesson, Wellinger (2009), Molino *et al.* (2013), ANP (2008), ANP (2015).

Vários estudos visam a implementar e o aprimorar a produção de biometano. Murphy e Power (2009) avaliaram a geração de biometano na Irlanda através do biogás produzido por grama e silagem, e compararam-no com o etanol, produzido a partir de trigo, e o biodiesel, gerado a partir do cultivo de colza. Verificaram que entre essas fontes renováveis de energias, o biogás tem a vantagem de requerer 1,3 % das áreas de cultivo para a contribuição no aumento de 5,75% na parcela de combustíveis renováveis para transporte. Enquanto que o etanol e o biodiesel requerem 3,9% e 6,9% de área de cultivo, respectivamente. Ressalta-se também que o custo de produção de biometano comprimido é inferior ao custo de produção de etanol. Para toda essa pesquisa os autores consideraram que o biogás produzido tinha 55% (v.v⁻¹) de gás metano. Badshah *et al.* (2012) avaliaram o potencial de produção de biometano oriundo da digestão anaeróbia do bagaço de cana de açúcar após tratamentos preliminares do substrato. A cana-de-açúcar é uma relevante fonte de biomassa. De acordo com a pesquisa, o Paquistão, 5º produtor mundial desse cultivo, gera anualmente 14 milhões de toneladas de bagaço com 50% de umidade. Segundo a pesquisa, o potencial de produção de biometano para o bagaço de cana de açúcar pré-tratada com ácido sulfúrico a 2% e hidrólise enzimática resultou em 200 L nominais por kg de sólidos voláteis. Esse valor é 16% superior ao produzido por essa biomassa modificada com apenas o ácido. Molino *et al.* (2013) avaliaram a viabilidade de integrar um sistema de membranas polimérica à um biodigestor visando a remoção de gás carbônico do biogás e portanto, obtenção do biometano. A remoção do gás carbônico por membranas foi simulada e o resultado demonstrou que o biometano produzido está de acordo com a regulamentação da Alemanha. De acordo com a revisão de literatura realizada por Molino *et al.* (2013), o custo associado à produção de biometano comprimido a 30 bar é inferior ao custo de mercado do gás natural na Itália, sendo esses valores de 20 a 30 centavos de Euros por metro cúbico de biometano e 40,09 centavos de Euro por metro cúbico de gás natural. Fator esse que ressalta a viabilidade de produção de biometano.

2.2 PURIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DO BIOGÁS

Na composição do biogás cru, as impurezas comumente presentes são CO₂, H₂S, NH₃, O₂, N₂ (Tabela 2.1), siloxanos e vapor de água. Em geral, a purificação do biogás se faz necessária, uma vez que, esses componentes degradam os equipamentos que o utilizam. A remoção do gás sulfídrico é essencial, já que, esse é altamente corrosivo danificando equipamentos e tubulações. O gás amônia também é corrosivo e quando ambos entram em

combustão, separadamente, liberam o SO_2 , SO_3 e o NO_x que contribuem para as chuvas ácidas. A água deve ser retirada pois esse é corrosivo quando reage com o gás sulfídrico, gás carbônico e amônia presentes no biogás. Em relação ao gás oxigênio e nitrogênio, ambos reduzem o poder calorífico do biogás (AWE *et al.*, 2017).

Os siloxanos são polímeros de silício e oxigênio ligados entre si, onde a tetravalência do átomo de Si permite a ligação desse com radicais orgânicos, tal como o metil, etil, etc. (Figura 2.7), a molécula de siloxano é linear ou cíclica. Quando os siloxanos entram em combustão, produzem o dióxido de silício, composto abrasivo que danifica os equipamentos (RASI; LEHTINEN; RINTALA, 2010, THRAN *et al.*, 2014). Falar de onde vem os siloxanos e que portanto devem ser retirados do biogás.

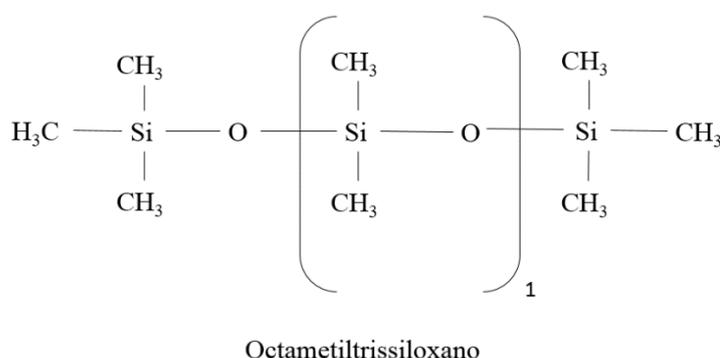


Figura 2. 7 - Exemplo de siloxano de cadeia linear

Fonte: Autora

A composição final do biogás irá depender de sua aplicação. Para o uso desse no transporte veicular e na injeção em redes de gás natural, além da purificação, se faz necessário o aumento do conteúdo energético através do enriquecimento do biogás. Nessa etapa, retira-se principalmente o dióxido de carbono, concentrando-se o conteúdo de metano a percentuais molares frequentemente superiores a 94%.

2.2.1 Enriquecimento de biogás – Separação CH_4/CO_2

O enriquecimento do biogás consiste na separação CH_4/CO_2 produzindo assim, um gás de alta densidade energética, o biometano. Esse tem uma variação de aplicabilidade maior que o biogás purificado, onde além do uso como combustível veicular, o biometano está apto a ser utilizado como matéria-prima na produção de produtos químicos. Há vários métodos para realizar essa separação CO_2/CH_4 , a Figura 2.8 agrupa algumas tecnologias de acordo com os princípios de separação.

Onde a pureza é definida como o percentual de metano contido no gás efluente da coluna de adsorção (WU et al., 2015), e o percentual de recuperação de metano, definido como a diferença entre a quantidade total de metano que entra na coluna de adsorção menos o conteúdo que se perde de metano no processo adsortivo, dividido pela quantidade total de entrada na coluna de adsorção (WU et al., 2015)

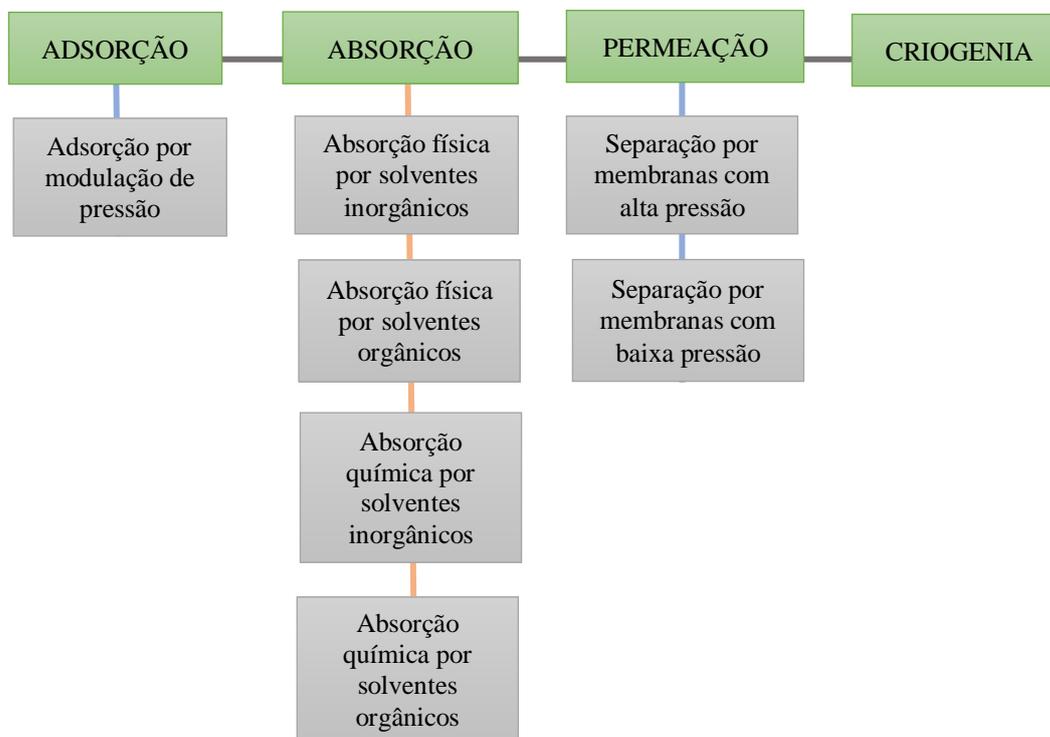


Figura 2. 8-Métodos de separação entre gás carbônico e gás metano
Fonte: Adaptado de Wellinger (2013)

2.2.1.1 Separação por membranas

Nesse método, o biogás passa por uma membrana polimérica, onde a permeabilidade do gás carbônico, água e amônia nela é alta, permitindo a sua passagem (Figura 2.9). O mesmo não ocorre com o gás metano e o gás nitrogênio que possuem baixa permeabilidade à membrana (BAUER *et al.*, 2013). A força motriz para passagem dos gases é a diferença de pressão parcial entre a entrada do sistema e após a membrana, portanto quanto maior a diferença de pressão, maior será o fluxo de gás que atravessa a membrana. Alguns materiais utilizados como membranas são o acetato de celulose e poliamidas (SUN *et al.*, 2015).

As primeiras plantas de enriquecimento de metano do biogás por membranas foram construídas no final da década de 70, do século XX. Esse sistema de separação operava a pressões de entrada elevadas, de até 30 bar, e tinha uma recuperação de metano baixa, de no

mínimo 75%. Porém, através do aprimoramento dessa tecnologia, segundo Petersson, Wellinger (2009), a redução de pressão do biogás de entrada, para 8 bar, aumentou a recuperação de gás metano do processo. A pureza do gás de saída da membrana, onde a pureza é definida como o percentual de metano contido no gás efluente, depende do arranjo de membranas utilizado, a concentração de metano pode variar de 92% de pureza, quando o sistema tem apenas uma membrana e opera a altas pressões, a concentrações superiores a 96%, quando há mais de uma membrana no sistema purificação (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

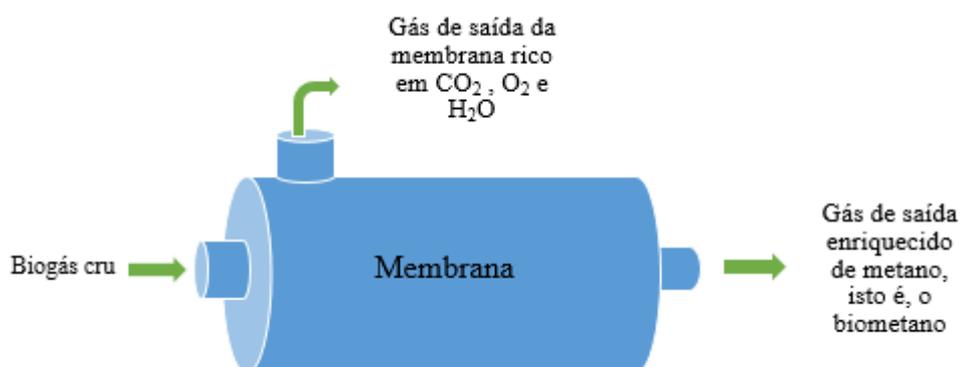


Figura 2. 9- Separação por membrana
Fonte: Adaptado de Silva, (2009)

2.2.1.2 Separação por absorção física utilizando água

Em 2015, segundo a Agencia Internacional de Energia (IEA), a tecnologia mais utilizada para enriquecimento do biogás foi o método por absorção em água (IEA, 2015), esse é baseado na absorção física em que a água entra em contato com a mistura gasosa de biogás e o CO₂ se dissolve na água, o solvente. A absorção física é reversível permitindo a regeneração da água e a retirada do CO₂. O biogás é comprimido e alimentado na base de uma coluna (Figura 2.10) e ele irá percorrer a mesma em sentido ascendente, enquanto água pressurizada é pulverizada em sentido contrário ao biogás, sendo assim um processo em contra-corrente.

Nesse sistema o gás carbônico, gás sulfídrico e amônia são dissolvidos na água, sendo a solução resultante recolhida no fundo da torre de absorção. A solução segue para uma coluna flash onde serão separados a água do CO₂ e do gás metano que também foi dissolvido na água. Após a separação essa mistura gasosa volta para a coluna de absorção e

caso a água seja reutilizada a mesma segue para uma coluna de dessorção (Figura 2.10). O biometano produzido nesse sistema tem concentrações superiores a 96% (ANDRIANI *et al.*, 2014, MUÑOZ *et al.*, 2015).

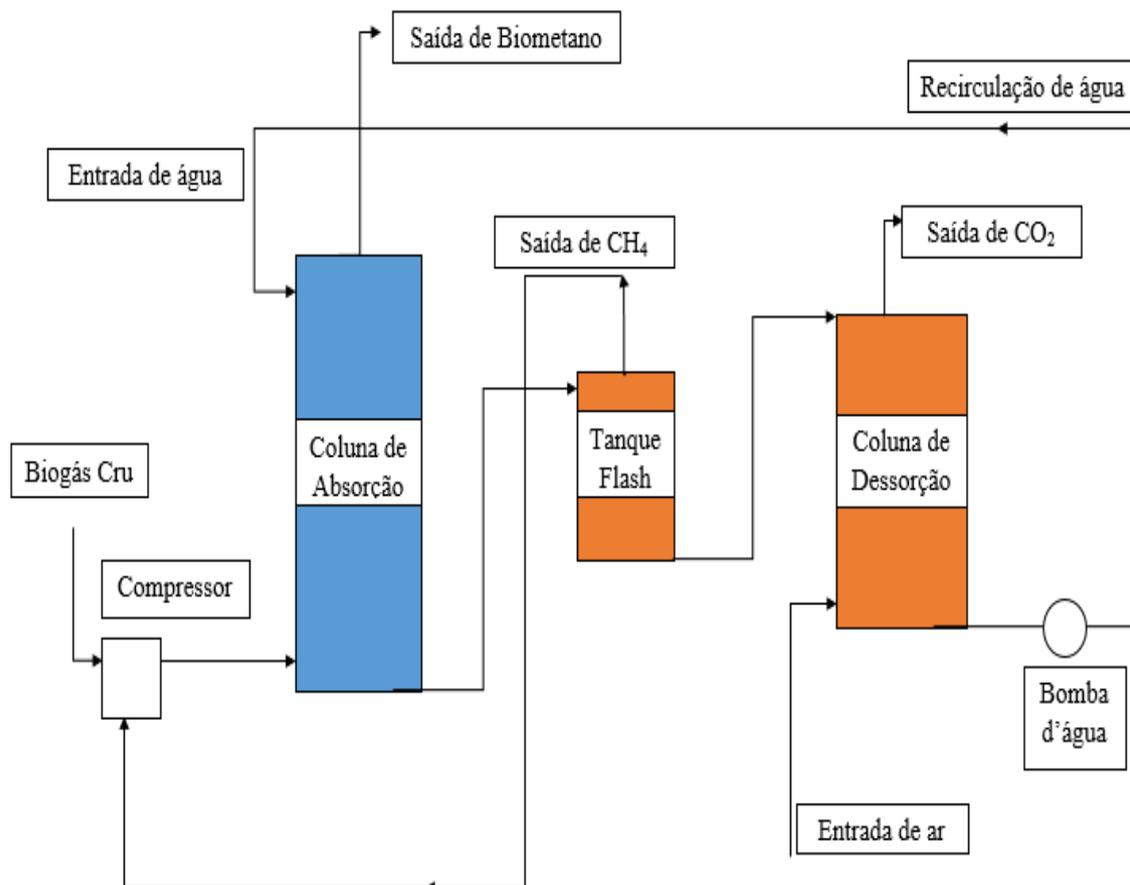


Figura 2. 10– Exemplo de sistema de purificação utilizando água
Fonte: Accioly *et al.* (2017).

2.2.1.3 Separação por absorção física utilizando um solvente orgânico

Esse método é semelhante ao processo de enriquecimento por absorção em água, uma vez que também é fundamentado na absorção física dos gases, no entanto neste caso o solvente deixa de ser a água e utiliza-se um solvente orgânico, como o polietileno glicol. O CO_2 é mais solúvel no polietileno glicol que na água e, portanto, a velocidade de absorção é mais rápida no solvente orgânico. Junto com o gás carbônico, o solvente poderá remover também a água, gás sulfídrico, oxigênio e nitrogênio presentes no biogás. Tal como a água, esse solvente orgânico pode ser regenerado através do aquecimento e/ou despressurização. Alguns exemplos de nomes comerciais para esses solventes são: Selexol e Genosorb. O

biometano obtido por esse método tem concentração de metano entre 96 e 98,5% (BAUER *et al.*, 2013, MUÑOZ *et al.*, 2015).

2.2.1.4 Separação por absorção química

Nesta tecnologia irá ocorrer absorção química do gás carbônico ao solvente. O solvente utilizado para esse processo de separação são soluções de aminas que irão reagir quimicamente com o gás carbônico sendo, portanto, bastante seletivas a esse gás. Os solventes mais utilizados são o monoetanolamina e o dimetiletanolamina, novamente como os outros processos de separação por absorção, esse solvente também pode ser regenerado passando-o por uma coluna de dessorção aquecida a temperaturas entre 106 e 160°C. Essas soluções de aminas também absorvem o H₂S, no entanto, tal fato é indesejado pois nesse caso para que haja a regeneração do solvente será necessário que a dessorção ocorra a temperaturas mais altas. Uma vantagem desse método, é que todo ele ocorre a pressões próximas a atmosférica. O biometano resultante tem concentração de metano superior a 95% (ANDRIANI *et al.*, 2014, PETERSSON, WELLINGER, 2009).

2.2.1.5 Separação criogênica

O enriquecimento por criogenia faz uso dos pontos de ebulição e de sublimação para separar o gás carbônico do gás metano. O biogás cru é resfriado a temperaturas em que o gás carbônico é condensado ou sublimado e, assim pode ser retirado da mistura como líquido ou sólido, concentrando o CH₄ na fase gasosa. Dependendo das condições de temperatura e pressão, outros gases também podem ser removidos do biogás. A separação CH₄/CO₂ é efetivada através de etapas de compressão, resfriamento e expansão do biogás. Um exemplo de separação criogênica tem as seguintes etapas:

De início, o biogás segue a uma etapa de remoção da umidade, após etapa o biogás é comprimido a 80 bar e, posteriormente, resfriado a -45°C, onde o gás carbônico é condensado e removido dos demais gases. A fase gasosa segue a outra etapa de resfriamento, onde alcança temperatura de -55°C. Após, o gas é conduzido a um tanque de expansão onde a pressão é reduzida. Nesse equipamento o gás está a pressões entre 8 e 10bar e temperatura de -110°C, existe também o equilíbrio entre a fase gasosa e sólida onde o sólido presente é o gás carbônico remanescente da etapa anterior. O biometano produzido pelo método de separação criogênica tem conteúdo acima de 97% de CH₄ (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)

2.2 ADSORÇÃO POR PRESSÃO MODULADA

O processo separativo por adsorção utilizando-se pressão modulada, também conhecido por *Pressure Swing Adsorption* (PSA), é constituído por colunas adsorvedoras (Figura 2.11) que operam ciclicamente. O ciclo é composto por etapas, sendo a sequência mais frequentemente utilizada a do ciclo de Skarstrom, cujas fases são: pressurização, adsorção, equalização da pressão e purga. O gás afluente entra pressurizado no leito, havendo a adsorção da molécula alvo. O aumento da pressão do sistema eleva a concentração da espécie a ser removida na superfície do adsorvente, favorecendo o processo adsorptivo. Após saturação do adsorvente, a coluna é despressurizada, iniciando a liberação do adsorbato. Em seguida, o adsorbato é removido por completo durante a purga, o que constitui a regeneração do adsorvente (Figura 2.11) (NIKOLIC *et al.*, 2008). O sistema não necessita de outros procedimentos para regeneração, tais como o aumento de temperatura ou um agente de purga. Além de que, anterior à etapa de equalização e despressurização, o fluxo de gás afluente é direcionado a outra coluna já regenerada, permitindo que o sistema de adsorção por modulação de pressão opere em estado estacionário cíclico (GRANDE, 2012).

Uma vantagem do PSA em relação a outras metodologias de separação gasosa é a capacidade de mudar a pressão do sistema rapidamente, produzindo ciclos rápidos, tendo uma alta produção de biometano. É importante conhecer também que o método de separação por PSA opera em estado transiente e, portanto, a modelagem matemática da transferência de massa é descrita por um conjunto de equações diferenciais parciais, tais como as equações Equação 2.9 e Equação 2.10. Esse conjunto requer um procedimento de solução mais complexo, diferentemente de um sistema que atua em estado estacionário (Lestinsky *et al.*, 2015).

Alguns dos processos industriais que utilizam o PSA são: Separação de ar para produção de O₂, N₂ e ar sintético; desumidificação do ar; purificação do gás hidrogênio, recuperação de dióxido de carbono; purificação de gás natural. Em relação ao enriquecimento do biogás, o sistema PSA é bastante eficiente, é uma tecnologia compacta, de baixo consumo energético e o biometano tem concentração de CH₄ entre 95 e 97 % (RYCKEBOSCH, DROUILLON, VERVAEREN, 2011).

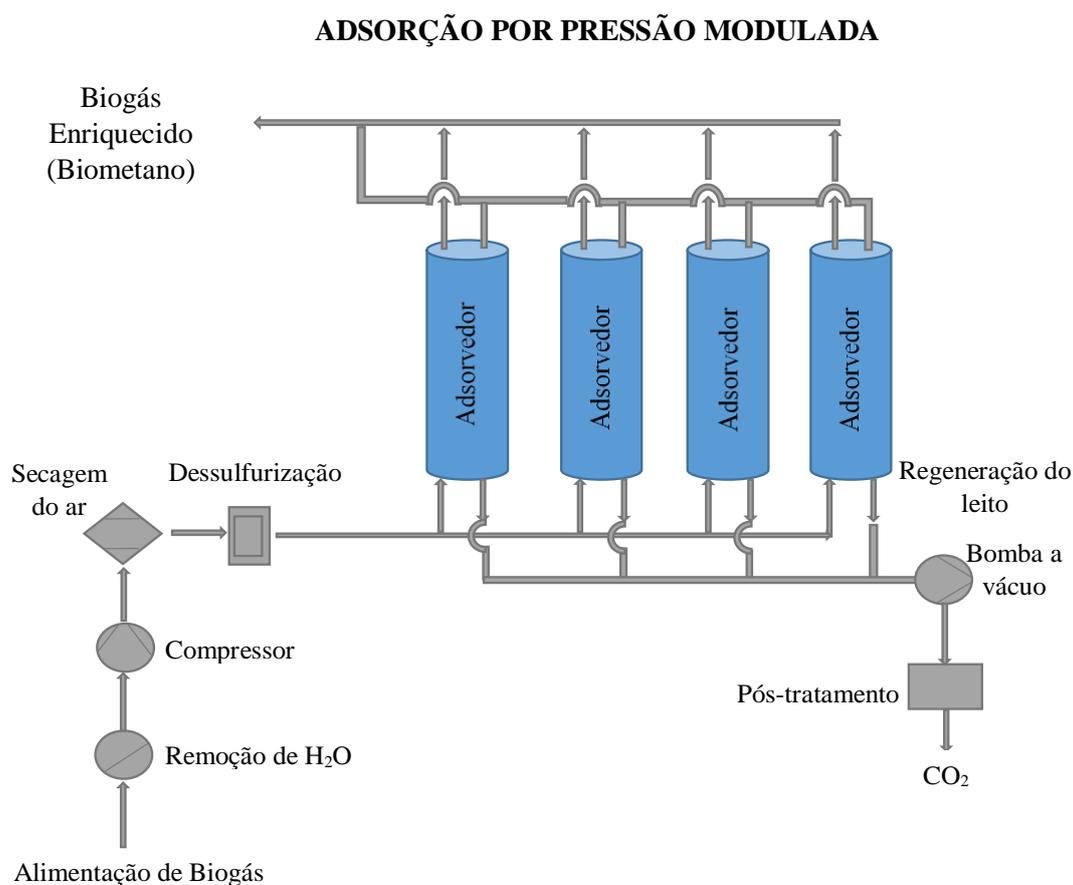


Figura 2. 11 - Exemplo de processo de separação por PSA com 4 colunas adsorvedoras
 Fonte: Adaptado de Okobit (2014)

Diversas pesquisas abordam o uso do PSA e a melhoria de seu desempenho para o enriquecimento do biogás. Santo, Grande e Rodriguez (2011) fizeram uma simulação do PSA em mistura binária de CH₄/CO₂ semelhante ao biogás. Na simulação, consideraram o uso de zeólita 13X que realiza a separação por equilíbrio de adsorção e é favorecido pela temperatura mais elevada do biogás gerado, 323K, diferentemente dos adsorventes, como a peneira molecular de carbono e os titano-silicatos, que atuam pela cinética de transferência de massa, isto é, pela diferença da taxa de difusão de CO₂ e CH₄ no adsorvente onde aquele com maior difusividade no adsorvente é retido no mesmo enquanto que a molécula de menor difusividade escoava entre as partículas do adsorvente. Os autores avaliaram a simulação resultante da variação do sistema adsorvente modificando o ciclo de Skarstrom, adicionando novas etapas a esse ciclo. Os resultados demonstraram que o gás produzido tinha pureza de 99% e o consumo de energia foi de 0,12 kW por mol de metano produzido. Wu *et al.* (2015) pesquisaram o consumo energético para produção de biometano por PSA utilizando o ciclo de Skarstrom modificado, duas colunas de adsorção e diversos

adsorventes, onde o objetivo era a obtenção de biometano com pureza acima de 98% e recuperação de metano acima de 85%. Após as simulações, avaliaram que a coluna cujo leito era composto por material organometálico teve consumo energético menor que aquele composto por com zeólitas 13X e por peneira molecular de carbono, separadamente. O consumo determinado para o material organometálico foi de $0,185\text{kWh.Nm}^{-3}$ de metano. Kim, Nam e Kang (2015) avaliaram a separação gasosa de biogás por meios de experimentos e simulação de modelo numérico. Através da pesquisa, quando se aumentou a pressão de alimentação do gás afluente, elevou-se a pureza de CH_4 no biometano produzido, porém reduziu-se o percentual de metano recuperado. Lestinsky *et al.* (2015) avaliaram uma unidade de adsorção por modulação de pressão em escala laboratorial para enriquecimento de biogás. O empacotamento aplicado foi carvão ativado extrudado, o biometano produzido continha mais de 98% de metano e a eficiência do processo foram de 77%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar se carvões ativados modificados por agentes alcalinos são capazes de reter o gás carbônico diante de misturas de CO₂/CH₄, semelhantes ao biogás foram realizados os seguintes procedimentos:

- Preparação do carvão ativado;
- Caracterização dos carvões ativados;
- Estudos adsortivos.

O desenvolvimento das atividades foi efetuado no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) da Universidade de Pernambuco (UPE) e no Laboratório de Microbiologia Industrial pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1 PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

O carvão ativado comercial utilizado foi em pó P.A da marca ISOFAR, nomeado de AC. A partir de AC, preparou-se os carvões ativados modificados por soluções alcalinas. O procedimento aplicado para a modificação química de AC com as soluções básicas é a impregnação por excesso de solução (IUPAC, 1995), cuja metodologia aplicada é semelhante à utilizada por Lee *et al.* (2012), Liu *et al.* (2015) e Tan *et al.* (2014) e consistiu em:

1. Limpeza de AC em solução de ácido clorídrico, efetuada para remoção de depósitos de cinzas presente na superfície do carvão (CAGLAYAN; AKSOYLU; 2013, YIN *et al.*, 2013). Anterior a limpeza, o carvão foi seco em estufa por 2 horas a $373 \pm 1K$ e posteriormente imerso em solução de HCl 0,1M em Erlenmeyers de 0,250 L. O carvão permaneceu nessa suspensão por 30 minutos sob agitação de magneto à temperatura e pressão ambiente de $297 \pm 1K$ e 101,3kPa, respectivamente. Após esse procedimento, AC seguiu para filtragem, utilizando funis e papeis de filtros qualitativos da marca UNIFIL, de 15 cm de diâmetro. Posteriormente o AC foi desumidificado em estufa por 2 hora a $373 \pm 1K$.
2. Impregnação alcalina de AC. Após a limpeza ácida de AC, esse foi resfriado a temperatura ambiente a $297 \pm 1K$, em dessecadora, e inserido em diferentes Erlenmeyers contendo soluções de hidróxidos expressas na Tabela 3.1. A proporção de carvão e da solução alcalina utilizada foi de $0,2kg.L^{-1}$. O carvão permaneceu em imersão no Erlenmeyer por 4 horas, a temperatura e pressão ambiente. Em seguida,

filtraram-se os carvões modificados em mesmas condições que a etapa anterior. O carvão filtrado foi desumidificado em estufa a $373 \pm 1\text{K}$ por 4h.

Tabela 3. 1 - Designação dos carvões ativados alcalinizados

| Reagente | Designação |
|----------------------------|-----------------------------|
| Hidróxido de Sódio (1M) | AC-NaOH (1M) |
| Hidróxido de Sódio (0,1M) | AC-NaOH (0,1M) |
| Hidróxido de Potássio (1M) | AC-KOH (1M) |
| Hidróxido de Magnésio (1M) | AC-Mg(OH) ₂ (1M) |
| Hidróxido de Cálcio (1M) | AC-Ca(OH) ₂ (1M) |

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

3.2.1 Análise morfológica dos adsorventes

A avaliação da superfície dos adsorventes foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o Shimadzu Superscan SS-550 pertencente à Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (UFPE). Anterior à análise, as amostras permaneceram 24 horas em estufa a $373 \pm 1\text{K}$ e receberam uma pequena camada de ouro para fins de condução elétrica. Imagens nítidas da superfície dos carvões foram obtidas com ampliação de até de 5000x cuja escala é de ordem micrométrica.

3.2.2 Determinação das características texturiais dos carvões ativados

Foram determinadas a área superficial específica, o volume de poros, a área superficial de microporos e o volume de microporos utilizando-se a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K. O equipamento utilizado para determinação da isoterma foi o Sistema Acelerado de Área Superficial e Porosimetria, ASAP 2420, da MICROMERITICS[®] pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Anterior às análises, as amostras de 200mg, mensuradas em balança analítica, foram desgaseificadas a vácuo por duas horas, para fins de remoção de moléculas adsorvidas fisicamente na superfície do sólido (SING, 2001).

3.2.2.1 Determinação da área superficial específica e distribuição de poros

A mensuração da área superficial específica foi realizada aplicando-se o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) às isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K. A

metodologia para determinação fundamentou-se na norma ASTM 3663-03/2015 *Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers* e aplicou-se o software Physi ViewCalc[®] da MICROMERITICS[®]. O modelo de BET sugere que vários adsorventes completam a monocamada de adsorção de nitrogênio entre as pressões relativas (P/P_0) de 0,04 e 0,25. Efetuando-se a linearização da Equação 2.3, obtém-se a Equação 3.1. Nesse intervalo, calcula-se a quantidade de adsorbato retida na primeira camada (q_B), através dos coeficientes angular e linear, resultantes do ajuste linear dos dados.

$$\frac{P}{q \cdot [(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{q_B \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{q_B \cdot C_{BET}} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

Sendo: P é a pressão de equilíbrio; q , capacidade na pressão de equilíbrio; P_0 , a pressão de saturação; C_{BET} , a constante de BET; q_B , a capacidade de adsorbato na monocamada.

A partir e da seção transversal da molécula de N_2 (A), cujo valor é $16,2 \text{ \AA}$, estima-se a área superficial específica (S) do adsorvente através de (Equação 3.2) (LOWELL; SHIELDS, 2013):

$$S = \frac{q_B \cdot N \cdot A}{M_{N_2} \cdot m_{ad}} \quad (3.2)$$

Onde: N é o número de Avogadro; M_{N_2} , massa molar do gás nitrogênio; m_{ad} , massa da amostra de adsorvente.

A estimativa da distribuição do volume de poros foi realizada no software da MICROMERITICS, aplicando-se o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (1951). Onde, considerando a classificação de meso e macroporos da IUPAC (1982), a partir do resultado da distribuição do volume de poros do modelo, determinou-se o volume das cavidades associado ao meso e macroporos.

3.2.2.2 Determinação da área superficial e volume de microporos

O modelo estabelecido por De Boer *et al.*, (1966) foi aplicado aos dados da isoterma de N_2 com auxílio o software Physi ViewCalc[®] da MICROMERITICS[®]. O modelo de *t*-plot baseia-se no gráfico do volume retido de adsorbato (V_{adsor}) em função da largura média da monocamada do mesmo (t_L), a cada pressão relativa (P/P_0). As equações utilizadas para a estimativa da espessura da monocamada foram obtidas através das isotermas de materiais referenciais não-porosos ou são semi-empíricas, dentre elas há o modelo de Harkins-Jura (Equação 3.3) (LEOFANTI *et al.*, 1998):

$$t_L = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

Para o cálculo da espessura da monocamada, utilizou-se a equação de Harkins-Jura (Equação 3.3). O gráfico de $V_{adsor}(t_L)$, foi ajustado a uma reta onde os coeficientes angular e linear permitiram a determinação da área superficial (Equação 3.4) e volume de microporos, respectivamente, dos carvões ativados (LOWELL *et al.*, 2012).

$$S_{microporos} = \frac{15,47(K_m)}{t_L} \quad (3.4)$$

3.2.3 Análise termogravimétrica do carvão puro e do carvão tratado com NaOH (0,1M)

A análise termogravimétrica monitora a variação de massa da amostra (m_{ad}) em atmosfera inerte, em função temperatura (T). Visualizou-se a presença de reações exotérmicas e endotérmicas, e mudanças físicas no diagrama de T em função de m_{ad} . Essas existem em intervalos específicos de temperatura que permite a caracterização das amostras.

As análises de termogravimétricas foram realizadas em analisador térmico DTG-60 da Shimadzu, propriedade do POLICOM/UPE. Procedeu-se de acordo com ASTM *Standard Methods for Proximate analysis of Coal and Coke*, D 3172-73 1984 a D3175-73 1988. A amostra dos adsorventes, de aproximadamente 10 mg, foi colocada em cadinho cerâmico, que foi inserido na balança termogravimétrica e em atmosfera inerte (N_2), os carvões ativados foram aquecidos de 303,13 K a 1173,13 K, à uma taxa de 10 K por minuto. Após a temperatura de 1173,13 K, alterou-se a atmosfera para oxigênio.

3.2.4 Determinação da composição granulométrica do carvão ativado

A distribuição da granulometria do carvão ativado foi determinada segundo a norma NBR 7217, Agregados - Determinação da Composição Granulométrica (BRASIL, 1987). Anterior à análise, o carvão foi previamente seco em estufa a 373,13 K e 0,1MPa por 12h, sendo posteriormente resfriado em dessecadora à temperatura ambiente ($297,13 \pm 1K$). Aferiu-se em balança analítica 0,5 kg de carvão ativado e iniciou-se o peneiramento com agitação horizontal em agitador mecânico da marca Bertel.

As peneiras utilizadas eram de aço inox com 8” de diâmetro e 2” de altura da marca Bertel; estas foram inseridas no agitador, em ordem crescente de abertura no sentido vertical ascendente, essas têm MESH de 48, 100, 115, 150, 170, 200, 230, 270, 325, 400, 500 equivalentes a aberturas de 0,300, 0,15, 0,125, 0,106, 0,09, 0,075, 0,063, 0,053, 0,045, 0,038, 0,02 mm, respectivamente.

Determinou-se a distribuição de porcentagem da massa retida por abertura da peneira e a porcentagem acumulada (APÊNDICE A). Considerou-se o diâmetro médio da partícula aquele em que a distribuição cumulativa do diâmetro é 50%.

3.2.3 Determinação da massa específica do carvão ativado

A massa específica (ρ_p) foi determinada utilizando-se uma proveta graduada de $50 \pm 0,5$ mL com volume inicial (V_i) de água destilada. Ao instrumento volumétrico, adicionou-se m de massa de carvão ativado, mensurado em balança analítica e após 2 horas aferiu-se o volume final (V_f) da mistura (Equação 3.5).

$$\rho_p = \frac{m_{ad}}{V_f - V_i} \quad (3.5)$$

3.3 ESTUDOS ADSORTIVOS

Os estudos adsortivos consistiram na determinação da capacidade dinâmica de adsorção de gás carbônico em coluna de leito fixo, utilizando-se os carvões ativados. As capacidades de adsorção de CO₂ foram avaliadas por meio das curvas de saturações que foram modeladas numericamente e simuladas.

3.3.1 Aparato experimental

Todo o aparato experimental utilizado para as etapas dos estudos adsortivos foram realizados no laboratório POLICOM/UPE.

3.3.1.1 Sistema de adsorção

O sistema é de dimensão de escala de bancada, e é composto por reator de leito fixo (1); cilindros individuais de gás metano e gás carbônico de pureza superior a 99,9% da Linde Gases[®] (2); válvulas (3) e medidores de vazão (4), medidores de pressão (5); dutos de polietileno (6); cromatógrafo gasoso (7), conforme Figura 3.1. A linha de gás operou à fluxo contínuo e nas seguintes condições de vazão, pressão e temperatura, respectivamente:

0,0033L.s⁻¹; 0,1MPa; 297,13±1K. Utilizou-se a pressão atmosférica pois o biogás, efluente do biodigestor, tem pressão próxima à atmosférica, evitando-se o uso de compressores (ARYA *et al.*, 2014). A composição do gás afluente foi alterada em cada ensaio conforme Tabela 3.2.

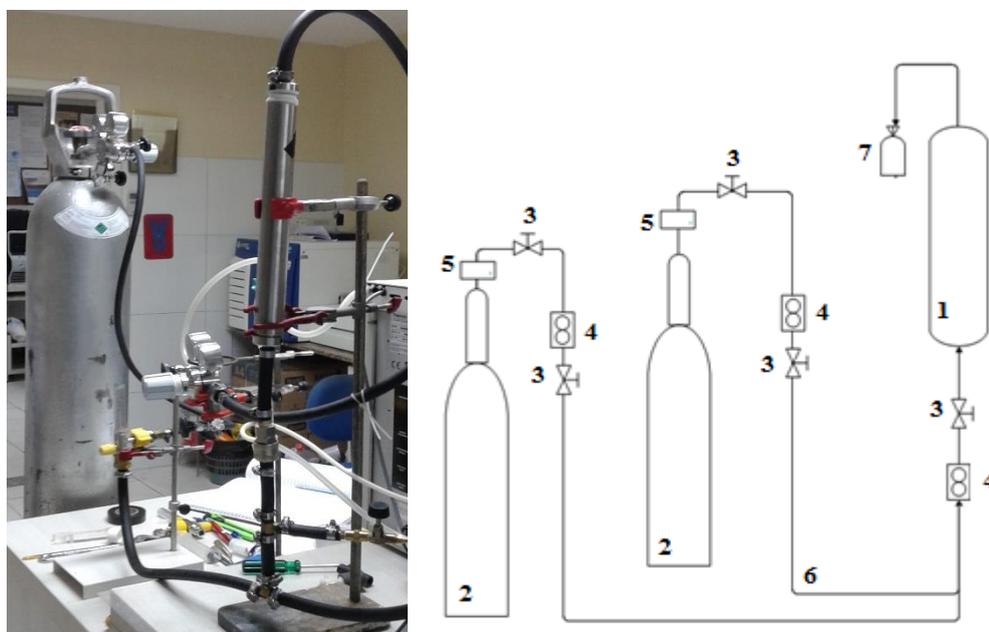


Figura 3. 1 – Sistema de adsorção utilizado, composto por: (1) reator de leito fixo, (2) cilindros individuais de gás metano e gás carbônico, (3) válvulas, (4) medidores de vazão, (5) medidores de pressão, (6) dutos de polietileno, (7) cromatógrafo gasoso.

Tabela 3. 2- Teor molar de dióxido de carbono e metano do gás de entrada.

| Ensaio | Percentual de CO ₂ da mistura gasosa (CO ₂ /CH ₄) do gás de entrada (% mol.mol ⁻¹) | | | | | |
|--------|--|-----------------|-------------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | AC | AC-NaOH (1M) | AC-NaOH (0,1M) | AC-KOH (1M) | AC- Mg(OH) ₂ (1M) | AC- Ca(OH) ₂ (1M) |
| A | 13,0 | 14,6 | 14,4 | 12,7 | 29,9 | 7,2 |
| B | 24,4 | 18,6 | 22,5 | 21,9 | 32,0 | 14,5 |
| C | 53,1 | 35,9 | 22,6 | 53,1 | 52,2 | 20,6 |
| D | - | - | 41,1 | - | - | 42,3 |
| E | - | - | 44,7 | - | - | - |

3.3.1.2 Reator de leito fixo

O processo de adsorção foi realizado em coluna de leito fixo de aço inoxidável com extremidades rosqueáveis e conexões para as tubulações. A coluna está orientada na direção vertical e o fluxo de gás percorre o leito em sentido ascendente. O diâmetro interno do reator

é 28 mm, o leito útil é de 187 mm, a massa dos carvões ativados foi de aproximadamente 10 g, em cada ensaio.

O recheio da coluna era composto por camadas, cujo arranjo de camadas era semelhante ao empacotamento utilizado por Tsai, Jeng e Chiang (2001). Portanto, o leito fixo era composto por pedra porosa (acoplada a extremidade inferior do reator), lã de vidro (1), esferas de boro silicato de 5mm de diâmetro (2), lã de vidro (3), carvão ativado (4), lã de vidro (5), esferas de boro silicato(6) e lã de vidro (7) (Figura 3.2). As esferas de boro silicato e a pedra porosa tem o objetivo de aumentar a uniformidade do fluxo reduzindo a possibilidade de formação de caminho preferencial (TSAI; JENG; CHIANG, 2001), já a lã de vidro é utilizada para manter os materiais de empacotamento em posições fixas (FINOCCHIO, *et al.*, 2009)

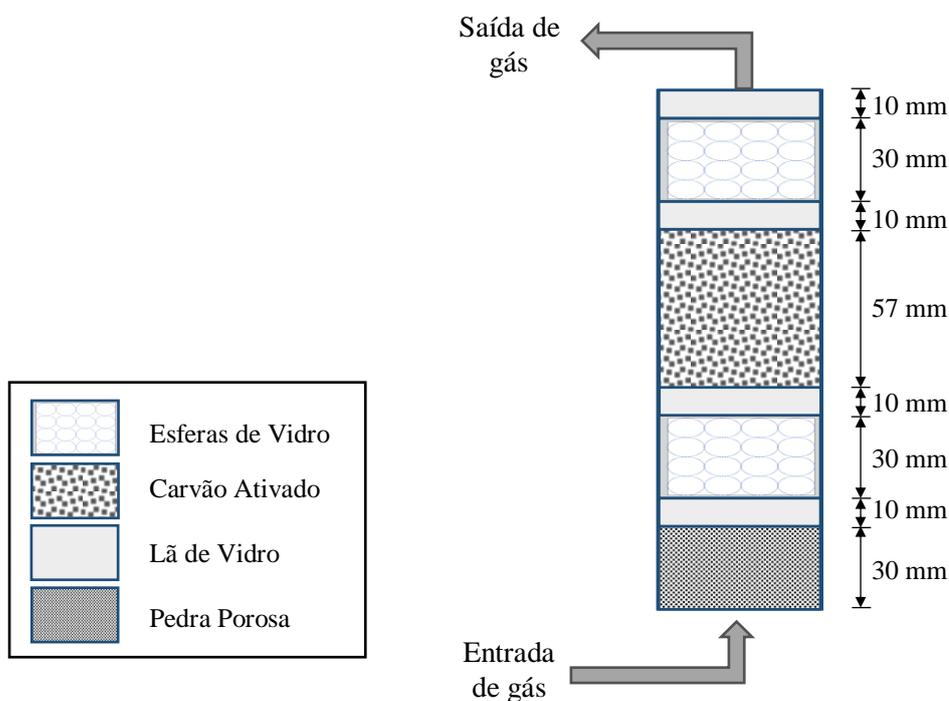


Figura 3. 2 – Esquema de empacotamento da coluna de adsorção
Fonte: Adaptado de Accioly *et al.* (2016)

A fração de vazios do leito (ε) foi determinada considerando-se o adsorvente como um aglomerado irregular, e portanto aplicando-se a Equação 3.6 (PUSHNOV,2006):

$$\varepsilon = \frac{1,5}{(D_L/d_p)} + 0,35 \quad (3.6)$$

Sendo: D_L é o diâmetro da coluna; d_p , diâmetro da partícula.

Segundo Pushnov (2006) o resultado de ε obtido através da Equação 3.6 tem erro de $\pm 10,47\%$.

3.3.1.3 Análise cromatográfica

As composições volumétricas de gás metano, gás carbônico e gás nitrogênio das amostragens foram determinadas através do TRACE GC ULTRA, cromatógrafo da marca Thermo Scientific, pertencente ao POLICOM/UPE. O equipamento tem coluna capilar de fase estacionária tipo Mol Sieve 5A de 30m de comprimento e 0,53mm de diâmetro e com espessura de filme de 1 μ m de marca RESTEK. O gás de arraste foi o hidrogênio, com fluxo de 3,0mL.min⁻¹. Acoplado ao cromatógrafo, há o Detector de Condutividade Térmica (TCD) cuja temperatura de transferência e de bloco são de respectivamente, 463 K e 473 K. O forno inicia a temperatura de 423 K e permanece nessa condição por 2 minutos, após essa condição aumenta a temperatura até 553 K à uma taxa de 20 K por minuto. O forno permanece à 553K por 1 minuto.

Os resultados das análises são apresentados em unidade de %mol.mol⁻¹, cujo erro relativo é de 5%. Anterior às análises das amostras, realizou-se a calibração externa utilizando-se padrões dos gases. Os procedimentos para calibração estão no APÊNDICE B.

3.3.2 Dinâmica de adsorção

Os perfis de concentração em função do tempo foram elaborados através das amostragens do gás efluente, em instantes progressivos, onde cessaram-se as amostras no tempo de saturação do leito (t_{sat}), instante no qual a composição do gás de saída é 97% à do gás de entrada (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Os resultados, determinados por cromatografia a gás, foram expostos de acordo com a concentração molar relativa (C_s/C_a , onde C_s é a concentração molar do gás efluente e C_a é a do gás afluente) em função do tempo.

A partir do perfil de concentração do gás carbônico, determina-se as características da dinâmica da coluna de adsorção, isto é, a capacidade dinâmica de saturação e de ruptura, instante de ruptura e de saturação (WILCOX, 2012). Nessa condição, determinam-se esses parâmetros utilizando-se o ajuste dos dados a curva tipo “S”. Portanto, à todos os resultados aplicaram-se a seguinte sigmoide de Boltzmann (Equação 3.7):

$$\frac{C_s}{C_a} = \frac{(B_1 - B_2)}{1 + e^{(t - t_0)/L_t}} + B_2 \quad (3.7)$$

Onde os parâmetros são: B_1 , o limite inferior função; B_2 , o limite máximo da função; t_0 , o centro da sigmoide; e L_t , está associado a largura da curva.

A capacidade de dinâmica de saturação (q_{tsat}) e de ruptura específica (q_{trup}) são determinados através da integral da Equação 2.7 que, em termos de fração molar relativa, é expresso por (Equação 3.8):

$$q_t = \frac{1}{m} \cdot \int_0^t Q \cdot \left(\frac{C_s}{C_a} - 1 \right) dt \quad (3.8)$$

Onde: Q é vazão de gás carbônico; t , tempo.

Adotou-se como instante de ruptura (t_{rup}) o tempo em que a concentração molar do gás carbônico, no gás de saída da coluna, é 3,5%. Esse teor de CO_2 é o limite máximo do mesmo na composição do biometano no Brasil, excetuando na região norte, onde se admite-se maiores teores (ANP, 2015). O instante de ruptura é o tempo operacional da coluna em que o fluxo contínuo de biogás, na entrada do reator, é conduzido a outra coluna adsorvedora, sendo, portanto, um parâmetro relevante ao método de separação. Aplicou-se o método numérico de Simpson para resolução da integral da Equação 3.8.

Anterior a obtenção das curvas de saturação em carvões ativados, avaliou-se o tempo de residência do dióxido de carbono, em leito de esferas de boro silicato. Avaliou-se se a pedra difusora e a lã de vidro retém o gás carbônico ou/e gás metano, através das curvas de saturação, em leitos compostos por apenas esses materiais, separadamente.

3.3.3 Modelagem da dinâmica de adsorção.

A modelagem da transferência de gás carbônico do fluido à superfície do carvão ativado consistiu na resolução simultâneas da equação da continuidade (Equação 2.11), do modelo de Força Motriz Linear (Equação 2.15) e do modelo de Freundlich (Equação 2.16). Para simplificação do sistema de equações, as seguintes considerações foram aplicadas:

- Fluido de densidade constante (DANTAS *et al.*, 2011, KIM; NAM; KANG, 2015);
- Supõe-se que o fluido percorre o leito a velocidade constante (BALSAMO *et al.*, 2013);

- Fluido modelado como um gás ideal (DANTAS *et al.*, 2011, KIM; NAM; KANG, 2015);
- Escoamento tipo pistonado com dispersão axial (BALSAMO *et al.*, 2013, DANTAS *et al.*, 2011, KIM; NAM; KANG, 2015);
- Desconsiderou-se a dispersão radial pois o diâmetro da coluna é maior que o diâmetro da partícula (BALSAMO *et al.*, 2013, DANTAS *et al.*, 2011, KIM; NAM; KANG, 2015);

O sistema de equações que compõe o modelo numérico é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AZ} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial v C_A}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} \quad (2.09)$$

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = K_L \cdot (q_A^* - \bar{q}_A) \quad (2.10)$$

$$q = k_f \cdot C^{n_f} \quad (2.4)$$

Para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais, aplicou-se a seguinte condição inicial (Equação 3.9) e as condições de contorno de Danckwerts (Equação 3.10 e Equação 3.11):

$$C_A=0 \quad (3.9)$$

Para todo z em t=0;

Em z=0

$$D_{AZ} \frac{\partial C_A}{\partial z} = -u (C_A|_{z=0^-} - C_A|_{z=0}) \quad (3.10)$$

Em z=L, onde L é o comprimento total do leito adsorvedor

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (3.11)$$

A resolução do sistema de equações diferenciais parciais foi realizada utilizando a função *pdepe* do MATLAB®.

3.3.4 Isotermas de adsorção de gás carbônico

A análise do equilíbrio de adsorção do gás carbônico com o carvão ativado foi realizada segundo Goel, Bhunia, Bajpai (2016), onde os autores consideram que, no instante em que o leito está saturado, o gás carbônico presente no fluido está em equilíbrio dinâmico

com esse gás retido no adsorvente e, portanto, a partir da Equação 3.8, determinam a capacidade dinâmica de CO₂ que foi ajustada aos modelos de isotermas de adsorção, procedimento esse realizado também por Lee *et al.* (2012) e Balsamo *et al.* (2013).

Portanto, a partir das diferentes capacidades dinâmicas de adsorção de gás carbônico resultantes dos ensaios adsorptivos na coluna, a pressão e a vazão de gás afluente constantes, variando-se pressão parcial de gás carbônico conforme a Tabela 3.2, ajustou-se os modelos de equilíbrio de adsorção termodinâmico linearizados, presentes na Tabela 3.3, para o carvão que exibiu melhor desempenho de adsorção de CO₂.

Tabela 3.3 - Modelos de equilíbrio de adsorção aplicados

| Modelo de isoterma de adsorção | Equação | Equação linearizada |
|--------------------------------|---|---|
| Linear | $q = k_R \cdot C$ | - |
| Langmuir | $q = \frac{q_L \cdot b_L \cdot C}{(1 + b_L \cdot C)}$ | $\frac{1}{q} = \frac{1}{(q_L)} + \frac{1}{(q_L \cdot b_L \cdot C)}$ |
| Freundlich | $q = k_F \cdot C^{1/n_f}$ | $\log q = \log k_F + \frac{1}{n_f} \cdot \log C$ |

3.4 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE GIBBS DAS REAÇÕES ENTRE O CARBONO E OS HIDRÓXIDOS

A espontaneidade de possíveis reações entre o carbono grafite (principal elemento do carvão) e hidróxidos de sódio, de potássio, de magnésio e de cálcio, como também a espontaneidade das reações entre os hidróxidos e o dióxido de carbono foram avaliados a partir da lei de Hess aplicada à energia livre de Gibbs dos componentes puros no estado padrão a $298,13 \pm 1\text{K}$ (T_i) (Equação 3.12).

$$\Delta G_{\text{reação}}^{\circ} = \sum n \Delta G_f^{\circ}[\text{produtos}] - \sum n \Delta G_f^{\circ}[\text{reagentes}] \quad (3.12)$$

Sendo: $\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}$ é a energia livre da reação no estado padrão; n , o número de mols; ΔG_f° , a energia livre de Gibbs de formação no estado padrão.

Para a avaliação da espontaneidade das reações entre carbono (grafite) e as substâncias alcalinas à $373,13 \pm 1\text{K}$ (T_f), aplicou-se equação de Gibbs-Helmoltz que associa variação dessa característica termodinâmica com a temperatura (Equação 3.13).

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = \Delta H_{\text{reação}}^{\circ} \quad (3.13)$$

Sendo: $\Delta H_{\text{reação}}^{\circ}$ é entalpia da reação nas condições padrões, T, temperatura; P, pressão constante do sistema.

A Equação 3.14 foi desenvolvida aproximando-se as derivadas parciais por diferenças finitas, obtendo-se:

$$\frac{\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}(T_f)}{T_f} - \frac{\Delta G_{\text{reação}}^{\circ}(T_i)}{T_i} \approx \Delta H_{\text{reação}}^{\circ} \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (3.14)$$

Essa análise foi realizada pois os reagentes (C(grafite) + Hidróxidos) foram submetidos a $373,13 \pm 1\text{K}$ durante o preparo dos carvões alcalinizados, na etapa de secagem dos carvões. Portanto, avaliou-se a possibilidade dessas reações existirem na temperatura ambiente ($298,13 \pm 1\text{K}$) e a $373,13 \pm 1\text{K}$, que os carvões modificados foram submetidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os procedimentos previamente descritos na metodologia, apresentam-se os resultados a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS

As análises dos adsorventes em relação a sua composição e estrutura porosa são fundamentais aos processos adsortivos. Portanto, todos os carvões ativados foram avaliados quanto:

- À morfologia, através da Microscopia Eletrônica de Varredura;

Aplicando-se modelos as isotermas de nitrogênio líquido:

- À área superficial total específica, utilizando-se o modelo de BET;
- À área superficial específica de microporos, através do modelo de t-plot;
- Ao volume de meso e macroporos, utilizando-se do modelo de BJH;
- Ao volume de microporos, após o uso do modelo de t-plot;
- Ao diâmetro médio dos poros, aplicando-se o modelo de BJH.

Além desses parâmetros estruturais, o carvão ativado puro e o carvão ativado modificado em solução de NaOH 0,1M foi averiguado quanto:

- À composição de cinzas, carbono fixo, carbonos voláteis e umidade, realizando-se a análise termogravimétrica.

4.1.1 Avaliação morfológica dos carvões ativados

A partir da microscopia eletrônica de varredura, analisaram-se as superfícies dos carvões ativados. No carvão ativado puro, foram observadas partículas de dimensões na ordem de 100 μ m (Figura 4.1), com sólidos do tipo aglomerado de placas e do tipo agrupamento de cilindros. As partículas tipo placas alongadas foram visualizadas também no carvão ativado comercial da marca MERCK na análise de Moraes *et al.* (2015). Os estruturados do tipo agrupamento de cilindros foram observados também nos carvões ativados produzidos por Wei *et al.* (2012). As cavidades visualizadas são, em geral, os macroporos, cujos diâmetros de abertura são superiores à 0,05 μ m. As aberturas das cavidades apresentam conformação semelhante à fendas e à cilindros (Figura 4.2).

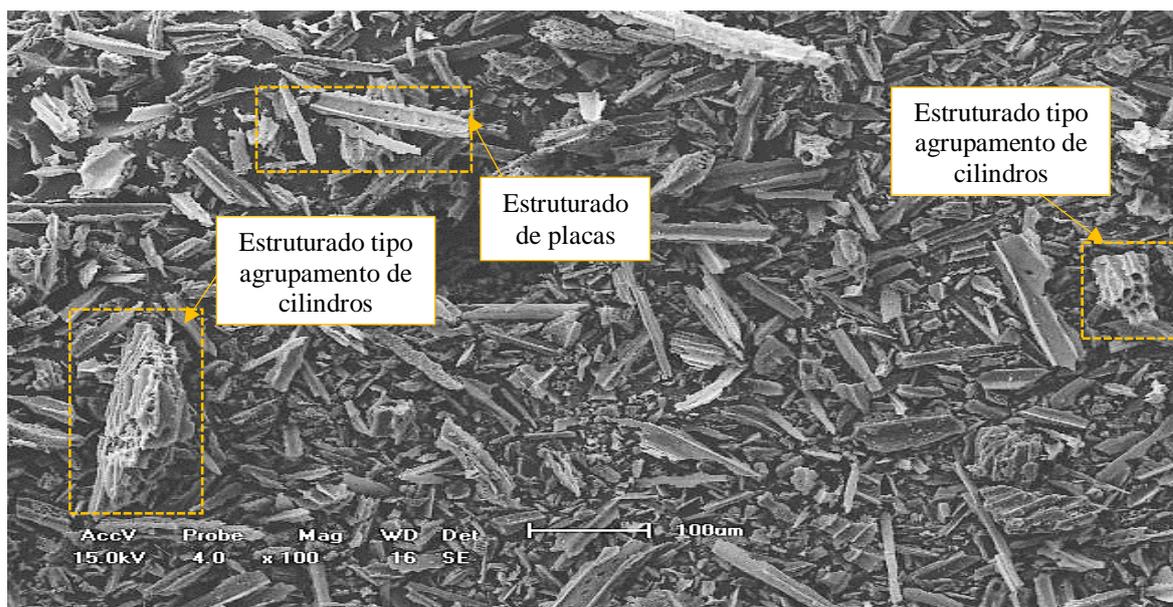


Figura 4. 1- Análise de MEV do carvão ativado puro da marca ISO FAR, em escala de 100µm para 1 cm, onde particulados do tipo aglomerados de placas e de cilindros são visualizados.

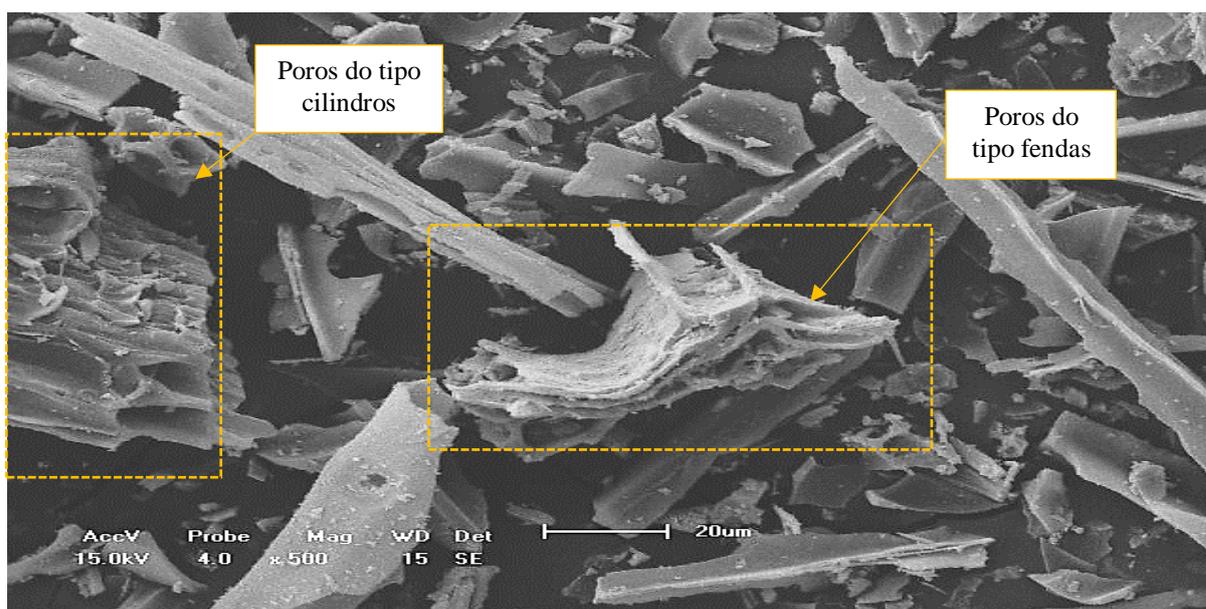


Figura 4. 2 – Análise de MEV do carvão ativado puro em escala de 20µm para 1 cm. Destacam-se os poros dos tipos fenda e cilíndrico.

Observa-se a superfície aproximadamente uniforme e, realizando-se uma análise preliminar, não se visualiza os meso e microporos (Figura 4.3), diferentemente do observado em Wei *et al.* (2012). A variação da textura do carvão ativado é característica frequente desse material e, portanto, esse tem ampla distribuição de poros e conformação de abertura de poros (MARSHAL; RODRIGUEZ, 2006). Alvarez *et al.* (2004) destacaram a relevância

dos macroporos ao propor que esses facilitam o acesso às cavidades internas onde são considerados os poros de transporte. Portanto, a existência dos macroporos é importante para a difusão do gás carbônico no interior do sólido, facilitando o acesso aos meso e microporos. Em relação aos poros de diâmetro inferiores aos macroporos, Alvarez *et al.* (2004) atribuem a eles a função predominante de adsorção e/ou reação, uma vez que tem área superficial maior, sendo esta área acessível. A não visualização dos micros e mesoporos através da análise MEV sugere uma quantidade reduzida dos mesmos e, portanto, uma reduzida área superficial do carvão ativado sendo importante a melhoria da superfície do carvão ativado para aumentar sua capacidade de adsorção do gás carbônico.

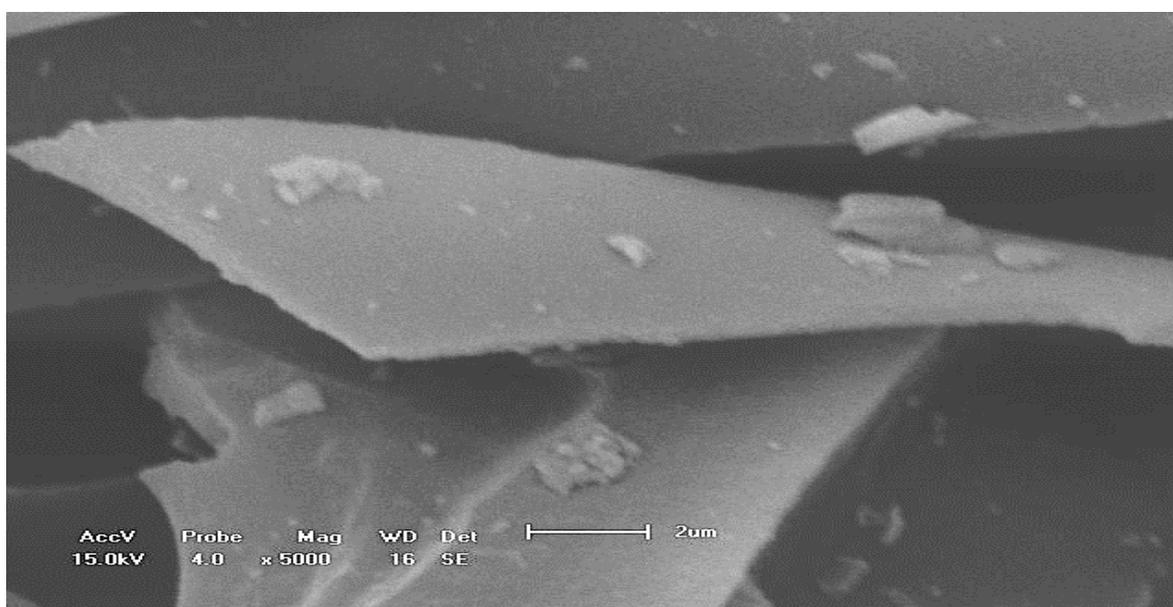


Figura 4. 3 – Análise de MEV do carvão ativado puro, em escala de 2 μ m para 1cm, observa-se a superfície aproximadamente uniforme.

Os carvões ativados modificados em soluções alcalinas apresentam arquiteturas análogas ao carvão ativado puro. Essa semelhança é observada ao comparar as Figura 4.1 e Figura 4.2 à Figura 4.4 e visualizar-se os particulados tipo agrupamento de cilindros e, aglomerado de placas no carvão ativado modificado.

Na Figura 4.5, visualiza-se os macroporos presentes em todos os carvões ativados modificados e observa-se a presença de depósitos sobre as superfícies dos carvões modificados (Figura 4.6 e Figura 4.7) onde se atribui à impregnação em solução alcalina a existência dos depósitos.

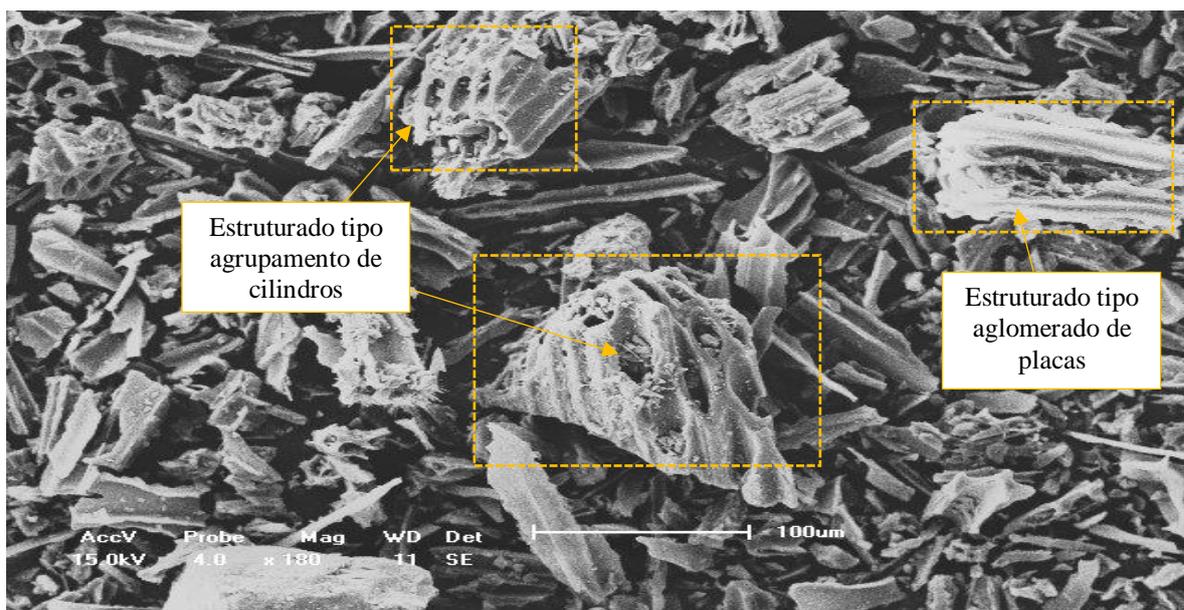


Figura 4. 4 – Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de sódio a 0,1M, em escala de 100µm para 1cm, poros cilíndricos, particulados tipo aglomerados de cilindros.

A partir de uma análise preliminar, a presença dos depósitos contribui para o bloqueio dos poros e, por conseguinte, dificulta e/ou impede o acesso do gás carbônico à área superficial, desfavorecendo capacidade de adsorção desse gás. No entanto, a depender da composição do depósito é possível que esse contribua para atração do CO₂ a superfície através da reação química ou das forças eletrostáticas, e, portanto, apesar da área superficial reduzida esses aglomerados podem aumentar a capacidade de reter o gás carbônico.

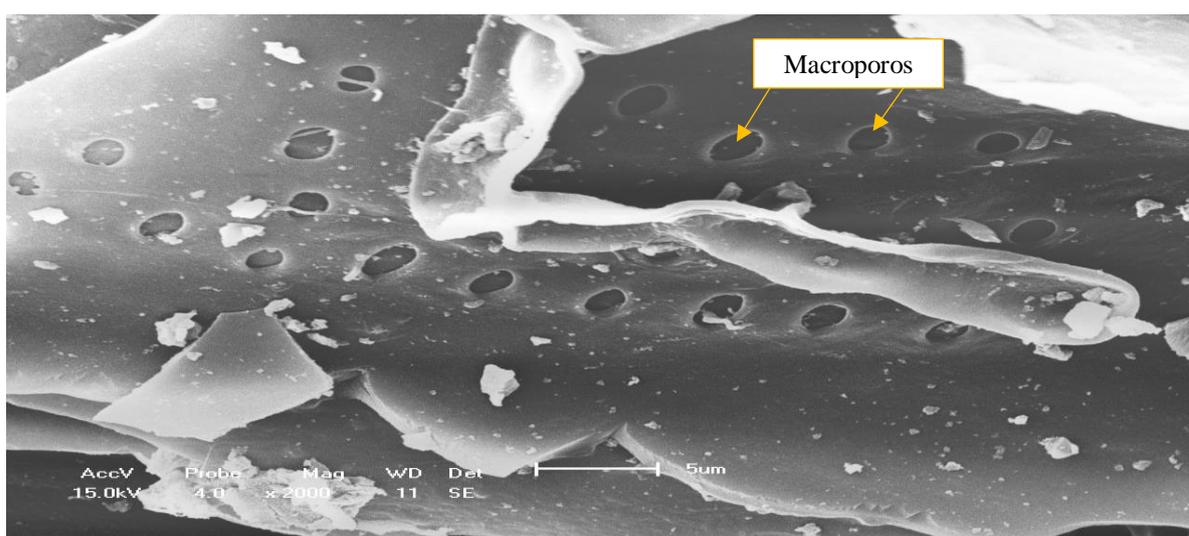


Figura 4. 5 - Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de sódio a 0,1M, em escala de 5µm para 1cm. Visualização dos macroporos.

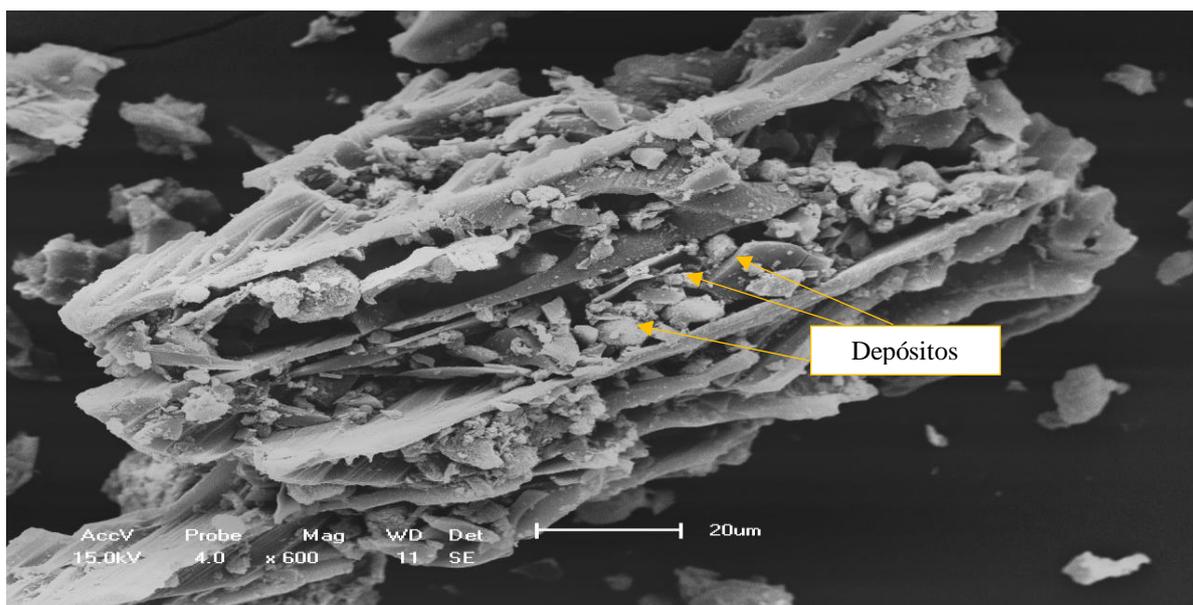


Figura 4. 6 - Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de magnésio a 1,0M, em escala de 20 μ m para 1cm. Visualização de depósitos sobre os poros.

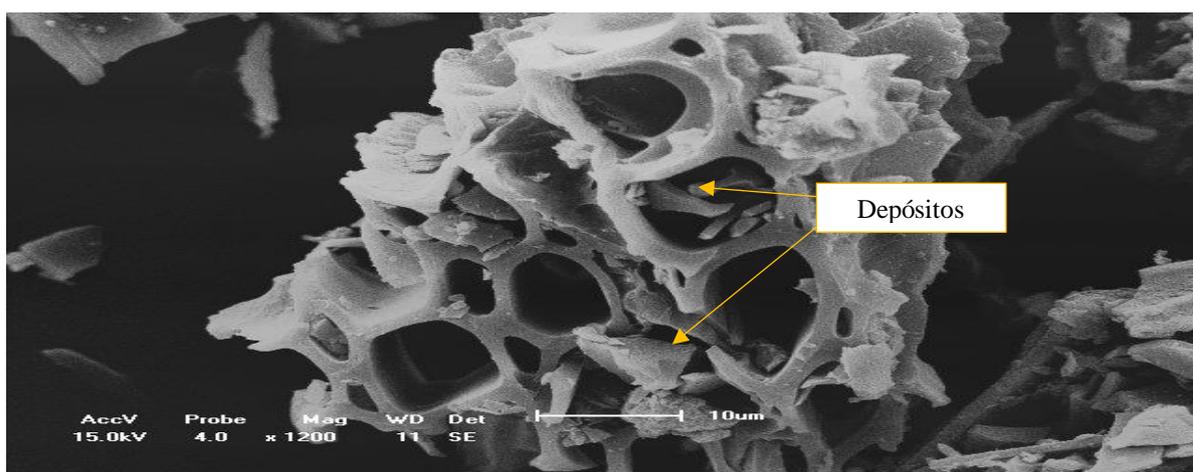


Figura 4. 7 - Análise de MEV do carvão ativado modificado em hidróxido de potássio a 1,0M, em escala de 10 μ m para 1cm, visualização de depósitos sobre os poros.

A Figura 4.8 compara os carvões tratados com hidróxido de sódio nas concentrações de 0,1M (Figura 4.8 (a)) e 1,0M (Figura 4.8 (b)), a análise dos poros a partir dessa figura sugere uma maior presença de depósitos sobre a superfície do carvão ativado modificado com hidróxido de sódio à maior concentração de 1,0M. Visualiza-se, também, na Figura 4.8 (b), o bloqueio dos poros cilíndricos no carvão que poderá resultar em menor superfície livre para o adsorbato, como visualizado na Figura 4.6 e Figura 4.7. A partir da Figura 4.9, visualiza-se a superfície do carvão modificado com NaOH 0,1M, onde observa-se uma superfície não uniforme com pequenos orifícios indicando a presença de poros menores.

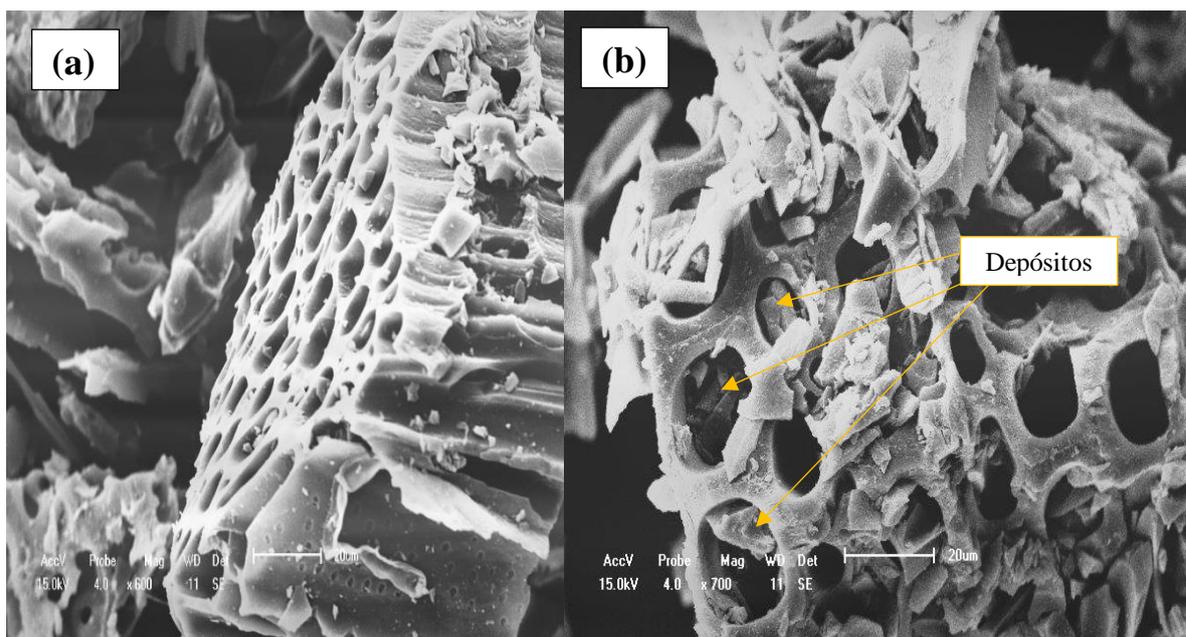


Figura 4. 8 - Análise MEV, em escala de $20\mu\text{m}$ para 1cm , de carvão ativado modificado em (a) solução de hidróxido de sódio a $0,1\text{M}$ e em (b) hidróxido de sódio a $1,0\text{M}$ com ampliação de $700\times$.

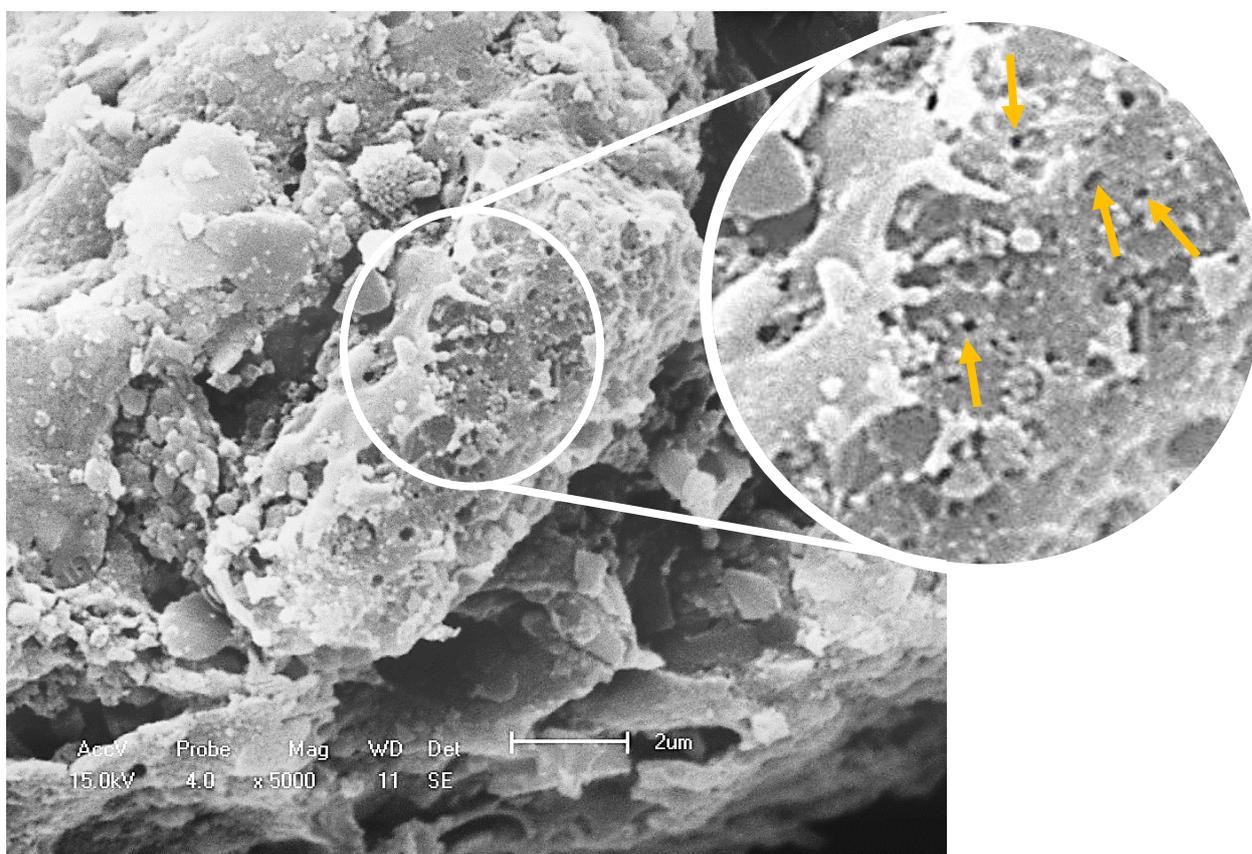


Figura 4. 9 - Análise MEV de carvão ativado a NaOH ($0,1\text{M}$), em escala de $2\mu\text{m}$ para 1cm . Possível observação de menores cavidades.

A visualização dos depósitos sobre a superfície é relevante, pois os aglomerados podem aumentar a interação adsorbato e adsorvente e/ou a resistência à transferência de gás carbônico no sólido, ambos influenciando na capacidade de retenção da molécula alvo, isto é o gás carbônico. A impregnação de metais alcalinos e alcalinos terrosos sobre os adsorventes para captura de CO₂ foi avaliada por Lee *et al.* (2012). Os autores utilizaram a impregnação com solução 1M de cloreto de lítio, acetato de potássio, cálcio e magnésio, separadamente. Os resultados mostraram que todos os carvões impregnados apresentaram área superficial específica reduzida, em relação ao carvão ativado puro. Essa redução foi atribuída ao bloqueio dos poros por íons metálicos dos metais. No entanto, ao averiguarem a capacidade dinâmica de adsorção de gás carbônico, a 1 bar, todos os carvões modificados foram superiores ao carvão puro, sendo a quantidade de gás carbônico retida de 0,19, 0,25, 0,26, 0,3 e 0,32 mol.kg⁻¹ para o carvão puro, o carvão modificado em acetato de lítio, potássio, cálcio e magnésio, respectivamente.

Em relação ao carvão ativado, cadeias carbônicas o compõem e grupos funcionais estão ligados às cadeias. Ao introduzir uma base de Lewis (os hidróxidos), reduz-se acidez do carvão ativado, favorecendo a captura do dióxido de carbono, molécula de característica ácida (PLAZA *et al.*, 2009; SHAFEEYAN *et al.*, 2010)

4.1.2 Caracterização dos carvões ativados quanto aos atributos texturiais

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K são aplicadas para, indiretamente, quantificar as características texturiais relevantes dos adsorventes. Porém, uma avaliação qualitativa desses gráficos fornece *insights* sobre a estrutura porosa dos carvões ativados.

Observa-se na Figura 4.10 que o carvão puro retém a maior quantidade de nitrogênio até a pressão relativa em que considera-se a formação da monocamada ($P_0/P = 0,3$), resultando em uma área superficial específica mais elevada que os demais carvões. Avalia-se que o carvão cujo agente alcalino foi NaOH (0,1M) adsorve mais N₂ que aquele tratado pela mesma solução, porém à concentração maior (1,0M).

Em relação às curvaturas das isotermas de adsorção favorável nitrogênio a 77 K (Figura 4.10), todos os carvões ativados têm gráfico semelhante ao Tipo IV. Porém, para os carvões modificados, há um crescimento lento das isotermas de adsorção de nitrogênio, possivelmente associado a uma maior existência de microporos nas estruturas dos carvões

modificados (Lu *et al.*, 2008). A isoterma do tipo IV está vinculada, além da existência de microporos, à presença concomitante de meso e/ou macroporos que permite a adsorção de gás nitrogênio em multicamadas. A existência de mesoporos é corroborada para todos os carvões através da histerese, que está frequentemente relacionada à condensação capilar do nitrogênio. Para todos os carvões, observou-se a histerese tipo H3 que está associada às partículas com arquitetura de placas e poros semelhante às fendas (IUPAC, 1982), corroborando as características visualizadas na microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.1, Figura 4.4).

Os modelos de BET, BJH e t-plot permitiram uma avaliação quantitativa das características estruturais dos carvões (Tabela 4.1).

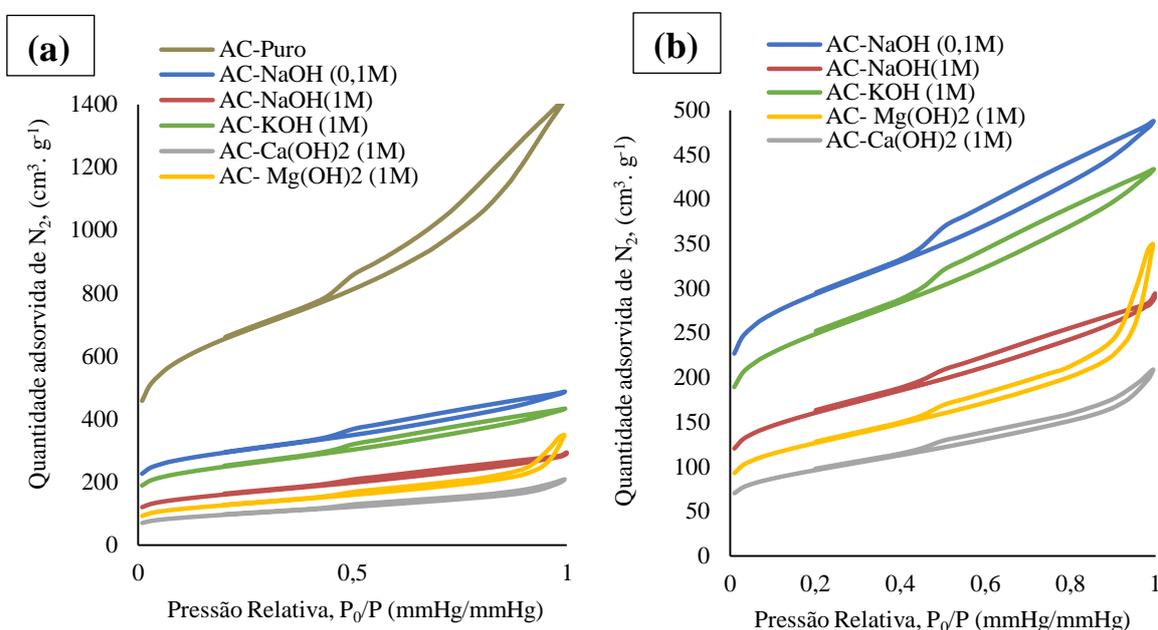


Figura 4. 10 - Isothermas de adsorção de nitrogênio a 77K para (a) todos os carvões ativados, (b) demonstra apenas os carvões modificados.

Tabela 4. 1- Características estruturais dos carvões ativados.

| Carvão | Área superficial (m ² .g ⁻¹) | Área de microporos (m ² .g ⁻¹) | Volume | | |
|-----------------------------|---|---|--|---|--|
| | | | Macroporos (cm ³ .g ⁻¹) | Mesoporos (cm ³ .g ⁻¹) | Microporos (cm ³ .g ⁻¹) |
| AC-Puro | 2284,18 | 870,54 | 1,06 | 0,46 | 0,39 |
| AC-NaOH (0,1M) | 1009,94 | 535,18 | 0,24 | 0,18 | 0,25 |
| AC-NaOH (1M) | 859,43 | 401,69 | 0,22 | 0,17 | 0,18 |
| AC-KOH (1M) | 557,12 | 235,98 | 0,16 | 0,12 | 0,11 |
| AC-Mg(OH) ₂ (1M) | 440,92 | 175,46 | 0,30 | 0,10 | 0,08 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | 335,21 | 125,26 | 0,14 | 0,08 | 0,06 |

A partir dos dados da Tabela 4.1, observa-se que o carvão ativado puro tem estrutura física maior que os demais carvões modificados. Segundo Plaza *et al.* (2007), a impregnação por solução resulta no bloqueio de microporos, fato observado na Tabela 4.1. Além dos microporos, os volumes de meso e macroporos e as áreas específicas reduziram após a impregnação. Essa diminuição das características texturiais após modificação em soluções também é observada por: Tan *et al.* (2014) e em Lu *et al.* (2008). As Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8 sugerem a presença de depósitos sobre a superfícies dos macroporos que contribuem para esses resultados.

Avalia-se a distribuição do volume exibida na Figura 4.11. Os carvões ativados, com exceção de AC-Mg(OH)₂ (1,0M), têm maiores volumes de cavidade em diâmetros de 80 e 240 Å. Observa-se também que os carvões impregnados têm o perfil semelhante ao carvão ativado puro, havendo picos nos gráficos em diâmetros de 80, 240 e 511 Å e decaimentos em 40, 200 e 430 Å, sugerindo que, possivelmente, a modificação não gerou novas cavidades na estrutura do carvão. Para o AC-Mg(OH)₂ (1,0M) há uma tendência de curva semelhante aos demais carvões, porém com uma redução acentuada de volume de poros abaixo de 511 Å, sinalizando um maior depósito sobre a superfície dos poros de 0 a 511 Å. A Figura 4.11(a) realça os perfis na região dos micros e mesoporos.

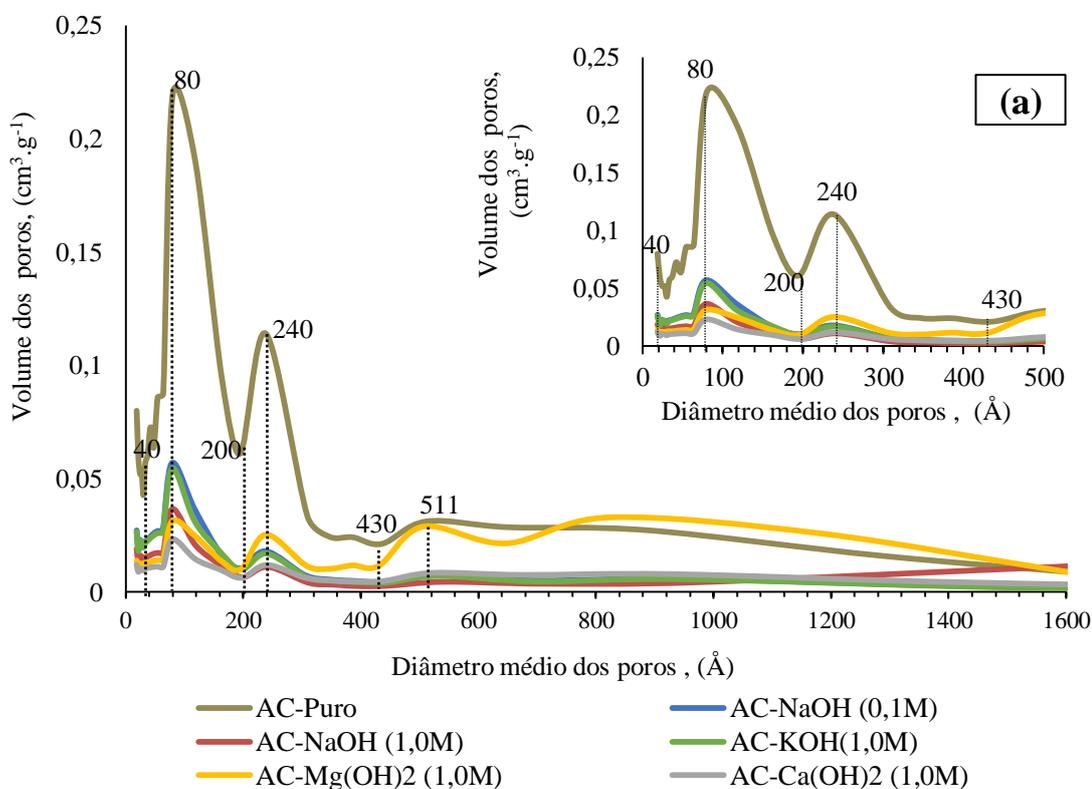


Figura 4. 11 - Distribuição de meso e macroporos de todos os carvões ativados e (a) ampliação da distribuição na região dos mesoporos.

4.1.2.1 Comparação das características texturiais dos carvões modificados.

Os parâmetros área superficial total, área superficial de microporos e volume de microporos têm o mesmo comportamento ao comparar essas características dos carvões modificados com as do carvão puro. Portanto, utilizou-se como parâmetro de comparação a área de microporos. Observou-se que o carvão tratado em solução de hidróxido de sódio 0,1M teve menor redução de área de microporos e que o aumento da concentração de NaOH para 1,0M resultou em maior redução de área de microporos (Tabela 4.2).

Em relação aos diferentes hidróxidos utilizados na impregnação, buscou-se relacionar o percentual de área de microporos com o raio iônico do metal alcalino por meio da solubilidade do hidróxido em água de cada agente de impregnação. Averigua-se que nos hidróxidos de metais de uma mesma família quanto mais solúvel o hidróxido menor o percentual de área de microporos remanescente após tratamento alcalino (Tabela 4.2 e Tabela 4.3). A solubilidade, por sua vez, está associada à energia solvatação e a energia de rede, onde ambos dependem do raio iônico. Para os hidróxidos à medida que o raio iônico aumenta em um grupo da tabela periódica, maior a solubilidade do composto (Tabela 4.3) (COX, 2004, MC-GRAW HILL, 2015). Logo, em relação aos íons alcalinos presentes nos hidróxidos utilizados, Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , à medida que se aumenta o raio iônico reduz-se em termos quantitativos as características físicas do carvão modificado (Tabela 4.1 e Tabela 4.2).

Tabela 4. 2 - Comparativo das características de microporos dos diferentes carvões.

| Carvão Ativado Modificado | Percentual de área microporos em relação ao carvão ativado puro (%) | Diâmetro dos poros (Å) |
|---------------------------|---|------------------------|
| Carvão puro | - | 57,71 |
| NaOH (0,1M) | 44,21 | 47,08 |
| NaOH (1M) | 37,62 | 46,67 |
| KOH (1M) | 24,39 | 47,16 |
| Mg(OH) ₂ (1M) | 19,30 | 74,36 |
| Ca(OH) ₂ (1M) | 14,67 | 54,87 |

Comparando-se o percentual de volume de microporos em relação ao volume total de poros e o diâmetro médio dos poros do carvão ativado puro com os demais carvões (Tabela 4.2 e Figura 4.12), averigua-se que ambos os parâmetros dos carvões modificados são diferentes dos valores desses parâmetros para o carvão ativado puro. É plausível que

após o tratamento alcalino a deposição dos aglomerados sobre a superfície dos carvões modificados sucedeu-se não uniformemente.

Tabela 4.3 - Solubilidade e raio iônico dos hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio em água.

| Composto alcalino | Grupo na tabela periódica | Raio iônico do cátion (pm) | Solubilidade do composto em 100g de água | Temperatura |
|-----------------------|---------------------------|----------------------------|--|-------------|
| Hidróxido de sódio | Metais | 1,02 | 109g | 20°C |
| Hidróxido de potássio | Alcalinos | 1,38 | 112g | 20°C |
| Hidróxido de magnésio | Metais Alcalinos | 0,72 | 0,0009g | 18°C |
| Hidróxido de cálcio | Terrosos | 1,00 | 0,42g | 30°C |

Fonte: (SPEIGHT, 2005, BURROWS *et al.*, 2013).

O método de preparo dos adsorventes é relevante, pois a modificação altera as características estruturais dos mesmos, como foi observado nos carvões modificados por meio da Tabela 4.1 Tabela 4.2 Figura 4.11 e Figura 4.12. Sendo adsorção de gás carbônico dependente também dos parâmetros estruturais do carvão é, portanto, importante a análise de como a impregnação alterou o carvão ativado.

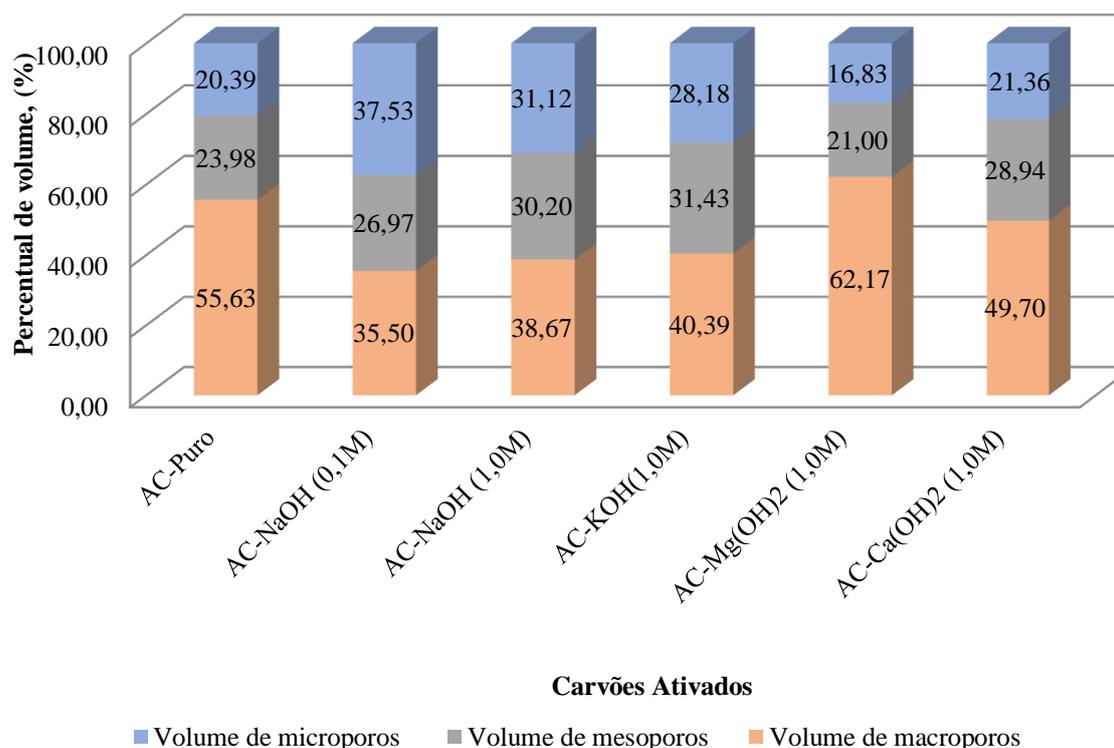


Figura 4.12 - Percentual de volume de micro, meso e macroporo dos carvões ativados

4.1.3 Conteúdo de cinzas, carbonos fixos e voláteis de AC e AC-NaOH (0,1M)

Observa-se, a partir da análise termogravimétrica (Figura 4.13), a perda inicial de água vinculada ao carvão. Essa etapa de remoção de água para o carvão ativado puro e carvão modificado é realizada à temperatura próxima a 100 °C. No entanto, segundo a Tabela 4.4, verifica-se que carvão ativado modificado com NaOH a 0,1 M tem maior teor de umidade que o carvão puro, resultado associado ao hidróxido de sódio presente no carvão. Havendo o composto alcalino na composição dos depósitos presentes no carvão modificado, e sendo o hidróxido de sódio higroscópico é possível que o mesmo eleve a porcentagem de umidade presente no carvão ativado.

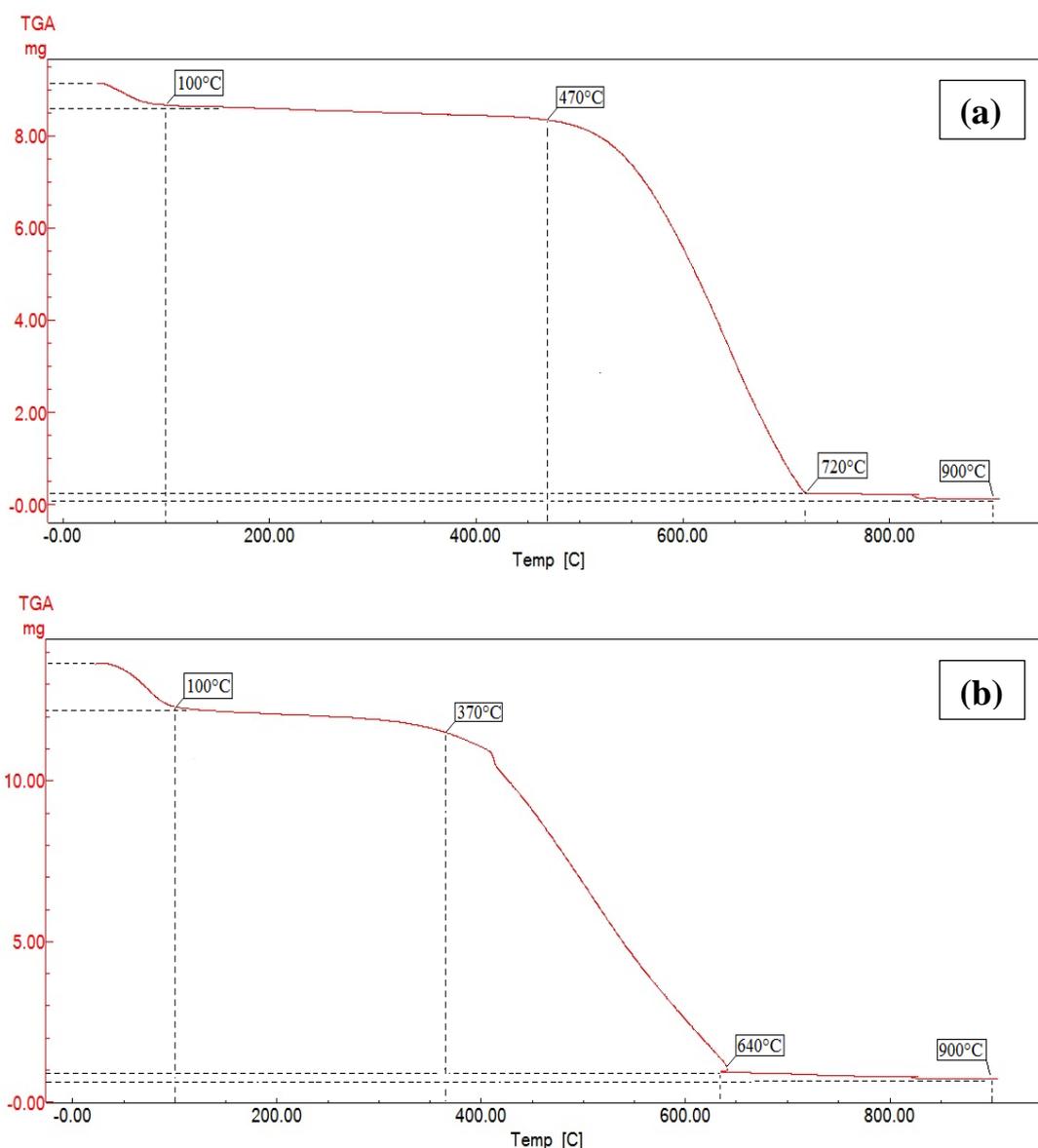


Figura 4. 13 - Termogravimetria dos (a) carvão ativado e (b) carvão ativado impregnado com solução de NaOH (0,1M).

Tabela 4. 4 - Composição de carbonos voláteis, fixos, cinzas e umidade dos carvões.

| Carvão | Teor de umidade (% mg.mg ⁻¹) | Teor de massa seca (% mg.mg ⁻¹) | Base seca | | |
|-----------------------------|--|---|--|---|---------------------------------|
| | | | Carbonos voláteis (% mg.mg ⁻¹) | Carbonos fixos (% mg.mg ⁻¹) | Cinzas (% mg.mg ⁻¹) |
| Ativado puro | 6,35 | 93,65 | 97,20 | 1,29 | 1,52 |
| Alcalinizado em NaOH (0,1M) | 11,05 | 88,95 | 92,35 | 1,73 | 5,92 |

Por meio da Figura 4.13 observa-se que, a partir de 100°C, os carvões têm reduzido decaimento mássico até 470°C e 370°C para o carvão puro e o carvão modificado, isto sugere que o carvão puro tem maior termoestabilidade, característica também observada por Liu *et al.* (2015). Após 470°C e 370°C, observa-se um decaimento mássico abrupto até 720°C e 640°C para o carvão puro e o modificado, respectivamente. A redução mássica iniciando-se em 100°C até 720°C e 640°C, em cada carvão, está associada à carbonização da estrutura e liberação dos materiais voláteis oriundos do substrato utilizado na fabricação do carvão ativado. Observa-se que o carvão modificado apresenta menor conteúdo de carbonos voláteis (92,35%). É possível que o hidróxido sódico arraste esse material. O conteúdo de carbonos fixos e cinzas são determinados a partir do decaimento mássico na região do gráfico cuja temperatura é superior à 720°C e 640°C. Especificamente, o conteúdo de cinzas é determinado a temperatura maiores que 900°C, quando o gás oxigênio é injetado na câmara equipamento, e esse reage com a amostra liberando o dióxido de carbono e produzindo as cinzas do carvão em análise. Portanto, em relação ao conteúdo de cinzas (Tabela 4.4), visualiza-se que o carvão ativado modificado tem maior quantidade desses inorgânicos, onde esse resultado está associado à impregnação alcalina do carvão (DIMITROS *et al.*, 2008, WICKRAMARATNE; JARONIEC, 2013).

4.2 ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES ENTRE OS HIDRÓXIDOS E O CARBONO

O carvão ativado tem nanoestrutura de camadas de carbono (SERPE; FIGUEIREDO, 2009). Há trabalhos que propõem que, ao impregnar o carvão com hidróxido de sódio ou potássio, ocorreram as reações entre o carbono e os compostos básicos resultando em carbonato do metal, metal elementar e hidrogênio ou metal elementar, gás carbônico e água (Tabela 4.5). Lillo-Ródenas *et al.* (2003) avaliaram as possibilidades dessas reações existirem através dos estudos de energia livre de Gibbs. Hosseini *et al.* (2015)

sugerem que após a reação há a decomposição do carbonato produzido, atribuindo ao gás carbônico liberado a formação de novos poros dos adsorventes analisados.

Portanto, foi avaliada a espontaneidade das reações entre os hidróxidos, usados na impregnação, e o carbono da superfície do carvão nas condições de temperatura e pressão, utilizadas no preparo dos carvões modificados (Tabela 4.5).

Tabela 4. 5- Energia de Gibbs das possíveis reações entre C e os hidróxidos.

| Reação | Energia Livre de Gibbs (a 1 bar e 298K) (kJ) | Energia Livre de Gibbs (a 1 bar e 373K) (kJ) |
|---|---|---|
| $4\text{NaOH} + \text{C} \rightarrow 4\text{Na} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 154,76 | 196,98 |
| $6\text{NaOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{H}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 40,8 | 56,65 |
| $4\text{KOH} + \text{C} \rightarrow 4\text{K} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 420,24 | 523,62 |
| $6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ | 102,36 | 125,91 |
| $2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 398,54 | 495,95 |
| $3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Mg} + 3\text{H}_2 + 2\text{MgCO}_3$ | 105,81 | 130,17 |
| $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{Ca} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 428,66 | 533,85 |
| $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Ca} + 3\text{H}_2 + 2\text{CaCO}_3$ | 103,43 | 126,98 |

Observa-se que as reações têm energia Gibbs superior a zero, isto é, a reação é espontânea apenas no sentido inverso das reações propostas presentes na Tabela 4.5, ou seja, nas condições de 1 bar e 298K e 373K as reações são espontâneas na formação dos reagentes. Portanto, nessas condições de temperatura e pressão não há reação entre o carbono e os hidróxidos de acordo com os mecanismos proposto.

Tan *et al.* (2014) propuseram que o hidróxido de sódio permanece enclausurado nos microporos do carvão ativado impregnado com o hidróxido desse metal; Tsai, Jeng e Chiang (2001) e Chiang *et al.* (2007) também modificaram o carvão ativado em solução de hidróxido de sódio, e observaram os cristais do composto alcalino sobre a superfície do carvão. Liu *et al.* (2015) propõe a presença da molécula alcalina de sódio na superfície do carvão ativado. Logo, de acordo com as pesquisas anteriores e com a análise da espontaneidade das reações, propõe-se que os hidróxidos de sódio, potássio, magnésio e cálcio permanecem como cristais, sobre a superfície do carvão, após a impregnação.

4.3 ESTUDOS ADSORTIVOS

Os estudos adsortivos estão fundamentados na análise da curva de ruptura do leito fixo. Eles consistiram na avaliação preliminar da dinâmica de adsorção e posteriormente sua modelagem e simulação, onde a partir das curvas de ruptura obtiveram-se os dados de equilíbrio de adsorção do gás carbônico. Tais estudos permitiram a determinação de parâmetros importantes, como o tempo de ruptura, capacidade de equilíbrio de adsorção de gás carbônico e como esses parâmetros variam com a concentração de adsorbato. Informações fundamentais à adsorção em leito fixo e, por conseguinte, ao sistema de adsorção por modulação de pressão.

4.3.1 Análise preliminar da dinâmica da coluna de adsorção

A dinâmica do processo de adsorção é exposta através dos perfis de concentração molar dos componentes CH_4 e CO_2 , separadamente, do gás efluente da coluna de adsorção em função do tempo (Figura 4.14). As curvas de ruptura, elaboradas a partir dos dados experimentais (APÊNDICE C), foram determinadas para todos os ensaios da Tabela 3.2.

Os gráficos de ruptura (Figura 4.14) exibem altas concentrações iniciais de gás metano iguais ou próximos 100%, e ausência de gás carbônico nas primeiras amostragens. Portanto, os leitos estão retendo o gás carbônico, produzindo um efluente rico em CH_4 de teor superior a 97,5% de metano até o instante de ruptura. O alto percentual de metano no efluente, está associado à maior difusividade dessa molécula no leito adsorvedor e, possivelmente, ao equilíbrio de adsorção desfavorável entre a superfície dos carvões e o CH_4 . Essa análise possibilita a afirmação de que o carvão ativado e os carvões ativados modificados adsorvem o CO_2 e viabilizam o escoamento de gás enriquecido de metano até os instantes de ruptura.

Averigua-se o mecanismo de seleção do gás carbônico pelo peneiramento molecular. Para que haja o peneiramento molecular é necessário que as cavidades do carvão tenham, em maioria, dimensões inferiores a $3,40 \text{ \AA}$ e superiores a $3,30 \text{ \AA}$, que correspondem ao diâmetro cinético do CH_4 e CO_2 , respectivamente (ZHAO; LIU; HAN, 2015). De acordo com a caracterização realizada, observa-se que os carvões apresentam cavidades de diversos tamanhos e cujos diâmetros médios estão acima de $45,0 \text{ \AA}$ (Tabela 4.2). A existência de poros de diâmetro maiores que $3,40 \text{ \AA}$, em todos os carvões aplicados permitem a difusão de gás metano e gás carbônico nas cavidades dos adsorventes. Portanto, a seletividade de

dióxido de carbono em relação a gás metano está associada ao equilíbrio termodinâmico mais favorável entre o gás carbônico e os carvões ativados em detrimento do equilíbrio termodinâmico entre o gás metano os carvões (BACSIK *et al.*, 2016) Propõe-se que o equilíbrio entre o adsorbato e a superfície do carvão é realçado, pois a molécula de dióxido de carbono tem momento de quadrupolo, já a molécula de metano não tem essa característica (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, *et al.*, 2016, BACSIK *et al.*, 2016, ZHAO; LIU; HAN, 2015).

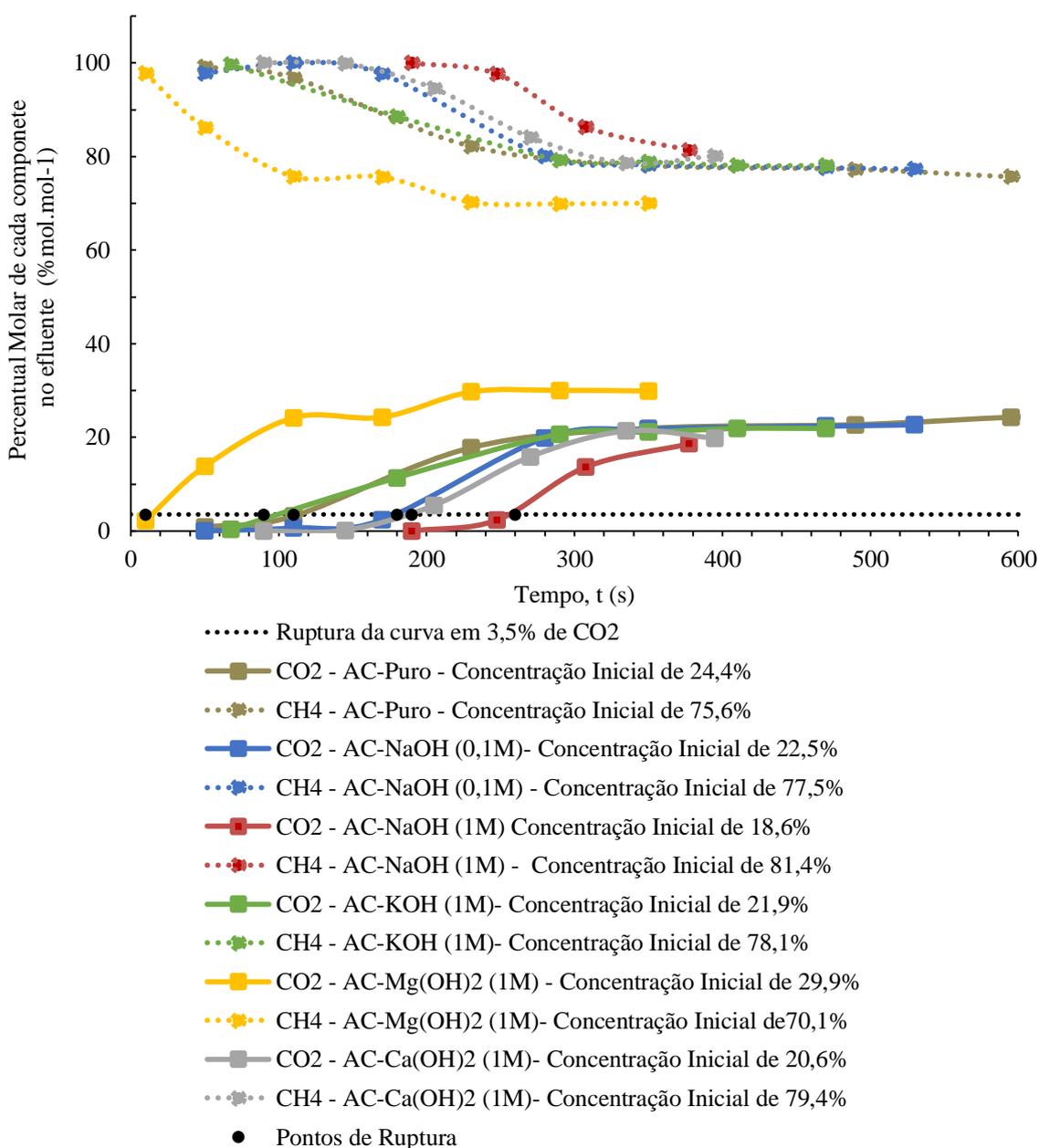


Figura 4. 14 - Perfis de concentração molar do gás efluente de gás carbônico e gás metano, separadamente, em função do tempo operacional da coluna para os carvões modificados e o carvão puro. Cada carvão é representado por curvas de diferentes cores sendo a contínua para o CO₂ e a pontilhada para o CH₄.

A partir do progresso do fluxo no leito, verifica-se que a concentração molar relativa de gás metano reduz e a de gás carbônico aumenta, ambos cessando no tempo de saturação (Figura 4.14). Considerando o ponto de ruptura o instante em que a concentração molar de gás carbônico no gás de saída é igual a 3,5%, compararam-se os diferentes carvões ativados (Tabela 4.6). A sequência dos carvões analisados, em ordem crescente de tempo de ruptura do perfil de concentração, é: AC-Mg(OH)₂ (1,0M) < AC-KOH (1,0M) < AC < AC-NaOH (0,1M) < AC-Ca(OH)₂ (1,0M) < AC-NaOH (1,0M).

Tabela 4. 6 – Tempos de ruptura dos perfis de concentração dos diferentes carvões ativados.

| Carvão Ativado | Experimento | Pressão Parcial de CO ₂ (atm) | Tempo de ruptura (s) |
|-------------------------------|-------------|--|----------------------|
| Puro | Ensaio B | 0,244 | 115 |
| AC-NaOH (0,1M) | Ensaio B | 0,225 | 180 |
| AC-NaOH (1,0M) | Ensaio B | 0,186 | 255 |
| AC-KOH (1,0M) | Ensaio B | 0,219 | 100 |
| AC-Mg(OH) ₂ (1,0M) | Ensaio A | 0,299 | 17 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1,0M) | Ensaio A | 0,072 | 235 |

Uma análise preliminar das curvas de saturação para um mesmo carvão ativado, o AC-NaOH (0,1M), a pressões parciais de gás carbônico no gás de entrada de 0,144, 0,225, 0,226, 0,411, 0,447atm, foi realizada. Aos dados experimentais, ajustou-se a função de Boltzmann, cujos parâmetros estão no APÊNDICE D. A aplicação dessa função resultou em bons ajustes, cujos gráficos obtiveram bons coeficientes de determinação (R²) próximos a 1,0 (Tabela 4.7 e Figura 4.15). Isso propõe que a variabilidade da concentração relativa, está correlacionada com a variação do tempo (t), de acordo com a função proposta.

Tabela 4. 7 - Características da dinâmica de adsorção no leito de carvão ativado AC-NaOH (0,1M).

| Carvão Ativado | Ensaio | Concentração molar inicial de CO ₂ (% mol.mol ⁻¹) | Tempo de ruptura (s) | Quantidade adsorvida na saturação do leito (10 ⁻² mol.kg ⁻¹) | Coefficiente de determinação (R ²) |
|----------------|--------|--|----------------------|---|--|
| AC-NaOH (0,1M) | A | 14,44 | 236 | 37,9 | 1,00 |
| | B | 22,52 | 181,52 | 57,7 | 0,99 |
| | C | 22,6 | 162,66 | 68,78 | 0,99 |
| | D | 41,09 | 129,5 | 86,19 | 0,99 |
| | E | 44,71 | 91 | 129,94 | 1,00 |

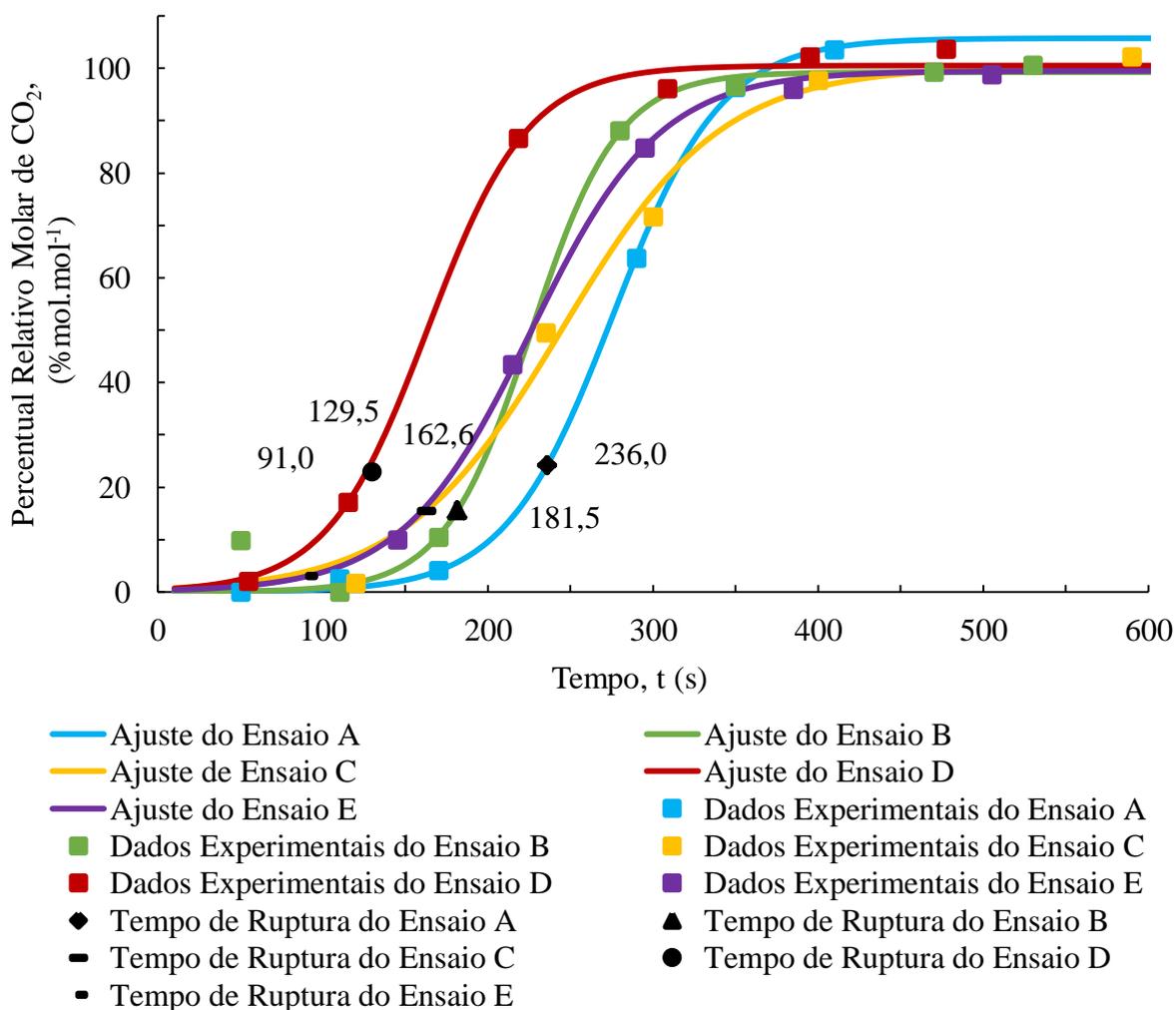


Figura 4. 15 - Perfis de concentração de CO₂ em leito de AC-NaOH (0,1M) ajustado à função de Boltzmann, destacando-se os tempos de ruptura de cada ensaio de adsorção.

A tendência das curvas tipo S está associada aos fatores que influenciam a transferência de massa, isto é, o equilíbrio de adsorção, a dispersão axial e a difusão do adsorbato no interior do sólido. Os perfis de concentração (Figura 4.15) tem curvatura ampla sugerindo que o processo é influenciado pela resistência de transferência do gás carbonico. Caso não o fosse, o perfil seria semelhante a função degrau (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993, RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1993; YANG, 2013)

Analisando-se os dados da dinâmica de adsorção em leito fixo, observa-se que no carvão ativado modificado em hidróxido de sódio 0,1M, (Tabela 4.6, Figura 4.15) há a redução do tempo de ruptura com o aumento do percentual molar de dióxido de carbono no gás de entrada, como também há o aumento das capacidades no instante de ruptura e de saturação. O acréscimo da concentração proporciona uma maior força motriz à transferência do adsorbato ao adsorvente, o que explica a uma maior capacidade de adsorção de gás carbônico do sólido no instante de ruptura e de saturação (GOEL; BHUNIA; BAJPAI,

2016), como observado na Tabela 4.7. Em relação ao tempo de ruptura, sugere-se que a maior presença de gás carbônico no fluido eleva a taxa de transferência de massa, reduzindo o tempo para que o fluido alcance os 3,5% ($\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) de CO_2 no gás efluente. Segundo García *et al.* (2011), ao aumentar a pressão parcial de gás carbônico, eleva-se também o tempo de ruptura. Porém, para esse caso, além da pressão parcial, existiu também o aumento da pressão total. Em geral, através da isoterma de adsorção de gás carbônico em pressões mais elevadas, os adsorventes têm maiores capacidades para esse adsorbato. Portanto, mantendo-se constantes os parâmetros do processo adsortivo e em maiores concentrações de gás carbônico no gás afluente, reduz-se o tempo até a ruptura da zona de transferência de massa (BALSAMO *et al.*, 2013, HOSSEINI *et al.*, 2015). Portanto, para operação do sistema adsortivo e produção de biometano com concentração máxima de 3,5% mol de gás carbônico, é fundamental determinar o conteúdo de CO_2 do gás afluente e, através da curva de ruptura, identificar o tempo ruptura, instante este em que o gás afluente deve ser conduzido à outra coluna de adsorção e, a coluna anterior seguir para a etapa de regeneração.

4.3.2 Avaliação das capacidades de adsorção de CO_2

As curvas de ruptura foram obtidas para os carvões ativado em análise, variando-se as pressões parciais do gás carbônico (Tabela 3.2), mantendo-se constante a pressão total de gás afluente e temperatura. A partir dos perfis de concentração de CO_2 e da Equação 3.8, determinou-se a capacidade dinâmica de adsorção de gás carbônico que está exposta em função da pressão parcial de CO_2 do gás de entrada através da Figura 4.16.

Cada dado na Figura 4.16, referente a um carvão, corresponde a um ponto da isoterma de adsorção desse sólido em relação a adsorção do CO_2 do carvão em análise (BALSAMO *et al.*, 2013, GOEL; BHUNIA; BAJPAI, 2016, LEE *et al.*, 2012). Por conseguinte, avaliando-se a tendência dos pontos da isoterma de cada carvão, observa-se que os perfis das capacidades em relação a pressão parcial de gás carbônico, exibem uma curvatura de isoterma favorável ou linear para a adsorção desse adsorbato, que corrobora a análise preliminar da dinâmica de adsorção onde se observa a remoção inicial do CO_2 .

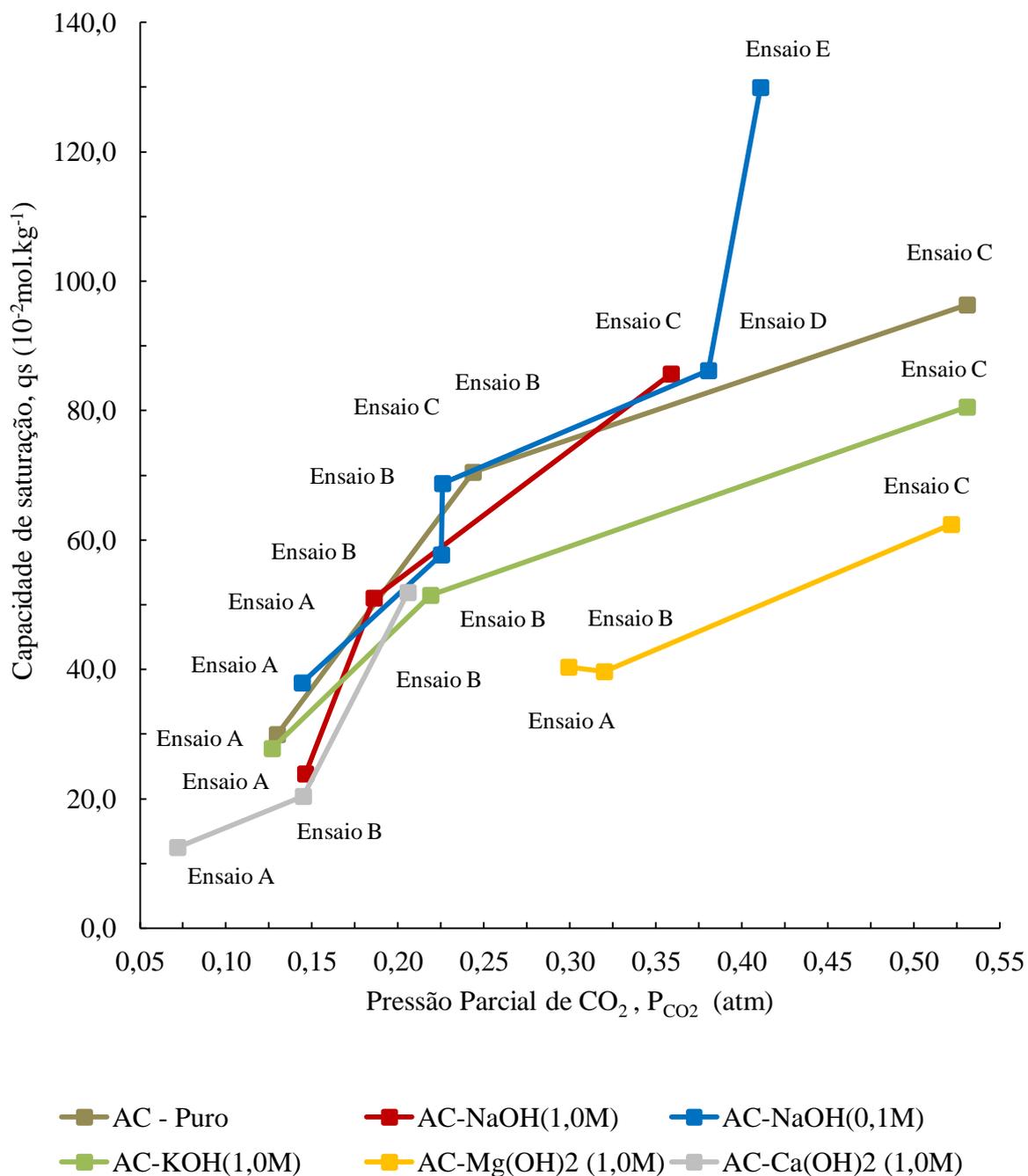


Figura 4. 16 - Variação da capacidade de adsorção do CO_2 em função da concentração inicial do adsorbato.

Comparando-se cada carvão em análise (Figura 4.16), avalia-se que na região de pressões parciais próximas a 0,15atm os carvões com maiores capacidades de adsorção de CO_2 , em ordem crescente, são: $AC-Ca(OH)_2(1,0M) < AC-NaOH(1,0M) < AC-KOH(1,0M) < AC < AC-NaOH(0,1M)$. Em pressões parciais mais elevadas, próximas a 0,55 atm, os carvões com maiores capacidades de adsorção de gás carbônico, em ordem crescente, são: $AC-Mg(OH)_2(1,0M) < AC-KOH(1,0M) < AC$. No entanto, ressalta-se que a pressões

parciais de 0,41atm e, portanto, menor que 0,55atm, o carvão ativado impregnado com solução de hidróxido de sódio 0,1M tem capacidade de CO₂, 1,29 mol.kg⁻¹, maior que AC, AC-KOH(1,0M), AC-Mg(OH)₂(1,0M). Na adsorção a medida que se eleva a concentração de gás carbônico sobre a superfície do sólido, presente no fluido, elava-se também a quantidade do adsorbato retida no adsorvente. Portanto, se AC-NaOH (0,1M) apresenta maior capacidade a pressão menor, esse resultado dá indícios de um desempenho adsorativo melhor que os demais.

A partir das considerações de que os hidróxidos não reagem com o carbono estrutural do carvão e que os mesmos permanecem depositados sobre a superfície do carvão (CHIANG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2015; TAN *et al.*, 2014; TSAI; JENG; CHIANG, 2001), avalia-se a viabilidade termodinâmica desses em reagir como o gás carbônico do fluido, através da energia de Gibbs (Tabela 4.8).

Tabela 4. 8- Energia livre de Gibbs de reações entre hidróxidos e dióxido de carbono.

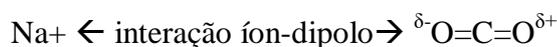
| Reações | Energia livre de Gibbs da reação no estado padrão a 298K (KJ.mol ⁻¹) |
|---|--|
| $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -9,789 |
| $2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -4,893 |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -2,748 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | -5,364 |

Observa-se que os hidróxidos reagem espontaneamente nas condições padrões a 298K, temperatura próxima de operação da coluna de adsorção. Avalia-se que a reação de gás carbônico com o NaOH tem maior espontaneidade que as reações com os demais compostos alcalinos. Segundo Ozer *et al.* (2004), quanto maior o módulo da energia livre de Gibbs mais energeticamente favorável é a reação espontânea.

Em relação as menores capacidades de CO₂ dos carvões ativados modificados em hidróxido de K, Mg e Ca, os fatores possivelmente associados a esse desempenho estão às menores características texturiais, tal como a área superficial (Tabela 4.1) e a espontaneidade da reação (Tabela 4.8). A partir dos resultados, ressalta-se que o carvão ativado impregnado com hidróxido de magnésio tem menor capacidade de adsorção de gás carbônico em relação ao carvão puro e aos modificados com KOH e NaOH (0,1M),

separadamente, em pressões parciais de CO₂, superiores a 0,3atm. Plausivelmente, esse fato está associado à redução das características texturiais e ao menor módulo da energia livre de Gibbs da reação entre o gás carbônico e a base.

Em relação aos carvões modificados com hidróxido de sódio a 0,1M e 1,0 M, visualiza-se através da Figura 4.16 que o AC-NaOH(0,1M) tem melhor desempenho a pressões parciais a 0,15 atm, a pressões além de 0,4 atm não é possível comparar os carvões. No entanto, observa-se que em solução de impregnação de maiores concentrações a redução das características estruturais em relação ao modificado em NaOH(0,1M), é maior (Tabela 4.1). Supondo-se que o hidróxido de sódio se deposita sobre a superfície do carvão ativado, esse depósito reduz a superfície livre do adsorvente para a interação com o adsorbato. Em solução de menor concentração, é possível que o hidróxido de sódio reaja com o gás carbônico formando o carbonato que precipita (Tabela 4.8) e, concomitantemente, o atrai para a superfície, promovendo a adsorção física. Esse processo é tal como observado nas zeólitas, onde cátions sobre a superfície do carvão ativado aumentam o campo elétrico que age mais intensamente sobre as moléculas de gás carbônico, pois há na conformação da molécula um momento dipolo (BACSIK *et al.*, 2016):



Sugere-se que em concentrações mais elevadas de hidróxido de sódio é possível que haja a predominância da reação, reduzindo-se o processo de adsorção entre superfície do carvão e adsorbato, o que pode estar associado a diminuição da quantidade de CO₂ retida. Portanto, é importante que haja um equilíbrio entre o processo de adsorção química e física para que haja um carvão ativado modificado com solução de hidróxido de sódio em concentrações ideais para otimizar a capacidade de adsorção de gás carbônico, conjuntamente com a sua capacidade de ser regenerável uma vez que esse é um fator essencial aos adsorventes.

4.3.3 Modelagem do equilíbrio de adsorção de gás carbônico em AC-NaOH(0,1M)

As relações de equilíbrio entre adsorbato e a superfície do adsorvente são avaliadas através das isotermas de adsorção. A partir das capacidades dinâmicas de remoção de gás carbônico às diferentes pressões parciais, avaliaram-se os modelos de isoterma de adsorção. O carvão ativado averiguado foi o impregnado em solução de NaOH 0,1M pois diante do carvão puro, do carvão impregnado com solução de KOH (1,0M) e do impregnado com Mg(OH)₂ (1,0M), a pressões parciais de CO₂ próximas a 0,5 atm, o AC-Na(OH) (0,1M) tem

maior capacidade, $1,29\text{mol.kg}^{-1}$, em uma pressão parcial aquém ao demais, de 0,41 atm (Figura 4.16). Como os dados experimentais da Figura 4.16 exibem a tendência favorável das isotermas para os diferentes carvões, na isoterma de adsorção ao se elevar a pressão parcial do adsorbato no gás afluyente, eleva-se a quantidade de adsorbato aderido à superfície. Logo, AC, AC-KOH, AC-Mg(OH)₂ cujas capacidade de gás carbônico a ~0,5 atm são 0,96, 0,80 e $0,62\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente, tem desempenho inferior ao AC-NaOH (0,1M).

Os modelos referentes a isoterma de adsorção de gás carbônico ajustados aos dados experimentais de AC-NaOH foram os modelos de Langmuir, Freundlich e o modelo linear (Figura 4.17). O modelo de Langmuir é ajustado à adsorção em adsorventes microporos e/ou em que haja adsorção química, havendo a formação de uma monocamada de adsorbato no adsorvente. O modelo de Langmuir foi utilizado por Balsamo *et al.* (2013), Casas *et al.* (2012), Yuan *et al.* (2013) onde obtiveram bons ajuste. Em relação ao carvão ativado modificado com NaOH (0,1M), a existência de microporos e a possibilidade da adsorção química, sugere que há coerência em ajustar o modelo de Langmuir aos dados experimentais. Além de Langmuir, o modelo de Freundlich também foi ajustado, pois nesse há a possibilidade da adsorção formando mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente. Essa é uma característica plausível em adsorventes que tem uma ampla distribuição de poros como é visualizado na Figura 4.11 do AC-NaOH (0,1M).

A Figura 4.17 expõe os modelos ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros de cada modelo e o coeficiente de determinação estão na Tabela 4.8. Observa-se que o modelo de Freundlich melhor representa os dados com $R^2 = 0,83$ (Tabela 4.9). Esse modelo ajusta-se às isotermas de adsorção reversíveis e em adsorvente onde há a possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato, porém o modelo não apresenta uma quantidade limite de adsorção como observado na isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

A existência de poros maiores no carvão ativado tratado a NaOH 0,1M possibilita a adsorção em multicamadas e o ajuste de Freundlich propõe a reversibilidade do processo adsorativo, fator primordial aos adsorventes empregados no PSA. Os parâmetros desse modelo encontrados foram a constante de Freundlich e fator exponencial da concentração, $k_f = 2,01$ e $n_f = 1,44$, onde k_f é um parâmetro comparativo entre isotermas e que em alguns casos dá indícios da capacidade de adsorção. O expoente $1/n_f$ está associado a heterogeneidade do adsorvente e afinidade, onde em valores n_f superiores a 1 o modelo

sugere a adsorção química. Interações dessa natureza são plausíveis de existir entre o gás carbônico e a superfície do carvão modificado diante da presença de hidróxido de sódio sobre a mesma que possibilita a reação entre o NaOH e o gás carbônico, tal como observado na Tabela 4.7 (BELHACHEMI; ADDOUN, 2011, FOO; HAMEED, 2010).

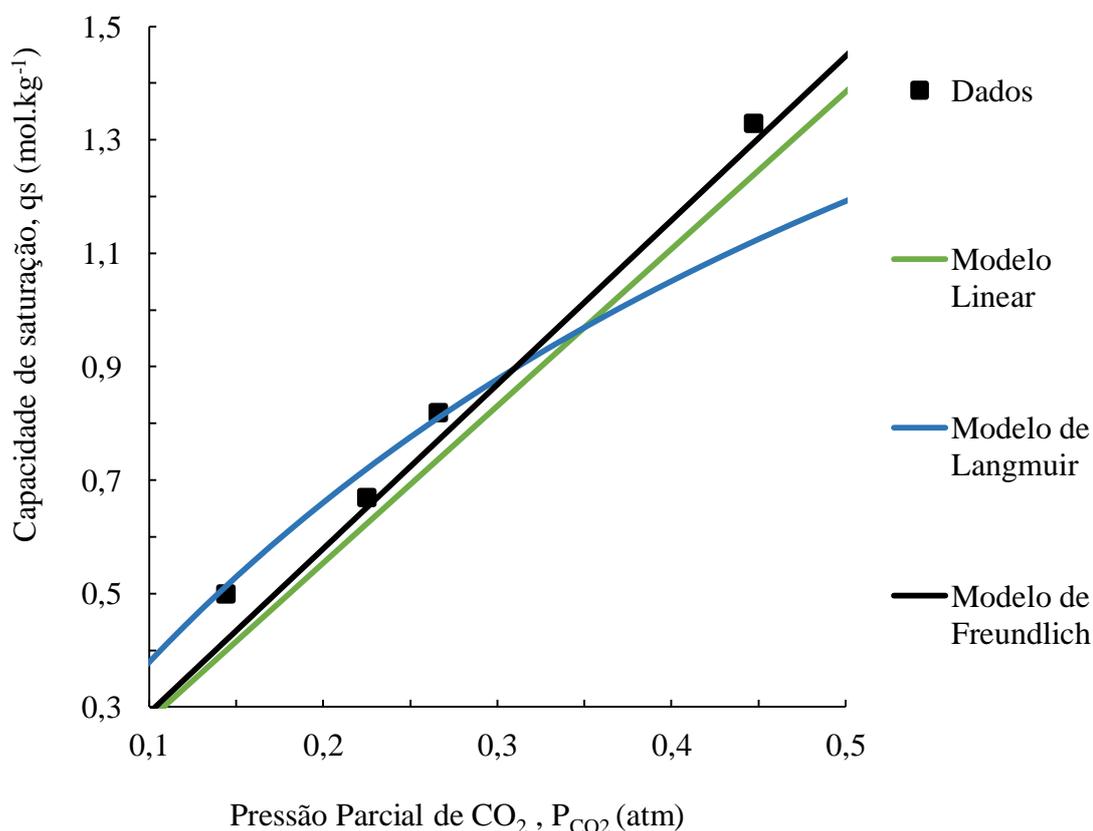


Figura 4. 17- Modelagem da isoterma de adsorção de gás carbônico em carvão modificado em NaOH 0,1M.

Apesar do modelo de Freundlich ser o melhor ajuste em relação aos demais modelos utilizados, o de Langmuir permite a determinação da quantidade máxima adsorvida, q_{maxL} , e da constante de equilíbrio entre o gás carbônico e a superfície do carvão, b_L . Segundo a equação de Langmuir a capacidade de saturação de gás carbônico é $2,57\text{mol.kg}^{-1}$, já a constante de equilíbrio $1,73\text{atm}^{-1}$. Balsamo *et al.* (2013) obtiveram resultados semelhantes para a capacidade de adsorção de saturação do gás carbônico em carvões ativados de diferentes tamanhos, $2,43$ e $2,32\text{mol.kg}^{-1}$. O ajuste de Casas *et al.* (2012) com esse modelo, resultou em q_{maxL} de CO₂ de $2,07\text{mol.kg}^{-1}$.

Tabela 4. 9 - Parâmetros da modelagem e coeficiente de determinação.

| Modelo | Parâmetros | | Coeficiente de determinação (R^2) |
|------------|------------|-------|---------------------------------------|
| | Variável | Valor | |
| Linear | k_R | 2,77 | 0,662 |
| Langmuir | q_{maxL} | 2,57 | 0,464 |
| | b_L | 1,73 | |
| Freundlich | k_f | 2,01 | 0,832 |
| | n_f | 1,44 | |

A partir dos parâmetros de Langmuir, avalia-se se a adsorção é favorável, linear ou não favorável, em uma determinada pressão parcial do adsorbato (P_{CO_2}), através do fator de separação (R_L) calculado utilizando-se a Equação 4.1.

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L * P} \quad (4.1)$$

Caso R_L seja maior que 1 a isoterma de adsorção é não favorável; se R_L equivalente a 1, a isoterma é linear; e caso $0 < R_L < 1$, a isoterma é favorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para análise do AC-NaOH a 0,4atm, esse parâmetro é equivalente a 0,59, indicando a adsorção favorável de gás carbônico.

Portanto, diante da modelagem do equilíbrio de adsorção, verificou-se que a isoterma é favorável, de acordo com o fator de separação, R_L , e que o modelo de Freundlich obteve melhor ajuste e está coerente com as características estruturais e químicas do carvão impregnado com solução de NaOH (0,1M).

4.3.4 Avaliação da simulação da dinâmica de adsorção de CO₂ em AC-NaOH(0,1M)

A simulação das equações diferenciais parciais proposta para a modelagem da dinâmica de adsorção do CO₂ em AC-NaOH(0,1M) foi realizada considerando os parâmetros do leito fixo expostos na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 – Parâmetros do leito adsorvedor

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|--|-------------|-----------------------|
| Diâmetro equivalente da partícula (dm) | 0,06 | mm |
| Fração de vazios (ϵ) | 0,35 | - |
| Velocidade superficial (v) | 0,001353 | m.s ⁻¹ |
| Comprimento Leito Adsorvedor (L) | 57 | mm |
| Temperatura (T) | 297 | K |
| Pressão (P) | 1 | Atm |
| Densidade da partícula (ρ_p) | 950 | (kg.m ⁻³) |
| Reynolds (Re) | 0,001954187 | - |

A Tabela 4.10 ilustra os parâmetros resultantes da modelagem numérica e simulação e analisando os resultados observa-se que o coeficiente de dispersão axial (D_{AZ}) é inferior a 1, isto é, o escoamento é caracterizado como pistonado. Ao analisar o coeficiente transferência de massa do modelo de força motriz linear (K_L), parâmetro associado ao transporte de gás carbônico no interior do sólido, constatou-se valores baixos desse coeficiente, isto é, alta resistência à transferência de massa entre a camada limite e a superfície do sólido. Os perfis de concentração de gás carbônico, resultante das simulações, estão expostos na Figura 4.18. Esses perfis são semelhantes aos obtidos ajustando-se a função de Boltzmann (Figura 4.15). Portanto, comparando-se os tempos de ruptura expostos na Tabela 4.6 e Tabela 4.10, avalia-se que os resultados reproduzem os dados experimentais.

De acordo com as análises de Dantas *et al.* (2011), para o transporte de gás carbônico em leito composto por zeólitas 13X, cujo gás de entrada era uma mistura de 20% de CO₂ e 80% de N₂, o coeficiente de transferência de massa (K_L) do gás carbônico na zeólita era de 0,065s⁻¹. O maior valor de K_L da pesquisa de Dantas *et al.* (2011), em comparação com os valores desse parâmetro determinado para o carvão ativado modificado com NaOH (0,1M) (Tabela 4.10), possivelmente está associado as características texturiais dos diferentes adsorventes. Segundo Plaza *et al.* (2011), os carvões ativados com maiores volumes de

microporos têm menor difusividade de gás carbônico no interior do sólido. Já as pesquisas de Balsamo *et al.* (2013) analisaram diferentes carvões ativados, separadamente, sendo um com diâmetro entre 600-900 μm (F600-900) e outro, entre 900-1200 μm (F900-1200), em leito fixo onde o gás afluente era composto por 15% de CO_2 e 85% de N_2 . Através da modelagem e do transporte de massa em relação ao gás carbônico, os autores exibiram que a etapa limitante era resistência a transferência de CO_2 no interior dos carvões, essas de 0,58 e $0,3\text{s}^{-1}$, para F600-900 e F900-1200, respectivamente. Os autores atribuem menor resistência do carvão F600-900 ao volume maior de microporos cujo diâmetro está entre 0,7 e 2 nm. Logo, diante dos resultados, conclui-se que um fator contribuinte ao valor de K_L equivalente a 0,0002 são as características texturiais do carvão AC-NaOH(0,1M), tais como, possivelmente, o maior volume de microporos de diâmetro entre 0 e 0,7 nm, como observado em Balsamo *et al.* (2013). É possível que os depósitos de hidróxido de sódio também contribuam ao valor de K_L , pois o agente impregnante bloqueia os poros dificultando o acesso do adsorbato à superfície livre do adsorvente.

Em relação à simulação, o modelo matemático proposto à transferência de massa do processo adsorptivo de gás carbônico em leito fixo, descreve o perfil de concentração resultante dos dados experimentais (Figura 4.16). Logo, como foi observado na análise preliminar (Tabela 4.7), também se verificou que ao elevar a pressão parcial de gás carbônico o instante de ruptura de cada perfil é reduzido.

Tais informações são relevantes à análise dos fatores que influenciam a dinâmica de adsorção, e, por conseguinte, no melhoramento do processo adsorptivo.

Tabela 4.10 – Parâmetros resultantes da modelagem numérica e simulação

| Parâmetros da Simulação | Ensaio de adsorção em AC-NaOH (0,1M) | | | | |
|--|--------------------------------------|-------|--------|-------|-------|
| | A | B | C | D | E |
| Pressão parcial de CO_2 no gás de entrada (atm) | 0,144 | 0,225 | 0,226 | 0,411 | 0,447 |
| D_{AZ} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) | | | 0,0607 | | |
| K_L ($\text{l}.\text{s}^{-1}$) | | | 0,0002 | | |
| Tempo de ruptura (s) | 246 | 192 | 168 | 126 | 103 |

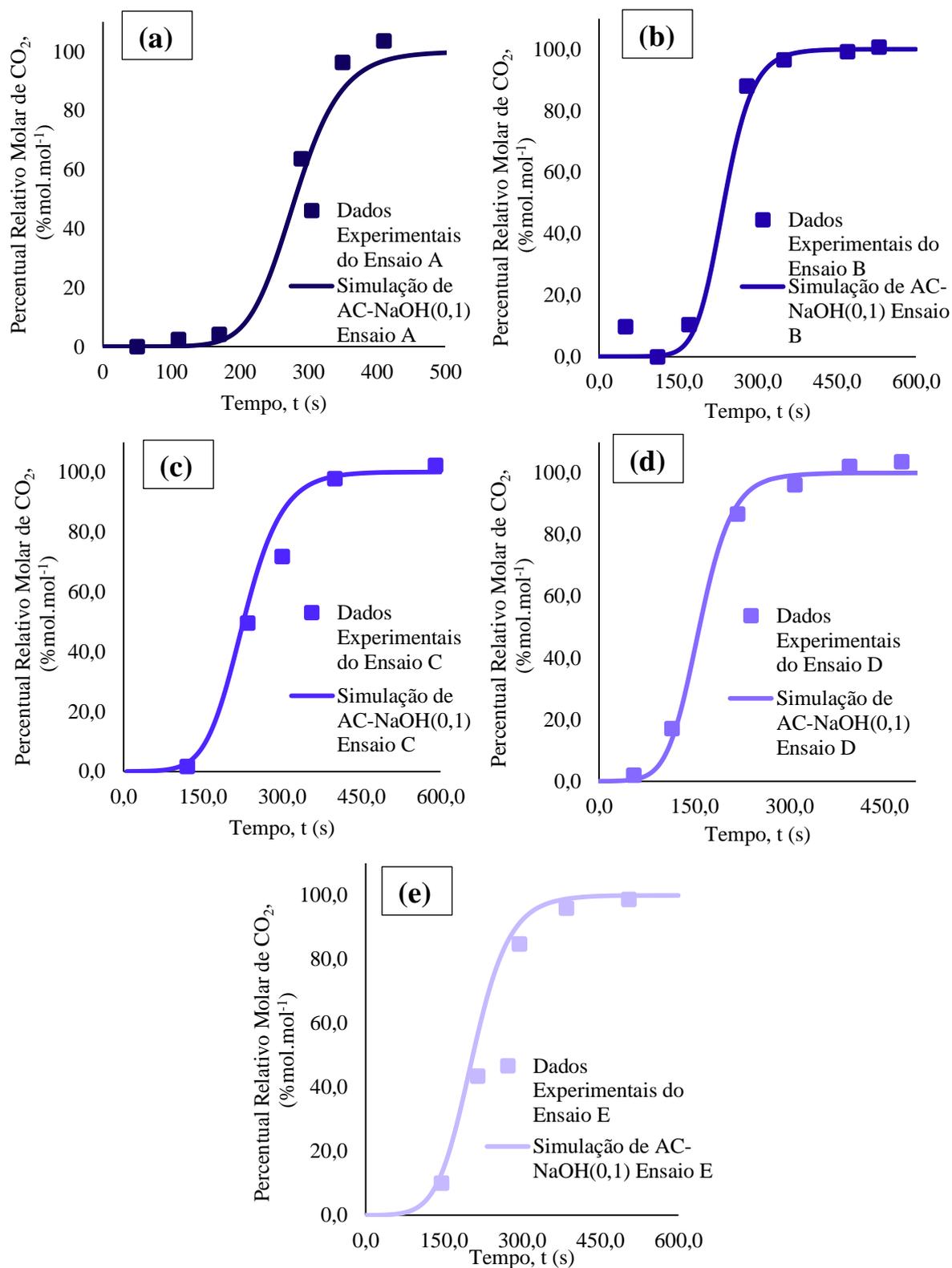


Figura 4. 18 - Simulação da dinâmica de adsorção de CO_2 em leito de AC-NaOH (0,1M) em cada ensaio de adsorção, onde se variou a pressão parcial do gás carbônico no gás de entrada: (a) Ensaio A, $P_{CO_2}=0,144$ atm (b) Ensaio B, $P_{CO_2}=0,225$ atm (c) Ensaio C, $P_{CO_2}=0,226$ atm (d) Ensaio D, $P_{CO_2}=0,411$ atm (e) Ensaio E, $P_{CO_2}=0,447$ atm.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Foram analisados carvões ativados modificados com soluções alcalinas de hidróxido de sódio, potássio, magnésio e cálcio para separação de mistura de metano e gás carbônico com a finalidade de futura aplicação no refino do biogás. Os resultados das análises permitiram as seguintes conclusões:

Em relação a caracterização dos carvões ativados:

- A análise MEV permitiu a visualização da superfície dos carvões ativados, onde se observou que todos têm os mesmos tipos de abertura de poros: do tipo cilíndrico e do tipo fenda. Nos carvões impregnados, visualizaram-se depósitos sobre sua superfície dos mesmos. Verificou-se, através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, que os carvões ativados alcalinizados têm as características estruturais, área superficial, área de microporos, volume total e volume de microporos, reduzida em relação ao carvão ativado, ao exemplo: AC tem área superficial de 2284 e AC-Ca(OH)₂ (1,0M) de, 335m².g⁻¹, uma redução 85%. De acordo com a literatura e com os resultados observados, a impregnação com solução está associada à redução dessas características resultante do bloqueio dos poros pelos depósitos.

Em relação às reações entre os hidróxidos e o carbono da superfície:

- Averiguou-se a possibilidade de reação entre os hidróxidos e o carbono da superfície do carvão a fim de verificar se os depósitos são oriundos dessas reações. Observaram-se, através do o cálculo da energia de Gibbs, que as reações propostas não são espontâneas, e de acordo com a literatura os hidróxidos permanecem como tais sobre a superfície do carvão. Tal proposta é reforçada através da análise termogravimétrica do AC-NaOH(0,1 M), onde é observado um aumento do conteúdo de cinzas e umidade em relação ao carvão puro de 289% e 74%, respectivamente, associado ao NaOH. Isto é, o hidróxido de sódio, o a gente impregnante, se deposita como tal sobre a superfície do carvão sem que haja reação deles com o carbono do carvão.

Em relação ao estudo adsortivo:

- A partir das curvas de ruptura, observou-se a produção de um efluente rico em gás metano até o instante de ruptura, isto é, os leitos com os carvões puros e modificados adsorveram o gás carbônico₂. A coluna operou com gás de entrada a 1atm, 297K e

0,0033L.s⁻¹ onde variou-se a pressão parcial de CO₂ entre 0,05 e 0,55atm, a massa do carvão utilizada foi de 10g. As capacidades de gás carbônico dos diferentes carvões, a pressões parciais maiores que 0,4 atm, exibiram a seguinte sequencia crescente de melhor desempenho dos carvões: AC-Mg(OH)₂(1,0M)<AC-KOH(1,0M)< AC< AC-NaOH(0,1M), com capacidades de CO₂ de 0,62 0,80 0,96 mol/kg a 0,5atm e 1,29 mol/kg a 0,4atm, respectivamente. Portanto o AC-NaOH (0,1M) obteve melhor desempenho de adsorção de CO₂ no AC-NaOH (0,1M) é o de Freundlich cujo coeficiente de determinação é o R²=0,83.

- A modelagem da transferência de CO₂ no sistema adsorativo utilizando o AC-NaOH(0,1M) propõe que o escoamento no leito seja do tipo pistonado, pois D_{AZ} é igual 0,06m².s⁻¹ e sugere grande resistência à difusão do gás carbônico, pois o coeficiente de transferência no interior do sólido ($K_L=0,0002s^{-1}$) tem valor reduzido em relação aos da literatura. Associa-se a reduzida difusividade de CO₂ ao sólido ao volume de microporos do AC-NaOH(0,1M) e à presença de depósitos de hidróxido de sódio sobre a superfície do carvão.

Portanto, diante dos resultados, em relação a capacidade de adsorção de gás carbônico, a impregnação em solução alcalina de hidróxido de sódio a 0,1M melhorou o carvão ativado puro, retendo 1,29mol.kg⁻¹ de gás carbônico a 0,4atm, onde o carvão puro reteve 0,96mol.kg⁻¹ de CO₂ a 0,5atm, apesar da redução das características de físicas do carvão ativado impregnado. Logo, a pesquisa contribui para o melhoramento do carvão ativado e do processo adsorativo em leito fixo e, por conseguinte, para tecnologia de adsorção por modulação de pressão (PSA) utilizada no enriquecimento do biogás.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Segue as sugestões para realização de futuras pesquisas:

- Preparar os adsorventes em atmosfera inerte;
- Analisar a acidez do carvão ativado puro;
- Determinar as isotermas de equilíbrio de adsorção do gás carbônico e do gás metano por método gravimétrico ou volumétrico;
- Determinar a entalpia de adsorção e avaliar se a adsorção é química ou física,;
- Utilizar o biogás oriundo de biodigestor instalado para avaliar o comportamento real e produção de biometano..

REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproduction & Biorefining**. v.3, p.42–71, 2009.

ACCIOLY, P. L.; ALVES, D. DE C. L. C.; PERES, S.; LIMA FILHO, N. M.; PALHA, M. A. P. F.; Uso do carvão ativado modificado com hidróxido de sódio para enriquecimento de metano em biogás. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (CONEPETRO), Natal, RN. **Trabalho completo**. Natal, RN: 2016 v.1

ACCIOLY, P.L.; LIMA FILHO, N.M.; PERES, S.; PALHA, M.A.P.F. Uma breve revisão de refino de biogás por absorção em água. In: Simpósio Nacional de Biocombustíveis (BIOCOM), Recife, PE. **Trabalho completo**. Recife, PE: 2017.

AHN, S.; YOU, Y. W.; LEE, D. G.; KIM, K. H.; OH, M.; LEE, C. H. Layered two- and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas. **Chemical Engineering Science**, v.68,p. 413-423, 2012.

ALONSO-VICARIO, A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GIL-RÍO, S.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; TORRECILLA-SORIA, J., DOMÍNGUEZ, A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 134, n. 1, p. 100-107, 2010

ALVAREZ, S.; ESQUENA, J.; SOLANS, C.; FUERTES, A. B. Meso/macroporous carbon monoliths from polymeric foams. **Advanced Engineering Materials**, v.6, p.897-899, 2004.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL M.V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO₂/CH₄ separation: effect of the activation parameters. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v.5(6), p.812-825, 2015.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. **Fuel Processing Technology**, v.142, p.361-369, 2016.

AEBIOM. **A Biogas Road Map for Europe**. **European Biomass Association**. Bruxelas, Bélgica. Disponível em: < <http://www.aebiom.org/?p=231#more-231>>. Acessado em: 9 de Agosto de 2014

ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. *Applied biochemistry and biotechnology*, v.172(4), p.1909-1928, 2014

ANP. **Resolução nº 16**. Diário Oficial da União, 2008.

ANP. **Resolução nº 8**. Diário Oficial da União, 2015.

AUGELLETTI R.; CONTI M.; ANNESINI M. C., Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide, **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1390-1398, 2017.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHOU, A.; · MINH D. P. ·LYCZKO, N., A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-17, 2017.

BADSHAH, M.; LAM, D. M.; LIU, J.; MATTIASSON, B., Use of an automatic methane potential test system for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments. *Bioresource technology*, v. 114, p. 262-269, 2012.

BACSIK, Z.; CHEUNG, O.; VASILIEV, P.; HEDIN, N. Selective separation of CO₂ and CH₄ for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56. **Applied Energy**, v.162, p.613-621, 2016

BALSAMO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MONTAGNARO, F.; LANCIA, A.; ERTO, A. Highlighting the Role of Activated Carbon Particle Size on CO₂ Capture from Model Flue Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, p.12183–12191, 2013.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Taylor & Francis Group, 2005.

BARRETT, P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**. v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BAUER, F; HULTEBERG, C; PERSSON, T.; TAMM, D. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. **Swedish Gas Technology Centre**, 2013.

BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Applied Water Science**, v. 1, n. 3-4, p. 111-117, 2011.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. John Wiley & Sons, 2007.

BIOMETHANE-REGIONS. Biogas what is this? Disponível em: <<http://www.biomechaneregions.at/sites/default/files/pictures/Biogastrennaufwand.png>>

BURROWS, A.; HOLMAN, J.; PARSONS, A.; PILLING, G.; PRICE, G. **Chemistry³: Introducing Inorganic, Organic and Physical Chemistry**. Oxford University Press, 2013.

CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 252, p. 19-28, 2013.

CASAS, N.; SCHELL, J.; PINI, R.; MAZZOTTI, M. Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption*, v. 18, n. 2, p. 143-161, 2012.

CAVENATI, S. **Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por processos adsorptivos**. Tese de Doutorado. Portugal: Universidade do Porto, 2005.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.; KIENER, C.; MÜLLER, U. Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47(16), p.6333-6335, 2008

CEBULA, J. Biogas purification by sorption techniques. **Architecture, civil engineering and environment**. v.2, p.95 – 104, 2009.

CLEMENTSON, M. Basic data on biogás. Swedish Gas Center. 2007. Disponível em: <<http://refman.et-model.com/publications/90>>. Acesso em: 9 de agosto de 2014.

CHAEMCHUEN, S.; KABIR, N. A.; ZHOU, K.; VERPOORT, F. Metal–organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. **Chemical Society Reviews**, v.42, p. 9304-9332, 2013.

CHIANG, H. L.; TSAI, J. H.; TSAI, C. L.; HSU, Y. C. Adsorption characteristics of alkaline activated carbon exemplified by water vapor, H₂S, and CH₃SH gas. **Separation science and technology**, v. 35, n. 6, p. 903-918, 2007.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v. 2, n. 9, p. 796-854, 2009.

COELHO, J. A. **Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas: experimentos e simulação molecular**. Dissertação de mestrado. Fortaleza,CE: UFC, 2012.

COSOLI, P; FERRONE, M; PRICL, S; FERMEGLIA, M. Hydrogen sulfide removal from biogas by zeolite adsorption. Part II. MD simulations. **Chemical Engineering Journal**. v. 145, p.93-99, 2008.

COX, P.A. **Instant Notes: Inorganic Chemistry**. BIOS Scientific Publisher, 2004

DANTAS, T. L. P; LUNA F. M. T; SILVA JR., I. J; TORRES, A. E. B; DE AZEVEDO, D. C. S; RODRIGUES, A. E; MOREIRA, R. F.P.M. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 533 - 544, 2011

DAUD, W. M. A. W.; HOUSHAMND, A. H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.19 (3), p.267-279, 2010

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BROEKHOFF, J. C. P.; VAN DEN HEUVEL, A.; OSINGA, T. J. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.21, p.405-414, 1966.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. World Scientific, v.2, 1998. (EDITORA)

ENADE PUCRS. Prova de química. Disponível em: <<http://enadepucrs.uni5.net/enade/prova-quimica>>. Acesso em: 9 de agosto de 2014.

ENERDATA. Global Energy Statistical Yearbook, 2016. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/energy-consumption-data.html>>. Acesso em 27 de abril de 2017

EUROOBSERV'ER. Biogas Barometer. **Systèmes Solaires le journal des énergies renouvelables**. v.212, 2012. Disponível em: < http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro212biogas.pdf> . Acesso em: 9 de agosto de 2014.

FINOCCHIO, E.; MONTANARI, T.; GARUTI, G; PISTARINO, C.; FEDERICI, F.; CUGINO, M.; BUSCA, G. Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbon sorbents. **Energy & Fuels**, v.23, p.4156-4159, 2009.

FOO, K.Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p.2-10, 2010

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L. **Princípio das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1982.

GARCÍA, E. J.; MOWAT, J. P.; WRIGHT, P. A.; PÉREZ-PELLITERO, J.; JALLUT, C.; PIRNGRUBER, G. D. Role of structure and chemistry in controlling separations of CO₂/CH₄ and CO₂/CH₄/CO mixtures over honeycomb MOFs with coordinatively unsaturated metal sites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 50, p. 26636-26648, 2012.

GARCÍA, S.; GIL; M. V.; MARTÍN, C. F.; PIS, J. J.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, V.171, P.549-556, 2011.

GOEL, C.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K. Novel nitrogen enriched porous carbon adsorbents for CO₂ capture: Breakthrough adsorption study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 346-356, 2016.

GOMEZ, L. F.; ZACHARIA, R.; BÉNARD, P.; CHAHINE, R. Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models. **Adsorption**, v.21(5), p.433-443, 2015

GRANDE, C. A. Advances in pressure swing adsorption for gas separation. **ISRN Chemical Engineering**, 2012

GRANDE, C. A. **Biogas upgrading by pressure swing adsorption**. INTECH Open Access Publisher, 2011.

GUO, B.; CHANG, L.; XIE, K. Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 223-229, 2006.

HARASIMOWICZ, M.; ORLUK, P.; ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G.; CHMIELEWSKI, A. G. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 698-702, 2007.

HAUCHHUM, L.; MAHANTA, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, n. 4, p. 349-356, 2014.

HOSSEINI, S.; BAYESTI, I.; MARAHEL, E.; BABADI, F. E.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 109-117, 2015

HOSSEINI, S.; MARAHEL, E.; BAYESTI, I.; ABBASI, A.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. CO₂ adsorption on modified carbon coated monolith: effect of surface modification by using alkaline solutions. **Applied Surface Science**, v.324, p.569-575, 2015.

HU, Z.; KHURANA, M.; SEAH, Y. H.; ZHANG, M.; GUO, Z.; ZHAO, D. Ionized Zr-MOFs for highly efficient post-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, v.124, p.61-69, 2015.

IEA. **Upgrading plant list**, International Energy Agency, 2015. Disponível em: <<http://task37.ieaenergy.com/plant-list.html>>. Acesso em: março de 2017.

IEA. **World Energy Outlook 2006**, International Energy Agency. Paris, 2006. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebite/2008-1994/WEO2006.pdf>> . Acesso em: 9 de agosto de 2014.

IUPAC. **Manual of methods and procedures for catalyst characterization**, União Internacional da Química Pura e Aplicada, 1995. Disponível em: <https://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1995/pdf/6708x1257.pdf>. Acesso em: março 2017.

IUPAC. **REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS**, União Internacional da Química Pura e Aplicada, 1982. Disponível em: <https://www.iupac.org/publications/pac-2007/1982/pdf/5411x2201.pdf>. Acesso em: março 2017.

KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Adsorption and diffusion**. Springer Science & Business Media, 2008.

KIM, Y. J.; NAM, Y. S.; KANG, Y. T. Study on a numerical model and PSA (pressure swing adsorption) process experiment for CH₄/CO₂ separation from biogas. **Energy**, v. 91, p. 732-741, 2015.

KNAEBEL, K. S.; REYNHOLD, H. E. Landfill Gas: From Rubbish to Resource. **Adsorption**. v.9, p.87-94, 2002.

LAR, J. S; LI, X. Removal of H₂S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.17, p. 273-277, 2009.

LEE, K. M.; LIM, Y. H.; PARK, C. J.; JO, Y. M. Adsorption of low-level CO₂ using modified zeolites and activated carbon. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p.1355-1363, 2012.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v.41, p.207-219, 1998.

LESTINSKY, P.; VECER, M.; NAVRATIL, P.; STEHLIK, P. The removal of CO₂. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 5, p. 1281-1289, 2015.

LI, J.; KONG, C.; DUAN, Q.; LUO, T.; MEI, Z.; LEI, Y. Mass flow and energy balance plus economic analysis of a full-scale biogas plant in the rice–wine–pig system. **Bioresource technology**, v.193, p.62-67, 2015

LI, J. R.; MA, Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; YU, J.; JEONG, H. K.; ZHOU, H. C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v.255, p.1791-1823, 2011.

LI, Y., YI, H.; TANG, X.; LI, F.; YUAN, Q. Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure. **Chemical engineering journal**, v. 229, p. 50-56, 2013.

LIU, Z.; PENG, Y.; HUANG, C.; HUNG, M. Application of thermogravimetry and differential scanning calorimetry for the evaluation of CO₂ adsorption on chemically modified adsorbents. **Thermochimica Acta**, p. 8–14, 2015

LOW, J. J.; BENIN, A. I.; JAKUBCZAK, P.; ABRAHAMIAN, J. F.; FAHEEM, S. A.; WILLIS, R. R. Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15834-15842, 2009.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3 ed.: Springer Science & Business Media, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A., & THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. V. 16.: Springer Science & Business Media, 2012

LU, C.; BAI, H.; WU, B.; SU, F.; HWANG, J. F. Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. **Energy & Fuels**, v.22, p.3050-3056, 2008.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993.

MCGRAW-HILL EDUCATION. **Comprehensive Chemistry for JEE Advanced**. New Delhi, 2015.

MORAES, M. C; LEMOS, V. P.; MORAES, D. S.; MORAES, C. N. L. Characterization and Distribution of Pyrogenic Carbon in a Fraction of Archaeological Black Earth from Caxiuanã. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, p.1664-1673, 2015.

MOLINO, A.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; BRACCIO, G. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. **Fuel**, v. 103, p. 1003-1009, 2013.

MUÑOZ, R.; MEIER, L.; DIAZ, I.; JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Rev Environ Sci Biotechnol**, v.14, p.727–759, 2015.

MURPHY, J. D.; POWER, N. M. An argument for using biomethane generated from grass as a biofuel in Ireland. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 504-512, 2009.

NARKIEWICZ, U.; MICHALKIEWICZ, B. Modification of Commercial Activated Carbons for CO₂ Adsorption. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, v. 129, n.3, 2016.

NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLÍK, P. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. **Chemical engineering**. v.35, p.517-522, 2013.

NIKOLIC, D.; GIOVANOGLU, A.; GEORGIADIS, M. C.; KIKKINIDES, E. S. Generic modeling framework for gas separations using multibed pressure swing adsorption processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 9, p. 3156-3169, 2008.

OKOBIT. The biogás experts. Disponível em: <http://www.oekobit-biogas.com/uploads/pics/druckwechsel_en.png>. Acesso em: 9 de agosto de 2014.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183-2191, 2004

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies—developments and innovations. **IEA Bioenergy**. p.12-15, 2009.

PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. **Applied Surface Science**, v.254 (22), p.7165-7172, 2008.

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. **Fuel**, v.86(14), p.2204-2212, 2007.

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. A comparison of two methods for producing CO₂ capture adsorbents. **Energy Procedia**, v.1, p.1107-1113, 2009.

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Evaluation of the Cyclic Capacity of Low-Cost Adsorbent for Post-Combustion CO₂ capture. **Energy Procedia**, v.4, p.1228, 2011.

PRESSER, V., MCDONOUGH, J., YEON, S. H., & GOGOTSI, Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. **Energy & Environmental Science**, v.4, p.3059-3066, 2011.

PUSHNOV, A. S. Calculation of average bed porosity. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 42, n. 1-2, p. 14-17, 2006.

RASI, S. **Biogas composition and upgrading to biomethane**. University of Jyväskylä, 2009

RASI, S.; LEHTINEN, J.; RINTALA, J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. **Renewable Energy**, v. 35, n. 12, p. 2666-2673, 2010.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; BORHAN, A. Isotherm and Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide on Activated Carbon. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 630-637, 2016.

REMY, T., PETER, S. A.; VAN TENDELOO, L.; VAN DER PERRE, S.; LORGOUILLOUX, Y.; KIRSCHHOCK, C. E.; DENAYER, J. F. Adsorption and separation of CO₂ on KFI zeolites: Effect of cation type and Si/Al ratio on equilibrium and kinetic properties. **Langmuir**, v.29 (16), p.4998-5012, 2013.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Marsielle, France: Academic press, 2013.

ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. EUA: John Wiley & Sons, 1987.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. EUA: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure swing Adsorption**. EUA: VCH, 1993. (LIVRO EDITORA EDIÇÃO)

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and bioenergy**. v. 35, p.1633-1645, 2011.

SAINI, V. K.; PINTO, M.; PIRES, J. Natural clay binder based extrudates of mesoporous materials: improved materials for selective adsorption of natural and biogas components. **Green Chemistry**, 13(5), 1251-1259, 2011

SANTOS, M. P.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. Effect of recycling streams in pressure swing adsorption design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 974-985, 2010

SCHIRMER, W. N.; JUCÁ, J. F. T.; SCHULER, A. R. P.; HOLANDA, S.; JESUS, L. L. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) landfill: evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 373-384, 2014.

SIRCAR, S. Pressure swing adsorption. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 41, n. 6, p. 1389-1392, 2002.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 3-9, 2001

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. Dissertação de mestrado. Portugal: UTAD, 2009.

SIRCAR, S. Pressure swing adsorption. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 41, n. 6, p. 1389-1392, 2002

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A; W., HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.89, p.143-151, 2010.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Thermodynamic parameters for boron adsorption reaction on highly weathered tropical soils. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 2005.

SONG, Z.; ZHANG, C.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Comparison of biogas development from households and medium and large-scale biogas plants in rural China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.33, p.204-213, 2014.

SPEIGHT, J. G. Lange's handbook of chemistry. **McGraw-Hill**. v.1, 2005.

SREŃSCEK-NAZZAL, J.; NARKIEWICZ, U.; MORAWSKI, A. W.; WRÓBEL, R.; GĘSIKIEWICZ-PUCHALSKA, A.; MICHALKIEWICZ, B. Modification of Commercial Activated Carbons for CO₂ Adsorption. **Acta Physica Polonica A**, v.129, 2016.

STERNAD, W. Aproveitamento sustentável do biogás. Palestra. Fiema, 2010. Disponível em:

<www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/BIOGAS_000gak8azwf02wx5ok04xjloyzsz76h4.pdf>. Acesso em: 9 de agosto de 2014

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521-532, 2015.

TAN, Y. L.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed. **Energy**, v.77, p.926-931, 2014

TIEN, C. **Adsorption calculations and modeling**. Butterworth-Heinemann, 1994.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption technology and design**. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TSAI, J.; JENG, F.; CHIANG, H. Removal of H₂S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon. **Adsorption**. v. 7, n. 4, p. 357-366, 2001.

THRÄN, D.; PERSSON, T.; DANIEL-GROMKE, J.; PONIKTA, J.; SEIFFERT, M.; BALDWIN, J.. Biomethane—status and factors affecting market development and trade. **IEA Task 40 and Task 37 Joint Study**. 2014.

UNITED NATION. UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. 1992. Disponível em: http://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/conveng.pdf Acesso em: 9 de janeiro de 2017.

VYAS, S. N.; PATWARDHAN, S. R.; GUPTA, I.; BURRA, V. Bulk Separation and Purification of CH₄/CO₂ Mixtures on 4A/13X Molecular Sieves by Using Pressure Swing Adsorption. **Separation Science and Technology**, v.26, p.1419-1431, 1991.

WEI, H.; DENG, S.; HU, B.; CHEN, Z.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO₂ Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores. **ChemSusChem**. v.5, p.2354-2360, 2012.

WICKRAMARATNE, N. P.; JARONIEC, M. Activated carbon spheres for CO₂ adsorption. **ACS applied materials & interfaces**, v.5, p.1849-1855, 2013.

WILCOX, J. **Carbon capture**. Springer Science & Business Media, 2012. (LIVRO, ARTIGO?)

WU, B.; ZHANG, X.; XU, Y.; BAO, D.; ZHANG, S. Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 251-261, 2015.

XIAN, S.; WU, Y.; WU, J.; WANG, X.; XIAO, J. Enhanced Dynamic CO₂ Adsorption Capacity and CO₂/CH₄ Selectivity on Polyethylenimine-Impregnated UiO-66. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.54, p.11151-11158, 2015.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, 2003.

YANG, R. T. **Gas separation by adsorption processes**. Butterworth-Heinemann, 2013.

YIN, G.; LIU, Z.; LIU, Q.; WU, W. The role of different properties of activated carbon in CO₂ adsorption. **Chemical engineering journal**, v.230, p.133-140, 2013.

YUAN, B.; WU, X.; CHEN, Y.; HUANG, J.; LUO, H.; DENG, S. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on ordered mesoporous carbon: approach for greenhouse gases capture and biogas upgrading. *Environmental science & technology*, v. 47, n. 10, p. 5474-5480, 2013.

ZENG, M.; TANG, Y.; MI, J.; ZHONG, C. Improved direct correlation function for density functional theory analysis of pore size distributions. **The Journal of Physical Chemistry**, v.113, p.17428-17436, 2009.

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNELL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion. **Climate Friendly Farming**, 2010.

ZHAO, Y.; LIU, X.; HAN, Y. Microporous carbonaceous adsorbents for CO₂ separation via selective adsorption. **RSC Advances**, v.5, n. 38, p. 30310-30330, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Análise granulométrica do carvão ativado.

A Figura A.1 demonstra a distribuição acumulada e a distribuição granulométrica resultante do peneiramento do carvão ativado. Observa-se, através da distribuição acumulada, que o diâmetro médio das partículas (D_{50}) é de aproximadamente 0,06mm.

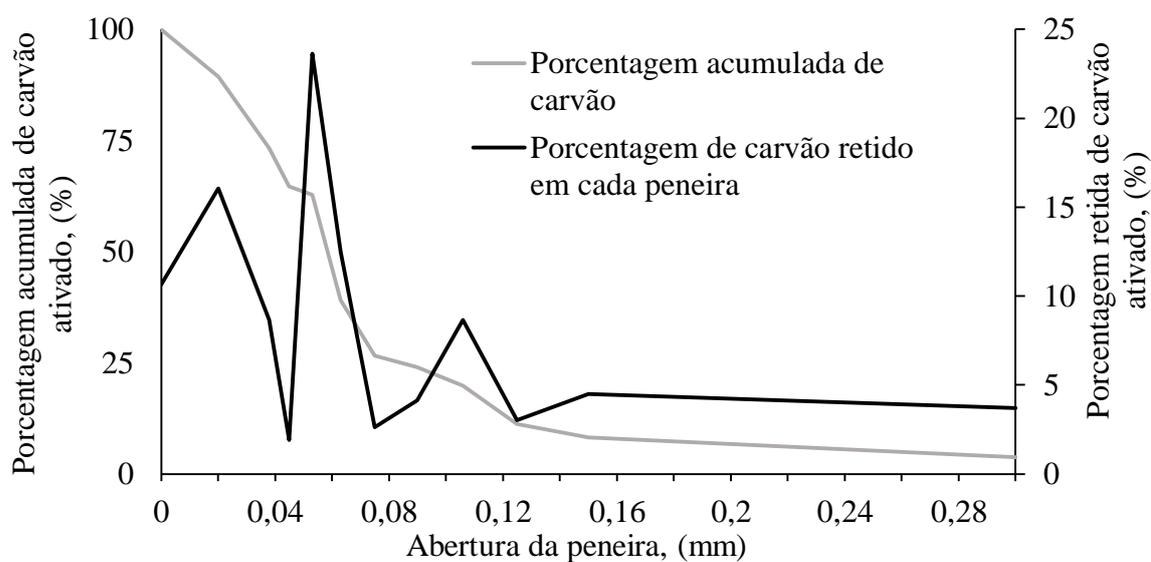


Figura A. 1 - Distribuição granulométrica do carvão ativado

APÊNDICE B

Calibração externa do cromatógrafo

A cromatografia é um processo de separação que atua principalmente pelos mecanismos de adsorção e de partição. O cromatógrafo é aplicado para as análises qualitativas e quantitativas das amostras onde é necessário a calibração para avaliação da composição volumétrica ou mássica da mesma.

Para a análise rigorosa da composição gasosa das amostras de efluente da coluna de adsorção, realizou-se a calibração externa. Dessa forma, injetou-se cautelosamente e por um único operador os padrões de metano, de dióxido de carbono e de nitrogênio em volumes iguais aos das amostras.

Os cálculos da concentração de um componente (C_i) e do fator de correção do mesmo (F_i) foram efetuados através da Equação B.1 e Equação B.2, respectivamente:

$$C_i = \frac{A_i \cdot F_i}{\sum_i^{n_t} A_i \cdot F_i} \cdot 100 \quad (\text{B.1})$$

$$F_i = \frac{A_{pi}}{C_{pi}} \quad (\text{B.2})$$

Sendo: i refere-se ao i -ésimo componente da amostra; n_t , ao número total de constituintes da amostra; A_i , à área sob o pico do i -ésimo constituinte; C_{pi} , à concentração padrão de i ; A_{pi} , a respectiva área padrão de i .

APÊNDICE C

Dados experimentais referentes às curvas de saturação de gás carbônico e gás metano.

A Tabela C.1 exhibe os dados experimentais referentes às curvas de ruptura do gás carbônico e gás metano de cada ensaio na coluna de adsorção.

Tabela C.1 – Dados experimentais de cada ensaio utilizando diferentes carvões

| Carvão Ativado | Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial (% mol.mol ⁻¹) | | Tempo, t (s) | Concentração no Efluente/Concentração Inicial (% mol.mol ⁻¹) | |
|----------------|--------|-------------------------|---|-------------------|--------------|--|-----------------|
| | | | CO ₂ % | CH ₄ % | | CO ₂ | CH ₄ |
| AC-Puro | A | 10,4 | 13,0 | 87,0 | 110,0 | 0,0 | 114,9 |
| | | | | | 250,0 | 81,9 | 102,7 |
| | | | | | 333,5 | 93,4 | 101,0 |
| | | | | | 440,0 | 103,0 | 99,5 |
| | | | | | 513,5 | 106,1 | 99,1 |
| | | | | | 580,0 | 93,9 | 100,9 |
| | | | | | 50,0 | 3,4 | 131,1 |
| AC-Puro | B | 10,6 | 24,4 | 75,6 | 110,0 | 13,0 | 128,0 |
| | | | | | 230,0 | 73,0 | 108,7 |
| | | | | | 350,0 | 89,9 | 103,3 |
| | | | | | 490,0 | 93,1 | 102,2 |
| | | | | | 595,0 | 99,7 | 100,1 |
| | | | | | 630,0 | 99,4 | 100,2 |
| | | | | | 715,0 | 100,6 | 99,8 |
| AC-Puro | C | 10,3 | 53,1 | 46,9 | 530,0 | 100,7 | 99,8 |
| | | | | | 55,0 | 11,8 | 199,9 |
| | | | | | 125,0 | 4,7 | 207,9 |
| | | | | | 275,0 | 102,2 | 97,5 |
| | | | | | 355,0 | 97,6 | 102,7 |
| | | | | | 505,0 | 98,0 | 102,3 |
| | | | | | 655,0 | 97,6 | 102,8 |
| 920,0 | 94,6 | 106,1 | | | | | |
| | | | | | 995,0 | 100,3 | 99,7 |

Tabela C.1 – Dados experimentais de cada ensaio utilizando diferentes carvões (continuação)

| Carvão Ativado | Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial (% mol.mol ⁻¹) | | Tempo, t (s) | Concentração no Efluente/Concentração Inicial (% mol.mol ⁻¹) | |
|----------------|--------|-------------------------|---|-------------------|--------------|--|-----------------|
| | | | CO ₂ % | CH ₄ % | | CO ₂ | CH ₄ |
| AC-NaOH (1M) | A | 10,4 | 14,6 | 85,4 | 49,8 | 0,0 | 117,1 |
| | | | | | 109,8 | 31,8 | 111,7 |
| | | | | | 169,8 | 83,4 | 102,8 |
| | | | | | 229,8 | 96,1 | 100,7 |
| | | | | | 310,2 | 99,6 | 100,1 |
| | | | | | 390,0 | 100,4 | 99,9 |
| AC-NaOH (1M) | B | 10,4 | 18,6 | 81,4 | 190,0 | 0,0 | 122,9 |
| | | | | | 247,5 | 12,5 | 120,0 |
| | | | | | 307,5 | 73,3 | 106,1 |
| | | | | | 377,5 | 100,0 | 100,0 |
| | | | | | 142,5 | 0,9 | 156,4 |
| | | | | | 285,0 | 93,3 | 104,4 |
| AC-NaOH (1M) | C | 10,3 | 35,9 | 63,7 | 395,0 | 97,6 | 102,0 |
| | | | | | 512,5 | 100,3 | 100,5 |
| | | | | | 670,0 | 102,5 | 99,2 |
| | | | | | 805,0 | 99,7 | 100,8 |
| | | | | | 50,0 | 0,0 | 116,9 |
| | | | | | 110,0 | 2,5 | 116,5 |
| AC-NaOH (0,1M) | A | 10,7 | 14,4 | 85,6 | 170,0 | 4,1 | 116,2 |
| | | | | | 289,8 | 63,8 | 106,1 |
| | | | | | 350,0 | 96,4 | 100,6 |
| | | | | | 410,0 | 103,6 | 99,4 |
| | | | | | 50,0 | 9,8 | 126,2 |
| | | | | | 110,0 | 0,0 | 129,1 |
| AC-NaOH (0,1M) | B | 10,2 | 22,5 | 77,5 | 170,0 | 10,5 | 126,0 |
| | | | | | 280,0 | 88,2 | 103,4 |
| | | | | | 350,0 | 96,6 | 101,0 |
| | | | | | 470,0 | 99,3 | 100,2 |
| | | | | | 530,0 | 100,7 | 99,8 |
| | | | | | 50,0 | 0,8 | 129,0 |
| AC-NaOH (0,1M) | C | 10,5 | 22,6 | 77,4 | 120,0 | 1,7 | 128,7 |
| | | | | | 235,0 | 49,6 | 114,7 |
| | | | | | 300,0 | 71,7 | 108,3 |
| | | | | | 400,0 | 97,7 | 105,6 |
| | | | | | 590,0 | 102,3 | 105,8 |
| | | | | | 680,0 | 100,1 | 105,3 |
| | | | | | 840,0 | 99,5 | 100,7 |
| | | | | | 955,0 | 99,7 | 99,3 |

Tabela C.1 – Dados experimentais de cada ensaio utilizando diferentes carvões (continuação)

| Carvão Ativado | Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial (% mol.mol ⁻¹) | | Tempo, t (s) | Concentração no Efluente/Concentração Inicial (% mol.mol ⁻¹) | |
|----------------|--------|-------------------------|---|-------------------|--------------|--|-----------------|
| | | | CO ₂ % | CH ₄ % | | CO ₂ | CH ₄ |
| AC-NaOH (0,1M) | D | 10,1 | 41,1 | 58,9 | 55,0 | 2,0 | 166,4 |
| | | | | | 115,0 | 17,1 | 157,8 |
| | | | | | 218,5 | 86,6 | 109,3 |
| | | | | | 308,5 | 96,1 | 102,7 |
| | | | | | 395,0 | 102,2 | 98,5 |
| | | | | | 477,5 | 103,7 | 97,4 |
| | | | | | 670,0 | 101,2 | 99,1 |
| | | | | | 995,0 | 95,4 | 103,2 |
| | | | | | 1080,0 | 103,3 | 97,7 |
| | | | | | 145,0 | 10,0 | 172,8 |
| AC-NaOH (0,1M) | E | 10,2 | 44,7 | 55,3 | 215,0 | 43,5 | 156,5 |
| | | | | | 295,0 | 84,8 | 112,3 |
| | | | | | 385,0 | 96,0 | 103,2 |
| | | | | | 505,0 | 98,8 | 101,0 |
| | | | | | 625,0 | 100,6 | 99,5 |
| | | | | | 762,5 | 98,6 | 101,1 |
| | | | | | 920,0 | 101,0 | 99,2 |
| | | | | | 1105,0 | 100,4 | 99,6 |
| | | | | | 50,0 | 0,0 | 114,5 |
| | | | | | 110,0 | 15,7 | 112,2 |
| AC-KOH (1M) | A | 10,5 | 12,7 | 87,3 | 170,0 | 66,8 | 104,8 |
| | | | | | 230,0 | 87,1 | 101,9 |
| | | | | | 290,0 | 93,5 | 100,9 |
| | | | | | 350,0 | 99,8 | 100,0 |
| | | | | | 67,5 | 1,6 | 127,6 |
| | | | | | 180,0 | 52,0 | 113,5 |
| AC-KOH (1M) | B | 10,3 | 21,9 | 78,1 | 290,0 | 94,6 | 101,5 |
| | | | | | 350,0 | 96,5 | 101,0 |
| | | | | | 410,0 | 100,0 | 100,0 |
| | | | | | 470,0 | 100,0 | 100,0 |
| | | | | | 30,0 | 6,4 | 134,0 |
| AC-KOH (1M) | C | 10,5 | 53,1 | 46,9 | 90,0 | 6,3 | 134,1 |
| | | | | | 145,0 | 62,5 | 113,6 |
| | | | | | 205,0 | 100,2 | 98,9 |
| | | | | | 270,0 | 97,5 | 101,3 |
| | | | | | 335,0 | 100,5 | 98,7 |

Tabela C.1 – Dados experimentais de cada ensaio utilizando diferentes carvões (continuação)

| Carvão Ativado | Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial (%mol.mol ⁻¹) | | Tempo, t (s) | Concentração no Efluente/Concentração Inicial (%mol.mol ⁻¹) | |
|-----------------------------|--------|-------------------------|--|-------------------|--------------|---|-----------------|
| | | | CO ₂ % | CH ₄ % | | CO ₂ | CH ₄ |
| AC-Mg(OH) ₂ (1M) | A | 10,6 | 29,9 | 70,1 | 10,0 | 7,4 | 139,5 |
| | | | | | 50,0 | 46,1 | 123,0 |
| | | | | | 110,0 | 80,8 | 108,1 |
| | | | | | 170,0 | 81,1 | 108,0 |
| | | | | | 230,0 | 99,2 | 100,2 |
| | | | | | 290,0 | 100,3 | 99,8 |
| | | | | | 350,0 | 99,9 | 100,0 |
| | | | | | 15,0 | 23,1 | 137,8 |
| AC-Mg(OH) ₂ (1M) | B | 10,5 | 32,0 | 68,0 | 50,0 | 44,8 | 127,1 |
| | | | | | 110,0 | 76,6 | 111,5 |
| | | | | | 170,0 | 98,1 | 101,0 |
| | | | | | 230,0 | 101,1 | 99,5 |
| | | | | | 290,0 | 98,5 | 100,7 |
| | | | | | 350,0 | 104,4 | 97,9 |
| | | | | | 440,0 | 97,1 | 101,4 |
| | | | | | 67,5 | 3,2 | 205,7 |
| | | | | | 132,5 | 84,1 | 117,4 |
| | | | | | 217,5 | 102,0 | 97,8 |
| AC-Mg(OH) ₂ (1M) | C | 10,6 | 52,2 | 47,8 | 325,0 | 100,0 | 100,0 |
| | | | | | 450,0 | 99,9 | 100,2 |
| | | | | | 565,0 | 99,8 | 100,3 |
| | | | | | 690,0 | 100,8 | 99,1 |
| | | | | | 905,0 | 97,6 | 102,6 |
| | | | | | 49,8 | 0,0 | 107,8 |
| | | | | | 109,8 | 7,7 | 107,2 |
| | | | | | 169,8 | 51,7 | 103,8 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | A | 10,8 | 7,2 | 87,0 | 229,8 | 91,8 | 100,6 |
| | | | | | 289,8 | 99,1 | 100,1 |
| | | | | | 390,0 | 100,9 | 99,9 |
| | | | | | 49,8 | 0,0 | 117,0 |
| | | | | | 109,8 | 18,2 | 113,9 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | B | 10,8 | 14,5 | 75,6 | 169,8 | 88,8 | 101,9 |
| | | | | | 229,8 | 98,8 | 100,2 |
| | | | | | 289,8 | 101,2 | 99,8 |

Tabela C.1 – Dados experimentais de cada ensaio utilizando diferentes carvões (continuação)

| Carvão Ativado | Ensaio | Massa de adsorvente (g) | Concentração inicial (% mol.mol ⁻¹) | | Tempo, t (s) | Concentração no Efluente/Concentração Inicial (% mol.mol ⁻¹) | |
|-----------------------------|--------|-------------------------|---|-------------------|--------------|--|-------------------|
| | | | CO ₂ % | CH ₄ % | | CO ₂ % | CH ₄ % |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | C | 10,3 | 20,6 | 46,9 | 90,0 | 0,0 | 126,0 |
| | | | | | 145,0 | 0,8 | 125,8 |
| | | | | | 205,0 | 26,6 | 119,1 |
| | | | | | 270,0 | 77,0 | 106,0 |
| | | | | | 395,0 | 96,2 | 101,0 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | D | 5,5 | 42,3 | 57,7 | 55,0 | 34,9 | 147,7 |
| | | | | | 122,5 | 102,9 | 97,9 |
| | | | | | 190,0 | 100,5 | 99,6 |
| | | | | | 272,5 | 98,2 | 101,3 |
| | | | | | 363,0 | 98,4 | 101,2 |

APÊNDICE D

Parâmetros do ajuste da Função de Boltzmann

A Tabela D.1 exibe os parâmetros resultante do ajuste da função de Boltzmann aos dados experimentais da curva de saturação de gás carbônico.

Tabela D.1 – Parâmetros do ajuste de Boltzmann às curvas de saturação de CO₂

| Carvão Ativado | Ensaio | R ² | A ₂ | | X ₀ | | dx | |
|-----------------------------|--------|----------------|----------------|------|----------------|--------|-------|--------|
| | | | Valor | Erro | Valor | Erro | Valor | Erro |
| AC | A | 0,98 | 99,38 | 3,24 | 212,75 | 28,12 | 24,59 | 18,07 |
| | B | 0,99 | 97,75 | 1,54 | 186,73 | 7,16 | 42,62 | 4,99 |
| | C | 0,98 | 98,39 | 2,61 | 167,46 | 451,26 | 14,35 | 152,40 |
| AC-NaOH (1M) | A | 1,00 | 99,10 | 1,51 | 128,82 | 2,68 | 23,92 | 2,15 |
| | B | 1,00 | 101,23 | 0,94 | 287,79 | 0,94 | 20,40 | 0,65 |
| | C | 1,00 | 100,00 | 1,00 | 233,48 | 15,71 | 19,58 | 5,81 |
| AC-NaOH (0,1M) | A | 1,00 | 105,76 | 1,36 | 275,78 | 1,82 | 32,84 | 2,23 |
| | B | 0,99 | 99,28 | 3,02 | 226,05 | 10,43 | 26,44 | 4,81 |
| | C | 0,99 | 100,31 | 1,68 | 244,79 | 5,82 | 48,30 | 5,91 |
| AC-KOH (1M) | D | 0,99 | 100,54 | 1,32 | 163,55 | 5,42 | 30,55 | 3,04 |
| | E | 1,00 | 99,51 | 0,56 | 225,99 | 1,92 | 39,02 | 1,74 |
| | A | 0,99 | 95,27 | 2,57 | 150,03 | 4,51 | 25,51 | 3,61 |
| AC-Mg(OH) ₂ (1M) | B | 1,00 | 98,63 | 1,07 | 177,00 | 2,55 | 31,88 | 4,68 |
| | C | 0,99 | 99,91 | 2,43 | 136,14 | 3,21 | 16,99 | 3,63 |
| | A | 0,94 | 95,76 | 4,59 | 58,72 | 9,70 | 28,42 | 8,65 |
| AC-Ca(OH) ₂ (1M) | B | 0,99 | 100,99 | 1,58 | 60,88 | 3,84 | 38,71 | 3,78 |
| | C | 1,00 | 100,01 | 0,59 | 111,18 | 2,19 | 12,80 | 1,21 |
| | A | 1,00 | 100,08 | 0,63 | 168,64 | 0,92 | 24,42 | 0,95 |
| | B | 1,00 | 100,22 | 0,82 | 135,24 | 1,26 | 16,84 | 0,71 |
| | C | 0,99 | 100,73 | 3,71 | 235,10 | 5,81 | 27,18 | 4,21 |
| | D | 0,99 | 100,00 | 1,59 | 56,84 | 8,54 | 2,95 | 15,98 |