



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA FILHO**

**DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS  
DE ATERRO SANITÁRIO**

**FORTALEZA**

**2023**

JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA-FILHO

DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS DE  
ATERRO SANITÁRIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota.

Coorientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S238d Souza Filho, José Demontier Vieira de.

Desenvolvimento de protótipo para enriquecimento de biogás de aterro sanitário / José Demontier Vieira de Souza Filho. – 2023.

151 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota..

Coorientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola..

1. Biogás. 2. resíduos sólidos urbanos . 3. adsorção. 4. aterros sanitários. 5. tecnologia e inovação.. I. Título.

CDD 628

---

JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA-FILHO

DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS DE  
ATERRO SANITÁRIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 24/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Claudia Coutinho Nóbrega  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

---

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho  
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

A Deus.

Aos meus pais.

Aos meus orientadores.

A todos aqueles que acreditaram nos resultados deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, primeiramente, por sempre ter aceitado a minha dificuldade de ter fé nEle.

Aos meus pais, que tanto fizeram por mim, sob várias condições e cenários diferentes, o que jamais caberia nestas singelas linhas.

À minha irmã, por ter sonhado com a realização deste trabalho.

Às minhas tias Maria Margarida Vieira de Souza e Therezinha Fernandes Meziat, por sempre terem contribuído ativamente na minha formação.

À Tatiana Araújo Bandeira, pelo carinho, amor, compreensão e apoio.

Aos meus orientadores, o Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota e o Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, pela paciência nos momentos difíceis, pela ponderação, pelo compromisso inominável, pela fé que depositaram neste trabalho e por todas as outras formas de apoio.

Aos “Jotas”, Jadson Bernardino Guedes e o Prof. Dr. João Batista Araújo da Silva Júnior, por terem ‘mergulhado’ abissalmente em todos os desafiadores trabalhos do desenvolvimento do protótipo.

A todos os integrantes do Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Todos vocês estão em meu pensamento.

Aos serviços prestados pelo Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> (LPACO<sub>2</sub>) e a todos seus integrantes.

Ao Prof. Dr. Moisés Bastos Neto, por ter sido um verdadeiro “divisor de águas” durante os trabalhos finais do desenvolvimento do protótipo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Ambiental (POSDEHA) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da UFC.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC.

A todos que contribuíram de alguma forma.

O ser humano pode atingir a sabedoria por meio de três formas: a primeira por reflexão, sendo a mais nobre; a segunda pela imitação, sendo a mais fácil; a terceira pela experiência, a mais amarga. – Confúcio, filósofo chinês (551 – 479 a.C.).

## RESUMO

Uma das consequências diretas da cultura consumista nas grandes cidades é a crescente geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), cujos principais componentes são orgânicos, plásticos, papel, papelão, vidro, metal, couros, borrachas, etc. O baixo índice de reciclagem no Brasil faz com que grande parte dos RSU é destinada para aterros sanitários. Nestes locais, a matéria orgânica presente nos RSU sofre digestão anaeróbia, produzindo lixiviado, biogás e matéria orgânica digerida. O biogás de aterro sanitário é uma mistura gasosa formada por  $\text{CH}_4$  (45-55% v/v),  $\text{CO}_2$  (30-35% v/v),  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (ppm),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$  e siloxanos. A captura e o processamento desse biogás oferecem vantagens tais como a redução das emissões de gases de efeito estufa e a oferta de uma fonte renovável de energia. Para viabilizar o biogás de aterro sanitário como fonte de energia, procede-se com a purificação do biometano com a remoção dos demais componentes, principalmente do  $\text{CO}_2$ . Dentre as várias técnicas de remoção de  $\text{CO}_2$ , figura a adsorção, esta que se baseia na separação de misturas líquidas/gasosas por meio de peneiras moleculares, materiais capazes de reter substâncias específicas com base na seletividade química. Neste trabalho, foi concebido e desenvolvido um dispositivo de bancada de adsorção para operar em aterro sanitário e reatores de produção de biogás. O funcionamento do dispositivo consiste na passagem controlada de fluxos de gases através de uma coluna contendo material adsorvente para geração de correntes ricas em metano. Devido à elevada afinidade com  $\text{CO}_2$ , a peneira molecular empregada zeólita 4A crescida sobre fibra de vidro apresentou um bom desempenho na remoção de  $\text{CO}_2$  de biometano. O dispositivo foi testado em laboratório e em campo, demonstrando boa capacidade de trabalho, tendo gerado resultados satisfatórios no enriquecimento do biometano de aterro sanitário, com potencial de aplicação em escala real.

**Palavras-chave:** resíduos sólidos urbanos; aterros sanitários; biogás; adsorção; zeólita; tecnologia; inovação.

## ABSTRACT

One of the direct consequences of the consumerist culture in large cities is the growing generation of urban solid waste (MSW), whose main components are organic, plastic, paper, cardboard, glass, metal, leather, rubber, etc. The low recycling rate in Brazil means that a large part of MSW is destined for landfills. In these places, the organic matter present in MSW undergoes anaerobic digestion, producing leachate, biogas and digested organic matter. Landfill biogas is a gaseous mixture formed by CH<sub>4</sub> (45-55% v/v), CO<sub>2</sub> (30-35% v/v), CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (ppm), H<sub>2</sub>O<sub>vapor</sub> and siloxanes. The capture and processing of this biogas offer advantages such as reducing greenhouse gas emissions and offering a renewable source of energy. To make landfill biogas viable as an energy source, biomethane is purified by removing other components, mainly CO<sub>2</sub>. Among the various CO<sub>2</sub> removal techniques, there is adsorption, which is based on the separation of liquid/gaseous mixtures by means of molecular sieves, materials capable of retaining specific substances based on chemical selectivity. In this work, an adsorption bench device was designed and developed to operate in landfills and biogas production reactors. The operation of the device consists of the controlled passage of gas flows through a column containing adsorbent material to generate currents rich in methane. Due to the high affinity with CO<sub>2</sub>, the molecular sieve used zeolite 4A grown on glass fiber showed a good performance in removing CO<sub>2</sub> from biomethane. The device was tested in the laboratory and in the field, demonstrating good work capacity, having generated satisfactory results in the enrichment of landfill biomethane, with potential for full-scale application.

**Keywords:** urban solid waste; sanitary landfills; biogas; adsorption; zeolite; technology; innovation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos no Brasil.....	34
Figura 2 - Elementos da digestão anaeróbia.....	37
Figura 3 - Sistema de lavagem de gás com água. ....	55
Figura 4 - Processo de separação por criogenia. ....	56
Figura 5 - Sistema de absorção física para biogás.....	57
Figura 6 - Sistema de absorção química.....	59
Figura 7 - Sistema PSA (Pressure Swing Adsorption).....	60
Figura 8 - Processo de separação por membrana. ....	62
Figura 9 - Sistema de enriquecimento in situ.....	64
Figura 10 - Gás CH <sub>4</sub> aprisionado em H <sub>2</sub> O.....	65
Figura 11 - Etapas do mecanismo de adsorção: (1) Transporte no seio da solução / (2) Transporte por difusão através da camada limite / (3) Transporte através dos poros / (4) Adsorção. ....	67
Figura 12 - Esquema de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	69
Figura 13 - Classificação geral de isotermas.....	71
Figura 14 - Fenômeno de adsorção e designações. ....	72
Figura 15 - Isotermas de adsorção.....	75
Figura 16 - Esquemas de adsorção tipo monocamada e multicamada. ....	78
Figura 17 - Estrutura de uma peneira molecular tipo zeólita.....	80
Figura 18 - Sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em uma estrutura zeolítica. ....	81
Figura 19 - Sítios ativos e adsorção.....	83
Figura 20 - Modelos tridimensionais de estruturas zeolíticas. ....	84
Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> em carvão ativado a 77K. ....	90
Figura 22 - Hierarquização em zeólitas.....	94
Figura 23 - Primeira versão do protótipo de enriquecimento de biogás.....	100
Figura 24 - Segunda versão do protótipo de enriquecimento de biogás operando após modificação estrutural. ....	101
Figura 25 - Lição Ponto a Ponto (LPP) do protótipo de enriquecimento de biogás. ....	102
Figura 26 - Tomada de medida do diâmetro externo da coluna. ....	103
Figura 27 – Colunas prontas para testes. (a) Sem material adsorvente / (b) Com material adsorvente / (c) Disposto com conector ao protótipo. ....	103
Figura 28 - Esquema ilustrativo geral da operação da coluna no protótipo. ....	104

Figura 29 – Coluna acoplada no protótipo antes das adaptações necessárias para controle de vazamento de gás. ....	104
Figura 30 - Esquema ilustrativo do protótipo. ....	105
Figura 31 - Medição de frações molares gasosas a jusante do protótipo. ....	106
Figura 32 - Protótipo em plenas condições operacionais. ....	107
Figura 33 - Ajuste de pressão e de vazão no cilindro STAR GOLD – White Martins®. ....	107
Figura 34 - Coluna de aço contendo zeólita em seu interior, acomodado para experimentações.....	108
Figura 35 - Etapa de regeneração da zeólita usando aquecimento via dessorção térmica. ....	109
Figura 36 - Difrátogramas de DRX Co-K $\alpha$ para as amostras (a) FG, (b) aFG, (c) aFG-Zeo e (d) zeólita em pó. ....	110
Figura 37 - FTIR, em KBr, para as amostras (e) FG, (f) aFG, (g) aFG-Zeo e (h) zeólita em pó A. ....	112
Figura 38 - MEV das amostras (a) aFG, (b) aFG-Zeo, (c) zeólita em pó A.....	113
Figura 39 - Isotermas experimentais de adsorção de CO <sub>2</sub> (273 K) de (a) zeólita A e (b) aFG-Zeo. ....	114
Figura 40 - Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> a 40 °C para as amostras (a) zeólita em pó, (b) aFG-Zeo (c) aFG. ....	115
Figura 41 - Experiência de melhoramento de biogás de adsorção com mistura de 57% CO <sub>2</sub> /42% CH <sub>4</sub> para amostras (a) zeólita A e (b) aFG-Zeo. ....	116
Figura 42 - Ciclos de adsorção-dessorção de CO <sub>2</sub> . Ativação/regeneração realizada a 300 °C por 30 min, sob vácuo.....	117
Figura 43 - Curvas de adsorção com uma regeneração e com duas regenerações. ....	118
Figura 44 - Curvas de adsorção de CO <sub>2</sub> com dados experimentais e ajustados oriundos da 1ª Regeneração.....	119
Figura 45 - Curvas de adsorção de CO <sub>2</sub> com dados experimentais e ajustados oriundos da 2ª Regeneração.....	120
Figura 46 - Ensaio de adsorção de CO <sub>2</sub> e biogás de aterro sanitário. ....	122
Figura 47 - Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> de biogás de aterro sanitário. ....	123
Figura 48 - Curvas de adsorção de CO <sub>2</sub> com dados experimentais e ajustados oriundos das medições no ASMOC. ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes, periculosidades e características dos resíduos sólidos. ....	31
Tabela 2 - Classificação de resíduos sólidos no que tange a origem. ....	32
Tabela 3 - Características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos. ....	32
Tabela 4 - Composição típica do biogás de aterro sanitário. ....	40
Tabela 5 - Propriedades físicas do CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S. ....	49
Tabela 6 - Comparações entre técnicas concorrentes ao PSA ....	66
Tabela 7 - Classificação de peneiras moleculares (tamanho médio de poro). ....	80
Tabela 8 - Propriedades e características de zeólitas. ....	84
Tabela 9 - Parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir e modelo de Sips. ....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
aFG	Fibra de vidro após tratamento alcalino
aFG-Zeo	Fibra de vidro após tratamento alcalino suportando zeólita
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ASMOC	Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia
BET	Brunauer-Emmett-Teller
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DTP	Dessorção por Temperatura Programada
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
FG	Fibra de vidro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
pH	Potencial Hidrogeniônico
PID	Proporcional-Integral-Derivativo
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
PSA	Pressure Swing Adsorption
RIMA	Relatório de Impacto Ambiental
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

## LISTA DE SÍMBOLOS

°	Graus
$\Delta U$	Varição de energia interna
$\Delta T$	Varição de temperatura
°C	Grau Celsius
Al	Alumínio
$Al^{3+}$	Íon alumínio
$Ag^+$	Íon prata
Ar	Argônio
atm	Pressão atmosférica
cm	Centímetro
$cm^3$	Centímetro cúbico
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
$C_p$	Calor específico (pressão constante)
$Cr^{3+}$	Íon cromo
$C_v$	Calor específico (volume constante)
$Cu^{2+}$	Íon cobre
Fe	Ferro
$Fe^{2+}$	Íon ferroso
$Fe^{3+}$	Íon férrico
g	Gramas
h	Hora
H	Hidrogênio
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
hab.	Habitantes
J	Joule
K	Potássio
$K^+$	Íon potássio

kcal	Quilocaloria
kg	Quilograma
kWh	Quilowatt-hora
L	Litro
m	Metro
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mg	Miligrama
Mg	Magnésio
Mg <sup>2+</sup>	Íon magnésio
min	Minuto
MJ	Megajoule
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
mol	Massa molar
mmol	Milimol
N	Nitrogênio
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
nm	Nanometro
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Íon amônio
Ni	Níquel
Ni <sup>2+</sup>	Íon níquel
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
O	Oxigênio
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
P	Fósforo
Pa	Pascal
Pb	Chumbo
q	Massa adsorvida (mg/g)

R	Constante universal dos gases
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
S	Enxofre
Si	Silício
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Íon sulfato
T	Temperatura
Zn	Zinco
Zn <sup>2+</sup>	Íon zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	25
<b>1.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
<b>2.1</b>	<b>RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)</b> .....	27
2.1.1	ASPECTOS GERAIS.....	28
2.1.2	PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	29
<b>2.2</b>	<b>DEFINIÇÕES GERAIS</b> .....	30
<b>2.3</b>	<b>CLASSES, TIPOS E CARACTERÍSTICAS DE RESÍDUOS SÓLIDOS</b> .....	31
<b>2.4</b>	<b>POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS (PNRS)</b> .....	33
<b>2.5</b>	<b>COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)</b> .....	34
<b>2.6</b>	<b>DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS EM ATERROS SANITÁRIOS</b> .....	34
2.6.1	FORMAÇÃO DE LIXIVIADO.....	35
2.6.2	FORMAÇÃO DE BIOGÁS.....	36
<b>2.7</b>	<b>FATORES QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DO BIOGÁS DE ATERRO</b> .....	40
2.7.1	TEMPERATURA.....	40
2.7.2	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO - PH.....	42
2.7.3	NUTRIENTES .....	43
2.7.4	UMIDADE .....	44
<b>2.8</b>	<b>MODELOS DE GERAÇÃO DE BIOGÁS</b> .....	45
<b>2.9</b>	<b>CARACTERÍSTICAS E ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO BIOGÁS DE ATERRO</b> .....	48
<b>2.10</b>	<b>CAPTAÇÃO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO</b> .....	50
<b>2.11</b>	<b>BIOGÁS DE ATERRO COMO ENERGIA RENOVÁVEL</b> .....	51
<b>2.12</b>	<b>TECNOLOGIAS PARA CONVERSÃO DE BIOGÁS EM ENERGIA</b> .....	53
<b>2.13</b>	<b>PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE BIOGÁS</b> .....	53
2.13.1	<i>WATER SCRUBBING</i> (LAVAGEM COM ÁGUA).....	53
2.13.2	<i>CRYOGENIC SEPARATION</i> (SEPARAÇÃO CRIOGÊNICA) .....	55
2.13.3	<i>PHYSICAL ABSORPTION</i> (ABSORÇÃO FÍSICA) .....	57
2.13.4	<i>PRESSURE SWING ADSORPTION</i> (ADSORÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO) .....	60

2.13.5	MEMBRANE TECHNOLOGY (SEPARAÇÃO POR MEMBRANA)	62
2.13.6	ENRIQUECIMENTO DE METANO <i>IN SITU</i>	63
2.13.7	HYDRATE FORMATION (FORMAÇÃO DE HIDRATO)	65
2.13.8	BIOLOGICAL METHOD FOR BIOGAS UPGRADING ( <i>UPGRADING</i> DE BIOGÁS POR VIA BIOLÓGICA)	66
<b>2.14</b>	<b>ADSORÇÃO</b>	<b>67</b>
2.14.1	CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS ADSORVENTES	70
2.14.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	71
2.14.3	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	73
2.14.4	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	73
2.14.5	MODELO DE PSEUDO-N ORDEM MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	74
2.14.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	75
<b>2.15</b>	<b>PENEIRAS MOLECULARES</b>	<b>79</b>
<b>2.16</b>	<b>ZEÓLITAS</b>	<b>82</b>
<b>2.17</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>85</b>
2.17.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	85
2.17.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	86
2.17.3	MÉTODO BET	87
<b>2.18</b>	<b>MODIFICAÇÕES EM ZEÓLITAS</b>	<b>90</b>
2.18.1	TROCA CATIONICA EM ZEÓLITAS	90
2.18.2	HIERARQUIZAÇÃO DE ZEÓLITAS	92
<b>2.19</b>	<b>SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS</b>	<b>95</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>96</b>
<b>3.1</b>	<b>SÍNTESE DE ZEÓLITA 4A SUPORTADA EM FIBRA DE VIDRO</b>	<b>96</b>
<b>3.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>97</b>
<b>3.3</b>	<b>CONCEPÇÃO E FUNCIONAMENTO DO PROTÓTIPO</b>	<b>98</b>
3.3.1	APRESENTAÇÃO DO PROTÓTIPO	98
3.3.2	CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO	99
3.3.3	DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE ADSORÇÃO	102
<b>3.4</b>	<b>CICLOS DE REGENERAÇÃO DE ZEÓLITA 4A COM ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> POR MODULAÇÃO DE PRESSÃO (PSA)</b>	<b>104</b>
<b>3.5</b>	<b>ENSAIO DE ADSORÇÃO COM MISTURA ARGÔNIO/CO<sub>2</sub></b>	<b>107</b>

<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	110
<b>4.1</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</b> .....	110
<b>4.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER</b> .....	111
<b>4.3</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	112
<b>4.4</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	113
<b>4.5</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b> .....	114
<b>4.6</b>	<b>ENSAIOS DE CICLOS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	116
<b>4.7</b>	<b>CURVA DE RUPTURA DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> COM REGENERAÇÃO</b> .....	117
<b>4.8</b>	<b>ENSAIOS EM CAMPO</b> .....	121
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	125
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	126

## 1 INTRODUÇÃO

Em toda formação humana que envolva crescimento populacional, há geração de resíduos. Pode-se admitir que é praticamente impossível a presença do ser humano em alguma porção do espaço geográfico sem que haja a formação de algum tipo de resíduo.

A questão em si não é sobre os resíduos produzidos como uma consequência inevitável de atividades antropogênicas, mas sim sobre os impactos gerados pelo próprio ser humano no uso e ocupação do meio ambiente por meio de ações que resultam na formação de grandes porções de resíduos (SILVA *et al.*, 2021).

De acordo com a lógica apresentada anteriormente, fica mais simples compreender o quão grande é o impacto ambiental positivo ou negativo causado pela produção diária de milhares de toneladas de resíduos por dia, em especial, os resíduos sólidos. Um exemplo disto é o emprego do resíduo do bagaço de cana como fonte de energia, algo muito presente no Estados de Pernambuco e Alagoas.

De forma generalista, resíduos sólidos são porções de matéria oriundas de atividades humanas e animais, podendo ser aproveitáveis ou reinseridos em alguma cadeia de consumo, diferentemente do conceito de lixo, este que não performa nenhuma possibilidade de aproveitamento (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2018). Por não possuírem capacidade difusiva de transporte, o que ocorre com líquidos e gases, que se infiltram, se dispersam e percolam, os resíduos sólidos acabam se acumulando em locais geralmente inapropriados, atraindo uma série de efeitos deletérios ao meio ambiente e à saúde pública, tendo como exemplo a contaminação do solo e a promoção de doenças infectocontagiosas (BENDEZ *et al.*, 1997). Outro aspecto também é o relativo volume que ocupam, podendo obstruir, por exemplo, galerias de drenagem urbana, dispositivos estes tão importantes em épocas de fortes precipitações chuvosas, causando caos e desordem nas grandes cidades (WIDOMSKI; STĘPNIEWSKI; ANNA MUSZ-POMORSKA, 2018).

A composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é formada essencialmente por matéria orgânica, metal, papel, papelão, vidro, plásticos, polímeros celulósicos etc. (PARK *et al.*, 2016). Apesar de tal composição variar bastante com as classes sociais e com os elementos geradores – residências, empresas, hospitais, lojas –, apresentam uma mesma similaridade: capacidade de

acumulação associada ao elevado tempo de decomposição (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2018). Os RSU, sendo gerados pela ação do homem na satisfação de suas necessidades e objetivos sociais, devem ter a melhor destinação possível para que isto não seja um problema constante sobre o meio ambiente. Incineração, aterro sanitário, reciclagem, reutilização e compostagem são medidas geralmente empregadas para a destinação final dos RSU (BRASIL, 2022).

Projetados e executados como obras de engenharia sanitária e colocados em operação após longos processos de estudos e autorizações ambientais – EIA/RIMA e licenciamentos (prévio, de instalação e de operação), os aterros sanitários são um dos meios empregados para a disposição final de resíduos sólidos urbanos (BADERNA; CALONI; BENFENATI, 2019). Embora um aterro sanitário precise satisfazer a uma série de regulamentos até para que a sua licença de operação não seja “cassada”, não deixa de ser um causador de impactos ambientais, tanto no escopo de fauna e flora como no aspecto visual (HUSSEIN *et al.*, 2019).

Quando em funcionamento, os aterros operam recebendo grandes quantidades de resíduos sólidos que são pesados e em seguida encaminhados às valas ou áreas de aterramento (PARK *et al.*, 2016). Os horizontes de projeto não raramente chegam a 35 anos de atividades, o que traz possibilidade antecipada de projeto de um segundo aterro sanitário antes que o primeiro chegue a sua máxima capacidade operacional (HUSSEIN *et al.*, 2019).

Com a promulgação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos, a Lei nº. 12.305/2010, ficaram instituídas a eliminação e a recuperação de lixões e a promoção maciça da logística reversa (BRASIL, 2022). Infelizmente, em termos amplamente práticos, não houve muitos avanços devido à própria inércia política, está bastante predominante nos municípios brasileiros.

Promulgado pela Lei nº 14.026/2020, o Novo Marco Regulatório do Saneamento dilatou o prazo para a disposição final ambientalmente adequada de resíduos sólidos municipais até o ano de 2014 –, que havia sido estabelecido pela Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) no ano de 2010. O mecanismo de dilatação de prazo foi estipulado conforme a quantidade de habitantes nos municípios brasileiros, de acordo com os seguintes ordenamentos:

(i) até 2 de agosto de 2021, para capitais de Estados e Municípios integrantes de Região Metropolitana (RM) ou de Região Integrada de Desenvolvimento (Ride) de capitais; (ii) até 2 de agosto de 2022, para Municípios com população superior a cem mil habitantes no Censo 2010, bem como para Municípios cuja mancha urbana da sede municipal esteja situada a menos de vinte quilômetros da fronteira com países limítrofes; (iii) até 2 de agosto de 2023, para Municípios com população entre cinquenta mil e cem mil habitantes no Censo 2010; (iv) até 2 de agosto de 2024, para Municípios com população inferior a cinquenta mil habitantes no Censo 2010 (JESUS, 2021).

Na operação de um aterro sanitário, geralmente ocorre a formação de três produtos oriundos da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos ali aterrados: lixiviados, biogás e matéria orgânica estabilizada (HARJITO *et al.*, 2017). O primeiro consiste em um líquido viscoso e com cheiro bastante forte, um odor acre, dotado com elevada Demanda Química de Oxigênio - DQO –, que quando em contato com a água da chuva, sofre diluição e acaba sendo colhido pelas calhas e tubulações de drenagem do aterro, devendo então ser conduzido para estações de tratamento (PRZYDATEK, 2019). É recomendado que o lixiviado de aterro sanitário não tenha contato direto com o solo, pois se infiltra e vai direto contaminar águas superficiais e subterrâneas, mas caso haja contato, que seja com argila muito bem compactada (KLAUCK *et al.*, 2017).

O segundo consiste em uma mistura gasosa formada por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> e siloxanos (EHRIG e STEGMANN, 2019). Por conter um percentual médio entre 45-55% v/v de CH<sub>4</sub>, o biogás de aterro sanitário é uma pujante fonte de energia que por muitos anos foi subestimada, sendo amplamente lançado na atmosfera, o que contribui para o aquecimento global (KNOX; BEAVE; COSSU, 2019). O metano é cerca de vinte uma a vinte e duas vezes pior do que o gás carbônico quando a temática é elevação das temperaturas por conta da emissão de gases de efeito estufa (GEEs) (SIDDAWAY; WOOD; HEDGES, 2019). Daí, a captura e o processamento do biogás de aterro sanitário configuram-se como uma vantajosa operação que não atinge somente a relevância ambiental, mas também a econômica, pois acaba sendo mais uma fonte de energia renovável a ser colocada à disposição para a sociedade (FIRDAUS *et al.*, 2018).

Um exemplo disto ocorre no Estado do Ceará, que possui a maior unidade de captura e processamento de biogás de aterro sanitário do Brasil, tendo sido

investidos uma cifra de cem milhões de reais sob um *payback* de mais de trinta anos no que tange ao tempo de concessão para uso e exploração do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC). Considerando o elevado padrão de qualidade das operações do biometano que é produzido, certamente o retorno de todo o investimento financeiro não tardará longo tempo para ser recuperado (SOUZA-FILHO, 2016).

Excetuando-se as operações de captura de biogás de aterro sanitário, faz-se interessante deitar luzes sobre o processamento de tal fonte renovável de energia. Conforme mencionado anteriormente, o biogás de aterro sanitário é uma mistura de gases com diferentes percentuais em sua composição (CHAMEM; FELLNER; ZAIRI, 2020). Como o objetivo é a retenção de metano na sua mais alta qualidade, é fato que os demais componentes precisam ser extraídos ou separados. Existem diversas etapas no processamento do biogás de aterro, sendo a remoção de vapor d'água e de amônia, a remoção de H<sub>2</sub>S por via química ou por via biológica, a remoção de siloxanos – estes atuam como forte elemento causador de erosão – e o principal, a remoção de CO<sub>2</sub> (KARIMI; BAREITHER, 2021). Contando com aproximadamente 32-35% v/v, o CO<sub>2</sub> não possui poder calorífico algum e ainda pode ser um agente causador de corrosão caso se combine com a água, produzindo ácido carbônico, todavia este trata-se de um ácido fraco e a grande atenção é direcionada ao efeito do H<sub>2</sub>S (CHAMEM; FELLNER; ZAIRI, 2020). A Resolução ANP N° 685, de 29 de junho de 2017 - revogada pela Resolução ANP N° 886, de 29 de setembro de 2022 - estabelecia regras para aprovação do controle de qualidade de biometano oriundo então de aterros sanitários e de estações de tratamento de esgoto destinado a diversos usos (veicular, doméstico, industrial. Após a revogação daquela Resolução, a última em vigor manteve os propósitos no que tange a uso do biometano, especialmente este oriundo de aterros sanitários (ANP, 2022). A questão é que se um metro cúbico de biogás tiver um percentual muito elevado de CO<sub>2</sub>, o poder calorífico volumétrico diminui, não agregando nem valor térmico e tampouco comercial na venda deste biogás (PANIGRAHI; DUBEY, 2019). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é o emprego de adsorção na remoção de CO<sub>2</sub> do biogás de aterro sanitário.

Para viabilizar a execução deste trabalho, construiu-se uma planta compacta de adsorção que foi denominada como Sistema de Enriquecimento de Biogás. O enriquecimento de biogás ocorre basicamente no final de seu

processamento, quando a mistura gasosa está praticamente dividida em metano e gás carbônico, não tendo a participação das demais frações gasosas tais como o  $\text{H}_2\text{S}$ , pois este é removido, previamente, em processos de dessulfurização.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é o emprego da técnica de adsorção para remoção de CO<sub>2</sub> de biogás de aterro sanitário.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram divididos em quatro linhas:

- (i) emprego de zeólita 4A dispersa em lã de vidro como material adsorvente de CO<sub>2</sub>;
- (ii) avaliação da capacidade de regeneração de material adsorvente de CO<sub>2</sub>;
- (iii) avaliação da robustez da planta compacta de adsorção em regime de bancada;
- (iv) emprego real da planta compacta de adsorção em aterro sanitário.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O contínuo adensamento populacional nas grandes cidades e o aumento do ritmo de velocidade de descarte de resíduos sólidos têm trazido vários problemas ambientais (THE WORLD BANK, 2018). De forma minimalista, quando não há o devido planejamento/respeito/interesse no que tange à lógica de uso e ocupação do solo, sistemática a qual é regida por cartas legais e seus respectivos planos diretores, é praticamente inevitável o surgimento de más consequências tais como remoção inadequada de vegetação, erosão e formação de sedimentos, contaminação de águas superficiais, acúmulo de resíduos sólidos em locais inapropriados, proliferação de vetores transmissores de doenças infectocontagiosas etc (LIPPI *et al.*, 2018).

Aplicando-se uma delimitação técnica sobre esta “redoma de problemas”, em especial aos resíduos sólidos urbanos (RSU), o emprego de esforços se faz essencial para mitigar uma parte dos malefícios ambientais mencionados anteriormente. Primeiramente, é sabido que quanto maior é a população de uma cidade, proporcionalmente será a produção de resíduos, todavia o Japão apresentou um resultado reverso: ocorreu crescimento da população, mas devido ao aumento da reciclagem, a produção de RSU sofreu diminuição, justificando então a importância da logística reversa (LAVAGNOLO, 2019). Secundariamente, a concepção e execução de um sistema eficiente de coleta de RSU evita a formação de acumulados inapropriados tais como os “lixões”, estes sendo um resultado da ausência de políticas públicas dotadas com responsabilidade socioambiental no que tange à destinação final de RSU, provocando uma série de efeitos deletérios não somente ao meio ambiente, mas à saúde pública também (PAZOKI; GHASEMZADEH, 2020). Terciariamente, a destinação final de RSU cria uma lógica que pode beneficiar a agricultura (no que tange à compostagem), às usinas de reciclagem (no que tange à separação e processamento de materiais recicláveis) e ao setor de energias renováveis (no que tange à formação de biogás de aterro sanitário) (BRASIL, 2022) Embora esta lógica cadenciada se mostre muito bem “amarrada”, é sabido que dificuldades logísticas, educacionais e até políticas infelizmente obstam o bom funcionamento de todo um circuito ambiental.

Quando a Lei nº 12.305/2010 foi promulgada, determinou-se que prefeituras municipais encerrarem seus lixões, todavia, na prática, muitas não deram

o devido atendimento, o que pode se configurar como falta de iniciativa política. Com a publicação da Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020, a qual atualizou o Marco Legal do Saneamento Básico, gerou-se repercussão sobre os prazos relativos à extinção de lixões nos municípios brasileiros, estipulando-se o prazo máximo para 2024, praticamente dez anos após a promulgação da PNRS (BRASIL, 2020).

O escopo deste trabalho se acomoda em uma linha dedicada ao processamento do biogás de aterro sanitário. Para isto, foi estabelecida uma sequência de assuntos retirados da literatura científica para que haja a compreensão total do trabalho.

### **3.1 Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)**

O termo "resíduo" é relativo às porções materiais que são oriundas de atividades domésticas, industriais, comerciais, de serviços de varrição, de limpeza de vias públicas etc. (BRASIL, 2022). Quando esta lógica é levada para o âmbito material, caso o descarte não seja bem realizado, surge então uma "oportunidade" de acumulação e, posteriormente, o estabelecimento de problemas que atingirão a esfera ambiental (VALERRO; BLIGHT, 2019). Um exemplo disto são os lixões. Considerados como verdadeiros depósitos de resíduos sólidos urbanos (RSU) a "céu aberto", os lixões contaminam o solo e o lençol freático, atraem aves de rapina – o que é um perigo à aviação – e pessoas em situação de risco social (GIODA, 2018). Além disto, os lixões funcionam como ambientes propícios à proliferação de vetores transmissores de doenças infectocontagiosas (BORBA *et al.*, 2018). Deste modo, fica bem plausível compreender que a demonstração de tais consequências é fruto do descarte inadequado de RSU (SANTOS, 2019).

Os RSU são originados das mais variadas fontes: domicílios, hospitais, unidades comerciais, obras, fábricas etc. (BRASIL, 2022). A composição gravimétrica dos RSU varia bastante, mas basicamente são despojos formados por papel, papelão, vidro, metal, orgânicos, plástico, madeira e outros (LIPPI *et al.*, 2018). Daí, surgem alguns questionamentos: (i) quais são os tipos de RSU? (ii) existe algum eixo de classificação no que tange ao risco oferecido por estes resíduos? (iii) qual(is) destinação(ões) pode(m) ser(em) dada(s) aos RSU? (iv) há outras opções viáveis exceto aterro sanitário? (v) quais os benefícios diretos e indiretos no uso de aterros

sanitários? (vi) quais produtos podem ser obtidos quando os RSU são dispostos em aterros? (v) o que fazer com o biogás de aterro sanitário? (vi) que tecnologias podem ser empregadas para viabilizar a captação e o processamento do biogás de aterro sanitário?

### 3.1.1 Aspectos gerais

O dinâmico funcionamento da sociedade moderna gera, diariamente, uma elevada quantidade de resíduos. Nas grandes metrópoles, as taxas de descartes de resíduos sólidos são altas, o que coopera fortemente para a poluição, uma vez que há uma forte correlação entre densidade demográfica e geração de resíduos (MANHEIM *et al.*, 2021).

No que tange ao processo de geração de resíduos, vários fatores são elencados como contribuintes, sendo o número de habitantes de uma determinada localidade, o crescimento populacional, poder aquisitivo da população, condições climatológicas, nível de instrução da população, consciência ambiental e hábitos consumistas (LAVAGNOLO, 2019).

Grande parte dos resíduos produzidos em cidades consideradas bastante desenvolvidas ou em constante processo de expansão possui aspecto sólido (GOMES, 2020). Somente no ano de 2020, o Brasil alcançou uma geração aproximada de 82,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos, algo em torno de 225.965 toneladas diárias. De forma particular, é como se cada brasileiro tivesse gerado 1,07 kg de resíduo por dia no ano de 2020. Vale salientar que em comparação ao ano de 2019, por conta dos efeitos da pandemia de COVID-19, ocorreu um aumento de 4% sobre a geração total de resíduos (ABRELPE, 2021).

Habitantes de locais socialmente dinâmicos, geralmente, possuem hábitos pouco estacionários, o que incentiva o consumo de produtos industrializados ou beneficiados em *fast manufactory*, estes acondicionados em quase suas totalidades em embalagens dotadas com alguma rigidez (SCHLUB *et al.*, 2019). Como o ciclo de vida de tais produtos é considerado baixo, uma vez que já são gerados para consumo quase que imediato, o descarte de resíduos ocorre sob velocidade semelhante (MAJDINASAB e YUAN, 2017). Tal realidade pode ser visualizada em shoppings centers, onde as praças de alimentação recebem mensalmente milhares de

comensais, criando um fluxo bastante elevado de geração de resíduos sólidos, situação que se coaduna em locais com grande concentração de pessoas (GOMES, 2020). Sendo assim, quanto maior for a densidade populacional de um local desenvolvido ou em processo de crescimento socioeconômico, maior será a taxa de descarte de resíduos sólidos (COSTA *et al.*, 2018).

### 3.1.2 Problemática dos Resíduos Sólidos Urbanos

Por possuírem uma baixa capacidade motriz – diferentemente dos resíduos líquidos e gasosos, os quais se movem por advecção e dispersão –, os resíduos sólidos tendem a se acumular, colaborando negativamente para com o uso e ocupação do solo, alterando as características do espaço e contribuindo para a disseminação de doenças, uma vez que o acúmulo indevido de resíduos sólidos facilita a atração e reprodutibilidade de vetores transmissores (BHATT *et al.*, 2017). Por conta disto e de outros fatores, a geração de resíduos sólidos deve vir acompanhada de um processo correto de descarte ou destinação, reduzindo impactos ambientais e estéticos sobre o uso e ocupação do solo (LAVAGNOLO, 2019).

Os principais vetores transmissores de doenças infectocontagiosas são ratos, moscas, pulgas, pernilongos, moscas, baratas e até gatos. Ambientes que acondicionam uma quantidade razoável de resíduos sólidos criam condições propícias para a reprodução desses animais. As acumulações são mais ocorrentes em locais desassistidos pelo poder público. São enumeradas algumas das doenças correlacionadas aos vetores mencionados: cisticercose, cólera, disenteria, febre tifoide, filariose, giardíase, leishmaniose, leptospirose, peste bubônica, salmonelose, toxoplasmose e outras (MEDEIROS *et al.*, 2017)

O fenômeno da verticalização potencializou a densidade produtiva de resíduos sólidos por unidade de metro quadrado, o que acabou causando lotações de caminhões coletores em um tempo bem menor (BORBA *et al.*, 2018).

Como estratégia visando a redução de impactos ambientais decorrentes da produção continuada e crescente de resíduos sólidos, tem-se a implementação de operações de processos voltados à reutilização e à reciclagem, contando então com apoio de políticas públicas que priorizem ou não o aterramento. Quanto menor for a

construção de aterros sanitários, menores também serão as consequências deletérias daqueles sobre a sociedade (FERNANDES *et al.*, 2019).

Assim, o desenvolvimento continuado de políticas públicas de resíduos sólidos urbanos que objetivem a redução da geração, as operações dedicadas à coleta seletiva para reutilização e reciclagem, o emprego de tratamento dos resíduos e desenvolvimento de células de disposição final de resíduos em caráter sustentável podem então contribuir sensivelmente no que tange à saúde pública e à qualidade de vida das populações, uma vez que mais esforços estarão voltados para a preservação do meio ambiente e de seus recursos naturais. Neste bojo, um grande ganho é a diminuição das emissões de gases de efeito estufa (GEE) (BHATT *et al.*, 2017). Alguns autores mencionam que em países considerados desenvolvidos, a reutilização, a reciclagem e o reaproveitamento de resíduos sólidos foram medidas tomadas com vistas à redução de consequências deletérias sobre a saúde pública e ao meio ambiente (THE WORLD BANK, 2018).

Uma forte preocupação que tem atingido a Organização das Nações Unidas (ONU) nos últimos anos é que a constante alteração dos padrões climáticos muito tem interferido, negativamente, sobre o meio ambiente. Grande parte das alterações é de origem antrópica (FERNANDES *et al.*, 2019).

A emissão continuada de GEEs tem feito com que as temperaturas terrestres sofram um aumento de até três graus Celsius, o que certamente pode variar mais ainda a depender das emissões, caso continuem a ocorrer de forma descontrolada. A redução das emissões de GEEs é apontada por especialistas como uma solução para a situação descrita anteriormente (BORBA *et al.*, 2018).

### **3.2 Definições gerais**

De acordo com a Lei nº 12.305/2010, define-se resíduo sólido como sendo todo material ou substância ou objeto ou bem descartado que seja resultante de atividades humanas em sociedade, onde a destinação final se procede nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas características tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, exigindo-se então soluções técnicas adequadas (BRASIL, 2022).

Por serem passíveis de causar impactos ambientais, os resíduos sólidos precisam ser recolhidos e dispostos finalmente em meios ambientalmente corretos tais como aterros sanitários (VALERRO; BLIGHT, 2019). Uma estratégia à ciclagem de resíduos sólidos é a logística reversa, a qual pode ser aplicada em modo de reutilização, de remanufatura e de reciclagem, otimizando a duração material e postergando o envio definitivo a aterros (SCHLUB *et al.*, 2019).

### 3.3 Classes, tipos e características de resíduos sólidos

A classificação de resíduos, suas tipologias e suas características são aduzidas pela ABNT NBR 10004/1987, a qual levanta informações como propriedades físicas, químicas e biológicas, que podem representar potencial de risco à saúde pública e ao meio ambiente (BHATT *et al.*, 2017).

A classificação e a periculosidade dos diversos resíduos sólidos estão discriminadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Classes, periculosidades e características dos resíduos sólidos.

Classificação	Periculosidade	Caracterização
Classe I	Perigosos	Resíduos dotados com inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II A	Não perigosos e não inertes	Resíduos dotados com biodegradabilidade ou combustibilidade.
Classe II B	Não perigosos e inertes	Resíduos inertes e/ou sem risco de combustibilidade.

Fonte: ABNT NBR 10004 (2004).

As naturezas dos resíduos sólidos em relação à sua origem são informadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de resíduos sólidos no que tange a origem.

Seqüência	Tipos de resíduos sólidos	Natureza
1	Resíduos domiciliares	Oriundos de atividades domésticas
2	Resíduos de varrição	Oriundos de serviços de limpeza de logradouros e vias públicas
3	Resíduos urbanos	Oriundos de (1) e (2)
4	Resíduos de serviços de transportes	Originários de portos, aeroportos, ferrovias e alfândegas
5	Resíduos de serviços de saneamento	Oriundos de (3)
6	Resíduos industriais	Oriundos de processos produtivos e de instalações
7	Resíduos hospitalares	Oriundos de serviços de saúde de acordo com o SNVS
8	Resíduos de construção civil	Oriundos de reformas, reparos, demolições e escavações
9	Resíduos de mineração	Oriundos de pesquisa, extração e beneficiamento de minérios

Fonte: Lei nº 12.305 (2010).

No que tange às características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos, as informações mais importantes são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos.

<b>Características físicas</b>		
Geração per capita	Quantidade gerada por habitante em um dia, mês ou ano	kg/hab./dia
Composição gravimétrica	Participativo de cada componente sobre a composição total de resíduos	%
Peso específico aparente	Densidade absoluta de resíduos em função do volume ocupado. Possui valor médio de 250 kg/m <sup>3</sup> e atende à volumetria de serviços de coleta	kg/m <sup>3</sup>
Teor de umidade	Relativa quantidade de água presente em resíduos sólidos urbanos	%
<b>Características químicas</b>		
Potencial hidrogeniônico (pH)	Mensura o grau de corrosividade de resíduos sólidos	
Composição química	Determinação de teores de cinzas, carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cloro e resíduos minerais	%
Teor de sólidos voláteis		%
<b>Características biológicas</b>		
Conhecimento acerca de populações microbianas, agentes patogênicos e outros com vistas à fabricação de inibidores de odor e retardadores de decomposição		

Fonte: Lei 12.305/2010

### 3.4 Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)

É bem conhecido que o Brasil dispõe de uma legislação considerada bastante ampla, formada por leis, decretos, resoluções, portarias e outros, que visam buscar uma linha de equilíbrio para a séria problemática dos resíduos sólidos. Para atendimento de tal demanda, aduzem-se a Lei nº 12.305/2010, a qual instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), e o Decreto nº 10.936/2022, que instituiu a referida política (BRASIL, 2022).

A Lei nº 12.305/2010 possui o objetivo de orientar para uma nova sistemática na gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, tendo como principais objetivos a eliminação de lixões e a prática contínua da logística reversa, mecanismo desenvolvido por volta dos anos 1970 que trata da tarefa de promover a reinserção dos produtos pós-consumo, por categoria, em ciclos produtivos, por meio do tratamento e valorização (SANTOS, 2019).

No que tange à competência sobre a destinação final de resíduos sólidos por aqueles que são considerados agentes geradores, o artigo 10 da referida Lei estabelece que incumbe ao Distrito Federal e aos Municípios, a gestão integrada dos resíduos sólidos gerados nos respectivos territórios, sem prejuízo das competências desses órgãos federais e estaduais de controle e fiscalização, bem como da responsabilidade do gerador pelo gerenciamento de resíduos (BRASIL, 2022).

Pode-se enunciar os principais princípios da PNRS como sendo os seguintes: a prevenção e a precaução; o princípio do poluidor-pagador e do protetor-recebedor; visão sistêmica ambiental; desenvolvimento sustentável; ecoeficiência; cooperação entre setores públicos e privados; responsabilidade sobre o ciclo de vida dos produtos; logística reversa e a diversidade (SANTOS, 2019).

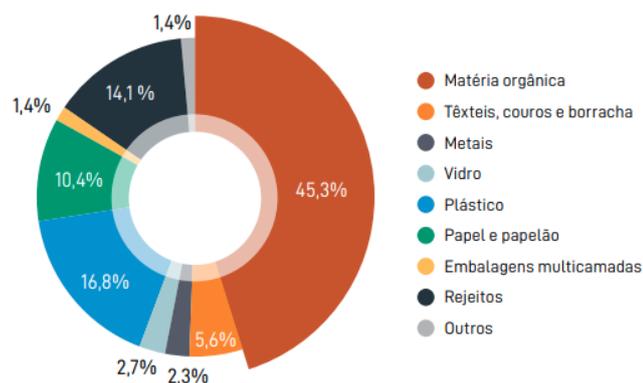
No que tange ao artigo 7 da Lei nº 12.305/2010, podem ser enunciados a não geração, a redução, reutilização e tratamento de resíduos sólidos; a destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos; a diminuição do uso dos recursos naturais no processo de produção de novos produtos; a intensificação de ações de educação ambiental; o aumento da reciclagem no país; a promoção da inclusão social e a geração de emprego e renda para catadores de materiais recicláveis (BHATT *et al.*, 2017).

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos torna disponível vários instrumentos, sendo desde a implementação de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos até a disposição de dados mais avançados como metragens cúbicas de biogás lançadas por aterros sanitários (BRASIL, 2022).

### 3.5 Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Na Figura 1 pode-se observar a composição gravimétrica dos resíduos sólidos no Brasil.

Figura 1 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos no Brasil.



Fonte: Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – ABRELPE (2020).

### 3.6 Disposição final dos resíduos sólidos em aterros sanitários

O aterro sanitário consiste em uma técnica de disposição final de resíduos sólidos, tradicionalmente considerado como de baixo custo, todavia, pelos impactos ambientais que pode causar. Evidências modernas determinam que o aterramento de resíduos deve ser feito em último caso, o que estimula cada vez mais o desenvolvimento de políticas de aproveitamento de resíduos sólidos (COSSU, 2019).

A norma NBR 8419/2002 preconiza os elementos necessários à construção de aterros sanitários, bem como o define como sendo uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos sobre o solo, evitando danos sobre a saúde pública e sobre à sua segurança, reduzindo impactos ambientais, utilizando princípios de engenharia

para o confinamento de resíduos sólidos à menor área possível com posterior cobrimento de terra ao longo de cada ciclo de aterramento (ABNT, 1992).

O processo de degradação da matéria orgânica carbonácea em aterros sanitários leva à formação de produtos como chorume, biogás e material decomposto. O chorume é um líquido viscoso, com teor escurecido, possuindo odor bastante forte e dotado com elevado potencial contaminante. É rico em compostos nitrogenados, apresentando metais pesados em sua composição. Quando se misturam com águas de chuvas e até mesmo com a umidade de resíduos, transformam-se em lixiviados, o que aumenta o seu grau de percolação sobre o solo. Por conta disto, são removidos através de drenos em direção às estações de tratamento (ARAÚJO, 2017).

O biogás é uma mistura de gases rica em metano. Devido ao elevado impacto deste sobre o meio ambiente, principalmente no que tange aos efeitos do aquecimento global, o metano deve ser captado e queimado, tendo a vantagem de coexistir como uma energia alternativa (HUANG *et al.*, 2022).

Por mais bem gerido que seja, um aterro sanitário traz impactos ambientais e sociais. Assim, como elemento estratégico à redução de tais impactos, faz-se necessária a elaboração de um plano de gestão de aterro sanitário (ARAÚJO, 2017).

A execução de um aterro sanitário corresponde a um conjunto de sete etapas bastantes importantes: (i) construção do aterro, (ii) destinação do lixo, (iii) fim da destinação, (iv) cobertura final, (v) pós-tratamento, (vi) acompanhamento e (vii) fechamento (BHATT *et al.*, 2017).

### 3.6.1 Formação de lixiviado

A produção de lixiviado constitui-se um dos maiores impactos ambientais oriundos de aterros sanitários devido aos custos e dificuldades do tratamento, bem como pelo elevado potencial contaminante caso ocorra um vazamento (HUANG *et al.*, 2022).

Quanto maior for a vida útil de um aterro, proporcionalmente será a dificuldade no que tange ao tratamento do lixiviado, quando se consideram os volumes gerados. A ocorrência de precipitações pluviométricas aumenta as vazões de lixiviado (FRANCO *et al.*, 2017).

Os compostos presentes no lixiviado podem ser classificados em quatro segmentos: (i) matéria orgânica, medida com análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e com análise de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total), (ii) compostos inorgânicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), (iii) metais (Cd, Pb, Zn, Ni) e (iv) compostos xenobióticos (ARAÚJO, 2017). Quanto maior for a taxa de digestão anaeróbia, maior será a atividade de produção de lixiviado, podendo classificá-lo como lixiviado 'novo' (*young landfill leachate*) ou lixiviado 'estabilizado' (*stabilized leachate*) (HUANG *et al.*, 2022).

Quando se considera uma relação DBO/DQO acima de 0,5, aduz-se que o lixiviado pode ser classificado como 'novo', uma vez que os compostos presentes são biodegradáveis. Já o lixiviado velho apresenta componentes mais estáveis, ditos recalitrantes, com baixa relação DBO/DQO (COSSU, 2019).

### 3.6.2 Formação de biogás

O aterramento de resíduos sólidos em aterros sanitários promove a formação de biogás, rico em metano. Em linhas gerais, o biogás de aterro sanitário é oriundo da decomposição anaeróbia de materiais biodegradáveis constantes em resíduos, sobretudo os ricos em massa carbonácea. Por ser um processo sequencial, a digestão anaeróbia é realizada em etapas, havendo interdependência, contando com as atividades de micro-organismos aeróbios e anaeróbios (LIPPI *et al.*, 2018).

O mecanismo de digestão anaeróbia é considerado um processo lento e sensível, respondendo a variações de pH, de temperatura, de concentração de matéria orgânica, de umidade e outros (AKINDELE e SARTAJ, 2018). A etapa principal ocorre no aterramento.

Nesta etapa, os resíduos são despejados, sendo em seguida compactados e cobertos com camadas de terra. Há uma concentração residual de oxigênio, a qual favorecerá processos aeróbios funcionais por bactérias, leveduras e fungos, havendo então a produção de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})}$ , energia térmica e biomassa (BONG *et al.*, 2018).

Na fase aeróbia predomina a presença do ar atmosférico – composição média de 79% de  $\text{N}_2$  e 21% de  $\text{O}_2$  –, situação decorrente de volumes aprisionados durante o acondicionamento dos resíduos em sacolas e sacos plásticos, bem como também do ar preso durante o processo de compactação dos resíduos (GUERI *et al.*, 2018).

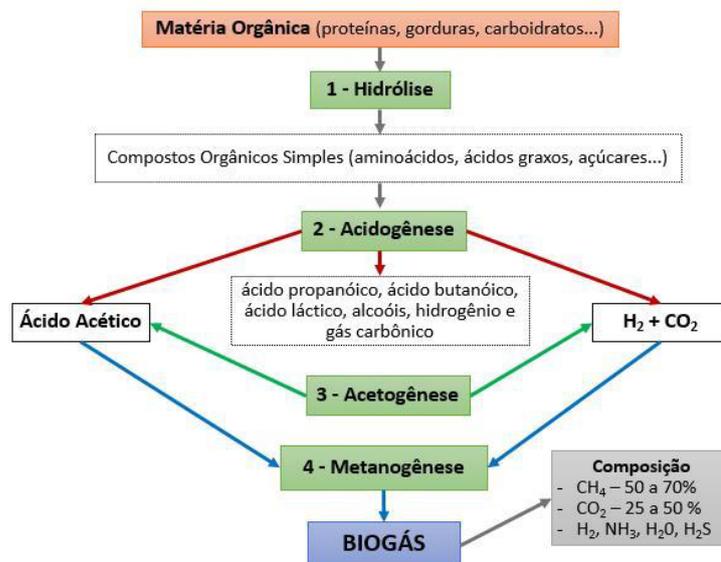
Quando ocorre o consumo do oxigênio residual, inicia-se a fase anaeróbia pela ação plena de bactérias anaeróbias facultativas ou estritas. Tal fase predomina por muitos anos nos aterros sanitários, sendo a mais significativa na produção do biogás (CHIUMENTI; BORSO; LIMINA, 2018).

O processo de formação de biogás de aterro consiste em um conjunto de etapas sequenciais que atuam desde a degradação da matéria orgânica bruta até a produção de metano. O mecanismo que fundamenta esta dinâmica é a digestão anaeróbia da matéria orgânica (AKINDELE e SARTAJ, 2018).

Na primeira etapa da digestão anaeróbia, ocorre a hidrólise, a qual consiste na ação de bacterias hidrolíticas que liberam exoenzimas sobre a matéria orgânica degradável de alta massa molecular, ocorrendo então a conversão em moléculas menores e/ou polímeros simplificados como proteínas leves e carboidratos (CUNHA *et al.*, 2021).

Polímeros 'pesados' são transformados em monômeros devido à ação de lipases, proteases, celulases, alimases e outras enzimas sobre aquelas moléculas (HEYER *et al.*, 2020). Na Figura 2 mostram-se os elementos da digestão anaeróbia.

Figura 2 - Elementos da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Bes (2018, p. 15).

Há de se considerar que na hidrólise ocorre a conversão de nitrato ( $NO_3^-$ ) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) em nitrogênio ( $N_2$ ) e gás sulfídrico ( $H_2S$ ) (BONG *et al.*, 2018). Há de

se mencionar que mais de de 85% das bactérias presentes em um meio anaeróbio são constituídas por bactérias fermentativas hidrolíticas. Quanto mais pobre em celulose e em ligninas for o resíduo em decomposição, mas rápido será o processo de digestão anaeróbia (LE PERA *et al.*, 2021).

Os resíduos sólidos orgânicos presentes em um aterro podem ser representados por uma fórmula química generalista sobre a qual tange a hidrólise (CUNHA *et al.*, 2021):



A presença de água é importante para o processo de crescimento da população microbiana, funcionando também como um agente oxidante na degradação de ácidos orgânicos. Pode-se mencionar também que a água atua como agente tamponante para substratos e reagentes, mantendo uma certa razão de equilíbrio reacional (PAZOKI; GHASEMZADEH, 2020).

O potencial hidrogeniônico do lixiviado formado começa a sofrer redução, o que resulta no aumento da acidez do meio devido à presença de ácidos orgânicos e efeitos das concentrações iniciais de gás carbônico formado (COSSU, 2019).

Após a hidrólise, incia-se a fase acidogênica. Nesta, bactérias fermentativas acidogênicas convertem os produtos formados na hidrólise – aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa – em ácidos orgânicos – butírico, valérico, pirúvico, acético, fórmico, láctico – e gás hidrogênio. Há produção de CO<sub>2</sub> (LIPPI *et al.*, 2018).

Na acetogênese, ocorre a conversão dos produtos formados na acidogênese em acetato (CH<sub>3</sub>COOH), H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> por meio da ação de dois tipos de bactérias, as homoacetogênicas e as sintróficas (MIGLIORI *et al.*, 2019). As bactérias homoacetogênicas produzem gás hidrogênio, acetato, formato e metanol e as bactérias sintróficas produzem somente gás hidrogênio (LE PERA *et al.*, 2021). Vale ressaltar que a acidificação do meio favorece a redução de metais pesados devido à precipitação dos mesmos (AKINDELE e SARTAJ, 2018).

A última etapa de geração do biogás é denominada de fase metanogênica. Tecnicamente, é a fase mais importante. Nesta fase, micro-organismos denominados arqueas metanogênicas atuam sobre acetatos para geração de metano (LIPPI *et al.*,

2018). As arqueas metanogênicas são consideradas anaeróbias obrigatórias, degradando uma certa quantidade de substratos, sendo então particionados em dois grupos específicos: metanogênicos acetoclásticos e metanogênicos hidrogenotróficos (HEYER *et al.*, 2020).

Os micro-organismos metanogênicos acetoclásticos formam gás metano a partir do ácido acético. São responsáveis por quase 70% de toda a produção de metano. Tais micro-organismos estão subdivididos em dois gêneros: *methanosarcina* e *methanosaeta* (LE PERA *et al.*, 2021).

Os micro-organismos hidrogenotróficos produzem metano a partir de gás hidrogênio e dióxido de carbono. Estão subdivididos em alguns gêneros, sendo eles *methanobacterium*, *methanospirillum* e *methanobrevibacter* (PAZOKI; GHASEMZADEH, 2020).

No processo de formação do biogás, a maior parte do metano produzido é devido à atividade de um grupo especial de bactérias metanogênicas, as acetoclásticas, as quais convertem ácido acético em metano (ROUCHES *et al.*, 2019). É interessante notar que como há a transformação de ácidos e gás hidrogênio em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, o potencial hidrogeniônico da fase metanogênica fica entre 6,6 e 8. A condutividade elétrica do lixiviado diminui bastante (NANDI *et al.*, 2020).

Em média, o percentual de CH<sub>4</sub> no biogás de aterro existe em uma faixa de 45-55% v/v, sendo sucedido pelo CO<sub>2</sub>, o qual existe em uma faixa de 32-36% v/v (TYAGI *et al.*, 2018).

Quanto maior for o teor de matéria orgânica carbonácea nos resíduos sólidos depositados em um aterro sanitário, maior é a possibilidade de formação de gás metano (OLIVEIRA; ALVEZ; COSTA, 2018). A atividade anaeróbia é passível de ser afetada por condições físicas, químicas e biológicas, todavia, a concentração de matéria orgânica é o grande 'motor' na geração de gás (OLAY-ROMERO *et al.*, 2020).

No que tange ao aproveitamento do biogás de aterro, é fundamental que o mesmo seja tratado e posteriormente submetido ao *upgrading*, o qual consiste na remoção bruta de CO<sub>2</sub>, o que pode ser conseguido por processo de adsorção tipo PSA (pressure swing adsorption) (TYAGI *et al.*, 2018).

A Tabela 4 mostra a composição típica do biogás de aterros sanitários.

Tabela 4 - Composição típica do biogás de aterro sanitário.

Composição	Percentual (%)
CH <sub>4</sub>	45,0-60,0
CO <sub>2</sub>	40,0-60,0
N <sub>2</sub>	2,0-5,0
O <sub>2</sub>	0,1-1,0
H <sub>2</sub> S	0-1,0
NH <sub>3</sub>	0,1-1,0
H <sub>2</sub>	0-0,2
CO	0-0,2

Fonte: Adaptado de Borba (2006, p. 12).

### 3.7 Fatores que influenciam na formação do biogás de aterro

#### 3.7.1 Temperatura

Os efeitos da temperatura, sobre a cinética molecular atuam na energia livre de partículas. Termodinamicamente, temperatura é o estado de agitação molecular, um dos fenômenos que favorece reações químicas – combustão – e processos físicos de transformação – conversão de gelo em água líquida (ROCAMORA *et al.*, 2020).

Como ilustração, o aumento da energia interna de um gás é influenciado pelo efeito da temperatura –  $\Delta U = C_v \cdot \Delta T$ ; onde  $\Delta U$  é a variação de energia interna por mol de gás,  $C_v$  é o calor específico de um gás a volume constante,  $\Delta T$  é a variação de temperatura – aumentando a taxa de colisões interpartículas. Assim, a probabilidade de um processo reativo ocorrer sob aumento de colisões é maior quando comparado a um retardo na taxa de colisões (SRISOWMEYA; CHAKRAVARTHY; DEVI, 2020).

É sabido que quanto maior for a temperatura, maior será a velocidade de reações químicas, o que na cinética de formação do biogás de aterro constitui-se como um aspecto bastante interessante. A atividade enzimática presente na digestão anaeróbia é função também do estado de agitação molecular. Em locais frios, é esperado que as taxas de digestão anaeróbias sejam menores que em lugares quentes (ALGAPANI *et al.*, 2020).

Bactérias e micro-organismos anaeróbios podem se desenvolver em faixas de temperaturas, sendo psicrófila – entre 10 °C e 30 °C –, a mesófila – entre 30 °C

e 40 °C – e a termofílica – entre 50 °C e 60 °C –, onde os picos de produção de biogás constantes na digestão anaeróbia ocorrem em torno de 20 °C e 55 °C (LE PERA *et al.*, 2021). Tais faixas de temperatura são bastantes interessantes no que tange à atividade enzimática de micro-organismos anaeróbios e à produção de biogás (VICTORINO, 2017).

Por outro lado, faz-se necessário salientar que a dinâmica enzimática é sensível a gradientes de temperatura devido ao risco de desnaturação, o que pode trazer efeitos deletérios às combinações enzimas-substrato no tal modelo “chave-fechadura” (ZAIED, 2021).

Alterações nas faixas das referidas temperaturas podem influir diretamente no potencial de produção de biogás. Uma modificação térmica na fase mesofílica representa um declínio da produção de metano, sendo então necessário um reforço populacional de micro-organismos para que seja possível o reestabelecimento anaeróbio. Como este efeito não ocorre de forma intempestiva, um certo tempo é perdido em tal ajuste, trazendo prejuízos à viabilidade econômica sobre o potencial de produção de biogás (VUITIK, 2017).

A fase termofílica na digestão anaeróbia possui benefícios que a fase mesofílica não apresenta, tais como eficiência no processo de degradação da matéria orgânica, ganho de estabilização dos resíduos resultantes da digestão, eliminação de agentes patogênicos e redução do volume de lixiviado (ASSEMANY, 2017).

Um outro aspecto sobre a fase termofílica em relação à fase mesofílica é que aquela exhibe elevadas e rápidas taxas de reação, uma maior capacidade de carga e também uma maior produtividade de biogás, todavia a fase termofílica é mais susceptível à acidificação que a fase mesofílica, o que pode representar um desequilíbrio sobre a digestão anaeróbia (GONZÁLEZ *et al.*, 2019).

Quando o meio anaeróbio se torna acidificado, há interferência no consórcio de micro-organismos envolvidos na produtividade de CH<sub>4</sub> (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2019).

A elevação da temperatura do processo de digestão anaeróbia, em linhas gerais, atua positivamente no que tange à atividade metabólica de micro-organismos, resultando também em uma maior concentração de ácidos graxos (VICTORINO, 2017).

Como a temperatura exerce um papel diferencial sobre a digestão

anaeróbia, é de fundamental importância que aquela seja controlada para que haja um funcionamento estável no processo de formação do biogás (NUNES FERRAZ JUNIOR *et al.*, 2022).

Tal controle não é muito favorecido em locais como aterros sanitários devido às grandes extensões territoriais, todavia, como há uma camada espessa de solo sobre os resíduos recobertos, esta funciona como uma resistência térmica à condução, o que de certo modo favorece a diminuição de temperatura quando comparada à superfície do recobrimento (DEWIL *et al.*, 2017).

### 3.7.2 Potencial Hidrogeniônico - pH

Sob o ponto de vista químico, a definição de potencial hidrogeniônico - pH – é o logaritmo negativo da atividade ácida – esta podendo ser elevada, neutra, ou baixa – de uma determinada solução aquosa (GANESH SARATALE *et al.*, 2018).

O pH varia em uma escala que vai de zero (0) a quatorze (14), onde quão mais perto de 0, maior é a acidez da solução (LUNA-AVELAR *et al.*, 2021). O pH de uma solução pode ser medido por um equipamento denominado pHmetro. Por outro lado, a medição do pH pode ocorrer via indicador de pH, onde a partir da variação de uma escala de cores, pode-se mensurar o quão ácido ou básico é uma solução aquosa (ASSEMANY, 2017).

Na dinâmica da digestão anaeróbia, os ácidos graxos voláteis (AGVs) desempenham um papel bastante importante na manutenção das atividades dos micro-organismos envolvidos, uma vez que influem diretamente sobre o pH, a alcalinidade e a atividade metanogênica. Há de se convir que quanto maior for a alcalinidade de uma solução, menor será a sua acidez. Daí, se o pH sofre uma redução, pode-se inferir que a etapa funcional do processo de digestão anaeróbia é a acidogênese. Caso o pH aumente e depois volte a sofrer redução, é cabível também inferir que a então acetogênese foi retardada para a fase anterior, o que prejudica a formação de biogás (RODRÍGUEZ-ABALDE; FLOTATS; FERNÁNDEZ, 2017). O aumento da concentração de ácidos graxos voláteis reduz o pH, impactando a geração de CH<sub>4</sub> (ZHAO *et al.*, 2019).

É importante salientar que o acúmulo de acetato, butirato e propionato representam aspectos deletérios sobre a metanogênese, servindo como diagnóstico

de que o consórcio microbiano está sofrendo prejuízos (RODRÍGUEZ-ABALDE; FLOTATS; FERNÁNDEZ, 2017).

A estabilização do pH em um processo anaeróbio garante uma maior capacidade de remoção de sólidos e de produtividade metanogênica. Medidas que podem trazer tais favorecimentos são a adição de lodo enriquecido, emprego de reatores com dois estágios e tratamento alcalino (DONOSO-BRAVO *et al.*, 2019).

No que tange às metodologias de controle de pH, o monitoramento da alcalinidade por uso de bicarbonato de sódio constitui-se como uma tarefa eficaz devido à escala linear da alcalinidade ser mais operável que a escala logarítmica do pH (SOLÉ-BUNDÓ *et al.*, 2017).

A alcalinidade pode ser propiciada por meio da produção de amônia ou pela diminuição da concentração de ácidos graxos voláteis, o que permite uma estabilização do processo anaeróbio (VICTORINO, 2017).

### 3.7.3 Nutrientes

A matéria orgânica é considerada uma excelente fonte de energia para os micro-organismos presentes no processo de digestão anaeróbia (NUNES FERRAZ JUNIOR *et al.*, 2022).

Os elementos enzimáticos demandam por nutrientes (macro e micro) para que haja manutenção e crescimento das massas celulares (ZAIED, 2021).

Os elementos nutricionais mais importantes no processo anaeróbio são nitrogênio (N), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S) e outros como níquel (Ni), ferro (Fe) e manganês (Mn), determinando as taxas de crescimento microbiano e também a atividade no que tange à produção de biogás (KIM; KIM; LEE, 2019).

O nitrogênio, depois do carbono, é considerado o elemento mais importante na produção de enzimas responsáveis pela realização do metabolismo constante no processo anaeróbio. Assim, é de fundamental importância que a relação C/N esteja atingida para garantir um equilíbrio razoável de nutrientes fundamentais à estabilização da flora bacteriana (LONGARETTI *et al.*, 2019).

Quando a disponibilidade de carbono está bastante superior à de nitrogênio, há então a redução da atividade metabólica. Assim, conseqüentemente, o

carbono não degradado reduz a formação máxima de CH<sub>4</sub> (LONGARETTI *et al.*, 2019).

Por outro lado, a quantidade elevada de nitrogênio pode então provocar uma formação excessiva de amônia (NH<sub>3</sub>), causando inibição sobre o crescimento de micro-organismos anaeróbios. A depender da situação, é possível até que ocorra um 'colapso microbiano' (KIM; KIM; LEE, 2019).

Baixas relações C/N conduzem a um aumento elevado sobre a formação de amônia, impactando na redução da formação de metano contido no biogás de aterro (PAZOKI; GHASEMZADEH, 2020). Uma relação C/N entre 20 e 30 é cientificamente considerada atraente para uma boa digestão anaeróbia (ALGAPANI *et al.*, 2020).

Conforme Nunes Ferraz Júnior *et al.*, (2022), para que a atividade de digestão anaeróbia possa funcionar dentro da normalidade, é interessante que a razão C/N esteja entre 10 e 30, sendo que a condição ideal é que seja de 25.

Vários autores apresentam relações C/N diferentes. Assim, em vias práticas, a relação C/N depende da condição do inóculo. Independentemente do valor da razão C/N, o mais importante é que o equilíbrio entre as presenças de carbono e de nitrogênio é o que vai determinar a produção de biogás, uma vez que o consórcio microbiano demanda por uma linearidade no que tange às funções enzimáticas da degradação da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos (ALGAPANI *et al.*, 2020).

#### 3.7.4 Umidade

Conforme Palmisano e Barlaz (1996), a umidade presente na massa de resíduos depositada em aterros sanitários é um fator bastante importante no processo de geração de biogás. A umidade influencia na criação de condições anaeróbias, favorecendo processos fermentativos (PASSOS *et al.*, 2018). A cinética de digestão anaeróbia de materiais biodegradáveis pode, em algumas condições, passar de três para quase quinze anos de atividade quando o meio é convertido de úmido para totalmente seco (AGUSTINI, 2018).

Uma das formas aplicadas para que seja mantida ou regulada a umidade de resíduos aterrados é a técnica de recirculação de lixiviados (KAPOOR *et al.*, 2020).

A umidade pode ser favorecida, também, por meio de precipitações pluviométricas (SOUZA-FILHO, 2016). Em locais como o nordeste brasileiro, é comum que as precipitações médias anuais sejam menores em relação a outras regiões (CHEONG *et al.*, 2020). Com isto, as cinéticas de digestão anaeróbias podem ficar mais lentas, diminuindo então o potencial de produção de biogás (AGUSTINI, 2018).

É sabido que a umidade gravimétrica para que ocorra a maximização de atividade microbiana sobre o processo de digestão anaeróbia é acima de 50% de base úmida (PALMISANO E BARLAZ, 1996). Em outras situações, já foi possível verificar atividade fermentativa sob umidades da ordem de 40% de base úmida (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019).

Quando o solo está com a umidade muito reduzida, a microflora metanotrófica passa a atuar de forma limitada por conta de seu ressecamento, afetando a produção de biogás (Iocoli *et al.*, 2019). Um outro efeito positivo da presença da umidade é sobre a redução de emissões gasosas. A presença de água nos vazios do solo pode reduzir a percolação de gases na ordem de 75% sobre valores de saturação, o que em termos de rendimento de captação é um quadro bastante positivo (OLIVEIRA; ALVEZ; COSTA, 2018). A difusão de gás metano em solos saturados com água é da ordem de 10.000 vezes menor que em solos secos (FREITAS *et al.*, 2019).

A solubilidade do gás metano em água é menor que do gás carbônico. Nisto, o CO<sub>2</sub> pode solubilizar na água oriunda da umidade e aumentar a resistência ao fluxo de metano vindo do interior do aterro para a atmosfera, pois há um gradiente de pressão entre as duas regiões (MANCINI *et al.*, 2018). Uma outra variável não associada a processos fermentativos, mas que influencia no aumento da resistência à difusão de oxigênio é o tipo de solo (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). Solos arenosos possuem maior permeabilidade de oxigênio do que solos arenoso (CHEONG *et al.*, 2020). Isto favorece também a retenção de água, aumentando os índices de base úmida (PASSOS *et al.*, 2018).

### **3.8 Modelos de geração de biogás**

A operação de uma planta de captação e tratamento de biogás de aterro sanitário tem sua operação estimada em mais de vinte anos (GAO *et al.*, 2018).

Um aterro deve possuir capacidade máxima estimada para receber resíduos, o que torna possível dimensionar o seu horizonte de funcionamento. Nesta linha, quanto maior for o volume de matéria orgânica aterrada, maior será a capacidade de produção de biogás (AGUSTINI, 2018). Por ser uma questão mensurável, o emprego de modelos é uma ação que se faz interessante neste quesito, sendo possível estimar a produção de metano (KAPOOR *et al.*, 2020).

A modelagem da capacidade de produção de metano deve levar em consideração a complexidade da decomposição de resíduos – comportamento da digestão anaeróbia –, o tipo do aterro, processos químicos envolvidos, o transporte de fluidos – líquidos e gases –, tudo isto numa perspectiva variacional com o tempo, ou seja, não se trata de um processo puramente estacionário (HAGOS *et al.*, 2017).

Aterros sanitários são ‘reatores biológicos’ macroscópicos (MAGALHÃES, 2018). Devido a isto, os modelos de simulação da dinâmica de aterros podem ser classificados como modelos de previsão da geração de biogás, modelos de transporte de gás na massa de resíduos aterrados, modelos combinados de geração e transporte de gás e modelos combinados de geração e transporte de gás e calor no aterro (AGUSTINI, 2018).

Atualmente, os modelos de geração de biogás em aterros sanitários são classificados em modelos de ordem zero e de primeira ordem (MAGALHÃES, 2018). Para isto, são considerados fatores como degradação constante no tempo da matéria orgânica carbonácea e cinética de primeira ordem (AGUSTINI, 2018).

A modelagem de ordem zero considera que o processo de geração de biogás é uma função constante no tempo (GAO *et al.*, 2018). Embora seja um modelo bastante modesto, o mesmo é empregado para avaliar as potencialidades de emissões gasosas à atmosfera, pois como não se busca informações mais sofisticadas como, por exemplo, o tipo de cinética microbiana envolvida, selecionam-se somente a ‘entrada’ e a ‘saída’ do processo (KAPOOR *et al.*, 2020).

A modelagem matemática de ordem zero utilizada pelo Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC – é muito empregada na previsão de emissões gasosas à atmosfera (IPCC, 1996). A sua descrição segue a seguir:

$$Q_{(CH_4)} = M \times L_0 \quad (2)$$

$$L_o = MCF \cdot DOC \cdot DOC_F \cdot F \cdot 16/12 \quad (3)$$

em que:

$Q_{(CH_4)}$  = geração anual de metano (tonelada/ano)

M = quantidade anual de resíduos que ingressam no aterro (tonelada/ano)

$L_o$  = potencial de geração de metano (tonelada de  $CH_4$  / tonelada de resíduo)

MCF = fator de correção de  $CH_4$

DOC = teor de carbono orgânico degradável (tonelada de carbono / tonelada de resíduo)

$DOC_F$  = fração do carbono orgânico degradável convertido em biogás (%)

F = teor de metano contido no biogás (%)

O modelo de primeira ordem considera o tempo de degradação do resíduo aterrado (KAPOOR *et al.*, 2020). Com isto, é assumido que a população de micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia permanece constante na fase estacionária (DUTTA *et al.*, 2021). Para isto, tem-se que:

$$dC/dt = -k.C \quad (4)$$

em que:

C = quantidade de substrato orgânico com natureza biodegradável

k = constante reacional de degradação de resíduos

Fazendo uso de cálculo integral e aplicando as devidas condições de contorno, tem-se que:

$$C = C_o \cdot e^{-kt} \quad (5)$$

É admitido que a taxa de produção de biogás seja então proporcional à velocidade de consumo de substrato (MANCINI *et al.*, 2018). A variável C representa a quantidade de metano gerada em função do tempo e a variável  $C_o$  representa a quantidade de metano no início do processo de biodegradação (DUTTA *et al.*, 2021). Daí, tem-se que:

$$C = Q_{(\text{CH}_4)}/k; C_o = L_o \cdot A \quad (6)$$

em que:

$Q_{(\text{CH}_4)}$  = geração anual de metano ( $\text{m}^3/\text{ano}$ )

$k$  = constante reacional de degradação de resíduos

$L_o$  = potencial de geração de metano por massa de resíduo sólido ( $\text{m}^3$  / tonelada de resíduo)

$A$  = quantidade de resíduo aterrada (tonelada)

A equação anterior pode ser reescrita em sua forma definitiva:

$$Q_{(\text{CH}_4)}(t) = L_o \cdot A \cdot k \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

De acordo com o IPCC, a constante reacional de degradação de resíduos deve estar compreendida entre 0,03 e 0,21. Quando a climatologia local é tropical, recomenda-se que a constante  $k$  seja igual a 0,10 (IPCC, 1996). Desta forma, quanto maior for o valor da constante  $k$ , maior será a taxa de geração de metano no aterro (DUTTA *et al.*, 2021).

### 3.9 Características e aspectos físico-químicos do biogás de aterro

O biogás de aterro sanitário é uma mistura formada por  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e traços, sendo o metano o componente majoritário em volume (BEDOIC *et al.*, 2020).

O  $\text{CH}_4$ , por ser um componente aproveitável em termos de geração de energia, deve ser separado da mistura gasosa por meios adequados (ROUCHES *et al.*, 2019).

A presença de  $\text{H}_2\text{S}$  é um inconveniente, operacional, sob os aspectos químicos – causa corrosão – e humanos – pode provocar males à saúde, desde tontura até paralisia cerebral –, devendo então ser removido (CALABRÒ e PANZERA, 2018).

A presença de água – geralmente da ordem de 0,1 a 0,5% v/v – pode causar redução do rendimento energético – diminuição do poder calorífico superior (PCS) para poder calorífico inferior (PCI) e corrosão em tubulações ferrosas (COSTA;

ALFAIA; CAMPOS, 2018).

O CO<sub>2</sub>, a depender da composição do biogás, pode representar até 36% de fração volumétrica, que por não possuir relevância energética, pode reduzir a entalpia molar durante o processo de combustão (BEDOIC *et al.*, 2020).

A importância em se remover o gás carbônico é relevante sobre a perda energética em termo de metano: o CH<sub>4</sub> puro possui, em média, saldo energético de 8.500 kcal/Nm<sup>3</sup> e a presença de 10% de CO<sub>2</sub> no biogás representa uma lacuna de 850 kcal/Nm<sup>3</sup> sobre a geração de energia, sendo assim, a *upgrade* de biogás de aterro é mais que justificado (KOCH; LIPPERT; DREWES, 2017).

O biogás de aterro não é, em tese, tóxico a seres humanos, plantas e animais, todavia, a presença de H<sub>2</sub>S, CO e NH<sub>3</sub> faz com que ocorra diluição de O<sub>2</sub> orgânico, podendo então provocar asfixia. Também não é solúvel em água (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2018).

Na Tabela 5 apresentam-se as propriedades físicas de alguns componentes do biogás.

Tabela 5 - Propriedades físicas do CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

Propriedades	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Peso molecular	16,04 g/mol	44,01 g/mol	34,08 g/mol
Peso específico	0,56 kg/m <sup>3</sup>	1,52 kg/m <sup>3</sup>	1,19 kg/m <sup>3</sup>
Volume específico	1.473,3 cm <sup>3</sup> /g	543,1 cm <sup>3</sup> /g	699,2 cm <sup>3</sup> /g
Calor específico	0,775 kcal/kg.°C	0,298 kcal/kg.°C	0,372 kcal/kg.°C
Poder calorífico	13.268 kcal/kg	0 kcal/kg	4.633 kcal/kg
Inflamabilidade	5-15% por volume	Nenhum	4-46% por volume

Fonte: Adaptado de Figueiredo (2011, p. 34).

A remoção de umidade pode ocorrer por meio de atingimento de ponto de orvalho via compressão do biogás quando este é captado na fonte, curiosamente sendo possível remover, por meio daquele processo, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> (KOCH; LIPPERT; DREWES, 2017). O poder calorífico do biogás possui uma relação quase que linear comparado aos percentuais de metano (ROUCHES *et al.*, 2019).

As características do biogás dependem de fatores como pressão, temperatura, umidade, fração volumétrica de metano e traços (ABABADES *et al.*, 2022). O poder calorífico do biogás pode sofrer uma variação entre 4,17 e 8,04 kWh/m<sup>3</sup>, considerando então uma fração volumétrica de metano entre 45% e 75% (CALABRÒ e PANZERA, 2018).

### 3.10 Captação de biogás de aterro sanitário

A captação do biogás de aterro sanitário tem dois apelos bastantes atraentes: aproveitamento energético do gás metano devido ao seu elevado poder calorífico e diminuição da emissão dos gases de efeito estufa (GEE), uma vez que o  $\text{CH}_4$  é quase vinte e duas vezes mais danoso ao meio ambiente que o  $\text{CO}_2$  (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). O gradiente de pressão existente entre o seio do aterro sanitário e a atmosfera é um fator que estimula a fugacidade do biogás, todavia não dispõe, na grande maioria das vezes, de pressão suficiente para ser captado pelos sistemas de tratamento, demandando nestes casos por sopradores ou *blowers* (CASTRO E SILVA *et al.*, 2020).

Quando se constrói um aterro sanitário são instalados drenos de captação de biogás (AKINDELE e SARTAJ, 2018). Estes dispositivos são construídos em grades circulares preenchidas com pedras rachão, permitindo que o biogás possa passar pelos espaços entre as rochas e atingir a cota externa da célula (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). Acima do dreno, é posto um cabeçote, feito em aço ou em polímero tipo PVC, para que as tubulações de sucção de gases sejam então acopladas (FALLAHIZADEH *et al.*, 2019).

Estrategicamente, é feita uma distribuição de malhas de tubulações condutoras de biogás na região mais baixa do aterro devido à elevada possibilidade de o condensado, este oriundo da mudança de fase da água no estado de vapor do biogás, seguir o mesmo sentido do fluxo de gás (AKINDELE e SARTAJ, 2018). As malhas de tubulações devem passar por locais onde não haverá, em breve, deposição de resíduos sólidos (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). As tubulações têm as suas 'pontas' soldadas pelo método da termofusão, permitindo que grandes comprimentos lineares possam atender aos processos de captação de biogás (SOUZA-FILHO, 2016).

As tubulações de polietileno de alta densidade (PEAD) são conectadas nos drenos de biogás e são acopladas em um dispositivo denominado *manifold*, que funciona como uma espécie de "nó" para juntar os fluxos à montante da captação. A adução de gases é promovida pelos *blowers*, conferindo carga ao escoamento (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). Os *blowers* atuam por meio de compressores (CASTRO E SILVA *et al.*, 2020).

Ao chegar na unidade de captação, o biogás passa a ser submetido aos primeiros tratamentos básicos, sendo um deles a remoção de água por atingimento do ponto de orvalho, desidratando a mistura, o que previne a redução do poder calorífico e problemas de corrosão em tubulações ferrosas (HANAFIAH; GHEEWALA, 2019). A amônia, por ser solúvel em água, pode também acabar sendo removida no processo de retirada de água. Parte do CO<sub>2</sub> – percentual variável – é removida também (ABABADES *et al.*, 2022). A partir daí, inicia-se um sequenciamento de operações que irão tornar o biometano apto a ser utilizado como fonte de energia sustentável (SOUZA-FILHO, 2016).

### 3.11 Biogás de aterro como energia renovável

O poder calorífico do biogás de aterro é função direta da quantidade – volumétrica - de metano presente na mistura (SILVA *et al.*, 2017). O biogás é considerado uma fonte de pouca energia quando possui poder calorífico inferior a 16,7 MJ/m<sup>3</sup>. Se possuir energia acima de 22,4 MJ/m<sup>3</sup>, é considerado uma fonte de elevada energia (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).

O biometano é comumente empregado como fonte de energia para conversão em eletricidade (DAMASCENO, 2018). Há outras formas diretas como aquecimento, gás natural veicular etc. (NASCIMENTO *et al.*, 2019). No Brasil, o biogás de aterro tem sido destacado para uso no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), sendo utilizado para geração de energia (SNIS, 2017).

Assim, para abranger os múltiplos usos do biogás, seguem as disposições abaixo:

- Energia térmica – Combustão do biogás para produção de vapor saturado/vapor superaquecido em caldeiras. É recomendável que se removam elementos deletérios como H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S de modo a não prejudicar a combustão e nem a estabilidade mecânica devido à potencialidade de corrosão por aquelas substâncias (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).
- Energia elétrica – A energia da combustão do biogás pode ser convertida em energia elétrica por turbinas a gás ou por turbinas a vapor. Estima-se que há uma eficiência média de aproveitamento da ordem de 27% sobre o processo

de conversão, mostrando-se uma empregabilidade bastante atraente (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).

- Gás natural – Para ser disposto como gás natural, o biogás precisa passar por uma sucessão de tratamentos que permita o seu lançamento na rede de distribuição. O gás carbônico é um dos principais elementos que deve ser removido, sendo isto o *upgrading* de biogás. A pressão de trabalho do biogás tratado deve estar entre 1,5 MPa e 4,0 MPa (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).
- Células de combustível – É comum encontrar no biogás alguns teores de gás hidrogênio ( $H_2$ ), os quais quando contatados com oxigênio gasoso ( $O_2$ ) podem gerar produção de corrente elétrica e de água líquida. O problema é que as células de combustível são muito onerosas em relação à aquisição, gerando, por ora, desinteresse sobre o seu uso. Um outro problema é que o gás hidrogênio possui uma inflamabilidade muito superior em relação ao gás metano, representando isto um risco à integridade de operadores de células de combustível (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).
- Evaporação de lixiviado – O lixiviado de aterro sanitário possui uma carga considerável de DBO, devendo ser removida por meio de processos anaeróbios em lagoas de estabilização. Nisto, o biogás pode ser utilizado como fonte de energia para evaporar a água presente no lixiviado. Uma corrente advinda da lagoa de tratamento conduziria lixiviado com tempo de detenção hidráulica de cinco dias para um tanque evaporativo. A fração vapor sai por um escape superior, e o concentrado por uma corrente alternativa para ser então tratado em uma outra lagoa (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).
- Syngas – O biogás de aterro sanitário pode servir como fonte de produção de gás de síntese (syngas), uma alternativa energética para motores de combustão interna. O gás de síntese é promissor na seara dos combustíveis verdes e na fabricação de produtos químicos (ALFAIA; COSTA; CAMPOS, 2017).

### 3.12 Tecnologias para conversão de biogás em energia

A captação e o processamento do biogás de aterro sanitário têm como objetivo maior o aproveitamento energético nele contido (SOUZA-FILHO, 2016). A sua utilidade pode ser por diversas formas, desde a simples conversão em energia térmica, pela combustão, para aquecimento de uma caldeira até em energia elétrica (FLECK, 2018). O uso do biogás como fonte para energia elétrica apresenta alguns aspectos positivos, como baixa emissão de poluentes, balanço negativo de carbono e a possibilidade de geração não-centralizada com certa proximidade aos pontos de distribuição, reduzindo perdas significativas (MARIANE, 2018). Para que a eficiência de conversão energética seja elevada, é necessário que o biogás esteja com um elevado grau de tratamento (PENTEADO, 2018). Substâncias como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O reduzem o poder calorífico (SOUZA-FILHO, 2016). Desse modo, o biogás tratado pode oferecer o que há de melhor por meio dos seguintes processos:

- Motores de combustão interna (Ciclo Otto)
- Turbinas a gás
- Microturbinas
- Ciclo Brayton
- Caldeiras de produção de vapor

### 3.13 Processos convencionais de tratamento de biogás

#### 3.13.1 *Water scrubbing* (Lavagem com água)

A tecnologia de lavagem de biogás com água – biogas cleaning water scrubbing – é aplicada para remoção de constituintes não interessantes na queima do biogás, como por exemplo o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (MILANEZ *et al.*, 2018). A presença do CO<sub>2</sub>, este em maior quantidade percentual no biogás, não só reduz o poder calorífico como também o limite de inflamabilidade, fazendo com que uma corrente bruta de biogás demore mais tempo para entrar no ponto de ignição (WYLOCK e BUDZIANOWSKI, 2017). É essencial remover H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> para que o biogás seja configurado como uma fonte de energia viável (PAOLO *et al.*, 2017).

Algumas tecnologias são disponibilizadas para a purificação de biogás com vistas à remoção de constituintes desinteressantes, entre as quais, o PSA (Pressure Swing Adsorption), absorção físico-química, separação por membrana, tecnologias biológicas e a lavagem com água (OLUMIDE *et al.*, 2017).

A tecnologia PSA consiste no funcionamento de várias etapas para remover  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  do biogás, sob uma carga de pressão, considerando as características moleculares dos gases envolvidos e suas afinidades com o material adsorvente empregado. Quando comparado com a lavagem com água, torna-se um processo complexo (PAOLO *et al.*, 2017). No que tange à operação do PSA, o elemento mais difícil é o controle da pressão e da temperatura, uma vez que em escalas elevadas, pode comprometer a geração de correntes enriquecidas em metano (RAFAEL *et al.*, 2017). Sendo assim, para a purificação de biogás, entre a lavagem com água e o PSA, considerando-se grandes escalas, a lavagem com água configura-se como mais vantajosa (OLUMIDE *et al.*, 2017).

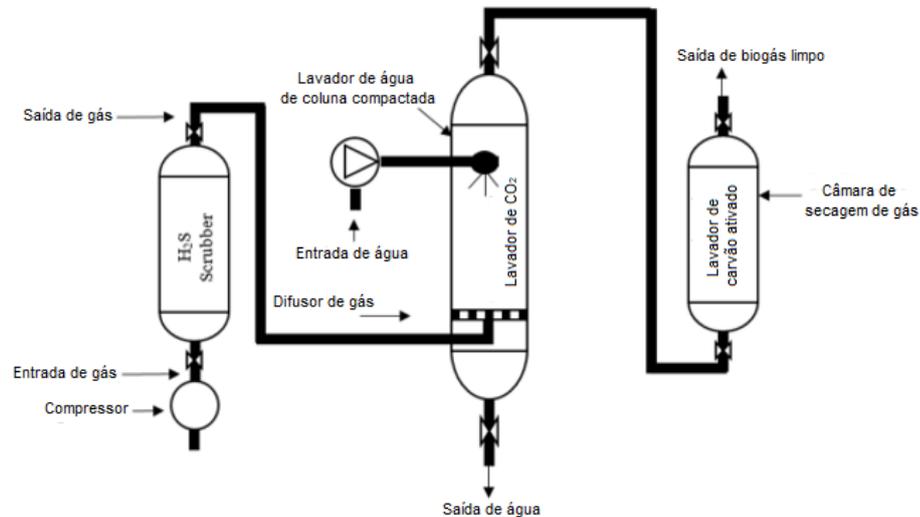
A lavagem com água a altas pressões pode consumir uma elevada quantidade de energia elétrica, o que torna proposta a alternativa de lavagem sob pressão atmosférica (KARIM E FÁTIMA, 2018). Para que seja funcional, este tipo de lavagem necessita de maiores fluxos de líquido e de gás (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

Na tecnologia de lavagem com água, esta é utilizada como solvente no processo de limpeza do biogás. É estimado que a solubilidade de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2\text{O}$  é muito baixa quando comparada com a do  $\text{CO}_2$  no mesmo solvente (WALL; DUMONT; JERRY, 2018).

Como a solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  em água é bem maior que a solubilidade do  $\text{CO}_2$ , aquele pode ser removido juntamente com este, o que também pode ser possibilitado através de borbulhamento do biogás em solução alcalina de  $\text{NaOH}$ . (HOO; HASHIM; HO, 2018). O inconveniente, neste processo, é que a elevada corrosividade do  $\text{H}_2\text{S}$  pode provocar perda de massa nas estruturas ferríticas das unidades de lavagem, sendo então interessante a promoção de algum método que o remova previamente (VIEIRA e MATHEUS, 2019).

Na Figura 3 mostra-se um esquema de um sistema de lavagem de gás com água.

Figura 3 - Sistema de lavagem de gás com água.



Fonte: adaptado de Bin Masud *et al.*, (2021, p.5).

A depender das condições de processo, como pressão e presença de outros componentes não condensáveis como o gás N<sub>2</sub>, a eficiência da lavagem com água pode alcançar a correntes finais de biogás com mais de 95% de CH<sub>4</sub> (PAOLO *et al.*, 2017).

Habitualmente, o gás carbônico removido na lavagem não é coletado, o que representa uma preocupação, uma vez que são geradas correntes finais com elevados teores desse gás (OLUMIDE *et al.*, 2017).

Sobre as perdas de CH<sub>4</sub> no processo de lavagem com água, o que é esperado, é possível controlá-las com até 2% de desperdício (RAFAEL *et al.*, 2017).

O consumo 'central' de energia no processo de lavagem com água é devido à compressão do gás de arraste e das bombas de circulação para atingimento de eficiência, bem como pelos ventiladores de ar para regeneração da água (WALL; DUMONT; JERRY, 2018).

O custo do processo de purificação do biogás utilizando a tecnologia Water Scrubbing (Lavagem com água) é de aproximadamente 0,20 euro por Nm<sup>3</sup> (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

### 3.13.2 Cryogenic separation (Separação criogênica)

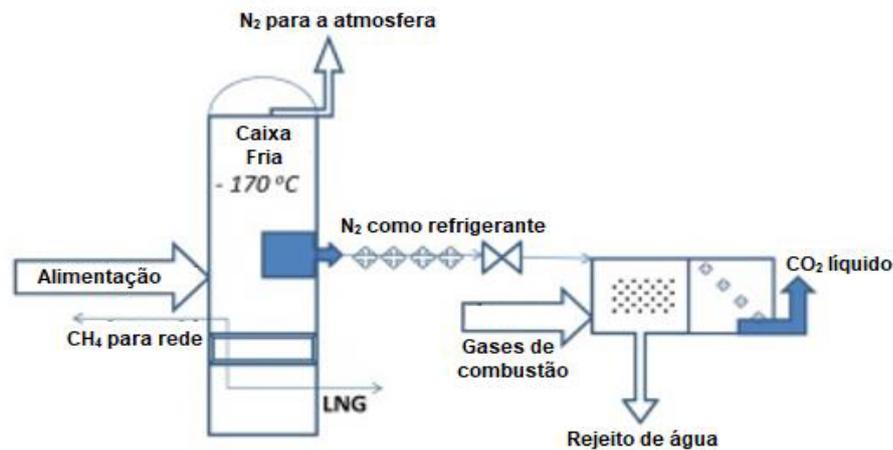
A separação de componentes presentes em uma mistura de gases pode ser viabilizada com o uso das diferentes pressões de vapor de cada componente

(ADNAM *et al.*, 2019). No que tange ao biogás, CO<sub>2</sub> pode ser removido de uma corrente gasosa por separação criogênica (HOO; HASHIM; HO, 2018).

Na separação criogênica, uma mistura de gases tem a sua temperatura total reduzida para valores inferiores a  $-150\text{ °C}$ , permitindo a condensação dos gases que sofrerem transformação de fases durante o abaixamento.

Assim, os gases que possuem ponto de condensação bem mais abaixo que  $-150\text{ °C}$  permanecerão na fase gasosa, viabilizando a remoção de componentes (TAN *et al.*, 2017). A Figura 4 mostra um esquema do processo de separação por criogenia.

Figura 4 - Processo de separação por criogenia.



Fonte: adaptado de Knapik *et al.*, (2018, p.1).

É importante que no processo de criogenia se utilizem compressores para que a transformação de fases seja otimizada. Assim, para o CO<sub>2</sub>, este passará para a fase sólida a  $-50\text{ °C}$  e pressão de 40.000 kPa (HOO; HASHIM; HO, 2018).

Caso a pressão seja reduzida para cerca de 10.000 kPa, o CO<sub>2</sub> na mesma temperatura passará para a fase líquida (AHMED *et al.*, 2021). No que tange ao processamento do biogás, o congelamento do CO<sub>2</sub> é um gasto energético desnecessário.

Os diferentes pontos de condensação do dióxido de carbono e do metano permitem uma separação entre ambos por desacoplamento do CO<sub>2</sub> presente no biogás por meio de algumas plantas de processamento, mesmo ainda não terem adquirido um elevado grau de desenvolvimento (KHAN *et al.*, 2021).

Como o ponto de congelamento da água é atingido mais rapidamente que de outras espécies como CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, a remoção daquela substância precisa ocorrer previamente (CHOUHAN *et al.*, 2021).

Na separação criogênica, a condensação do CH<sub>4</sub> ocorre juntamente com a condensação do N<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub> (HOO; HASHIM; HO, 2018). Este processo requer uma grande quantidade de energia para tornar-se possível – compressões sob mais de 190 bar –, o que consome até 10% do biometano produzido para que as separações possam ser viabilizadas (HASHEMI *et al.*, 2019).

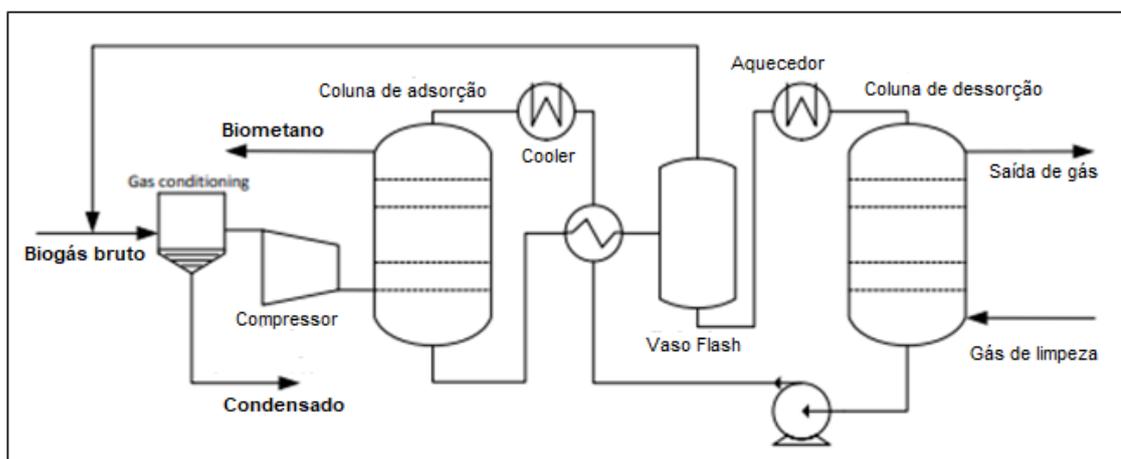
As vantagens da separação criogênica são a elevada pureza das correntes enriquecidas em CH<sub>4</sub>, baixas perdas deste e remoção de CO<sub>2</sub> com mais de 95% de pureza (HOO; HASHIM; HO, 2018).

O custo do processo de purificação do biogás utilizando a tecnologia de criogenia é de aproximadamente 0,44 euro por Nm<sup>3</sup> (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

### 3.13.3 *Physical absorption* (Absorção física)

A remoção de componentes no biogás por meio de *water scrubbing* utiliza água como solvente. Na absorção física, o princípio de funcionamento é bastante semelhante, empregando-se líquidos orgânicos como o álcool etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ao invés de água como solvente para a absorção do gás carbônico (HASHEMI *et al.*, 2019). Um esquema de um sistema de absorção física está indicado na Figura 5.

Figura 5 - Sistema de absorção física para biogás.



Fonte Bauer *et al.*, (2013, p. 46).

A utilização de solventes orgânicos ao invés de água faz com que as remoções de CO<sub>2</sub> sejam bastantes elevadas, o que produz correntes finais com maiores valores energéticos, sendo possível dispensar o sistema de bombeamento, este presente na lavagem com água (CHOUHAN *et al.*, 2021). Os inconvenientes deste método de remoção de gases é a baixa eficiência na retirada de componentes como N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, bem como as elevadas perdas de CH<sub>4</sub> (SHAMSI *et al.*, 2021).

A remoção prévia de H<sub>2</sub>S deve ser realizada pelos mesmos motivos caso fosse com a técnica de *water scrubbing* (WALL; DUMONT; JERRY, 2018). A regeneração do solvente deve ocorrer sob temperaturas de até 80 °C (SHAMSI *et al.*, 2021).

A absorção física de uma espécie presente em uma corrente gasosa por um líquido aumenta com a redução da temperatura e com a elevação da pressão (VO *et al.*, 2018). Tal efeito pode ser descrito pela equação 8:

$$P_{Ai} = H \cdot C_{Ai} \quad (8)$$

em que:

P<sub>Ai</sub>: Pressão parcial do componente A na corrente gasosa;

H: Constante de Henry;

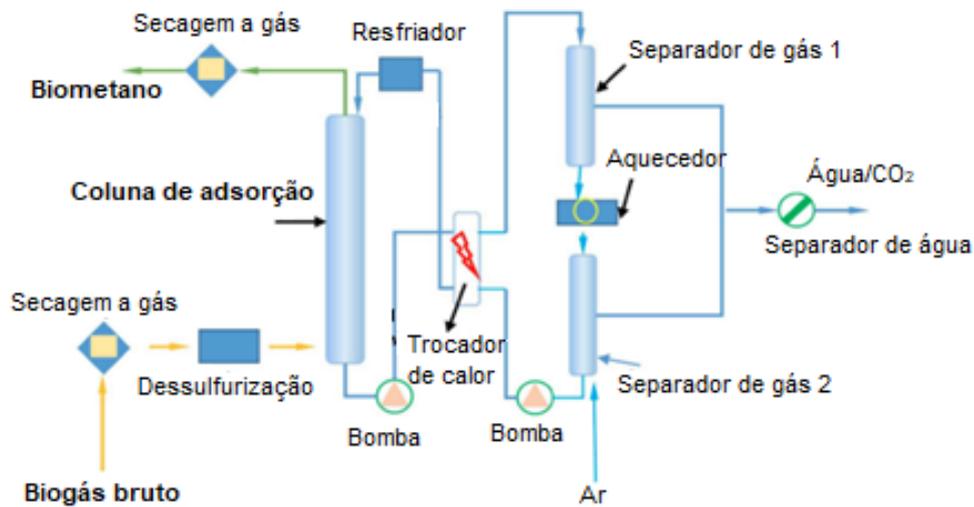
C<sub>Ai</sub>: Concentração do soluto separado A na fase líquida.

#### *Chemical absorption* (Absorção química)

No processo de absorção química, o soluto interage quimicamente com o solvente, não sendo apenas uma simples dissolução como ocorre com a absorção física. A absorção química é muito interessante quando se deseja fazer purificação de correntes gasosas.

Durante a interação, a reatividade entre o soluto absorvido e o solvente, na fase líquida, faz cair então a pressão parcial do soluto no seu equilíbrio, otimizando assim o processo de transferência de massa da corrente de soluto para a corrente de solvente (MCCABE *et al.*, 2005). Na Figura 6 pode-se observar um esquema de um sistema de absorção química.

Figura 6 - Sistema de absorção química.



Fonte: Awe *et al.*, (2017, p.5).

O funcionamento da absorção química é diferenciado em relação à absorção física devido à reatividade química existente entre as substâncias absorvidas – podem ser traços de correntes gasosas – e o solvente empregado no processo de absorção (GHORBANI; SHIRMOHAMMADI; MEHRPOOYA, 2018).

É sabido que uma grande parte dos solventes químicos tendem a ser mostrar superiores em relação aos solventes físicos quando a concentração de CO<sub>2</sub> em uma corrente gasosa se mostra baixa (MAYER, 2019).

A seletividade é um elemento bastante importante neste tipo de absorção (VIEIRA e MATHEUS, 2019). Um exemplo disto é a reação entre o CO<sub>2</sub> presente em uma corrente gasosa e a amina, o que faz com que as perdas de CH<sub>4</sub> sejam mínimas (PROMNUAN; O-THONG, 2017).

Algumas desvantagens no emprego do método de absorção química são as perdas de CH<sub>4</sub> em água, o elevado custo energético dispendido no processamento e o custeio tanto com o uso de solventes orgânicos quanto com a sua regeneração (SHAMSI *et al.*, 2021).

O custo do processo de purificação do biogás utilizando a tecnologia de absorção química é de aproximadamente 0,31 euro por Nm<sup>3</sup> (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

### 3.13.4 Pressure swing adsorption (Adsorção por balanço de pressão)

A tecnologia de separação por adsorção obteve alcance expressivo após o advento do desenvolvimento de peneiras moleculares, muito difundido nos anos 1950, mais especificamente as zeólitas sintéticas. Nesta gama, veio o PSA (Pressure Swing Adsorption) (SAHOTA *et al.*, 2018).

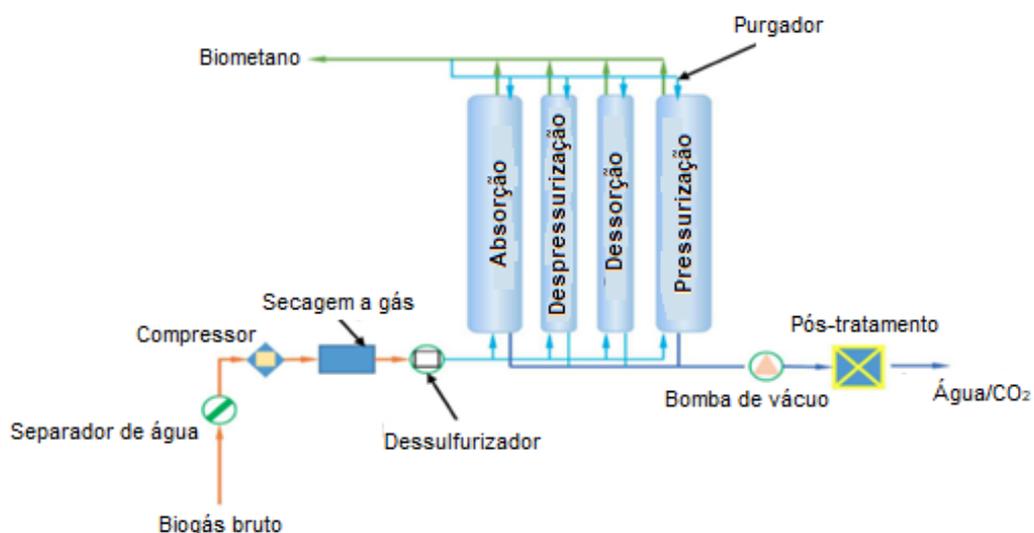
O emprego do PSA muito tem sido pesquisado e desenvolvido como uma estratégia viável ao processo comunal de absorção, uma vez que aquele possui um menor custo energético e dispensa também o uso de líquidos orgânicos e inorgânicos nos processamentos (BAENA-MORENO *et al.*, 2019).

Muito se utiliza a tecnologia PSA para separação de espécies como CH<sub>4</sub> de correntes de N<sub>2</sub>, bem como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, considerando-se que a molécula de gas metano é bem maior que moléculas de outros gases (SHAMSI *et al.*, 2021).

A aplicação do PSA em correntes de biogás pode adsorver H<sub>2</sub>S em caráter irreversível, o que é entendido como deletério para tal sistema. Tal como nas outras técnicas como lavagem com água e absorção física, a remoção prévia de H<sub>2</sub>S se faz importante e necessária para evitar problemas relativos à corrosão (HASHEMI *et al.*, 2019).

Um esquema do Sistema PSA é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Sistema PSA (Pressure Swing Adsorption).



Fonte: Awe *et al.*, (2017, p.6).

Basicamente, o funcionamento do PSA consiste na passagem de uma corrente gasosa com dois ou mais componentes, sob uma faixa de pressão, por um leito contendo materiais adsorventes com elevadas superfícies específicas – determinadas via Brunauer-Emmett-Teller (BET) –, tornando possível a captura de componentes da mistura gasosa que adentrou ao sistema, deixando então passar os componentes com quase ou nenhuma afinidade com o material adsorvente. Moléculas específicas presentes em uma fase gasosa são adsorvidas, seletivamente, em superfícies denominadas peneiras moleculares conforme o tamanho molecular (CANEVESI *et al.*, 2019).

Após a adsorção, ocorre despressurização do sistema para dessorção dos componentes aprisionados, permitindo então a regeneração do leito adsorvente, o que oportuniza o acionamento de um novo ciclo. No que tange à operatividade, os sistemas PSA trabalham com dois ou mais leitos de modo a evitar intermitência no serviço de upgrading de gases (CHEBBI *et al.*, 2019).

O grande diferencial do PSA é que a etapa de regeneração do leito adsorvente não faz uso de aquecimento, ocorrendo somente a redução de pressão total. Como a pressão pode ser graduada mais rapidamente que a temperatura – esta sofre resistências condutiva e convectiva –, a produção de correntes gasosas enriquecidas é aumentada. Outro detalhe atraente é o grau de pureza das correntes resultantes, geralmente bastante elevado (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2019).

A utilização do PSA na remoção de CO<sub>2</sub> permite o alcance de concentrações de CH<sub>4</sub> em até 98%, tendo perdas deste em até 4%, o que depende do tipo de fornecedor de equipamentos para PSA (MAILE; MUZENDA; TESFAGIORGIS, 2017).

O mecanismo do PSA consiste em três etapas elementares: pressurização, adsorção e despressurização. Na etapa de pressurização, a corrente gasosa a ser tratada é inserida no sistema sob trabalho de compressão até que seja possível o atingimento da pressão de operação. Durante esta pressurização, predomina a adsorção física, formando-se uma região de gás enriquecida com os componentes dotados com baixa afinidade em relação ao adsorvente (BAENA-MORENO *et al.*, 2019). Após isto, na despressurização, que ocorre em modo contracorrente, produz-se uma corrente com os componentes adsorvidos, permitindo uma regeneração do leito adsorvente. Pode parecer muito prático, mas esta é a real essência do PSA

(RUTHVEN, 1984).

O aumento do rendimento do PSA pode ser obtido por meio de técnicas como a evacuação do leito após a etapa de despressurização, adição de uma etapa de purga, tempo de ciclo e pressão de carga, permitindo então a geração de correntes de produto com maior pureza (YOUSEF *et al.*, 2018). No sentido prático, grande escala, o PSA opera com vários leitos (CHEBBI *et al.*, 2019).

O custo do processo de purificação do biogás utilizando a tecnologia de PSA é de aproximadamente 0,28 euro por Nm<sup>3</sup> (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

### 3.13.5 Membrane technology (Separação por membrana)

O desenvolvimento de sistemas de membranas para separação de gases tem se desenvolvido em alta velocidade. É sabido que tais sistemas ainda enfrentam algumas limitações como a seleção de materiais empregados no processo de fabricação e a própria manufatura de membrana. Tais elementos têm promovido um *delay* no que tange à plena comercialização daqueles materiais (GILASSI *et al.*, 2017).

O processo de remoção de CO<sub>2</sub> presente em correntes de biogás, após algumas modelagens, tem constatado que o emprego de apenas uma membrana não tem sido devidamente econômico, forçando então a aumentar a área transversal de separação e impondo perdas significativas de CH<sub>4</sub> (SAMIPOUR; MANSHADI; SETOODEH, 2020).

Na Figura 8 pode-se verificar o processo de separação por membrana.

Figura 8 - Processo de separação por membrana.



Fonte: Kunz *et al.*, (2019, p. 85).

Assim, para que seja possível otimizar o processo de separação de gases

envolvendo membranas, o valor da área de separação pode ser levantado como forma de mensurar as perdas de CH<sub>4</sub> (ANWAR *et al.*, 2018).

A grande maioria das tecnologias de upgrading de biogás sofre com a perda de CH<sub>4</sub> e não levanta a recuperação de CO<sub>2</sub>. Nas metodologias atuais, ocorrem perdas de CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> é liberado para atmosfera, o que é considerado deletério em relação ao aquecimento global (SAMIPOUR; MANSHADI; SETOODEH, 2020).

O emprego de membranas nos processos de separação torna possível a recuperação do CO<sub>2</sub> presente em correntes gasosas com baixíssima emissão de CH<sub>4</sub>. Tais membranas podem ser consideradas sustentáveis (LEE *et al.*, 2018).

A técnica de separação com uso de membrana é um método funcional em escala molecular, apresentando alguns atrativos como baixo custo, boa eficiência no uso de energia e facilidade no processamento de remoção de componentes devido à seletividade da membrana (MANOVIC *et al.*, 2017).

O uso de membranas para o tratamento de uma corrente de biogás bruta permitirá que moléculas de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>S passem pelos poros da membrana, deixando o CH<sub>4</sub> livre sobre o lado anterior. Em termos práticos, é esperado que algumas moléculas de CH<sub>4</sub> passem pelo dispositivo, o que levanta perdas consideráveis quando o objetivo é alta pureza (LEE *et al.*, 2018).

Em vias comerciais, é sabido que membranas fabricadas à base de acetato de polimida e celulose são mais adequadas para a separação de componentes presentes em correntes de biogás para enriquecimento em metano (MAYER, 2019).

O custo do processo de purificação do biogás utilizando a tecnologia de membranas é de aproximadamente 0,22 euro por Nm<sup>3</sup> (BUDZIANOWSKI *et al.*, 2017).

### 3.13.6 Enriquecimento de metano *in situ*

Há pouco mais de vinte anos, vem sendo desenvolvida uma técnica voltada para o enriquecimento de correntes contendo CH<sub>4</sub> em sua composição, sendo a mesma denominada de enriquecimento *in situ* (ROUSSANALY e ANANTHARAMAN, 2017). Nesta, o biogás pode ser enriquecido devido à retirada continuada de dióxido de carbono do efluente e assim recirculando o mesmo de volta ao digestor.

O uso da técnica de enriquecimento *in situ* modifica o equilíbrio tangente ao CO<sub>2</sub> no digestor para a fase líquida, permitindo que aquela substância presente no

biogás se dissolva mais na água e, portanto, elevando a proporção de metano na fase gasosa (HOO; HASHIM; HO, 2018).

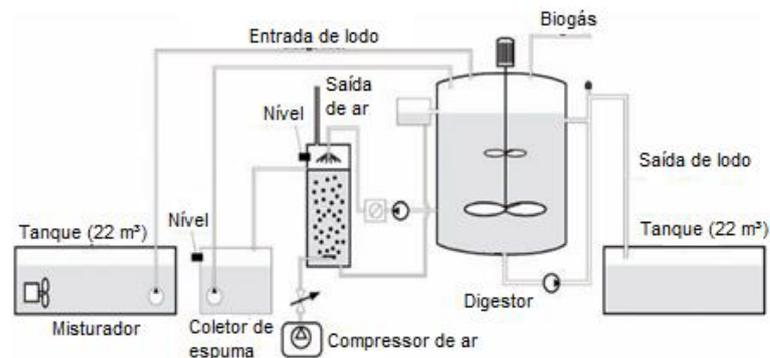
O lodo presente na câmara de digestão anaeróbia é transferido para uma instalação vertical que travará contato com uma corrente de ar ou de  $N_2$ . Assim, o  $CO_2$  dissolvido na corrente a ser tratada é desorvido do lodo. O lodo livre em percentuais relativamente significativos de  $CO_2$  retorna para a câmara de digestão para absorver mais gás carbônico e assim repetir o processo já explicitado anteriormente (SONG *et al.*, 2018).

No enriquecimento *in situ* é permissível a remoção de  $H_2S$  (HOO; HASHIM; HO, 2018).

O emprego de  $N_2$  pode gerar correntes com até 95% de presença de  $CH_4$  para escala de bancada e mais de 85% considerando-se escala industrial (ABDIN; ZAFARANLOO; RAFIEE, 2020).

Um esquema de um sistema de enriquecimento *in situ* é mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Sistema de enriquecimento *in situ*.



Fonte: Petersson e Wellinge (2006, p. 15).

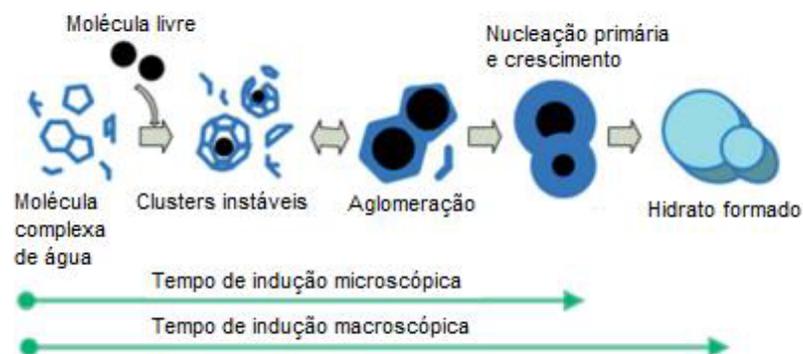
A grande vantagem do enriquecimento *in situ* do metano são os custos operativos sensivelmente menores em comparação às técnicas convencionais de enriquecimento de biogás (SONG *et al.*, 2018).

### 3.13.7 Hydrate formation (Formação de hidrato)

O conhecimento que se possui acerca da formação dos hidratos é que tais substâncias são compostas cristalinhas com aparência de neve, apresentando então uma densidade inferior à do gelo (ROUSSANALY e ANANTHARAMAN, 2017).

Os hidratos oriundos de gás natural –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – ocupam posições vazias presentes na estrutura macro molecular da água (Figura 10). Devido a isto, o ponto de congelamento da água assume valores maiores que  $0^\circ\text{C}$ , caracterizando a formação de hidratos (ABE; AJENIFUJA; POPOOLA, 2019).

Figura 10 - Gás  $\text{CH}_4$  aprisionado em  $\text{H}_2\text{O}$ .



Fonte: Xiofang *et al.*, (2019, p.4).

Os hidratos gasosos constituem uma solução com aparência sólida, onde o gás é o soluto e a água é o solvente, havendo entre si uma constituição de ligantes químicos (ADAMES, 2021).

Em um processo de separação de uma mistura gasosa, pode-se empregar uma quantidade de hidratos com base na diferença de sua formação. Assim, o mecanismo basilar do processo de separação é a partição seletiva do componente alvo entre a fase hidratada e a fase gasosa (FU *et al.*, 2019).

Hidratos foram empregados com sucesso na remoção de  $\text{CO}_2$  presente em uma corrente de gás natural com alguma contaminação. Assim, numa mistura  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  na razão 75%/25%, a concentração de  $\text{CO}_2$  na mistura foi reduzida para 16%. O grande inconveniente desta situação é a remoção de  $\text{CH}_4$  que é considerada elevada (HAN *et al.*, 2017). Soma-se a isto que a captura de  $\text{CO}_2$  pela formação de hidrato requer uma grande quantidade de energia, principalmente devido à pressão extremamente alta exigida pela formação de hidrato (FU *et al.*, 2019).

### 3.13.8 Biological method for biogas upgrading (*Upgrading* de biogás por via biológica)

Como é sabido, a ação de bactérias metanogênicas sobre compostos degradados durante o processo de digestão anaeróbia de matéria orgânica carbonácea – presente em resíduos sólidos urbanos (RSU) – produz o CH<sub>4</sub> presente no biogás de aterro sanitário (DE GIOANNIS, 2017).

Durante as etapas da digestão anaeróbia – hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese –, parte do CO<sub>2</sub> produzido é então convertido em CH<sub>4</sub>, e o H<sub>2</sub>S é produzido pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) (RUFINO, 2018).

Quando se controlam as condições presentes na digestão anaeróbia – ausência de O<sub>2</sub>, umidade, temperatura, concentração de matéria orgânica e ausência de metais pesados – há um favorecimento na produção de CH<sub>4</sub>, o que é benéfico para o biogás (RUFINO, 2018).

Como forma de gerar um upgrade no biogás bruto, pode-se proceder com a injeção de gás H<sub>2</sub> para intensificar a metanogênese, o que obviamente repercutirá na produção de gás metano, todavia, como a entalpia molar de combustão deste é menor que do gás hidrogênio, o upgrading de biogás por via biológica não apresenta um custo-benefício interessante (DE GIOANNIS, 2017).

Uma outra estratégia para reduzir os percentuais de CO<sub>2</sub> presente no biogás é o emprego de algas fotossintéticas no sequestro daquele gás, evitando o uso de gás hidrogênio como havia sido proposto nas linhas anteriores (LANDO; NAKAYAMA; SHIMAOKA, 2017).

Tabela 6 - Comparações entre técnicas concorrentes ao PSA

<b>Técnica</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Lavagem com água	Opera elevadas vazões de biogás	Elevados consumos de água
Separação criogênica	Correntes com elevadas purezas (% em CH <sub>4</sub> )	Gastos energéticos elevados
Absorção física	Elevadas taxas de remoção de CO <sub>2</sub> do biogás de aterro	Custos impactados devido ao emprego de solventes orgânicos
Absorção química	Elevada seletividade na remoção de frações gasosas do biogás	Perdas de CH <sub>4</sub> em água e custo com solventes orgânicos

### 3.14 Adsorção

A separação de misturas, sejam líquidas ou gasosas, é de amplo interesse. Um exemplo disto é o processamento do petróleo cru, em que se emprega, geralmente, a destilação fracionada (TREYBAL, 1981).

Nesse mecanismo, o petróleo – mistura – entra em um equipamento tipo *torre*, podendo estar previamente aquecido, e tem a sua temperatura elevada para que ocorra separação de fases leves e fases pesadas (LLANO *et al.*, 2017). Uma mistura gasosa pode ser separada por via criogênica (DI TRAPANI *et al.*, 2018).

A via criogênica promove o abaixamento da temperatura da mistura por volta de  $-150^{\circ}\text{C}$ , transformando de fase a fração que tiver ponto de liquefação neste ‘trajeto’ térmico (HILAIRE *et al.*, 2017).

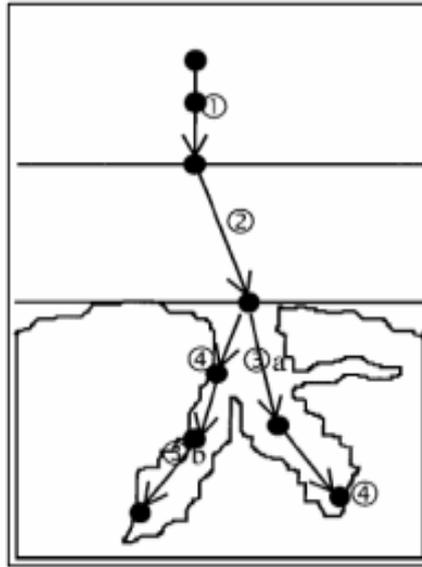
A outra fração, naturalmente com ponto de liquefação bem inferior à temperatura referida, se mantém na fase gasosa (DI TRAPANI *et al.*, 2018).

Por fim, a adsorção pode figurar como uma alternativa com bom custo-benefício e praticidade no que tange à separação de misturas, podendo servir ao propósito da purificação do biogás de aterro sanitário (TREYBAL, 1981).

A adsorção apresenta várias vantagens tais como elevada seletividade molecular, baixo custo, regenerabilidade do adsorvente, versatilidade e estabilidade (RUTHVEN, 1984).

Na Figura 11 indicam-se as diversas etapas do mecanismo de adsorção.

Figura 11 - Etapas do mecanismo de adsorção: (1) Transporte no seio da solução / (2) Transporte por difusão através da camada limite / (3) Transporte através dos poros / (4) Adsorção.



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987, p. 1045).

A adsorção é um fenômeno de superfície (RUTHVEN, 1984). De forma incipiente, o mecanismo de adsorção é estimulado pela diferença de concentração entre um meio fluido e um sólido denominado adsorvente (TREYBAL, 1981). No meio fluido, uma mistura formada por dois componentes – A e B – terá um dos quais com afinidade sobre o sólido adsorvente (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018).

Devido à diferença de concentração, partículas do meio fluido se deslocarão para a superfície do sólido até o atingirem, podendo formar interações que podem ser físicas ou químicas (DI TRAPANI *et al.*, 2018). É possível que os dois processos ocorram de forma simultânea (BAI *et al.*, 2019).

As interações físicas constituem um processo denominado fisissorção (RUTHVEN, 1984). Nesta, ocorrem interações do tipo forças intermoleculares de Van der Waals, com calor de adsorção relativamente baixo – cerca de 50% do calor de adsorção da quimissorção –, existindo em temperaturas operacionais abaixo de 150°C (HILAIRE *et al.*, 2017).

A fisissorção é um processo reversível, exigindo pouco gasto energético na remoção das partículas adsorvidas e na regeneração do material adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As interações químicas constituem um processo denominado quimissorção (BINGRE; LOUIS; NGUYEN, 2018). Esta possui formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, apresentando calor de adsorção superior ao de

fisissorção, mostrando-se como um processo geralmente irreversível (KAWANO; MOTTEKI; OGURA, 2020).

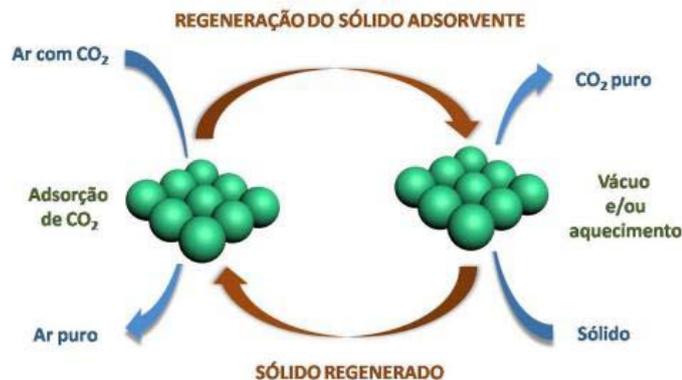
A quimissorção é limitada à formação de uma camada única, ocorrendo sob elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984).

O uso da adsorção é bastante versátil, podendo ocorrer na remoção de odores e de impurezas no tratamento de água, de substâncias inorgânicas indesejáveis em insumos alimentícios, no controle da qualidade do ar e na purificação do biogás de aterro sanitário (SOUZA-FILHO, 2018).

Existem estudos que mostram a aplicação da adsorção – carvão ativado – na retirada de inibidores de processos fermentativos (KWEON *et al.*, 2021).

O esquema de adsorção de CO<sub>2</sub> é mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema de adsorção de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Santos e Ronconi (2014, p. 8).

O pH foi próximo na neutralidade e a área específica do sólido adsorvente, determinada pelo Método BET, foi de 573 m<sup>2</sup>/g. A capacidade de remoção de furfural atingiu quase 200 mg/g, tendo sido utilizada uma concentração de furfural de 1000 mg/L. Kweon *et al.* (2021) conseguiram algo semelhante utilizando carvão vegetal a partir da queima de sólidos de bambu. A área específica do adsorvente foi de 42,8 m<sup>2</sup>/g. Após um período de oito horas de contato, o equilíbrio de adsorção foi atingido e o carvão vegetal empregado mostrou capacidade adsortiva de 105 mg/g (alto). São situações como esta que motivam o emprego da adsorção na remoção de componentes contidos no biogás de aterro sanitário. Resíduos agroindustriais têm sido utilizados como alternativa à produção do carvão ativado para a purificação do

biogás de aterro sanitário (ZHOU et al., 2017). Casca de coco é uma outra via para a geração de carvão ativado por meio de processos físicos, produzindo altos níveis de área superficial (algo em torno de 1378 m<sup>2</sup>/g) (ABDELJAOUED et al., 2018).

No biogás de aterro sanitário, o CO<sub>2</sub> pode ser separado da mistura gasosa por de modo a elevar o poder calorífico do biogás (SOUZA-FILHO, 2016).

### 3.14.1 Características de materiais adsorventes

A escolha de um material adsorvente é, primeiramente, função do tipo de substância ou espécie que se deseja extrair de uma dada mistura (TREYBAL, 1981).

A grande maioria dos materiais adsorventes apresenta uma estrutura porosa, tendo diâmetros diferentes, sendo a porosidade classificada em três tamanhos típicos (BAI et al., 2019).

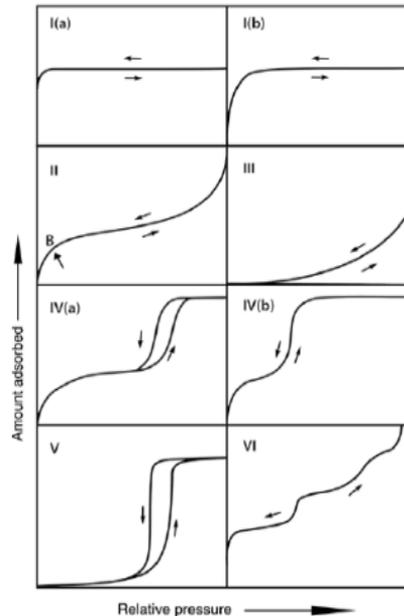
Conforme Othman (2017), um material adsorvente é caracterizado como microporoso quando os tamanhos de seus poros são inferiores a 2 nm; mesoporoso quando o diâmetro de poro estiver entre 2 nm e 50 nm; macroporoso quando o diâmetro de poro estiver acima de 50 nm. Sendo assim, o diâmetro de poro é um fator de influência na escolha do adsorvente (KWEON et al., 2021).

O tamanho de um poro pode ser determinado por meio de um ensaio específico denominado microporosimetria por fisissorção (BAI et al., 2019).

Isotermas de adsorção e de dessorção são obtidas de acordo com o volume de gás adsorvido em relação à pressão parcial de vapor sob temperatura constante (KWEON et al., 2021).

Na Figura 13, observa-se que as isotermas do tipo I são oriundas de materiais adsorventes microporosos. O tipo I (a) apresenta características de materiais que possuem microporosidade em grau estreito. O tipo I (b) mostra um comportamento de microporosos mais largos que no tipo I (a) e mesoporos estreitados. O tipo I (b) possui cavidades maiores que no tipo I (a). Os tipos II e III são relativos a materiais que possuem um perfil macroporoso. As isotermas tipo III e tipo V indicam que a interação entre o adsorbato e o adsorvente não é muito elevada, o que para purificação de biogás não perfaz como uma alternativa interessante. As isotermas do tipo IV apresentam materiais adsorventes mesoporosos (PRICE; LEUNG; SARTBAEVA, 2017).

Figura 13 - Classificação geral de isotermas.



Fonte: Thommes *et al.*, (2015, p. 1058).

### 3.14.2 Cinética de adsorção

Os processos de adsorção podem ser regidos por fisissorção ou por quimissorção (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2019). O trajeto da partícula a ser adsorvida decorre da diferença de concentração entre o meio fluido (gasoso ou líquido) e a superfície do material adsorvente (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2019). O estudo da cinética envolvida no processo de adsorção é importante para que se possa compreender a taxa de remoção do adsorbato para a superfície do adsorvente (QIU *et al.*, 2009). Para isto, condições como temperatura, pressão, pH, área superficial do adsorvente e agitação devem ser estritamente controladas (BAI *et al.*, 2019).

Alguns modelos matemáticos foram sendo propostos ao longo do tempo para mensurar processos de adsorção, sendo classificados como modelos de reação de adsorção e de difusão por adsorção, sendo elas a difusão de Knudsen e a difusão de Poiseuille (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2019).

Um sólido adsorvente que possui uma porosidade muito elevada apresentará uma cinética de adsorção diferente de um sólido que possui poucos poros, influenciando na histerese de adsorção (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2019).

A histerese de adsorção está relacionada com a porosidade do adsorvente,

podendo ser microporoso, mesoporoso ou macroporoso (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017). Nisto, alguns processos de adsorção podem demandar por uma pressão maior de adsorção e conseguinte, uma pressão menor de dessorção, reduzindo custos (MCCABE *et al.*, 2000).

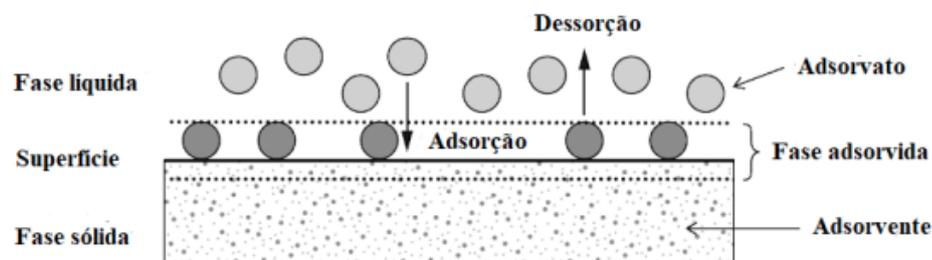
Em escala industrial, quanto mais rápida for a cinética de adsorção, melhores serão os rendimentos, a exemplo, da purificação do biogás de aterro sanitário com a remoção de elementos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (DI TRAPANI *et al.*, 2018).

O mecanismo de adsorção em sólidos porosos pode ser descrito, sucintamente, de acordo com as observações de Yutthalekha *et al.*, (2017):

- 1 – Transferência de massa do meio fluido para a superfície externa do adsorvente, sendo de baixa intensidade sobre os sítios ativos presentes.
- 2 – Difusão de partículas de adsorbato na direção dos poros.
- 3 – Adsorção de partículas em sítios ativos contidos nos poros.

A Figura 14 mostra o fenômeno de adsorção e designações.

Figura 14 - Fenômeno de adsorção e designações.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

Conforme Yutthalekha *et al.*, (2017), o processo global de adsorção ocorre em função da etapa mais lenta, determinando a taxa de adsorção. Se há limitação de transferência de massa na adsorção sólido-líquido, então aquela é controlada pela difusão de partículas de adsorbato ao longo da espessura da camada limite, pela difusão intrapartícula ou pelas duas situações (ZAPELINI e CARDOSO, 2021).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são empregados com frequência em processos de adsorção, pois apresentam

estruturação matemática simplificada e são capazes de descreverem a cinética de adsorção em compostos orgânicos e inorgânicos (CHOUIKHI *et al.*, 2019). Devido a isto, tais modelos podem ser úteis ao processo de purificação de biogás de aterro (DUCZINSKI, 2018).

### 3.14.3 Modelo de pseudo-primeira ordem

A capacidade de adsorção pode ser construída pelo modelo de pseudo-primeira ordem (MCCABE *et al.*, 2000). Neste modelo, a capacidade de adsorção leva em conta que a velocidade de adsorção é limitada à quantidade de sítios ativos livres do material adsorvente e que há uma dependência com o tempo até à saturação daquele (GÓMEZ-POZUELO *et al.*, 2019). Tal modelo considera que a resistência à transferência de massa é ocorrente em materiais sólidos (HORRI *et al.*, 2019). Daí, há que:

$$\partial q/\partial t = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

em que:

$k_1$  = constante cinética de adsorção para modelo de pseudo-primeira ordem (1/min)

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio para a fase sólida (mg/g)

$q_t$  = quantidade adsorvida em qualquer instante de tempo (mg/g)

Na grande maioria das vezes, o modelo de pseudo-primeira ordem não possui bom ajuste com os dados experimentais, uma vez que a constante cinética não apresenta uma representação real da quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorra adsorção. Nisto, a perspectiva de adsorção de componentes pode estar subestimada ou superestimada quando se tem um processo real em curso (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017).

### 3.14.4 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é utilizado quando o processo de adsorção está sob forças impulsionantes em caráter não-linear (MCCABE *et al.*,

2000). Este modelo sinaliza que a quimissorção controla o processo de separação por adsorção, todavia é necessário que ocorram interações entre adsorbatos e sítios ativos livres (KOSTENKO *et al.*, 2019). Nisto, há que:

$$\partial q/\partial t = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

em que:

$k_2$  = constante cinética de adsorção para modelo de pseudo-segunda ordem (1/min)

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio para a fase sólida (mg/g)

$q_t$  = quantidade adsorvida em qualquer instante de tempo (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

### 3.14.5 Modelo de pseudo-n ordem Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-n ordem é uma transição entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (KRUPSKAYA *et al.*, 2019). O termo 'n' deste modelo varia entre 1 e 2 (DUCZINSKI, 2018). Daí, há que:

$$\partial q/\partial t = k_n(q_e - q_t)^n \quad (11)$$

em que:

$k_n$  = constante cinética de adsorção para modelo de pseudo-n ordem (1/min)

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio para a fase sólida (mg/g)

$q_t$  = quantidade adsorvida em qualquer instante de tempo (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

$n_o$  = ordem de cinética de adsorção (kg<sup>n-1</sup>.g<sup>1-n</sup>.min<sup>-1</sup>)

A difusão intrapartícula pode controlar a cinética de adsorção, daí, o modelo de Weber-Morris pode ser empregado para situações como esta (KRUPSKAYA *et al.*, 2019). A retirada do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (CHOUIKHI *et al.*, 2019). Daí, há que:

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} + C \quad (12)$$

em que:

$q_t$  = quantidade adsorvida em qualquer instante de tempo (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

$k_{dif}$  = constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}$ )

$C$  = constante de resistência à difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

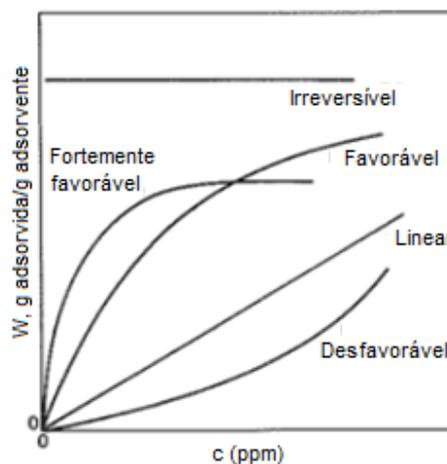
### 3.14.6 Isotermas de adsorção

O mecanismo de adsorção gera um trânsito de moléculas contidas em uma fase fluida para a superfície de um sólido denominado adsorvente até que o equilíbrio seja estabelecido (BAI *et al.*, 2019). Quando isto acontece, atinge-se o máximo de remoção de uma substância antes contida em uma mistura (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017). O equilíbrio – dinâmico – ocorre quando a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (MCCABE *et al.*, 2000). Para representar este processo, existem as isotermas de adsorção (DI TRAPANI *et al.*, 2018).

Uma isoterma de adsorção é uma equação que relaciona a quantidade de soluto presente em uma mistura e a concentração deste mesmo soluto na fase fluida sob temperatura constante (KWEON *et al.*, 2021). As isotermas de adsorção fornecem informações relativas ao comportamento físico e químico de materiais adsorventes (BAI *et al.*, 2019).

Nesta perspectiva, eis algumas informações de acordo com a Figura 15.

Figura 15 - Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado McCabe *et al.*, (1985).

Uma isoterma favorável informa que há uma boa capacidade de remoção de substância presente em uma mistura quando se tem uma baixa concentração de adsorbato no equilíbrio. Já para isotermas desfavoráveis, é necessária uma elevada concentração de adsorbato na fase fluida para que o processo de adsorção possa acontecer. A isoterma linear informa que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de adsorbato no equilíbrio. Para isotermas desfavoráveis, a adsorção não depende da concentração de equilíbrio, ou seja, possui baixas chances de ocorrer (MCCABE *et al.*, 2000).

Devido às necessidades práticas, muitas isotermas precisaram passar por ajustes de  $q_e$  (quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio) e de  $C_e$  (concentração de soluto na solução em equilíbrio) (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017). As isotermas de Langmuir e de Freundlich são muito utilizadas para tornar possível a descrição de dados de equilíbrio sob temperatura constante, o que favorece tratamentos de dados de purificação de biogás (MUKHTAR *et al.*, 2020).

O funcionamento da isoterma de Langmuir levanta considerações como formação de monocamada na superfície do adsorvente e ocupação de apenas um sítio ativo por adsorbato. A isoterma de Freundlich prevê que ocorre adsorção do tipo multicamada sobre uma superfície não-homogênea, não havendo uma distribuição uniforme do calor de adsorção (BAI *et al.*, 2019).

#### (a) Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de adsorção criado por Irving Langmuir dita que o processo ocorre em sítios ativos especificados e formação de monocamada sobre a superfície do material adsorvente. Daí:

$$q_e = q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e / 1 + K_L \cdot C_e \quad (13)$$

em que:

$q_e$  = quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_{\text{máx}}$  = quantidade máxima adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K_L$  = constante de isoterma de adsorção de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração de soluto na solução em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

O fator de separação ( $R_L$ ) de Langmuir fornece informações sobre esta isoterma de adsorção. Se  $R_L$  for maior que 1, o processo de adsorção é favorável; se estiver entre 0 e 1, o processo de adsorção é favorável; se for igual a 1, o processo de adsorção é favorável ou irreversível (MODAK e JANA, 2019). Daí:

$$R_L = 1 / 1 + K_L.C_o \quad (14)$$

em que:

$C_o$  = concentração de adsorbato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

#### (b) Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich assume que a disponibilidade de sítios ativos é considerada infinita, o que naturalmente implica a não saturação do adsorvente, pois são formadas monocamadas, embora as camadas mais externas tenham menos energia de atração com a superfície do adsorvente (BAI *et al.*, 2019). Daí:

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \quad (15)$$

em que:

$q_e$  = quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$n$  = constante de heterogeneidade de superfície

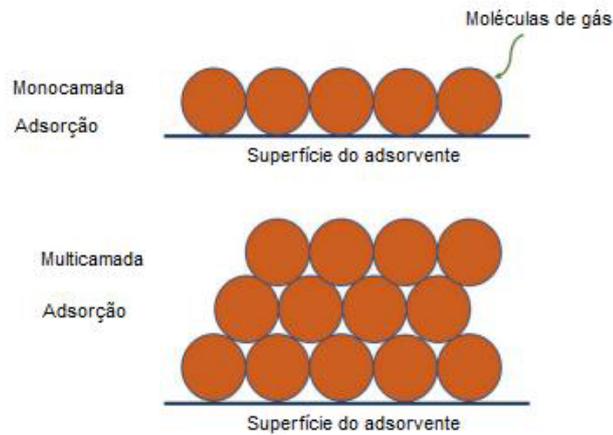
$K_F$  = constante de adsorção de Freundlich ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração de soluto na solução em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

Na isoterma de Freundlich, a distribuição de energia para os sítios ativos é assumidamente exponencial, onde o termo 'n' configura as forças de interação entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente (MODAK e JANA, 2019). Em linhas gerais, a adsorção é dita favorável quando o termo de potência  $1/n$  é menor que 1 (MUKHTAR *et al.*, 2020).

Na Figura 16 mostra-se esquemas de adsorção tipo monocamada e multicamada.

Figura 16 - Esquemas de adsorção tipo monocamada e multicamada.



Fonte: Mohammed *et al.*, (2020, p. 77).

### (c) Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips foi resultado da combinação da isoterma de Langmuir e da isoterma de Freundlich (DI TRAPANI *et al.*, 2018). Daí, há que:

$$q_e = K_{LF} \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_e^m / (1 + K_{LF} \cdot C_e^m) \quad (16)$$

em que:

$q_e$  = quantidade adsorvida na fase s3lida em equil3brio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K_{LF}$  = constante de adsorç3o Langmuir-Freundlich ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$q_{m\acute{a}x}$  = quantidade m3xima adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$m$  = par3metro de heterogeneidade

$C_e$  = concentraç3o de soluto na soluç3o em equil3brio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

O ajuste experimental sobre as curvas de adsorç3o pode ser feito por meio da distribuiç3o cumulativa de Weibull, apresentando a seguinte estrutura (MODAK e JANA, 2019):

$$C/C_o = 1 - \exp[-(t/a)^b] \quad (17)$$

em que:

C é a concentração do efluente em qualquer momento t

$C_0$  é a concentração inicial

a é parâmetro de taxa ( $> 0$ )

b é parâmetro de forma ( $> 0$ )

A função distribuição de Weibull gera curvas sigmóides para valores de b  $> 1$ . Os parâmetros a e b, desconhecidos, não apresentam um significado físico, podendo ser devidamente ajustados por meio de programas de otimização (DI TRAPANI *et al.*, 2018). Neste trabalho, isto foi realizado por meio de planilha (Microsoft Excel<sup>®</sup>).

### 3.15 Peneiras moleculares

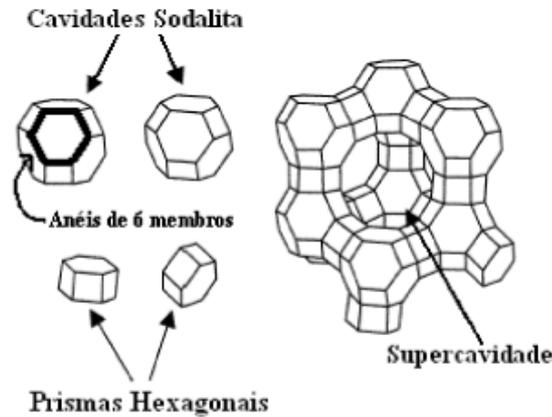
O surgimento da porosidade em materiais depende de algumas condições ocorrentes na solidificação do magma (RANIA; PADMANABHANA; PRUSTYB, 2019). Na cristalização de materiais, geralmente em locais de grandes profundidades, há a cristalização de moléculas de anidros, fazendo com que substâncias voláteis fiquem acumuladas em zonas subterrâneas de cristalização, causando o surgimento de poros (REIS *et al.*, 2017).

Peneiras moleculares são sólidos capazes de adsorverem moléculas, seletivamente, por meio de cavidades contidas internamente denominadas poros (WILBERFORCE *et al.*, 2019). A estrutura química de peneiras moleculares é basicamente formada por tetraedros tipo  $TO_4$  (T = Al, Si, P etc.), em que tais arranjos derivam de unidades básicas, formando canais com dimensões moleculares que caracterizam as peneiras como moleculares (ZIMNOCH *et al.*, 2019).

Um dos primeiros empregos das peneiras moleculares foi nos anos 1960 durante processos de craqueamento de petróleo (SALEHIS e ANBIA, 2017). Na década de 1970, pesquisadores da Union Carbide realizaram estudos que exploraram novas gerações de peneiras moleculares, verificando outras composições que antes só eram percebidas em materiais zeólitas, o que permitiu a descoberta de aluminofosfatos, criando oportunidades de desenvolvimento de mais materiais aplicados à catálise e à adsorção (AARUM *et al.*, 2017). No início da década de 1990, peneiras moleculares com poros relativamente grandes passaram a ser sintetizadas, ampliando o leque de aplicações (AHAMED *et al.*, 2021).

Na Figura 17 mostra-se a estrutura de uma peneira molecular tipo zeólita.

Figura 17 - Estrutura de uma peneira molecular tipo zeólita.



Fonte: Cardoso e Martins (2006, p. 3).

Quimicamente, as peneiras moleculares apresentam baixos teores de metais, todavia apresentam bom desempenho em processos de oxidação de substâncias como o fenol (em fase líquida) quando comparadas a outros catalisadores dotados com uma maior concentração de metais (ALTINO; LOURENÇO; ATAÍDE, 2021).

Conforme Dash *et al.*, (2022) a utilização de peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes é interessante devido a algumas propriedades como estrutura microporosa com poros dimensionalmente uniformes, o que favorece a seletividade; capacidade de troca iônica devido à mobilidade e câmbio de íons de compensação; presença de acidez de Brønsted; caráter bi-funcional no que tange à possibilidade de suporte de pequenas partículas metálicas e à distribuição uniforme dos sítios ativos pelos espaços cristalinos; elevada estabilidade térmica.

Na Tabela 6 pode-se observar a classificação de peneiras moleculares.

Tabela 7 - Classificação de peneiras moleculares (tamanho médio de poro).

Tamanho de poro	Dimensão de poro (angstrom)
Pequeno	$3 < d < 5$
Médio	$5 < d < 6$
Grande	$6 < d < 9$
Extra grande	$d > 9$

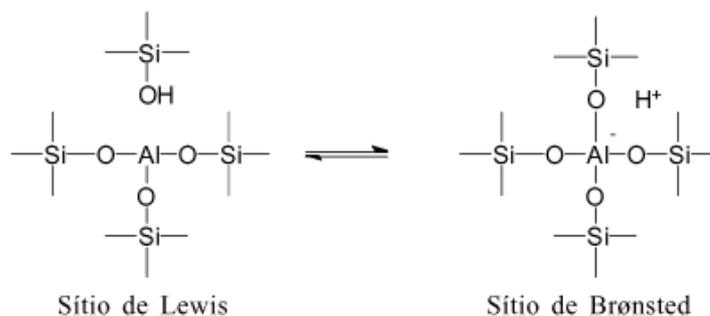
Fonte: Adaptado de Dutra (2018, p. 45).

A interação ocorrente entre um grupo de átomos forma sítios ácidos, os

quais funcionam como agentes ativos no mecanismo de catálise (ARBELAEZ-PEREZ *et al.*, 2021). A causa da presença de acidez em peneiras moleculares é a presença de sítios ácidos de Brønsted, especialmente após tratamentos com temperaturas elevadas, permitindo também o surgimento de sítios ácidos de Lewis, sendo os sítios ácidos de Brønsted são mais reativos em termos de catálise e de adsorção que os sítios ácidos de Lewis (GHASEM e AL-MARZOUQI, 2017). A acidez prótica é oriunda de grupos Al(OH)Si, dotadas com força ácida superior a grupos hidroxilas em sílico-aluminas (KHAPRE *et al.*, 2020). O processo de craqueamento do petróleo com o uso de peneiras moleculares é devido à presença de sítios ácidos de Brønsted, pois os sítios ácidos de Lewis não interferem no processo. Todavia, estes sítios auxiliam no aumento da força ácida daqueles (QADIR; HUSSAIN; AHSAN, 2019).

A Figura 18 mostra os sítios ácidos de Brønsted e Lewis em uma estrutura zeolítica.

Figura 18 - Sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em uma estrutura zeolítica.



Fonte: Luna e Schuchardt (2001, p.3).

Em peneiras moleculares microporosas, a presença de água se mostra como um constituinte essencial da mistura reacional presente em todas as sínteses. Proporciona cristalização e transformação da fase amorfa em fase cristalina. O mecanismo de atuação da água na síntese de peneiras moleculares ocorre da seguinte forma (SUN e LI, 2019): incorpora-se, por quimissorção, em vidros, proporcionando a ruptura de ligações Si—O—Si e Al—O—Al; atua como solvente, auxiliando na dissolução e no transporte de componentes sólidos; em elevadas pressões, a água pode interferir nas temperaturas de equilíbrios de fases.

O pH é um fator determinante na síntese de peneiras moleculares. Por serem ótimos agentes de complexação, os íons hidroxila elevam os efeitos ativos da água, dissolvendo alumina e sílica, fazendo então surgir as espécies aluminatos e silicatos (VERMEULEN *et al.*, 2020).

A nucleação e a cristalização de peneiras moleculares no processo de síntese sofrem influências do pH na forma de alcalinidade e da razão Si/Al, atuando na formação estrutural (ADAMU; ADIE, 2020). A elevação do pH aumenta a velocidade de crescimento cristalina e reduz o tempo de cristalização (AHAMED *et al.*, 2021).

O agente direcionador de estrutura produz diferentes peneiras moleculares, sendo aquele uma amina ou um cátion amônio quaternário (ABDOLALI *et al.*, 2017). Muito se utilizam substâncias como diaminas ou triaminas como agentes direcionadores de estruturas para peneiras moleculares (AHAMED *et al.*, 2021).

Os agentes direcionadores trazem contribuições na cinética e na termodinâmica de síntese de peneiras moleculares, primeiramente no processo de formação do gel, depois na nucleação e crescimento cristalino. Secundariamente, atuam para reduzir o potencial químico da zeólita no que tange à energia interfacial (ADEKOLA, 2020).

### 3.16 Zeólitas

No ano de 1756, o químico e mineralogista sueco Axel Crönstedt conceituou zeólitas como uma organização de materiais minerais formados por aluminossilicatos hidratados contendo cátions IA e IIA (ARAÚJO *et al.*, 2018).

Zeólitas são peneiras moleculares formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  conectados por átomos de oxigênio nos vértices (WILBERFORCE *et al.*, 2019). Quando há a substituição de espécies  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , gera-se uma densidade de carga negativa sobre a estrutura da peneira molecular que, para ser estabilizada, pode ser balanceada por cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e outras espécies (REIS *et al.*, 2017).

A posição dos átomos de silício não se vincula apenas às condições de síntese da zeólita, mas também pelo emprego de tratamento térmico dado a elas, onde a depender no número de átomos de silício incorporados na zeólita e do ambiente de conformação, a quantidade e a intensidade dos sítios ácidos pode ser

diferente (ASUQUO *et al.*, 2017).

A síntese de materiais zeólitas é feita por meio do método hidrotérmico (BARQUILHA *et al.*, 2017). Estas peneiras moleculares são classificadas pela IUPAC por um código contendo três letras, baseando-se pela estrutura, não levantando a composição química (ARAÚJO *et al.*, 2018).

Um aluminossilicato é denominado zeólita quando há mais de um íon  $Al^{3+}$  por célula unitária (WILBERFORCE *et al.*, 2019).

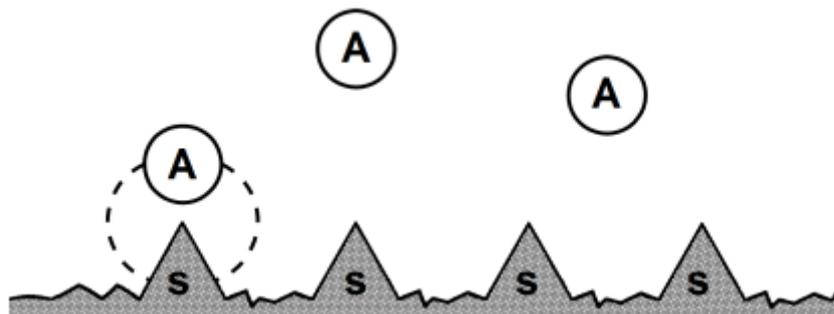
Uma das características que diferem uma zeólita de outras peneiras moleculares é a obrigatoriedade de cristalinidade em zeólitas, o que pode então ser verificado por ensaios de difração de raios-x.

Uma outra característica tangível é que as zeólitas são constituídas apenas por átomos de silício, de alumínio e de oxigênio e de outro cátion – íon de compensação – para que ocorra a promoção de estabilidade de carga negativa no material (ALTINO; LOURENÇO; ATAÍDE, 2021).

Já as peneiras moleculares, podem conter outros elementos estruturais, inclusive o fósforo, o que é inconcebível para zeólitas (ADEBISI *et al.*, 2017).

A Figura 19 mostra os sítios ativos e adsorção.

Figura 19 - Sítios ativos e adsorção.



Fonte: Castro *et al.*, (2017).

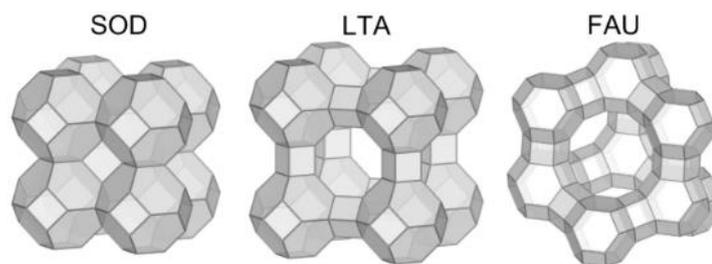
O processo de síntese e caracterização de zeólitas deve ser acompanhado para observação de impurezas e/ou de fases cristalinas não formadas (ASUQUO *et al.*, 2017). Para isto, são empregadas técnicas como difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, adsorção física de gases e dessorção térmica de amônia (BEN-ALI *et al.*, 2017).

Materiais zeólitas são sólidos porosos com acidez voltada à lise de moléculas orgânicas, sendo então utilizadas no processo de craqueamento catalítico do petróleo (BENETTAYEB *et al.*, 2017).

As zeólitas também são utilizadas como materiais adsorventes na purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mostrando-se bastantes úteis em processos de catalisação tanto na indústria do refino de petróleo como na síntese de produtos orgânicos (SUN e LI, 2019).

Na Figura 20 indicam-se os modelos tridimensionais de estruturas zeolíticas.

Figura 20 - Modelos tridimensionais de estruturas zeolíticas. (SOD: sodalita) / (LTA: zeólita A) / (FAU: faujasita).



Fonte: Rozek *et al.*, (2019, p.3).

A Tabela 7 contém as propriedades e características de zeólitas.

Tabela 8 - Propriedades e características de zeólitas.

Propriedades	Características
Elevado grau de hidratação	Diâmetro de poro: 2 a 12 ângstrons
Baixa densidade e grande volume de vazios	Diâmetro de cavidade: 6 a 12 ângstrons
Elevada estabilidade cristalina	Capacidade de troca iônica: até 800 meq/g
Propriedade de troca catiônica	Capacidade de adsorção: 0,35 cm <sup>3</sup> /g
Canais com dimensões homogêneas	Estabilidade térmica: 200°C-1000°C
Propriedades catalíticas	Densidade: 1,9 a 2,8 g/cm <sup>3</sup>
Elevado grau de hidratação	Área superficial: 300 a 800 m <sup>2</sup> /g

Fonte: Adaptado de Soares (2010).

### 3.17 Técnicas de caracterização

Algumas técnicas são empregadas para a caracterização de materiais utilizados na remoção de CO<sub>2</sub> presente no biogás de aterro sanitário, sendo elas: (i) difração de raios-x (DRX); (ii) microscopia eletrônica de varredura (MEV); (iii) método BET (determinação de área superficial de adsorção)

#### 3.17.1 Difração de raios-X (DRX)

Os raios-X foram descobertos no findar do século XIX pelo cientista alemão W. C. Röntgen, sendo dado aquele nome (raios-X) pelo desconhecimento amplo de suas origens. Os raios-X são vibrações não-visíveis ao olho nu, tendo propagações em linhas contínuas e retas. Por terem poder de penetração superior à da luz visível, os raios-X conseguem atravessar estruturas condensadas como metais, madeiras e o corpo humano (BHARAGAVA; SAXENA, 2020).

Na primeira década do século XX, Von Laue descobriu o fenômeno da difração de raios-X (DRX) por meio de testes em cristais, o que criou a possibilidade de mostrar detalhes materiais da ordem de quase um ângstrom (GOGOI *et al.*, 2018).

Materiais cristalinos são aqueles que possuem partículas sólidas distribuídas de forma regular, apresentando um padrão de repetição ou de organização em escala tridimensional. Os arranjos atômicos apresentam picos caracterizados de difração, o que depende do tipo de plano cristalino (REIS *et al.*, 2017).

O emprego da técnica de difração de raios-X permite uma análise comparativa no que tange às fases cristalinas formadas e às fases amorfas (SUN e LI, 2019). No caso de zeólitas, ensaios de DRX podem detectar existência de formas cristalinas, determinando o grau de pureza de uma amostra (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

A técnica de difração de raios-X pode ser empregada para identificar a estrutura de peneiras moleculares, inclusive zeólitas, determinando fases cristalinas e fases amorfas, sendo possível obter informações como estrutura cristalina, cristalinidade, tamanho de cristais e planos cristalográficos, perfazendo uma técnica com viés tanto quantitativo como qualitativo a respeito da síntese material (GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2021).

Conforme Kausar *et al.*, (2018), as aplicações mais comuns da difração de raios-X são a determinação de características físicas e morfológicas – tamanho de

cristais, tensões estruturais, orientação cristalina –, identificação e quantificação de cristais – identificação de fases cristalinas e quantificação de fases cristalinas – e determinação de parâmetros cristalográficos – dimensão de célula unitária e substituição isomórfica.

### 3.17.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um instrumento muito importante na caracterização de materiais à base de metais ou de semicondutores, tornando possível a observação da morfologia daqueles, bem como as fases constituídas durante os processos de sínteses, inclusões, discordâncias, trincas, e camadas de superfície (KHAN *et al.*, 2018).

A principal vantagem da MEV é a obtenção de imagens com aumento de até 300.000 vezes. A formação de uma imagem eletrônica de varredura ocorre pela incidência de elétrons sobre um material – peneiras moleculares, amostras de aço inox – em um ambiente de vácuo. A colisão dos elétrons incidentes sobre a superfície de um material em análise promove a emissão de elétrons dos tipos secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, bem como raios-X (KOBYA *et al.*, 2017). A imagem de MEV, representada por tons acinzentados, revela o mapeamento e as contagens de elétrons do tipo secundários (*secondary electrons*) e do tipo retroespalhados (*backscattering electrons*) que são emitidos pelo material sob análise (KOŁODYNSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

A imagem de elétrons secundários revela detalhes da superfície ionizada do material analisado nos tons de cinza. Para as tonalidades mais claras, pode-se representar os lados do material que estão orientados para o detector. O diâmetro do feixe de elétrons incidentes confere a resolução obtida nas imagens de elétrons secundários (KUMAR *et al.*, 2019). A manutenção das condições de vácuo e a calibragem constante da câmara que contém o canhão do equipamento de MEV são elementos muito importantes na resolução proveniente de elétrons secundários (KWAK *et al.*, 2019).

A imagem formada pelos elétrons retroespalhados revela diferenças de composição na região ionizada de um material sob análise. Tal região possui um formato semelhante à uma pera, perfazendo-se da superfície até alguns micrômetros

de profundidade no material. O espaço gerado pela região ionizada está associado ao número atômico médio da zona interativa do material com o feixe de elétrons que incidiu sobre ele. As imagens provindas dos elétrons retroespalhados possuem tonalidades acinzentadas, onde os tons mais esmaecidos são correspondentes às regiões constituídas com número atômico médio superior aos tons acinzentados menos esmaecidos. Todavia, a resolução formada por elétrons retroespalhados é menor que a formada por elétrons secundários, uma vez que as regiões sob atuação de retroespalhamento delimitam uma área muito superior àquelas delimitadas por elétrons secundários (KOŁODYNSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

É possível elaborar uma associação interessante entre MEV e EDS (*Energy Dispersive System* - Sistema de Energia Dispersiva), que permite determinar composição quanti e semi-quali de amostras como zeólitas por meio da emissão de raios-X. As principais vantagens de se utilizar um sistema como o EDS são os mapas e perfis químicos. Os perfis químicos determinam a variação da composição de gema sobre uma linha estabelecida. Os mapas químicos geram a quantificação da composição de um material analisado que foi exposto ao feixe de elétrons (KUMAR *et al.*, 2019).

Em algumas situações, materiais não-condutores de eletricidade precisam passar por preparação antes de serem ensaiados por MEV. Nesta preparação, executa-se um procedimento denominado metalização, a qual consiste na precipitação – à vácuo – de uma película com espessura da ordem de micrômetros – , de um material condutor – ouro – sobre uma amostra não-condutora (KWAK *et al.*, 2019).

### 3.17.3 Método BET

A determinação da área superficial de peneiras moleculares é uma necessidade experimental, sendo isto de extrema importância para zeólitas (JALAYERI e PEPE, 2019). Processos de adsorção possuem boas eficiências para grandes áreas superficiais de adsorventes (LOGANATHAN, 2018). Devido a isto, no ano de 1938, Brunauer, Emmett e Teller aprofundaram os conceitos de adsorção em monocamadas e em multicamadas para compreenderem o grau de recobrimento por adsorbatos de materiais adsorventes, tendo isto originado o método BET

(LONAPPANA *et al.*, 2018). O termo BET é formado pelas iniciais dos nomes de seus formuladores (N'DIAYE; BOLLAHI; KANKOU, 2019).

O método ou teoria BET aduz que os postulados de Irving Langmuir podem ser direcionados a cada camada formada em um processo de adsorção (LOGANATHAN, 2018). Sabe-se que as forças agentes na adsorção multicamadas – teoria de Freundlich – são as mesmas ocorrentes na transformação de fases vapor-líquido, onde apenas a primeira camada formada – contato direto com a superfície do material adsorvente – está conexas por forças de adsorção (NEGM *et al.*, 2018). Devido ao caráter eletrofraco dessas forças, as demais moléculas localizadas nas camadas acima não estão adsorvidas, assumindo propriedades no estado líquido (N'DIAYE; BOLLAHI; KANKOU, 2019). Deste modo, o calor de adsorção da primeira camada possui um valor superior ao calor de adsorção das camadas subsequentes (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). O calor de adsorção destas camadas é idêntico – além de constante – ao calor de liquefação do adsorbato (PENG, 2021).

A pressão de saturação de um gás que está sendo adsorvido sobre um material adsorvente forma uma quantidade ilimitada de camadas sobre a superfície daquele. Daí, o método BET enuncia que (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938):

$$\frac{P/P_o}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_o}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (17)$$

em que:

P = Pressão de saturação

P<sub>o</sub> = Pressão de vapor de saturação

V<sub>a</sub> = Volume adsorvido a uma dada pressão

C = Constante de calor de adsorção

V<sub>m</sub> = Volume adsorvido a dada pressão infinita (assume que toda a superfície foi recoberta)

O termo  $\frac{P/P_o}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_o}\right)}$  gera uma equação de reta quando plotado em função de

P/P<sub>o</sub>. A inclinação da reta é dada por  $\frac{C-1}{V_m C}$ . A constante 'C' de adsorção é

determinada conforme a expressão abaixo:

$$C = e^{DE_1 - DE_L / RT} \quad (18)$$

em que:

R = Constante universal dos gases

T = Temperatura absoluta

$DE_1 - DE_L$  = Calor de adsorção puro

A aplicação do método BET utiliza o volume formado na monocamada para a determinação da área superficial do adsorvente (LONAPPANA *et al.*, 2018). Considera-se também a área ocupada por uma molécula de adsorbato, sendo a do nitrogênio gasoso (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Daí, há que (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938):

$$S_{BET} = V_m \cdot N \cdot w \quad (19)$$

em que:

$V_m$  = Volume adsorvido a dada pressão infinita (assume que toda a superfície foi recoberta)

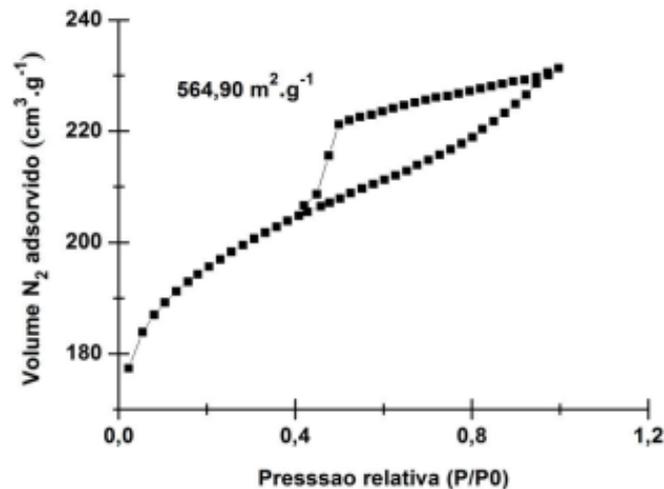
N = Número de Avogadro

w = Área ocupada por uma molécula de adsorbato

As faixas de pressão relativa de gás nitrogênio utilizadas no método BET estão entre 0,05 atm e 0,35 atm (JALAYERI e PEPE, 2019). Não é possível trabalhar com pressões superiores devido à condensação capilar (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

A Figura 21 consta mostra a isoterma de adsorção / dessorção de  $N_2$  em carvão ativado a 77K.

Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em carvão ativado a 77K.



Fonte: Nobre *et al.*, (2015, p. 6).

Alguns críticos argumentam que o método BET considera que todos os sítios ativos envolvidos no processo de determinação de área superficial do adsorvente são iguais energeticamente, não havendo interações entre moléculas vizinhas (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). Implicam também que não há uma razoabilidade que explique a diminuição das forças atrativas das camadas subsequentes à primeira (NEGM *et al.*, 2018). Todavia, existe o mérito de que o método BET consegue apresentar significado físico ao atender a demanda de determinação de áreas superficiais de materiais adsorventes, o que para purificação de biogás de aterro sanitário possui um valor magistral (PENG, 2021).

### 3.18 Modificações em zeólitas

#### 3.18.1 Troca catiônica em zeólitas

Zeólitas possuem relativa facilidade em realizar trocas catiônicas entre os retículos cristalinos e íons presentes em soluções aquosas (CASTRO E SILVA *et al.*, 2020). Esta vantagem pode ser percebida no que tange ao tratamento de água, sendo possível reter espécies danosas ao meio ambiente como cádmio e mercúrio (SAINI *et al.*, 2020). Uma das primeiras aplicações práticas das zeólitas foi no abrandamento de águas industriais e domésticas, onde cátions como cálcio e magnésio são

removidos da água por meio de zeólita tendo o sódio como íon de compensação (SAHMOUNE, 2018).

As zeólitas apresentam elevada capacidade de troca catiônica devido ao desequilíbrio de cargas entre átomos de Si, Al e O, atraindo então o cátion que esteja mais próximo (AIMI e FUJIMOTO, 2020). Como o alumínio é uma espécie trivalente, a estrutura zeolítica carrega uma carga negativa para cada átomo de alumínio, sendo então balanceada por cátions como sódio e potássio ou magnésio, os quais são livres para serem trocados por outras espécies catiônicas (CARDOSO *et al.*, 2020). Isto permite que as zeólitas sejam customizadas como adsorventes específicos (CHAI *et al.*, 2019). As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas ao tamanho das cavidades internas e à capacidade de troca catiônica (DEGFIE; MAMO; MEKONNEN, 2019).

A capacidade de troca catiônica (CTC) de zeólitas é função direta da razão Si/Al presente nos retículos cristalinos de tais peneiras moleculares. Daí, a capacidade máxima teórica de troca catiônica de uma zeólita pode ser expressa conforme (EHLERT *et al.*, 2019):

$$CTC_T = N_{Al} / (N_{Av} \cdot r \cdot V_c) \quad (20)$$

em que:

$CTC_T$  = capacidade teórica máxima de troca iônica (1 g de zeólita)

$N_{Al}$  = número de átomos de alumínio por célula unitária de zeólita

$N_{Av}$  = número de Avogadro

$r$  = massa específica de zeólita

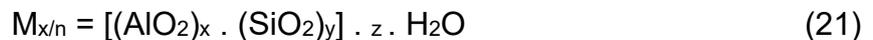
$V_c$  = volume de célula unitária

As aplicações das zeólitas foram sendo ampliadas ao longo do tempo. Suas utilizações são, por exemplo, nos seguintes segmentos: tratamento de efluentes contendo amônia, abrandamento de águas industriais – evita problemas de incrustações em caldeiras –, suporte a materiais fertilizantes, purificação de materiais biológicos, remoção de poluentes de termoelétricas e remoção de metais pesados (SUN e LI, 2019). A exemplo disto, a zeólita clinoptilolita, sob pH ácido, realiza remoção de metais conforme a seguinte ordem:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{3+}$

$\text{Cr}^{3+}$  (FATTAH *et al.*, 2020).

O cátion de compensação nas zeólitas define o tamanho de poro destas (LOIOLA *et al.*, 2007). Se o cátion de compensação for o íon potássio ( $\text{K}^+$ ), o diâmetro de poro da zeólita será de três (3) angstroms. Se o cátion de compensação for o íon sódio ( $\text{Na}^+$ ), o diâmetro de poro será de quatro (4) angstroms. Caso o cátion seja o cálcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), cinco (5) angstroms (GIELEN *et al.*, 2019).

A formulação estrutural de zeólitas expressada por célula cristalográfica pode então ser representada pela expressão 21 (CARDOSO *et al.*, 2020):



em que:

n = carga do cátion de compensação de carga que pode ser trocado

z = moles de água de hidratação de zeólita

x + y = número de tetraedros por célula unitária

A zeólita A apresenta boa utilidade industrial, desde sistemas de adsorção até agricultura (SAINI *et al.*, 2020). Possui razão Si/Al igual a unidade, sendo que o íon de compensação é o sódio, podendo ser preparada com outras espécies catiônicas tais como o cálcio e o potássio (LOIOLA *et al.*, 2007). Em termos de troca catiônica, a zeólita com  $\text{Na}^+$  como íon de compensação apresenta melhor capacidade de troca catiônica caso tivesse o íon  $\text{Ca}^{++}$  ao invés daquele, o que pode ser explicado pela condição dos íons  $\text{Ca}^{++}$  estarem mais afixados na estrutura tridimensional da zeólita que os íons  $\text{Na}^+$  (AIMI e FUJIMOTO, 2020). Mesmo assim, zeólitas à base de cálcio podem ser empregadas como trocadores catiônicos (CHAI *et al.*, 2019). Uma vantagem da zeólita à base de cálcio é a adsorção de metais pesados, o que muito interessa ao tratamento de água (GIELEN *et al.*, 2019).

### 3.18.2 Hierarquização de zeólitas

O desempenho de zeólitas, em adsorção, possui uma ligação direta com a disponibilidade de elevadas áreas superficiais, efetivando processos de separações mais eficientes (HARABI *et al.*, 2019). Em alguns processos que envolvem catálise

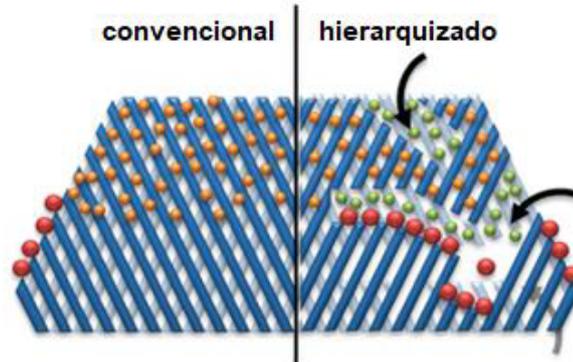
tais como o craqueamento e a alquilação, a presença dominante de microporos representa uma dificuldade no que tange ao transporte de moléculas do meio fluido para o adsorvente, situação esta que se acentua muito quando tais moléculas são volumosas, criando limitações que afetam a eficiência reacional (HARTONO; WIJANARKO; HERMANSYAH, 2018).

Alguns esforços foram empreendidos nos últimos anos para que a dominância microporosa passasse a dividir espaço com mesoporos, amenizando o problema difusional (IMOISILI; UKOBA; JEN, 2019). O inconveniente de materiais mesoporosos é que na sua grande maioria, apresentam baixas acidez e estabilidade hidrotérmica e mecânica quando em comparação com zeólitas comuns (CALDEIRA *et al.*, 2017). O aumento da disponibilidade de acesso a sítios ácidos de zeólitas é um objetivo fundamental em processos de adsorção, o que pode envolver a geração de mesoporos no cerne de cristais zeolíticos (HARTONO; WIJANARKO; HERMANSYAH, 2018). A hierarquização de zeólitas tem sido apontada como uma satisfatória solução (JEONG *et al.*, 2020).

Zeólitas com estrutura porosa hierárquica ou zeólitas hierarquizadas têm despertado bastante atenção devido às suas vantajosas propriedades, indo da seletividade até boas difusões moleculares (HARTONO; WIJANARKO; HERMANSYAH, 2018). O termo “zeólita hierarquizada” é uma alusão a materiais zeolíticos que possuem dois níveis diametrais de poros, ou seja, além dos microporos comuns em uma zeólita, existe uma porosidade secundária que vai de microporosos, passando por mesoporos e chegando até macroporos (HARABI *et al.*, 2019). Tais materiais são classificados em três segmentos: (i) cristais hierárquicos; (ii) cristais nanométricos; (iii) cristais suportados de zeólitas (JEONG *et al.*, 2020).

A Figura 22 indica a hierarquização em zeólitas.

Figura 22 - Hierarquização em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Sudarsanam *et al.*, (2019, p. 15).

Cristais hierárquicos de zeólitas possuem mesoporos intracristalinos e macroporos intercristalinos e, em extensão, microporosidade intrínseca (KWEON *et al.*, 2021). Cristais nanométricos de zeólita agregam cristais de zeólitas com tamanhos de até 1000 nm (ABELLÓ *et al.*, 2009).

O melhoramento de propriedades catalíticas de zeólitas quando existem reações envolvendo moléculas espacialmente volumosas é devido ao ganho de porosidade secundária, daí (CALDEIRA *et al.*, 2017):

1. Ocorre redução de limitações no que tange à conversão de moléculas volumosas devido à garantia de atividade catalítica por conta da porosidade secundária. Nesta, podem existir até dois tipos de centros ativos, sendo o primeiro externo à parte cristalina – fragmentos de estrutura cristalina entre a entrada até os microporos – e o segundo inclui centros ativos existentes na entrada da *boca* do poro, devendo apresentar elevada acessibilidade aos centros internos.
2. Aumento da difusão intracristalina, uma vez que a difusão de moléculas, em processos de adsorção, por meio de microporos é conhecidamente um processo lento. Devido a isto, o processo de difusão por microporos controla o mecanismo de separação, atrasando a adsorção. A técnica de hierarquização de zeólitas permite que as moléculas do meio fluido possam então difundirem-se por mesoporos, reduzindo o tempo.
3. Existe variação de seletividade, uma vez que a hierarquização de zeólitas influencia na variação de comprimento do caminho difusional. Em primeiro

plano, há uma expectativa de que os efeitos seletivos em zeólitas hierarquizadas sejam percebidos em menor escala, o que pode impactar negativamente no que tange ao desempenho da catálise. Deste modo, as consequências da porosidade secundária devido à hierarquização sobre a seletividade não podem ser facilmente previsíveis.

### 3.19 Síntese de zeólitas hierarquizadas

Algumas estratégias foram sendo desenvolvidas, ao longo do tempo, para tornar possível a síntese de zeólitas hierarquizadas, sendo a síntese direta – moldes rígidos (*hard templates*) e moldes não-rígidos (*soft templates*) –, modificações pós-síntese por tratamento hidrotérmico, ácido, alcalino etc. (JEONG *et al.*, 2020). A metodologia de síntese de zeólitas mesoporosas que emprega moldes são então adequados para a geração de materiais com mesoporos uniformizados (JEONG *et al.*, 2020). Nanopartículas de carbono são, comumente, utilizadas como moldes rígidos (CALDEIRA *et al.*, 2017). Nanofibras e carbonos mesoporosos ordenados também são empregados como moldes rígidos (HARABI *et al.*, 2019).

O emprego de moldes não-rígidos é feito por meio de sistemas moleculares organizados (SMO) e sistemas poliméricos organizados (SPO), existindo aí uma semelhança com agentes direcionadores (KWEON *et al.*, 2021).

O tratamento de biogás por adsorção é viável para promoção daquele a biometano, removendo CO<sub>2</sub> em baixas quantidades através de interação adsorbato-adsorvente (JEONG *et al.*, 2020). Como a adsorção é um efeito de superfície, a eficiência desta é aumentada quando há uma maior área superficial de material adsorvente, o que pode ser obtido através da hierarquização de zeólitas sobre materiais suporte (CARDOSO *et al.*, 2020). A fim de satisfazer este objetivo, têm sido comum o desenvolvimento de compósitos empregando fibra e zeólitas para remoção de CO<sub>2</sub> em diversas aplicações, sendo uma delas o upgrading de biogás de aterro sanitário (KWEON *et al.*, 2021).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Síntese de zeólita 4A suportada em fibra de vidro

A zeólita 4A suportada em fibra de vidro foi preparada a partir de amostras de fibra de vidro, à base de  $\text{SiO}_2$  (99,5%, Synth<sup>®</sup>), tendo sido submetidas a tratamentos alcalinos para promoção de rugosidade necessária à nucleação de cristais de zeólita conforme relatado por Oliveira *et al.*, (2022). O tratamento alcalino foi dado pela imersão de amostra de 10,0 g fibra de vidro, em 100 mL de solução de NaOH 4,0 mol L<sup>-1</sup> dentro de um frasco de polipropileno, tendo ocorrido agitação mecânica por 72 h sob rotação de 200 rpm. Após isto, a amostra de fibra de vidro, ativada por tratamento alcalino, foi então lavada com solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> por duas vezes e em seguida, com água destilada por também duas vezes, sendo então posta à secagem sob temperatura de 80 °C durante um período de 24 h.

Para viabilizar a síntese de zeólita 4A, foi preparada uma solução a partir da dissolução de 7,16 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (50-53% de  $\text{SiO}_2$ , Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) em um volume de 35 mL de NaOH com concentração de 0,21 mol L<sup>-1</sup> dequadamente em um béquer de polipropileno. Paralelo a isto, em um segundo béquer de polipropileno, dissolveu-se uma massa de 5,00 g de  $\text{NaAlO}_2$  (50-56% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) em um volume de 35 mL de NaOH com concentração de 0,21 mol L<sup>-1</sup> (Thompson *et al.*, (1982). Ao final disto, as soluções de ambos os béqueres foram então misturadas em um terceiro béquer.

Na execução dos trabalhos, separou-se uma massa de 8,00 g de fibra de vidro ativada, sendo esta então posta em contato com a solução final, formando um conjunto reacional transferido para o interior de um reator feito em teflon, acoplado dentro de uma autoclave de aço inox. O volume do conjunto reacional ocupou todo o volume do reator de teflon, totalizando 72 mL. Após isto, o sistema resultante foi posto em repouso a 25 °C durante 18 h. Em seguida, o sistema resultante foi aquecido a 100 °C durante 4 horas sob pressão autógena. Não foi realizado nenhum procedimento de agitação, pois isto criaria riscos à formação de fases zeolíticas sobre a fibra de vidro ativada. Ao final do processo de aquecimento, a mistura reacional foi lavada com água destilada e centrifugada a 4000 rpm, sendo o ato repetido por sete vezes para assegurar que o sobrenadante apresentasse turbidez desprezível. Como

técnica de procedimento experimental, de modo a eliminar os cristais de zeólita que não ficaram suportados à fibra de vidro ativada, aplicou-se a técnica de dispersão de gotículas de água sobre as amostras, estas espalhadas sobre uma tela de proteção. Ao final de todas as etapas de síntese, o produto foi nomeado como a FG-Zeo. Para efeitos de comparação, realizou-se a síntese de zeólita 4A conforme o método descrito por Thompson *et al.*, (1982).

## 4.2 Caracterização

Para fins de caracterização dos materiais, os difratogramas das amostras envolvidas neste trabalho – fibra de vidro sem tratamento alcalino (FG), fibra de vidro com tratamento alcalino (aFG), zeólita 4A suportada em fibra de vidro com tratamento alcalino (aFG-Zeo) e zeólita 4A – foram obtidos por meio de difratômetro de pó de raios-X modelo X-Pert Pro MPD (Panalytical®). Os padrões de pó foram coletados no modo contínuo com velocidade de varredura de  $2\theta$  de  $0,5^\circ$  por minuto. Durante a varredura, foi utilizada a radiação Co-K $\alpha$  1,78896), obtida com o tubo operando a 40 kV e 40 mA. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de amostras na forma de pellets de KBr foram obtidos, à temperatura ambiente, em espectrômetro Shimadzu IRealise FTIR na região de  $4000-400 / \text{cm}^{-1}$ , com resolução nominal de  $2 / \text{cm}^{-1}$ .

Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado microscópio FEI modelo Quanta 200, empregando detector de elétrons secundários e raios-X dispersos em energia. As amostras foram dispersas sobre fita adesiva de carbono tipo dupla face, sobre suportes de alumínio. Para reduzir os efeitos de carga, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro (20 nm).

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> foram obtidas a 273 K em equipamento modelo Autosorb iQ3 (Quantachrome Corporation®) e utilizadas para caracterizar o volume microporoso das zeólitas estudadas. As amostras foram previamente degaseificadas sob as seguintes condições: aquecimento sob alto vácuo ( $10^{-4}$  mbar), da temperatura ambiente até 180 °C, sob taxa de aquecimento de 2 °C/minuto, mantendo na temperatura final por um período de 6 h.

### 4.3 Concepção e funcionamento do protótipo

#### 4.3.1 Apresentação do protótipo

A idealização do protótipo de enriquecimento de biogás partiu de uma ideia aparentemente simples: fazer passar uma mistura gasosa, por uma coluna previamente construída, tendo um dos componentes, da referida mistura, forte afinidade com um material adsorvente que fosse capaz de promover a retenção, por adsorção, do componente afim e, assim, permitir que a corrente gasosa a jusante saísse rica no componente que não apresenta quase nenhuma afinidade com o material adsorvente alocado na coluna.

O protótipo passou por três fases: (i) concepção; (ii) prototipagem; (iii) planta final.

Na fase (i), concebeu-se um desenho que apresenta a seguinte ideia: receber uma mistura gasosa rica em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  que possa ter o seu acesso controlado por uma válvula. Esta mistura gasosa, sob pressão, passaria por uma unidade simplificada de remoção de  $\text{CO}_2$  por meio de adsorção. A jusante de tal unidade, um equipamento detector de frações volumétricas gasosas executaria a leitura da corrente a jusante da entrada, verificando o teor final da mistura gasosa, que sairia por uma segunda válvula. Por se tratar de uma operação que envolve calor e temperatura, o processo de regeneração da unidade simplificada de remoção de  $\text{CO}_2$  mantém fechadas as duas válvulas mencionadas anteriormente e permite o acesso de um fluxo de gás de arraste devido à permissão de uma terceira válvula. O gás passaria por dentro da unidade simplificada de remoção, que fora aquecida controladamente através de resistências elétricas, facilitando o fluxo de  $\text{CO}_2$  adsorvido para fora do protótipo juntamente com o gás de arraste. Ao fim disto, uma quarta válvula, a última é fechada concomitantemente com a terceira para permitir a abertura da primeira e segunda válvulas, reiniciando todo o processo de remoção de  $\text{CO}_2$  da próxima corrente de mistura gasosa a ser tratada.

Na fase (ii), ocorreu todo o processo de aquisição de materiais de baixo custo – válvulas solenóides, mangueiras, conexões, unidade de resfriamento, unidades de resistência elétrica, acionadores, fios, parafusos etc. – e construção da primeira forma do protótipo. Tal fase permitiu conhecer todos os pontos fracos deste

sistema de modo que na sua evolução, aqueles fossem corrigidos para melhor ser o processo de remoção de CO<sub>2</sub>.

Tendo sido exploradas todas as dúvidas operacionais, procedeu-se para a fase (iii), que consistiu na modernização do equipamento, desenvolvido neste trabalho, em sua essência completa, estando hoje caracterizado como uma planta compacta de adsorção que pode ser utilizada em qualquer local desde que sejam ofertadas as mínimas condições operacionais.

#### 4.3.2 Construção do protótipo

Embora o equipamento de adsorção que foi empregado na evolução deste trabalho já tenha atingido um grau dito atraente de evoluções técnicas e operacionais, antes foi desenvolvida uma versão preliminar dele. Basicamente, tal protótipo consistia em uma placa de madeira, em formato quadrado, com dimensões de 1m x 1m, servindo como suporte para quatro válvulas solenoides conectados a mangueiras de poliuretano (PU), tendo algumas conexões feitas em plástico rígido. Neste esquema, conforme mostrado na Figura 23, se fazia a passagem de uma mistura gasosa por um pequeno tubo, situado na seção superior esquerda, sendo tal passagem de gás liberada pela abertura de uma válvula solenoide. A segunda válvula situada na seção superior direita permanecia fechada por comando próprio, o que fazia com que a mistura gasosa pudesse passar pelo interior de uma coluna de quartzo contendo material adsorvente, o mesmo que fora empregado na lógica deste trabalho, e assim saindo pela passagem situação na seção inferior esquerda, o que pode ser facilmente percebido na referida figura. Para tornar possível a regeneração da coluna, procedia-se com o fechamento das válvulas solenoides, situadas na seção superior esquerda e na seção inferior esquerda, o que logicamente permitia a abertura das válvulas também solenoides nas seções superior direita e superior esquerda.

Nesta segunda configuração, acionava-se uma bomba de ar para funcionar como injeção de gás de arraste na seção superior direita e na seção inferior direita, acionava-se uma bomba de vácuo de modo a fazer a adução do ar como gás de arraste a ser passado pelo interior da coluna colocada em operação no protótipo.

É importante salientar que antes se de promover a ação da passagem de mistura gasosa, acionava-se uma resistência elétrica acoplada à coluna para auxiliar

na promoção da dessorção. Ao fim da operação de regeneração da coluna de adsorção, como forma de reduzir a sua temperatura de modo a iniciar-se um novo ciclo, acionava-se uma unidade de resfriamento operada por um potente cooler que era instalado na porção central do suporte de madeira no protótipo.

Por razões de estética, operacionalidade, durabilidade e até confiabilidade das medições, foi decidido realizar uma modificação generalizada no equipamento para tornar possível o atendimento das seguintes condições: (i) implantação de resistores dotados com maiores capacidades de aquecimento; (ii) troca das tubulações de poliuretano e de acessórios feitos em plástico rígido por tubulações e conexões e acessórios feitos em latão e em aço; (iii) troca da plataforma de madeira por uma carenagem feita em metal; (iv) aumento da proteção das ligações elétricas do equipamento.

Figura 23 - Primeira versão do protótipo de enriquecimento de biogás.



Fonte: O Autor (2023).

Após o processo de modificação estrutural da primeira versão do protótipo, adotou-se a execução de testes de estanqueidade para verificação de vazamentos de gás. Com auxílio de manômetro (Metal Work<sup>®</sup>) instalado no equipamento para tornar possível a verificação de pressão, como requisito funcional, foi tomada a iniciativa de passagem de corrente gasosa pelo sistema, uma mistura equimolar Ar/CO<sub>2</sub> (White Martins<sup>®</sup>), por diversas vezes, o que permitiu localizar e corrigir pontos de vazamentos. A vazão empregada foi de 150 mL/minuto e a pressão, 1,5 bar.

Em adsorção, a manutenção da pressão de operação é algo muito importante para um bom rendimento no que tange à separação de substâncias em mistura gasosa.

Na versão anterior do protótipo, a presença de inúmeros vazamentos acabou culminando na frustração de vários testes de adsorção, não tendo sido possível a obtenção de nenhum dado confiável após as experimentações.

Um outro aspecto muito importante que é voltado à necessidade do aumento de pressão de operação no protótipo de enriquecimento de biogás é devido às próprias exigências técnicas na construção de isotermas de adsorção, pois caso um material adsorvente opere sob baixa pressão, aquele não atingirá a saturação, logo, tal material adsorvente está sendo subutilizado.

A segunda versão do protótipo de enriquecimento de biogás está mostrada na Figura 24.

Figura 24 - Segunda versão do protótipo de enriquecimento de biogás operando após modificação estrutural.

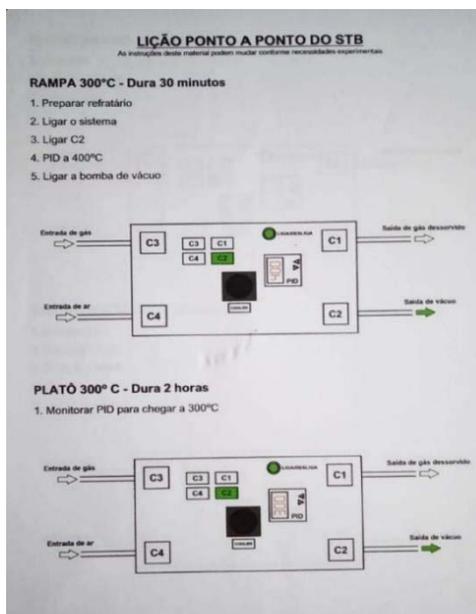


Fonte: O Autor (2023).

Ao fim de todo o processo de modificação estrutural do protótipo, tomou-se a iniciativa de confeccionar um documento denominado Lição Ponto a Ponto (LPP), como indicado na Figura 25.

Com tal documento, qualquer usuário minimamente treinado pode operar o protótipo com o máximo de segurança, garantindo um elevado nível de confiança no que tange à formação dos resultados de adsorção, o que não era possível antes.

Figura 25 - Lição Ponto a Ponto (LPP) do protótipo de enriquecimento de biogás.



Fonte: O Autor (2023).

#### 4.3.3 Dimensionamento da coluna de adsorção

Embora seja uma etapa literalmente intrínseca ao processo de construção e de modificação do protótipo, o dimensionamento da coluna de adsorção consistiu em uma etapa bastante delicada por conta das próprias exigências normais do processo de adsorção – elevadas pressões, quantidade satisfatória de material adsorvente, tamanho de partícula, regime de fluxo de escoamento –, o que se obrigou a realizar consultas à literatura científica de modo a extrair a melhor conclusão sobre as dimensões necessárias à coluna.

A primeira adoção de medida foi o material. A coluna deveria ser confeccionada em aço por conta da elevada resistência material deste frente ao tipo de coluna utilizada anteriormente, o qual era de quartzo (primeira versão do protótipo).

A segunda adoção de medida foi a escolha das dimensões da coluna, tendo sido adotado o comprimento de 160 mm e o diâmetro de 16 mm. O método de determinação das dimensões da coluna ocorreu através de consulta a trabalhos desenvolvidos na área de adsorção (pesquisa na literatura científica). A terceira adoção de medida foi a pressão máxima de operação no sistema quando da

passagem de corrente gasosa pela coluna, tendo sido apontado o valor máximo de 6 bar.

A quarta e última medida não tangeu propriamente ao processo de confecção da coluna, mas sim à forma de disposição do material adsorvente em seu interior, devendo ser do modo mais homogêneo possível.

A Figura 26 mostra a tomada de medida do diâmetro externo da coluna. Na Figura 27 mostram-se as colunas prontas para testes, enquanto na Figura 28 tem-se um esquema ilustrativo geral da operação da coluna no protótipo. Na Figura 29 indica-se a coluna acoplado no protótipo.

Figura 26 - Tomada de medida do diâmetro externo da coluna.



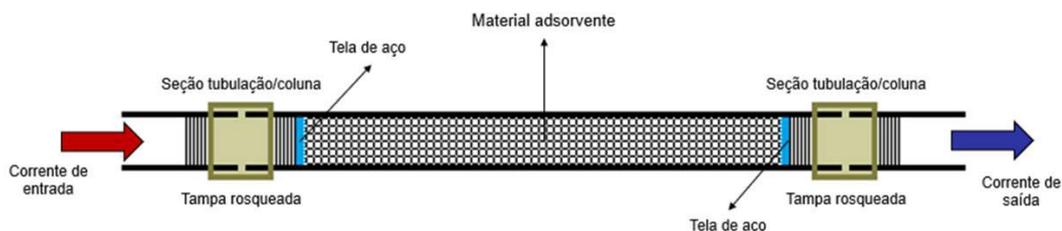
Fonte: O Autor (2023).

Figura 27 – Colunas prontas para testes. (a) Sem material adsorvente / (b) Com material adsorvente / (c) Disposto com conector ao protótipo.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 28 - Esquema ilustrativo geral da operação da coluna no protótipo.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 29 – Coluna acoplada no protótipo antes das adaptações necessárias para controle de vazamento de gás.



Fonte: O Autor (2023).

#### 4.4 Ciclos de regeneração de zeólita 4A com adsorção de CO<sub>2</sub> por modulação de pressão (PSA)

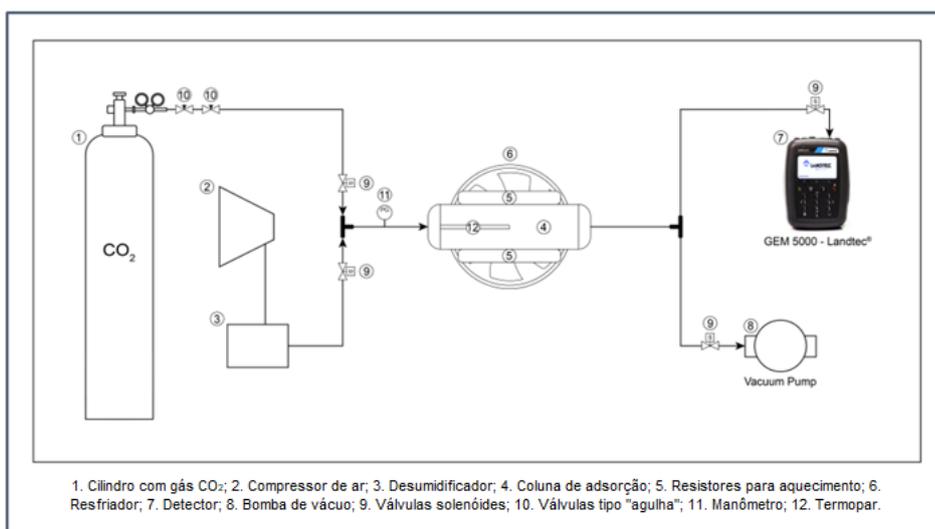
Após as modificações estruturais totais no protótipo de enriquecimento de biogás, procedeu-se à execução de testes de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 4A dispersa em lã de vidro. Para tal, adotou-se um volume de vinte ciclos de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> a serem executados no protótipo. Operacionalmente, este equipamento consiste, basicamente, em um conjunto formado por quatro válvulas solenoides (LAB Automação®) modelo 2W-02508, de duas vias com diâmetro de 1/4", denominadas C1, C2, C3 e C4, interconectadas por conexões de latão, funcionando sob acionamentos independentes.

As válvulas se encontram conectadas a uma coluna feita em aço ao carbono comercial (comprimento 160 mm, diâmetro interno 16 mm), acomodando uma massa de zeólita hierarquizada em lã de vidro (7,506 gramas com 50% m/m de zeólita) para que torne possível a separação de mistura gasosa CO<sub>2</sub>/ar atmosférico. O CO<sub>2</sub> empregado é do tipo comercial. O processo funcional de adsorção no protótipo pode ser descrito por meio de quatro etapas: (i) ativação; (ii) carga de gás; (iii) medição; (iv) regeneração. Estas quatro etapas configuram a técnica de Dessorção por Temperatura Programada (DTP). r proporcional-integral-derivativo PID (NOVUS N1030<sup>®</sup>) para que ocorra a dessorção de substâncias tais como CO<sub>2</sub> e água, bem como de eventuais impurezas voláteis presentes no material, estas oriundas da mistura gasosa supracitada. Paralelo a isto, o acionamento da válvula C2 permite que uma bomba de vácuo (Biomec<sup>®</sup>), modelo BCP-47/CN, conectada ao protótipo, possa executar o arraste de substâncias

Na etapa de ativação, a coluna contendo o material é inicialmente aquecida (2 horas, 300°C) por meio de duas resistências (150 J/s), sob governo de um controlado que são dessorvidas na etapa de ativação.

A Figura 30 mostra um esquema ilustrativo do protótipo.

Figura 30 - Esquema ilustrativo do protótipo.



Fonte: O Autor (2023).

A etapa de carga de gás consiste em pressurização de CO<sub>2</sub> a 4 bar, constante, valor este conferido por um manômetro (Metal Work Pneumatic<sup>®</sup>), modelo

9700101, instalado no protótipo. Nesta etapa, inicialmente desliga-se a válvula C2, interrompendo-se o processo de vácuo, e aciona-se o *cooler* para resfriamento. Aciona-se a válvula C3, quando a coluna de adsorção atingir 30°C, para que o gás pressurizado a 4 bar ingresse na coluna durante 30 minutos.

Na etapa de medição, desliga-se a válvula C3 para cessar completamente a entrada de gás CO<sub>2</sub> no sistema. Aciona-se a válvula C4 para viabilizar um fluxo de ar atmosférico (878 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) previamente desumidificado com sílica (Sigma-Aldrich®), oriundo de uma bomba (Big Air Super Pump®) modelo A420, gerando uma corrente de arraste com CO<sub>2</sub>, este dessorvido da zeólita.

O PID é configurado a 300°C para viabilizar o aquecimento da coluna e, conseqüentemente, a dessorção de CO<sub>2</sub>. Paralelo a estes procedimentos, aciona-se a válvula C1 para que a corrente gasosa CO<sub>2</sub>/ar atmosférico seja detectada por um medidor de frações volumétricas de misturas de gases – GEM 5000 (Landtec®) –, possibilitando acompanhar o processo de dessorção de CO<sub>2</sub> na zeólita 4A. A etapa de medição coleta os valores de percentuais volumétricos de CO<sub>2</sub> dessorvido por unidade de tempo, tendo uma duração média de 30 minutos por ciclo. Utilizou-se o software (OriginPro 8.5®) para análises dos percentuais de CO<sub>2</sub> dessorvidos em todos os ciclos. Na Figura 31 indica-se a medição de frações molares gasosas a jusante do protótipo.

Figura 31 - Medição de frações molares gasosas a jusante do protótipo.



Fonte: O Autor (2023).

A etapa de regeneração da zeólita tem como fundamento tornar o material apto a um novo ciclo de adsorção de  $\text{CO}_2$ . Para isto, desligam-se as válvulas C1 e C4 e liga-se a válvula C2.

Findando a regeneração, inicia-se uma nova carga de gás para perfazer um novo ciclo de adsorção/dessorção de  $\text{CO}_2$ .

Na Figura 32 mostra-se o protótipo em plenas condições operacionais.

Figura 32 - Protótipo em plenas condições operacionais.



Fonte: O Autor (2023).

#### 4.5 Ensaio de adsorção com mistura Argônio/ $\text{CO}_2$

O procedimento de adsorção de  $\text{CO}_2$  na zeólita sobre fibra de vidro, contida na coluna, foi viabilizado por meio de passagem de uma mistura gasosa, comercialmente denominada STAR GOLD PLUS, comumente utilizada em procedimentos de soldagem de estruturas metálicas, formada por argônio (91% v/v) e dióxido de carbono (9% v/v) oriunda de um cilindro da marca White Martins® (Figura 33).

Figura 33 - Ajuste de pressão e de vazão no cilindro STAR GOLD – White Martins®.



Fonte: O Autor (2023).

Primeiramente, conectou-se uma mangueira no regulador de pressão do cilindro e em seguida, a sua outra extremidade em um medidor de fluxo do tipo bolha

ascendente. O regulador de pressão do cilindro foi graduado em 1,5 bar para liberar a saída da mistura gasosa argônio/CO<sub>2</sub> em direção ao medidor de fluxo. O fluxo medido foi de 150 mL/minuto.

Secundariamente, desconectou-se a extremidade da mangueira do cilindro que estava acoplada no medidor de fluxo do tipo bolha ascendente e conectou-se a mesma na entrada da válvula solenoide V2 do protótipo, mantendo-se as características no regulador de pressão do cilindro. Por precaução tecnológica, a mistura gasosa oriunda do cilindro foi previamente posta em contato com sílica gel, de modo a remover a umidade residual. Concomitantemente à conexão da extremidade livre da mangueira oriunda do cilindro ao protótipo, acoplou-se um equipamento de leituras de frações volumétricas de misturas gasosas denominado GEM 5000 (LANDTEC®) na válvula solenoide a jusante à coluna de aço contendo a zeólita.

O fluxo de mistura gasosa argônio/CO<sub>2</sub> foi passado em vazão constante pelo leito de zeólita (Figura 34) e, ao sair desta, era analisado em tempo real pelo GEM 5000, o qual forneceu os dados de frações volumétricas de CO<sub>2</sub> e de argônio durante todo o intervalo de tempo das medições.

Figura 34 - Coluna de aço contendo zeólita em seu interior, acomodado para experimentações.



Fonte: O Autor (2023).

Atingindo-se a saturação por CO<sub>2</sub> na zeólita, interrompia-se o fluxo de mistura gasosa advinda do cilindro e a medição era cessada logo em seguida. Após

isto, para tornar possível a regeneração da zeólita, realizaram-se dois procedimentos: (i) acionamento de aquecimento da coluna de aço por meio de resistências térmicas, sob temperatura de 300°C, durante 30 minutos, tendo sido feito o emprego de uma bomba de ar (Big Air Super Pump A420<sup>®</sup>) para injeção de gás de arraste na dessorção de CO<sub>2</sub>; (ii) resfriamento da coluna de aço durante 30 minutos. Após isto, o procedimento de adsorção foi repetido para obtenção de novos dados de leituras de frações volumétricas de CO<sub>2</sub> e de argônio à jusante da coluna de aço contendo a zeólita. O tratamento dos dados foi realizado com o suporte da plataforma OriginLab<sup>®</sup>.

Na Figura 35 mostra-se a etapa de regeneração da zeólita usando aquecimento via resistência térmica.

Figura 35 - Etapa de regeneração da zeólita usando aquecimento via dessorção térmica.



Fonte: O Autor (2023).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

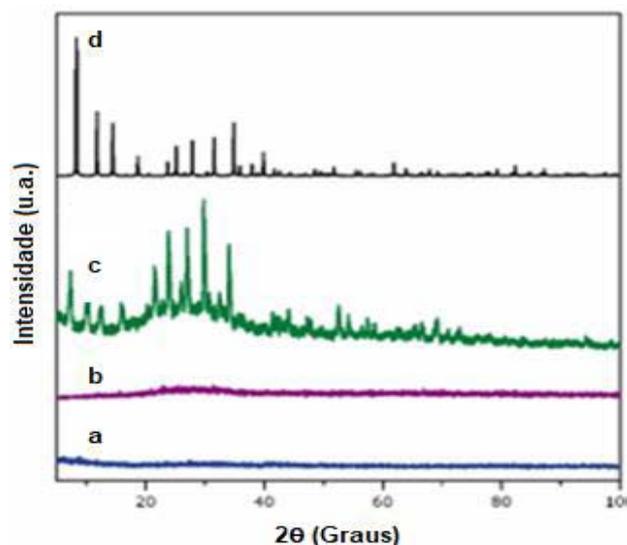
### 5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras preparadas são mostrados na Figura 36, juntamente com os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A fibra de vidro, denominada anteriormente como amostra FG, foi submetida a um tratamento alcalino para formação de rugosidade, permitindo assim o crescimento de cristais de zeólita durante a fase de síntese.

O difratograma de raios-x da amostra ativada alcalina, aFG, (Figura 36b) indica que não ocorreu mudança estrutural na superfície da fibra de vidro, estando então conservada a sua natureza amorfa. Os picos de difração intensos, observados na Figura 36c, apresentam consistência em relação à zeólita A, indicando que houve cristalização, não havendo quaisquer outros sinais de formação de fases secundárias, o que é positivo em relação ao processo de síntese e posterior captura de CO<sub>2</sub> quando a zeólita suportada em fibra de vidro (aFG-Zeo) for posta em atividade.

No que tange à comparação de intensidade dos picos das amostras aFG-Zeo e zeólita 4A, observa-se que os três primeiros picos das amostras aFG-Zeo, com  $2\theta$  igual a 7,203, 10,193 e 12,492 ° $2\theta$  (Figura 36c) apresentam poucas intensidades. Tal característica pode estar associada ao baixo teor em razão mássica dos cristais de zeólita A, quando comparados à fibra de vidro. O fundo observado é resultado do núcleo de fibra de vidro sobre o qual os cristais de zeólita foram formados.

Figura 36 - Difratogramas de DRX Co-K $\alpha$  para as amostras (a) FG, (b) aFG, (c) aFG-Zeo e (d) zeólita em pó.



Fonte: O Autor (2023).

## 5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um método não destrutivo/ionizante que consiste na identificação de grupos funcionais químicos através do emprego de parte da radiação localizada no infravermelho médio – 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  – a ser absorvida por moléculas covalentes, convertendo-se em vibração molecular.

Quanto maior for o dipolo permanente – polaridade – presente em um grupo funcional, mais intensa será a absorção de energia oriunda do infravermelho médio, o que repercutirá em padrões de vibração mais identificáveis.

Caso o grupo funcional apresente elevada simetria, o padrão de vibração será baixo, dificultando a percepção daquele.

Na Figura 37, há quatro espectros de FTIR. O espectro (e) corresponde à fibra de vidro sem tratamento alcalino. O espectro (f) corresponde à fibra de vidro após tratamento alcalino. O espectro (g) corresponde à fibra de vidro com zeólita crescida sobre a sua estrutura. O espectro (h) corresponde à zeólita em sua forma pura (pó).

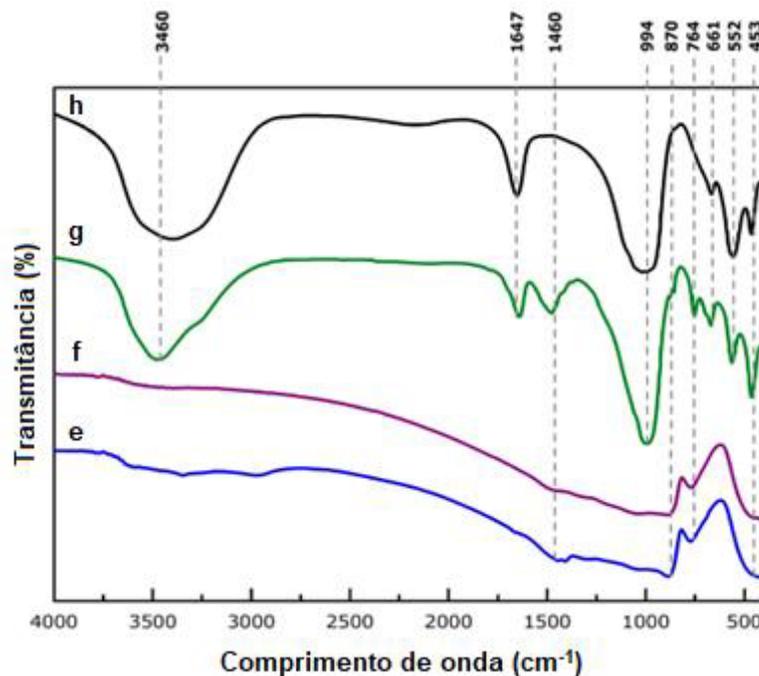
Nos espectros (e) e (f), relativos à fibra de vidro sem tratamento alcalino e com tratamento alcalino, respectivamente, não ocorreu a formação de picos relevantes, servindo apenas para atestar a presença de ligações Si–O–Si, características daquele tipo de material (fibra de vidro).

Nos espectros (g) e (h), a banda de absorção de energia em 3460  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a presença do dipolo permanente O–H. A banda de absorção de energia em 994  $\text{cm}^{-1}$  indica formação de ligações Si–O e Al–O.

A banda de absorção em 661  $\text{cm}^{-1}$  indica a formação de grupos Si–O–Si e Si–O–Al. A banda em 552  $\text{cm}^{-1}$  indica a formação de anéis de 4R.

Todos os grupos funcionais presentes nos espectros (g) e (h) validam a caracterização via FTIR deste material como adsorvente apto à captura de  $\text{CO}_2$  de biogás de aterro sanitário.

Figura 37 - FTIR, em KBr, para as amostras (e) FG, (f) aFG, (g) aFG-Zeo e (h) zeólita em pó A.



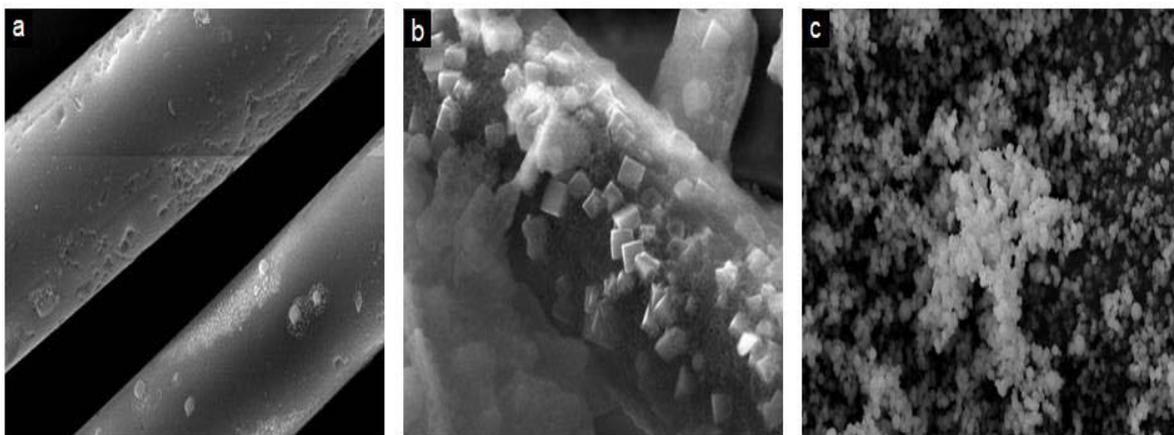
Fonte: O Autor (2023).

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras envolvidas neste trabalho são apresentadas na Figura 38. A amostra com fibra de vidro após tratamento alcalino aparece na Figura 38a. A formação de cristais de zeólita sobre a superfície da amostra de fibra de vidro ativada alcalina é facilmente observável na Figura 38b.

Os cristais típicos da zeólita A com hábito cúbico são formados diretamente sobre a fibra de vidro ativada, com prevalência em regiões da superfície da fibra de vidro onde a rugosidade é mais evidente. Os cristais da zeólita A, na forma de pó, são mostrados na Figura 38c, permitindo comparação direta.

Figura 38 - MEV das amostras (a) aFG, (b) aFG-Zeo, (c) zeólita em pó A.



Fonte: O Autor (2023).

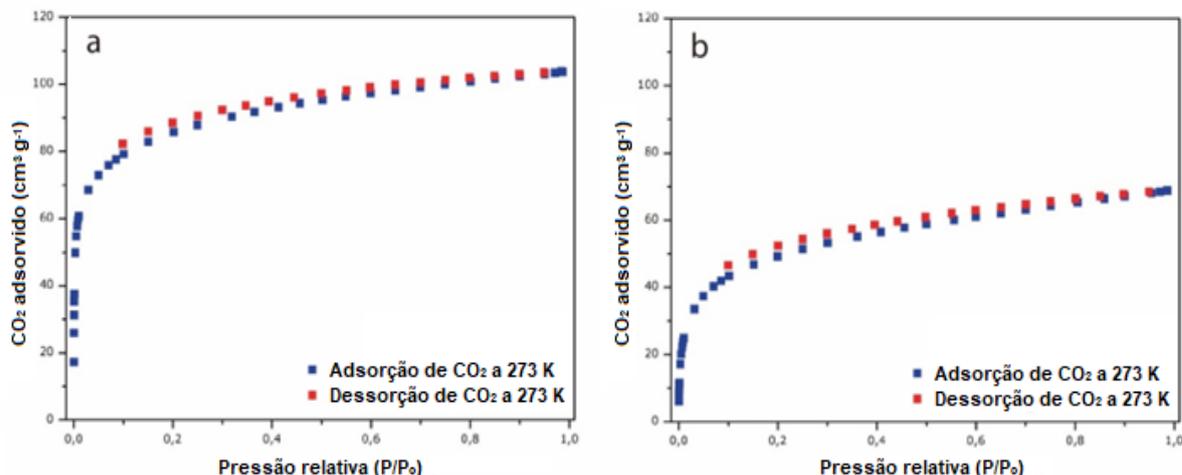
#### 5.4 Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub>

Propriedades texturais como área de superfície, volume de poros e distribuição de tamanho de poros são essenciais para entender as estruturas porosas de materiais zeolíticos. N<sub>2</sub> (a 77 K) e Ar (a 87 K) são os dois gases mais comuns usados como sonda. No entanto, sua taxa de difusão em baixa temperatura nos microporos da zeólita A limita sua aplicação nesse sentido.

De forma alternativa, o CO<sub>2</sub> tem sido utilizado como uma estratégia promissora para tais casos, com isotermas obtidas a 273 K, embora algumas características relacionadas à forte interação CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> e o embasamento teórico incipiente ainda possuam alguns desafios para sua aplicação efetiva.

No que tange às isotermas de CO<sub>2</sub>, para amostras de zeólita A e aFG-Zeo, são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 - Isotermas experimentais de adsorção de CO<sub>2</sub> (273 K) de (a) zeólita A e (b) aFG-Zeo.



Fonte: O Autor (2023).

### 5.5 Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

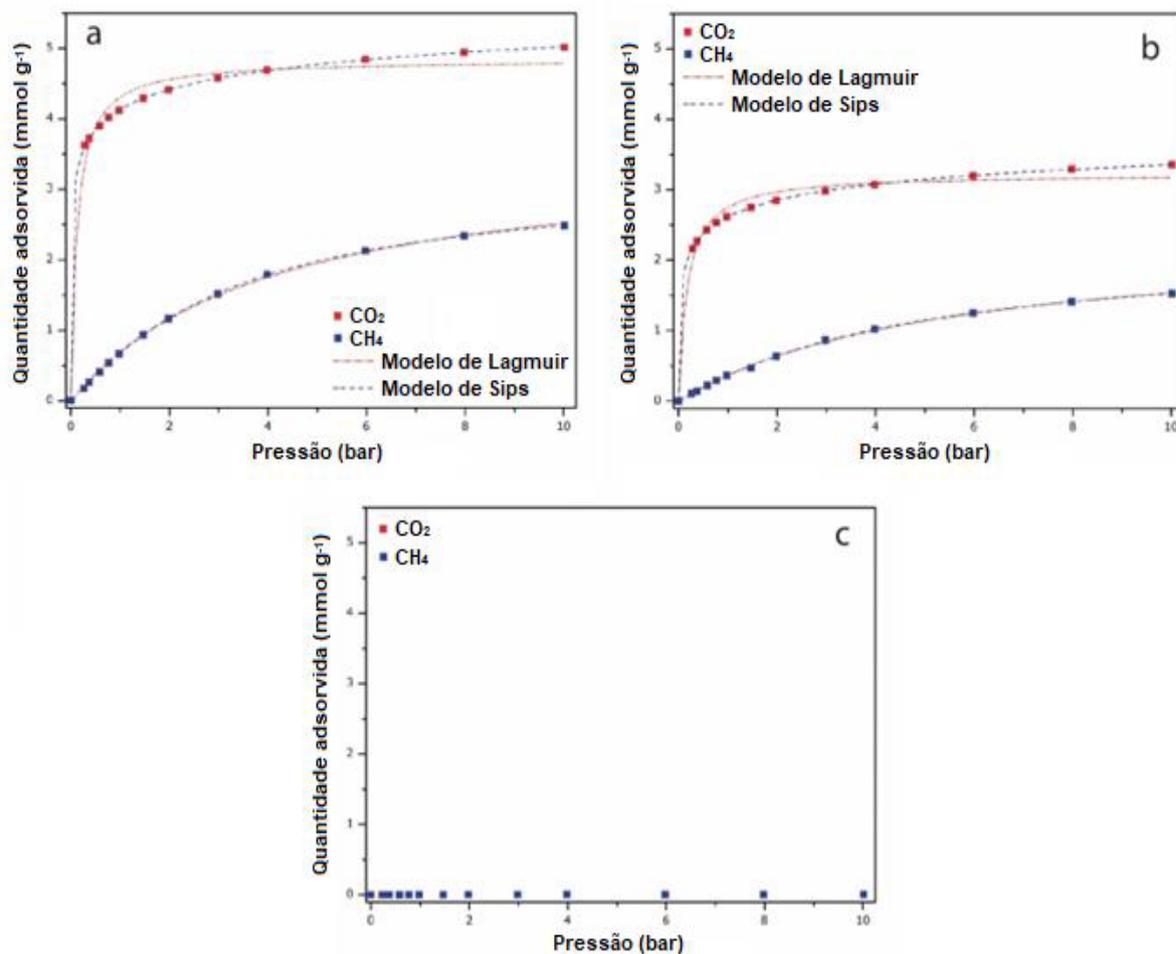
As isotermas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> puros, obtidas para as amostras de zeólita A, aFG-Zeo e aFG são apresentadas na Figura 40. Como esperado, a zeólita A apresentou alta afinidade para CO<sub>2</sub> em baixas pressões, como indicado pela forma retangular de CO<sub>2</sub> isotérmica (Figura 40a), com capacidade de adsorção comparável às verificadas em trabalhos anteriores.

A maior afinidade para o CO<sub>2</sub> em comparação com o CH<sub>4</sub> resulta de sua temperatura crítica mais alta, ou seja, o CO<sub>2</sub> apresenta um comportamento de vapor condensável nas condições dadas e, portanto, é menos volátil que o CH<sub>4</sub> e, portanto, é mais facilmente adsorvido.

A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> diminuiu de 5 mmol g<sup>-1</sup>, na amostra de zeólita A até 3 mmol g<sup>-1</sup> na amostra aFG-Zeo (Figura 40b), o que pode ser visto como um resultado satisfatório considerando que a última contém menos zeólita.

A fibra de vidro sobre a qual os cristais de zeólita são dispersos não contribui para a adsorção de CO<sub>2</sub>, conforme mostrado na Figura 40c.

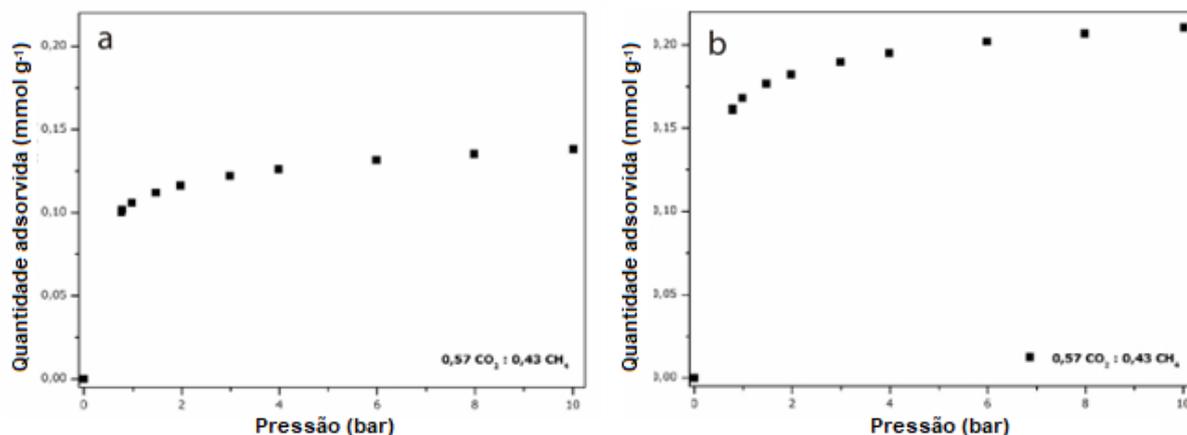
Figura 40 - Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a 40 °C para as amostras (a) zeólita em pó, (b) aFG-Zeo (c) aFG.



Fonte: O Autor (2023).

A Figura 41 mostra o resultado de melhoramento de biogás de adsorção, enquanto a Tabela 8 contém parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir e modelo de Sips.

Figura 41 - Experiência de melhoramento de biogás de adsorção com mistura de 57% CO<sub>2</sub>/42% CH<sub>4</sub> para amostras (a) zeólita A e (b) aFG-Zeo.



Fonte: O Autor (2023).

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir e modelo de Sips.

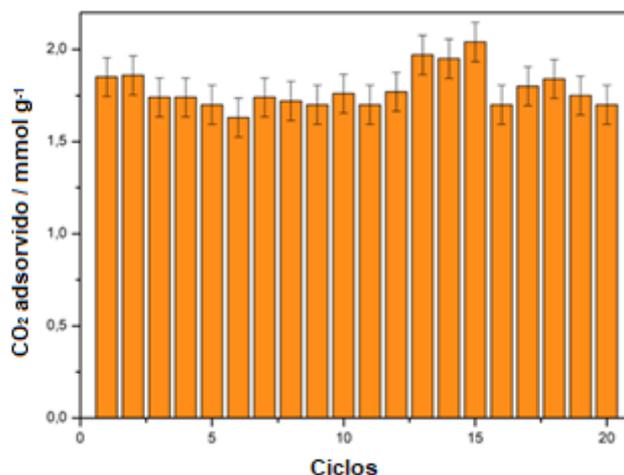
Langmuir	q <sub>m</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )		b (bar <sup>-1</sup> )		n		R <sup>2</sup>	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Zeolite A	4.84	3.55	8.09	0.24	-	-	0.99307	0.99963
aFG-Zeo	3.23	2.37	5.76	0.19	-	-	0.99126	0.99961
Sips	q <sub>m</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )		b (bar <sup>-1</sup> )		n		R <sup>2</sup>	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Zeolite A	4.99	3.19	9.73	0.31	0.77	1.12	0.99629	0.99998
aFG-Zeo	3.46	2.17	6.44	0.22	0.67	1.07	0.99732	0.99974

Fonte: O Autor (2023).

## 5.6 Ensaios de ciclos de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub>

A capacidade de captura de CO<sub>2</sub> realizada para uma sequência de 20 ciclos de adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub> com a amostra aFG-Zeo é apresentada na Figura 42. O desempenho do material foi mantido preservado, o que é um forte indicativo de sua estabilidade térmica. Vários materiais ou compósitos têm sido relatados como excelentes adsorventes de CO<sub>2</sub>, mas sua baixa estabilidade térmica é um fator limitante importante, pois seu uso é restrito a apenas alguns ciclos.

Figura 42 - Ciclos de adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub>. Ativação/regeneração realizada a 300 °C por 30 min, sob vácuo



Fonte: O Autor (2023).

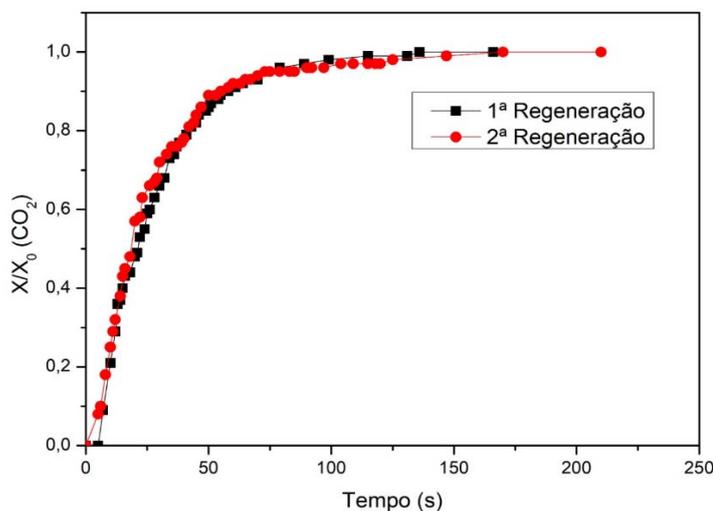
A zeólita 4A suportada em fibra de vidro que foi empregada nos vinte ciclos de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> apresentou boa estabilidade conforme mostrado na Figura 43. De acordo com a imagem supracitada, os desníveis entre as barras decorrem de variações no que tange ao aquecimento oriundo das resistências térmicas e não da fragmentação química da zeólita. Daí, se fosse necessário o emprego de trinta ciclos de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> para o mesmo material, o comportamento estável poderia ser esperado.

### 5.7 Curva de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> com regeneração

As medições das frações molares de CO<sub>2</sub> a jusante da coluna ( $X/X_0$ ), em função do tempo – em segundos –, são mostradas na Figura 43. Os dados expostos no gráfico em vermelho são oriundos de uma medição após a coluna ter sido regenerada pela primeira vez.

A função da regeneração é preparar o material do tipo zeólita, contido no interior da coluna de aço, para o processo de adsorção de CO<sub>2</sub>. Após isto, tem-se uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção de gás.

Figura 43 - Curvas de adsorção com uma regeneração e com duas regenerações.



Fonte: O Autor (2023).

Após a primeira regeneração, a corrente gasosa argônio/CO<sub>2</sub> passou pelo leito contido na coluna e suas frações molares foram medidas a jusante pelo GEM 5000. O que se notou foi uma ascensão logarítmica durante os primeiros cem segundos e depois, uma estabilização. A ascensão é devido à ocupação dos poros e dos sítios ativos da zeólita por moléculas de CO<sub>2</sub> e não por moléculas de argônio, uma vez que este gás apresenta baixa afinidade pelo leito de zeólitas contido no interior da coluna de aço.

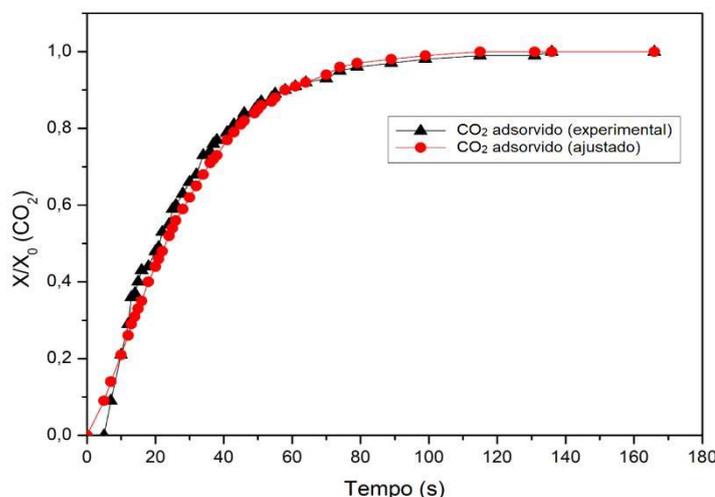
Com a crescente ocupação dos sítios ativos, o excesso de moléculas de CO<sub>2</sub> acusou um aumento da fração volumétrica daquele gás a jusante da coluna de aço, indicando uma tendência de estabilidade, ou seja, a corrente de saída estava se aproximando das características da corrente de entrada. Nestas condições, os valores medidos passaram a apresentar valores constantes, sendo isto um forte indicativo da saturação do leito de zeólitas. Por fim, encerrou-se a medição.

Acionando-se os instrumentos do protótipo, a coluna foi regenerada uma segunda vez para que a zeólita pudesse ser restaurada às condições iniciais experimentais. Após isto, a corrente gasosa argônio/CO<sub>2</sub> passou novamente pelo leito contido na coluna e suas frações molares foram medidas a jusante pelo GEM 5000, conforme mostrado nos dados expostos no gráfico em preto. Nestes, foi percebido que as medições demoraram mais a serem aferidas do que no gráfico em vermelho. Isto se explica que pelo fato de a coluna ter sido regenerada por duas vezes consecutivas, aumentou-se a disponibilidade de sítios ativos da zeólita, o que

notadamente fez crescer a capacidade de adsorção de moléculas de  $\text{CO}_2$  durante a segunda passagem da corrente gasosa argônio/ $\text{CO}_2$ . A prova disto é que, vendo a Figura 43, o último ponto do gráfico em vermelho a ser medido está aproximadamente no tempo de 168 segundos e o último ponto do gráfico em preto a ser medido está aproximadamente no tempo de 200 segundos. Esta diferença de tempo certamente se justifica pela regeneração 'dobrada' à qual se submeteu a coluna contendo o material tipo zeólita.

Para ajuste experimental dos dados de adsorção de  $\text{CO}_2$ , após recorrências à literatura científica, dentre vários modelos, foi adotada a distribuição cumulativa de Weibull. Aplicada em vários mecanismos de adsorção, principalmente de metais, a distribuição de Weibull foi empregada à 1ª Regeneração (Figura 44) e à 2ª Regeneração (Figura 45).

Figura 44 - Curvas de adsorção de  $\text{CO}_2$  com dados experimentais e ajustados oriundos da 1ª Regeneração.

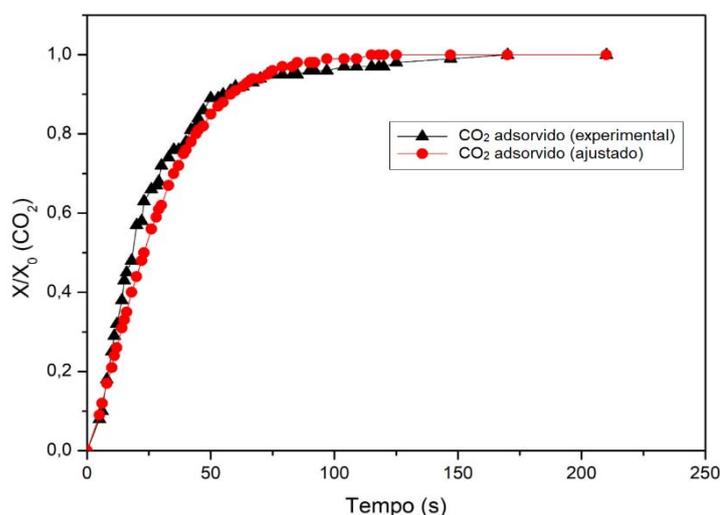


Fonte: O Autor (2023).

Os parâmetros da distribuição cumulativa de Weibull ( $a = 30,5$ ;  $b = 1,28$ ), obtidos via planilha eletrônica (Excel<sup>®</sup>) após tratamento dos dados brutos de adsorção de  $\text{CO}_2$ , promoveram a formação de uma curva, com aspecto sigmóide. Os parâmetros não possuem um significado físico, apenas respeitando o modelo de Weibull. No que tange às duas curvas constantes na Figura 44, há uma sutil diferença entre as mesmas durante os primeiros sessenta segundos. Isto pode ser explicado

devido a resistências difusivas (Poiseuille e Knudsen) no mecanismo de adsorção ocorrentes no experimento. Estas resistências poderiam ser bem maiores caso o material adsorvente empregado neste trabalho não tivesse sido previamente submetido ao processo de hierarquização de zeólitas. Após 50% do tempo total decorrido, os sítios ativos vão sendo cada vez mais ocupados, diminuindo a área total livre do material adsorvente, o que gera uma aproximação entre as curvas experimental e ajustada (proximidade de saturação do adsorvente). Tais efeitos são bem similares aos quais constantes na Figura 45 (2ª Regeneração).

Figura 45 - Curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> com dados experimentais e ajustados oriundos da 2ª Regeneração.



Fonte: O Autor (2023).

Uma das propriedades mais importantes exigidas para um adsorvente sólido no processo de captura de CO<sub>2</sub> é sua capacidade de ser regenerado e reutilizado. Para que esses processos sejam viáveis, a regeneração deve preferencialmente ser rápida e envolver baixas quantidades de energia. Nesse sentido, os métodos que podem ser empregados geralmente combinam aquecimento moderado e vácuo. Além disso, um material adsorvente confiável deve suportar sucessivos ciclos de adsorção/dessorção sem danos significativos em sua estrutura e, portanto, sem diminuição apreciável em seu desempenho.

## 5.8 Ensaio em campo

O protótipo foi levado a campo para a execução de testes de adsorção de CO<sub>2</sub> presente no biometano processado pela GNR Fortaleza, a primeira usina de tratamento de biogás de aterro sanitário do norte e nordeste do Brasil, situada no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), Ceará.

Para viabilizar os trabalhos, foram programados três ensaios de adsorção de modo a cumprir-se uma triplicata analítica. Daí, para cada ensaio programado, preparou-se uma coluna de aço contendo zeólita 4A dispersa em lã de vidro ocupando todo o seu volume interno. Como caráter preventivo à adsorção de água presente na atmosfera, as colunas ficaram em repouso sob uma vidraria contendo sílica gel.

Devido a outras demandas externas por visitas à planta de processamento de biogás, a administração do ASMOC disponibilizou apenas um dia completo para que fossem executados os testes necessários utilizando o protótipo.

Considerando tal limitação de tempo, a etapa de regeneração de material adsorvente não poderia ser posta em prática, pois o elevado tempo, por coluna, certamente afetaria a disponibilidade das outras medições, não sendo possível cumprir a triplicata analítica. Logo, os testes foram atinentes à ativação e à medição de captura de CO<sub>2</sub>, dispensando-se a regeneração de material adsorvente.

Após o protótipo ter sido facilmente acoplado, devido sua portabilidade, à uma tomada de biometano empregada pela GNR Fortaleza em análises de qualidade de gás, procedeu-se à medição em branco.

O termo “branco” é significado pelo não uso de adsorvente, ocorrendo apenas a tomada e leitura direta de percentuais do biometano, tendo sido detectado um teor de 2% para CO<sub>2</sub> e 98% para CH<sub>4</sub>. Finalizada esta parte, conectou-se a primeira coluna de aço contendo zeólita dispersa em lã de rocha ao protótipo e fez-se a etapa de ativação térmica. Concluindo-se esta parte, acionou-se o elemento de resfriamento convectivo forçado de modo a temperatura final da coluna igualar-se com a do ambiente.

Depois, conforme é possível ver na Figura 44, conectou-se uma mangueira de silicone na mesma tomada de biometano em que ocorreu a medição em branco e assim a mistura gasosa pôde ingressar no protótipo sem a necessidade de nenhum

tipo de máquina de fluxo, pois a pressão de operação estava suficientemente alta (aproximadamente 3 bar).

Figura 46 - Ensaio de adsorção de CO<sub>2</sub> e biogás de aterro sanitário.



Fonte: O Autor (2023).

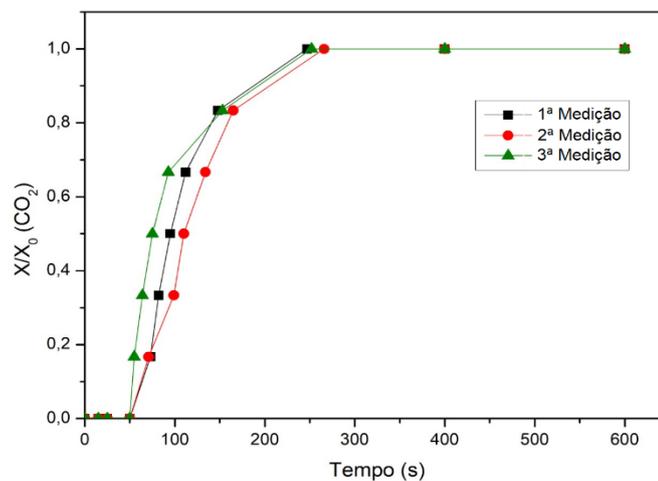
Concomitantemente, o GEM 5000 foi conectado à saída do protótipo e já então acionado para verificar a performance do primeiro teste de adsorção de CO<sub>2</sub>, como é visto na Figura 44. Vale salientar que em nenhum momento o protótipo foi desligado durante as medições, o que impôs um elevado tempo de funcionamento sobre o equipamento, demonstrando assim a sua robustez operacional em situações mais exigentes.

O resultado do primeiro ensaio de adsorção encontra-se na curva escura presente na Figura 45. Tal medição destoa da segunda e da terceira por conta que o tempo de ativação não foi elevado, uma condição que foi imposta ao experimento de forma proposital para que fosse possível notar como seria o desempenho da adsorção. Obviamente, se a etapa de ativação do adsorvente não ocorre em toda a sua completude, haverá espécies químicas adsorvidas no material adsorvente, o que não propicia uma área total disponível do referido material. Para as medições segunda e terceira, executou-se o tempo de ativação em seu sentido completo.

A segunda coluna empregada na bateria de testes de adsorção, simbolizado pela curva vermelha presente na Figura 46, foi submetida ao tempo completo de ativação. O tempo total de medição sobre esta coluna apresentou um

perfil mais demorado por conta da eficiência da ativação, consumindo uma maior quantidade de tempo em relação às demais medidas para que fosse atingida a saturação do material adsorvente. Conseqüentemente, com uma ativação em sentido completo, maior é a disponibilidade de área superficial do material adsorvente para a captura de  $\text{CO}_2$ , o que é confirmado pelo próprio tempo gasto até o atingimento da saturação.

Figura 47 - Isotermas de adsorção de  $\text{CO}_2$  de biogás de aterro sanitário.



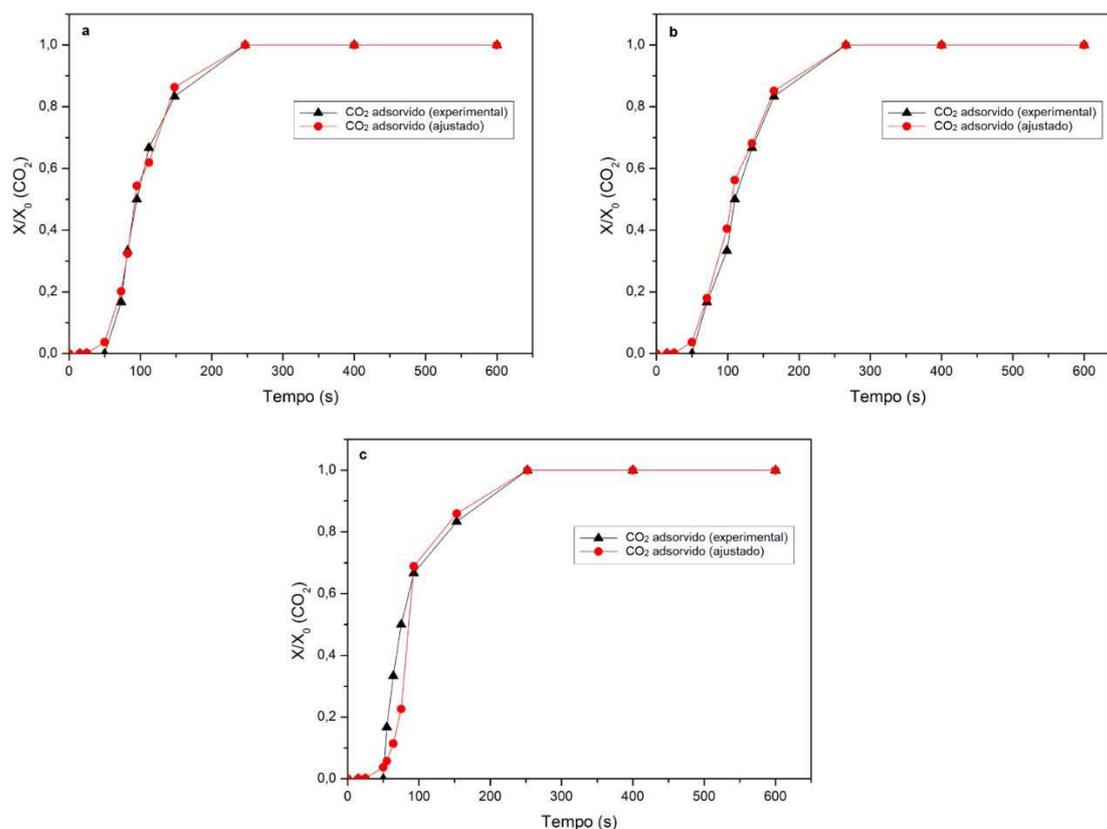
Fonte: O Autor (2023).

A terceira coluna foi submetida ao mesmo tratamento dado à segunda coluna, sendo o seu resultado de adsorção simbolizado pela curva verde na Figura 46. Conforme é possível notar, o tempo de saturação foi atingido mais rapidamente, o que pode ser justificado por um detalhe operacional ocorrido no momento da medição: uma variação discreta no percentual de  $\text{CO}_2$  contido no biometano. Se a terceira medição ocorreu em uma coluna cujo material em seu interior fora submetido ao processo total de ativação e ainda assim a saturação foi mais rápida do que as ocorrentes nas colunas 1 e 2, a conclusão que se pode observar é devido ao leve aumento do percentual de  $\text{CO}_2$  no biometano que estava passando pela tomada de coleta, informação confirmada pelo próprio GEM. Isto não significa que o processamento do biometano é falho; significa que pequenas oscilações de percentuais volumétricos de  $\text{CO}_2$  contidos no mesmo biometano foram notados pela

sensibilidade do equipamento leitor de frações molares gasosas, tendo repercutido sobre o ritmo de adsorção na terceira medição.

Os dados de adsorção de CO<sub>2</sub> constantes em cada medição realizada no ASMOC foram submetidos ao modelo de distribuição de Weibull (parâmetro a: 102; parâmetro b: 4,5) para ajuste experimental. Na Figura 48a, há uma grande aderência entre os dados experimentais (1ª Medição) e os dados ajustados. Na Figura 48b, um efeito bastante semelhante ao de sua imagem precursora (2ª Medição). Na Figura 48c, são visíveis os desvios entre os dados experimentais e os dados ajustados. Isto pode ser justificado devido à uma brusca variação do percentual de CO<sub>2</sub> constante no biometano do ASMOC durante a medição, aumentando a taxa de saturação do material adsorvente. Como o modelo de distribuição de Weibull opera sob condições controladas, obviamente, a ocorrência de um desvio sobre o percentual de CO<sub>2</sub> implicaria diferença entre curva teórica e curva experimental.

Figura 48 - Curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> com dados experimentais e ajustados oriundos das medições no ASMOC.



## 6 CONCLUSÕES

Após a realização de múltiplos ensaios – em laboratório e em campo – sob diversas condições e em longos períodos de trabalho – estes superiores a dez horas diárias de funcionamento ininterrupto –, o protótipo provou ser um equipamento robusto e confiável.

Vale salientar que não foram percebidas alterações sobre os resultados experimentais devido às condições mencionadas anteriormente, o que pode ser justificado pela elevada qualidade da síntese do material adsorvente empregado neste trabalho, o que influenciou fortemente na captura de CO<sub>2</sub> de biogás de aterro sanitário.

O material adsorvente demonstrou estabilidades física e química após sucessivas regenerações, circunstância que foi comprovada durante os ensaios de ciclos de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub>, condição fundamental para operações longevas e em larga escala.

A faixa de pressões de operação mais adequada para que o protótipo desenvolvido neste trabalho funcione de forma eficaz situa-se entre 2 e 4 bar. Foi observado que pressões acima desta faixa não propiciaram resultados diferenciados e ainda exibiram algum tipo de risco à integridade do protótipo.

Durante as operações, o protótipo mostrou uma elevada capacidade de regeneração do material adsorvente. Foi constatado que quanto maior é a duração do processo de regeneração, maior é o rendimento da captura de CO<sub>2</sub>, o que pode ser realizado sem nenhum prejuízo à estrutura do equipamento.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> envolvendo a mistura gasosa Ar/CO<sub>2</sub> e o biometano produzido no Aterro de Caucaia foram considerados satisfatórios, com base na literatura científica, coadunando-se com isothermas conhecidas (de Langmuir e de Sips). Novamente, o efeito do tempo de regeneração mostra-se como um diferencial no aumento da captura de CO<sub>2</sub>.

O modelo de distribuição de Weibull se mostrou satisfatório no que tangeu à aderência aos dados experimentais oriundos da mistura gasosa Argônio/CO<sub>2</sub> e do biometano produzido no ASMOC.

Devido aos promissores resultados que foram alcançados na execução deste trabalho, o protótipo desenvolvido poderá sofrer uma ampliação de escala para que seja empregado em processos industriais mais arrojados.

## REFERÊNCIAS

- AARUM, I.; DEVLE, H.; EKEBERG, D.; HORN, S. J.; STENSTRØM, Y. The effect of flash pyrolysis temperature on compositional variability of pyrolyzates from birch lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 211–222, 2017.
- ABABADES, S. et al. A critical review of biogás production and usage with legislations framework across the globe. **International Journal of Environmental Science and Techonology**., v. 19, p. 3377-3400, 2022.
- ABDELJAOUED, A.; RELVAS, F.; MENDES, A.; CHANBANI, M.H. Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells. **J. Environ. Chem. Eng.** 2018, 6, 338–355.
- ABDEL-SHAFY, H.I.; MANSOUR, M. S.M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.7, n. 4, p. 1275-1290, 2018.
- ABDIN, Z., ZAFARANLOO, A., RAFIEE, A., *et al*, "Hydrogen as an energy vector". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, pp. 109620, 2020.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.
- ABE, J.O., AJENIFUJA, E., POPOOLA, O.M. "Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation." **International Journal of Hydrogen Energy**, v.44, pp. 15072-15086, 2019.
- ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching. **Applied Catalysis**, v. 364, 191–198, 2009.
- ADAMES, L. V. et al. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de fluxo contínuo utilizando glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.
- ADAMU A D.; ADIE D. B. Assessment of Lead Adsorption onto Rice Husk Activated Carbon. **Nigerian Journal of Engineering**, v. 27 p. 99-105, 2020.
- ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A.; ALI, E. Equilibrium Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Divalent Cation Adsorption onto Calamus gracilis Sawdust-Based Activated Carbon. **BioResources**, v. 12, p. 2872-2898, 2017.
- ADEKOLA, F.; ADEGOKE, H.; AROWOSAIYE, O.; OLATUNJI, G. Kinetic and thermodynamic studies of sorption of lead and cadmium from aqueous solution by

Moringa oleifera pod wastes. **International Journal of Environment and Waste Management**, v.25, p. 58-82, 2020.

ADNAM, A.I.; ONG, M.Y.; NOMANBHAY, S.; CHEW, K.W.; SHOW, P.L. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review. **Bioengineering**, v. 6, n. 4, p. 92, 2019.

AGUSTINI, C. B. et al. Biogas from anaerobic co-digestion of chrome and vegetable tannery solid waste mixture: Influence of the tanning agent and thermal pretreatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 24–31, 2018.

AHAMED, A.; LIANG, L.; CHAN, W. P.; TAN, P. C. K.; YIP, N. T. X.; BOBACKA, J.; VEKSHA, A.; YIN, K.; LISAK, G. In situ catalytic reforming of plastic pyrolysis vapors using MSW incineration ashes. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116681, 2021.

AHMED, S.F.; MOFIJUR, M.; TARANNUM, K.; CHOWDHURY, A.T.; RAFA, N.; NUZHAT, S.; KUMAR, P.S.; VO, D.V.N.; LICHTFOUSE, E.; MAHLIA, T.M.I. Biogas upgrading, economy and utilization: A review. **Environ. Chem. Lett.**, v. 19, p. 4137–4164, 2021.

AIMI, A; FUJIMOTO, K. Development of an automatic, high-throughput structural refinement method using rietveld analysis. **ACS Combinatorial Science**, v. 22, n. 1, p. 35 - 41, 2020.

AKINDELE, A. A.; SARTAJ, M. The toxicity effects of ammonia on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 71, p. 757-766, jan. 2018.

ALFAIA, R. G. S. M.; COSTA, A. M.; CAMPOS, J. C. Municipal solid waste in Brazil: A Review. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 12, p.1195 – 1209, 2017.

ALGAPANI, D. E.; QIAO, W.; RICCI, M.; BIANCHI, D.; WANDERA, S. M.; ADANI, F.; DONG, R. Bio-hydrogen and bio-methane production from food waste in a two-stage anaerobic digestion process with digestate recirculation. **Renewable Energy**, v. 130, p. 1108-1115, 2019.

ALTINO, H. O. N.; LOURENÇO, G. A.; ATAÍDE, C. H. System development for bulk density data acquisition of granular materials: Effect of operational conditions and optimization. **Powder Technology**, v. 391, p. 184–197, 2021.

ANP (2022). **Resolução ANP nº 886, de 29 de setembro de 2022**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-886-de-29-de-setembro-de-2022-432620215>>

ANWAR, M. N. et al. CO<sub>2</sub>capture and storage: A way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**. v. 226, p. 131-144, 2018.

ARAÚJO, C. S.T.; ALMEIDA, I. L.S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M.L.O.; LÉON, J. J.L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v.137, p. 348-354, 2018.

ARAÚJO, P. S. **Análise do desempenho de um solo compactado utilizado na camada de cobertura de um aterro sanitário**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

ARBELAEZ-PEREZ, O. F. et al. Introducción a la tecnología de membranas para la purificación de biogas y algunos desarrollos recientes. **Revista Politécnica**, v. 17, n. 33, p. 76–89, may 2021.

ASSEMANY, PAULA PEIXOTO. **Valorização energética de biomassa algal cultivada em águas residuárias via digestão anaeróbia**. 2017. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, [S. l.], 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. ABRELPE: São Paulo, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8.419**: apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: referências: elaboração. Rio de Janeiro: ABNT 1992.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterization studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 679-698, 2017.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHO, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 267–283, 2017.

BADERNA, D.; CALONI, F.; BENFENATI, E. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. **Environment International**, v. 122, n. November 2018, p. 21–30, 2019.

BAENA-MORENO, F. M.; RODRÍGUEZ-GALÁN, M.; VEGA, F.; VILCHES, L. F.; NAVARRETE, B.; ZHANG, Z. Biogas upgrading by cryogenic techniques. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 3, p. 1251–1261, 2019.

BAI, R. et al. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 601–611, 2019.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free

and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58-64, 2017.

BAUER, F.; HULTEBERG, C.; PERSSON, T.; TAMM, D. **Biogas upgrading – Review of commercial technologies**. Rapport 2013:270, Svenskt Gastekniskt Center, Malmö, p. 46, 2013.

BEDOIC, Robert; SPEHAR, Ana; PULJKO, Josip; CUCEK, Lidija; COSIC, Boris; PUKSEC, Tomislav; DUIC, Neven. **Opportunities and challenges: Experimental and kinetic analysis of anaerobic co-digestion of food waste and rendering industry streams for biogas production**. Zagreb: Elsevier Ltd, 2020.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.

BENDEZ, D.; SINGH, V. P.; AKESSON, M. Accumulation of water and generation of leachate in a young landfill. **Journal of hidrology**, v. 203, p. 1-10, 1997.

BENETTAYEB, A.; GUIBAL, E.; MORSLI, A.; KESSAS, R. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 704-714, 2017.

BES, K. **Avaliação da eficiência de um novo sistema de co-digestão anaeróbia para destinação de animais mortos e dejetos suínos**. Dissertação de Mestrado. 2018. Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, 2018.

BHARAGAVA, R. N.; SAXENA, G. **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety**. 1<sup>a</sup> ed, Springer, v.2, 2020.

BHATT, A. H.; KARANJEKAR, R.V.; ALTOUQI, S.; SATTTLER, M. L.; HOSSAIN, M.D. S.; CHEN, V. P. Estimating landfill leachate BOD and COD based on rainfall, ambient temperature, and waste composition: Exploration of a MARS statistical approach. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 1-16, 2017.

BIN MASUD, S. H.; HASSAN, M.; BUTT, F. M.; SINGH, R. S.; KHOJA, A. H.; ANWAR, M.; AHMAD, W. Methane Refinement by Iron Oxide, Packed Column Water Scrubbing, and Activated Charcoal Scrubbing Techniques. **Waste and Biomass Valorization**, 13, p. 2295–2307, 2021.

BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations. **Catalysts**, 2018.

BONG, C. P. C.; LIM, L.Y.; LEE, C. T.; KLEMES, J. J.; HO, C. S.; HO, W. S. The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion e A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1545-1558, jan. 2018.

BORBA, P. F. S.; MARTINS, E. M.; CORREA, S. M.; RITTER, E. Emissão de gases do efeito estufa de um aterro sanitário no Rio de Janeiro. 2018. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. n. 23, v. 1, Rio de Janeiro, 2018.

BORBA, S. M. P. **Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudo de caso**. 2006. Dissertação de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BRASIL. **Decreto Presidencial nº 10.936, que regulamenta a Lei nº 12.305 de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e cria ainda o Programa Nacional de Logística Reversa**. Publicada no D.O.U. em 12/01/2022. Disponível em < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.936-de-12-de-janeiro-de-2022-373573578> > Acesso em 02 fev.2022.

BRASIL. **Lei n. 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei no 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento**. Brasília, Distrito Federal, 2020.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

BUDZIANOWSKI, W.M.; WYLOCK, C.E.; MARCINIAK, P. A. Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: comparative analysis of various plant configurations. **Energy Conversion and Management**, 141. 2017

CALABRÒ, P. S.; PANZERA, M. F. Anaerobic digestion of ensiled orange peel waste: Preliminary batch results. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 6, p. 355–360, 1 jun. 2018.

CALDEIRA, V. P. S. et al. Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from proto-zeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 187-196, 2017.

CANEVESI, R. L. S.; BORBA, C. E.; SILVA, E. A. DA; GRANDE, C. A. Towards a design of a pressure swing adsorption unit for small scale biogas upgrading at. **Energy Procedia**, v. 158, p. 848–853, 2019.

CARDOSO, D.; MARTINS, L. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 3, 2006.

CARDOSO, T.; SANTOS, R.; COSTA, R.; AVIZ, E.; ARAÚJO, J. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, n. 1, p. 240 - 276, 2020.

CASTRO E SILVA, H. L.; TOLEDO, A. L. A.; CARVALHO, B. P. A.; VILAS BOAS, L. J.; LEITE, L. E. P. Estimativa teórica da geração anual de biogás pelo aterro sanitário do consórcio CIAS. **Revista DAE**, v. 68, n. 224, p. 23-33, 2020.

CASTRO, A. F. G.; FREZ, G. V.; CÂMARA, L. D. T. Modelagem cinética e de equilíbrio na análise de mecanismos de adsorção em multissítios. XX ENMC e VIII ECTM, Instituto Politécnico Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

CHAI, Y.; SHANG, W.; LI, W.; WU, G.; DAI, W.; GUAN, N.; LI, L. Noble metal particles confined in zeolites: synthesis, characterization, and applications. **Noble Metal Nanoparticles Review**, v. 6, n. 1, p. 1 - 19, 2019.

CHAMEM, O.; FELLNER, J.; ZAIRI, M. Ammonia inhibition of waste degradation in landfills – a possible consequence of leachate recirculation in arid climates. **Waste Management & Research, SAGE Publications Sage UK: London, England**, v. 38, n. 10, p. 1078–1086, 2020.

CHEBBI, R.; QASIM, M.; ABDEL JABBAR, N. Optimization of triethylene glycol dehydration of natural gas. **Energy Reports**, v. 5, p. 723–732, 2019.

CHEONG, J. C. et al. Closing the food waste loop: Food waste anaerobic digestate as fertilizer for the cultivation of the leafy vegetable, xiao bai cai (*Brassica rapa*). **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136789, 2020.

CHIUMENTI, A.; BORSO, F.; LIMINA, S. Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. **Waste Management**, v. 71, p. 704-710, jan. 2018.

CHOUHAN, K.; SINHA, S.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Simulation of steam reforming of biogas in an industrial reformer for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**, 46, 26809–26824, 2021.

CHOUIKHI, N.; CECILIA, J. A.; VILARRASA-GARCÍA, E.; BESGHAIER, S.; M., CHLENDI; DURO, F. I. F.; CASTELLON, E. R.; BAGANE, M. CO<sub>2</sub> Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals. **Review. Minerals**, v. 9, n. 514, 2019.

COSSU, R. Multibarrier principles in landfilling. In: Solid Waste Landfilling: Processes, technology, and environmental impacts. 1. ed. [S.l.]: **Elsevier**, 2019. p. 53–71.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 110–116, fev. 2019.

COSTA, M. D.; MARIANO, M. O. H.; ARAUJO, L. B.; JUCÁ, J. F. T. Estudos laboratoriais para avaliação do desempenho de camadas de cobertura de aterros sanitários em relação à redução de emissões de gases e infiltrações. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.23, n.1, pp. 77-90, 2018.

CUNHA, K. M.; NIZER, J. V. T.; ABREU, A. A. A. M.; CAMPOS, S. X. Compostagem de resíduos orgânicos domésticos em reator: um estudo sobre a formação de CH<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> e a influência do isolamento térmico. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 9, p. 93590- 93603, sep. 2021.

DAMASCENO, L. A. G. **Emissão Fugitiva de Metano Através do Sistema de Cobertura de um Aterro Sanitário Considerando a Ocorrência de Zonas com Fissuramento**. 2018. 188 f. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal Da Bahia (BA). Salvador, 2018.

DASH, S.: THAKUR, S.: BHAVANAM, A.: GERA, P. Catalytic pyrolysis of alkaline lignin: A systematic kinetic study. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101064, 2022.

DE ALBUQUERQUE, J.N.; ORELLANA, M.R.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J. A. D. Thermophilic biomethane production by vinasse in an AnSBBR: Start-up strategy and performance optimization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p.:717–731, 2019.

DE GIOANNIS, G. et al. Energy recovery from one- and two-stage anaerobic digestion of food waste. **Waste Management**, v. 68, p. 595–602, 2017.

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) Nano-catalyst. Scientific Reports: **Nature Research**, v. 9, n. 1, p. 1 - 8, 2019.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 99, n. 93, p. 93-99, 2017.

DI TRAPANI, D., MANNINA, G., NICOSIA, S., & VIVIANI, G. Biogas from municipal solid waste landfills: a simplified mathematical model. **Water Science and Technology**, 77(10), 2426-2435, 2018.

DONOSO-BRAVO, Andres; ORTEGA, Valentina; LESTY, Yves; BOSSCHE, Hugues Vanden; OLIVARES, Diego. Addressing the synergy determination in anaerobic co-digestion and the inoculum activity impact on BMP test. **Water Science and Technology**, [S. I.], v. 80, n. 2, p. 387–396, 2019.

DUCZINSKI, R. B. **Obtenção de suportes a partir da casca de arroz: imobilização de líquidos iônicos e avaliação em captura de CO<sub>2</sub>**. 2018. Dissertação (Mestrado)- Programa em Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS. Porto Alegre, p. 63. 2018.

DUTRA, Tamires Silva. **Síntese de peneiras moleculares básicas ativas na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona**. 2018. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

DUTTA, S. et al. Sustainable management and recycling of food waste anaerobic digestate: A review. **Bioresource Technology**, v. 341, n. 125915, 2021.

EHLERT, P.; KRONEMANN, J.; ZUMBRÄGEL, N.; PRELLER, M. Lipase-Catalyzed Chemoselective Ester Hydrolysis of Biomimetically Coupled Aryls for the Synthesis of Unsymmetric Biphenyl Esters. **Molecules**, v. 23, n. 4272, p. 1 - 16, 2019.

EHRIG, H.J.; STEGMANN, R. Leachate quality. In: Solid Waste Landfilling: Processes, technology, and environmental impacts. 1. ed. [S.l.]: **Elsevier**, 2019. p. **511–539**.

FALLAHIZADEH, S.; RAHMATINIA, M.; MOHAMMADI, Z.; VAEZZADEH, M.; TAJAMIRI, A.; SOLEIMANI, H. Estimation of methane gas by LandGEM model from Yasuj municipal solid waste landfill, Iran. **Methodsx**, v. 6, p. 391-398, 2019.

FATTAH, I.; ONG, H.; MAHLIA, T.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A.; RAHMAN, S.; AHMAD, A. State of the art of catalysts for biodiesel production. **Frontiers in Energy Research**, v. 19, v.8, n. 1, p. 101 – 118, 2020.

FERNANDES, A.; PASTORINHO, M.R; SOUSA, A.C.; SILVA, W.; SILVA, R.; NUNES, M.J.; RODIGUES, A.S.; PACHEGO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Ecotoxicological evaluation of electrochemical oxidation for the treatment of sanitary landfill leachates. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p.24-33, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2650-6>

FERNANDES, G.; SANTOS, I. Avaliação do potencial energético de aterros sanitários de seis cidades brasileiras. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Cascavel, v. 7, n. 1, p. 51-65, 2018.

FIGUEIREDO, N. J. V. **Utilização de biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica – estudo de caso**. 2011. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FIRDAUS, A. R. M.; SAMAH, M. A. A.; HAMID, K. B. A. CHNS analysis towards food waste in composting. **Journal Clean WAS**, v. 2, n. 1, p. 6-10, 2018.

FLECK, Leandro. Produção de biogás como fonte alternativa de energia: Uma revisão. **Revista Eletronica Cientifica Inovação e Tecnologia**. V. 09, n. 24, p 1-15. 2018.

FRANCO, H.A.; MARQUES, M.R.C.; MARTINS, G.M.O.; MUSSEL, Y.L.; THODE FILHO, S. Ecotoxicological evaluation of the application of landfill leachate on the germination of cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata). **Educação e Tecnologia Ambiental**, v.21, p. 45-57, 2017.

FREITAS, F. F. et al. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 146–157, 2019.

FU W.; WANG Z.; YUE X.; ZHANG J.; SUN B. Experimental study of methane hydrate formation in water continuous flow loop. **Energy Fuels**, v. 33, p. 2176-2185, 2019.

GANESH SARATALE, R.; KUMAR, G.; BANU, R.; XIA, A.; PERIYASAMY, S.; DATTATRAYA SARATALE, G.. A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 262, p. 319–332, 2018.

GAO, Y. et al. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 133–155, 2018.

GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in a flat sheet membrane contactor. **Journal of Membrane Science and Research**, FIMTEC amp; MPRL, v. 3, n. 2, p. 57–63, 2017.

GHORBANI, B.; SHIRMOHAMMADI, R.; MEHRPOOYA, M. A novel energy efficient LNG/NGL recovery process using absorption and mixed refrigerant refrigeration cycles—Economic and exergy analyses. **Appl. Therm. Eng.**, 13, 283–295, 2018.

GIELEN, D.; BOSHEL, F.; SAYGIN, D.; BAZILIAN, M.; WAGNER, N.; GORINI, L. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy strategy reviews**, v. 24, n. 1, p.38-50, 2019.

GILASSI, S.; TAGHAVI, S.M.; KALIAGUINE, S.; RODRIGUE, D. **Biogas: Biogas Upgrading and Optimization. Production, Applications and Global Developments**. Nova Science, USA, 2017.

GIODA, A. Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados pela cocção e sua influência no aquecimento global. **Química Nova**, v.41 n.8, p.839-848, 2018.

GOGOI, H.; LEIVISKÄ, T.; HEIDERSCHEIDT, E.; POSTILA, H.; TANSKANEN, J. Removal of metals from industrial wastewater and urban runoff by mineral and bio-based sorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 316-327, 2018.

GOMES, G. J. C. **Análise da adição de composto orgânico para dimensionamento de biocobertura em aterro sanitário. 2020**. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

GÓMEZ-POZUELO, G.; SANZ-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; PIZARRO, P.; SANZ, R.; SERRANO, D. P. CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, n. p. 38-47, 2019.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SCHWANTES, D.; CONRADI JUNIOR, E.; ZIMMERMANN, J.; COELHO, G. F. Adsorption of Cd (II), Pb (II) and Cr (III) on

chemically modified Euterpe Oleracea biomass for the remediation of water pollution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 43 p. 1-22, 2021.

GONZÁLEZ, R.; SMITH, R.; BLANCO, D.; FIERRO, J.; GÓMEZ, X. Application of thermal analysis for evaluating the effect of glycerine addition on the digestion of swine manure. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 4, p. 2277–2286, 2019.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M.; KUCZMAN, O.; SCHIRMER, W. N.; BURATTO, W. G.; RIBEIRO, C. B.; BISINELLA, B. Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios BMP. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 08-16, 2018a.

HAGOS, K. et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485–1496, 2017.

HAN M.; GONZALEZ G.; VAUHKONEN M.; LAARI A.; KORIANEN T. Local gas distribution and mass transfer characteristics in an annulus-rising air lift reactor with non-Newtonian fluid. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 929–39, 2017.

HANAFIAH, M. M.; GHEEWALA, S. H. AZIZ, N. I. H. A. A review on life cycle assessment of biogas production: Challenges and future perspectives in Malaysia. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 361–374, 2019.

HARABI, M.; BOUGUERRA, S.N.; MARRAKCHI, F.; CHRYSIK, L.P.; BEZERGIANNI, S.; BOUAZIZ, M. Biodiesel and crude glycerol from waste frying oil: production, characterization, and evaluation of biodiesel oxidative stability with diesel blends. **Sustainability**, v. 11, n. 3, p. 1 – 15, 2019.

HARJITO, H.; SUNTORO, S.; TOTOK GUNAWAN, T.; MASKURI, M. Underground Leachate Distribution Based on Electrical Resistivity in Piyungan Landfill, **Indonesian Journal of Geography**, v. 50, n. 1, p. 34-40, 2018.

HARTONO, R.; WIJANARKO, A.; HERMANSYAH, H. Synthesis of biodiesel using local natural zeolite as heterogeneous anion exchange catalyst. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 345, n. 1, p. 1 - 6, 2018.

HASHEMI, S.E.; SARKER, S.; LIEN, K.M.; SCHNELL, S.K.; AUSTBO, B. Cryogenic vs. absorption biogas upgrading in liquefied biomethane production—An energy efficiency analysis. **Fuel**, 24, 294–304, 2019.

HEYER, R.; KLANG, J.; HELLWIG, P.; SCHALLERT, K.; KRESS, P.; HUELSEMANN, B.; THEUERL, S.; REICHLD, U.; BENNDORFD, D. Impact of feeding and stirring regimes on the internal stratification of microbial communities in the fermenter of anaerobic digestion plants. **Bioresource Technology**, v. 314, oct. 2020.

HILAIRE, F., BASSET, E., BAYARD, R.; VIAL, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for biogas and biomethane analysis. **Journal of Chromatography. A**, 1524, 222-232, 2017.

HOO, P.Y.; HASHIM, H.; HO, W.S. Opportunities and challenges: Landfill gas to biomethane injection into natural gas distribution grid through pipeline. **Journal of Cleaner Production**, 175, 409-419, 2018.

HORRI, N.; SANZ-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; SANZ, R.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture. **Applied Clay Science**, v. 180, p. 185-195, 2019.

HUANG, D.; DU, Y.; XU, Q.; KO, J. H. Quantification and control of gaseous emissions from solid waste landfill surfaces. **Journal of Environmental Management**. v. 302, Part A, 15 January 2022, 114001.

HUSSEIN, M.; YONEDA K.; ZAKI, Z.M.; OTHMAN, N.; AMIR, A. Leachate characterizations and pollution indices of active and closed unlined landfills in Malaysia. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, 2019.

IMOISILI, P. E.; UKOBA, K. O.; JEN, T. C. Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 1, n. 1, p.1-9, 2019.

INTERGOVERNMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE. **Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Chapter 5: IPCC**, 1996.

IOCOLI, G. A. et al. Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 11–19, 2019.

JALAYERI, H.; PEPE, F. Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 168, p. 64-71, 2019.

JEONG, S.; JEON, K.; PARK, Y.; KIM, B.; CHUNG, K.; JUNG, S. Catalytic properties of microporous zeolite catalysts in synthesis of isosorbide from sorbitol by dehydration. **Catalysts**, v. 10, n. 148, p. 1 - 12, 2020.

JESUS, M. H. **Avaliação do potencial de contaminação de lixões na Bahia - Brasil, utilizando parâmetros do meio físico e de resíduos sólidos urbanos (RSU)**. Dissertação de Mestrado. 2018. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2021.

KAPOOR, R. et al. Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook. **Bioresource Technology**, v. 304, n. 123036, 2020.

KARIM, G.; FATIMA, Z. B. F. Power to methane: a state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 433-446, 2018.

KARIMI, S.; BAREITHER, C.A. The influence of moisture enhancement on solid waste biodegradation. **Waste Management, Elsevier**, v. 123, p. 131–141, 2021.

KAUSAR, A.; MACKINNON, G.; ALHARTHI, A.; HARGREAVES, J.; BHATTI, H.N.; IQBAL, M. A green approach for the removal of Sr(II) from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 257, p. 164-172, 2018.

KAWANO, A.; MOTEKI, T.; OGURA, M. Effect of delamination on active base site formation over nitrated MWW-type zeolite for Knoevenagel condensation. 78 **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 299, n. November 2019, p. 110104, 2020.

KHAN, M. A.; KHAN, S.; DING, X.; KHAN, A.; ALAM, M. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). **Chemosphere**, v. 193, p. 1120-1126, 2018.

KHAN, M.U.; LEE, J.T.E.; BASHIR, M.A.; DISSANAYAKE, P.D.; Ok, Y.S.; TONG, Y.W.; SHARIATI, M.A.; WU, S.; AHRINGA, B.K. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 149, 111343, 2021

KHAPRE, A. et al. **Utilizing the greenhouse effect as a source to produce renewable energy. In: Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials.** Oxford: Elsevier, 2020. p. 835–843

KIM, Jaai; KIM, Jinsu; LEE, Changsoo. Anaerobic co-digestion of food waste, human feces, and toilet paper: Methane potential and synergistic effect. **Fuel**, [S. l.], v. 248, p. 189–195, 2019.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; ALTENHOFEN, C.G.; SILVA, L.B.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A.M.; RODRIGUES, M.A.S. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and absorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246 - 255, 2017.

KNAPIK, E.; KOSOWSKI, P.; STOPA, J. Cryogenic liquefaction and separation of CO<sub>2</sub> using nitrogen removal unit cold energy. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 131, p. 66-79, 2018.

KNOX, K.; BEAVE, R.P.; COSSU, R. Leachate recirculation: History, objectives, and conceptual design. In: *Solid Waste Landfilling: Processes, technology, and environmental impacts*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 691–701.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 373-385, 2017.

KOCH, K.; LIPPERT, T.; DREWES, J. E. The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 457–463, 1 nov. 2017.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

KOSTENKO, L. S.; TOMASHCHUK, I. I.; KOVALCHUK, T. V.; ZAPOROZHETS, O. A. Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity. **Applied Science Clay**, v. 172, p. 49-56, 2019.

KRUPSKAYA, V.; NOVIKOVA, L.; TYUPINA, E.; BELOUSOV, P.; DORZHIEVA, O.; ZAKUSIN, S.; KIM, K.; ROESSNER, F.; BADETTI, E.; BRUNELLI, A.; BELCHINSKAYA, L. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. **Applied Clay Science**, v. 172, p. 1-10, 2019.

KUMAR, V.; PARIHAR, R. D.; SHARMA, A.; BAKSHI, P.; SIDHU, G. P. S.; BALI, A. S.; KARAOUZAS, I.; BHARDWAJ, R.; THUKRAL, A. K.; GYASI-AGYEI, Y.; RODRIGOCOMINO, J. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. **Chemosphere**, v. 236, p. 124364, 2019.

KUNZ et al. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

KWAK, J-H.; ISLAM, M. S.; WANG, S.; MESSELE, S. A.; NAETH, M. A.; EL-DIN, M. G.; CHANG, S. X. Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. **Chemosphere**, v. 231, p. 393-404, 2019.

KWEON, S. et al. Nitrided Ni/N-zeolites as efficient catalysts for the dry reforming of methane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 46, n. November 2020, p. 101478, 2021.

LANDO, A. T.; NAKAYAMA, H.; SHIMAOKA, T. Application of portable gas detector in point and scanning method to estimate spatial distribution of methane emission in landfill. **Waste management**, 59, 255-266, 2017.

LAVAGNOLO, M.C. Landfilling in developing countries. In: . Solid Waste Landfilling: Processes, technology, and environmental impacts. 1. ed. [S.I.]: **Elsevier**, 2019. p. 773–795.

LE PERA, A.; SELLARO, M.; MIGLIORI, M.; BIANCO, M.; ZANARDI, G. Dry Mesophilic Anaerobic Digestion of Separately Collected Organic Fraction of Municipal Solid Waste: Two-Year Experience in an Industrial-Scale Plant. **Processes**, v. 9, n. 2, jan. 2021.

LEE, S.; BINNS, M.; KIM, Jin-Kuk, Automated process design and optimization of membrane-based CO<sub>2</sub> capture for a coal-based power plant, **Journal of Membrane Science**, v. 563, p. 820-834, 2018.

LIPPI, M. et al. State of art of landfill leachate treatment: literature review and critical evaluation. **Ciência e Natura**, v. 40, p. 78, 2018.

LLANO, T.; QUIJORNA, N.; COZ, A. Detoxification of a lignocellulosic waste from a pulp mill to enhance its fermentation prospects. **Energies**, v. 10, n. 3, p. 348, 2017.

LOGANATHAN, P.; SHIM, W. G.; SOUNTHARARAJAH, D. P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16664-16675, 2018.

LOIOLA, A. R.; ROLIM, J. C.; SILVA, L. R. D. **Síntese da zeólita A a partir de metacaulim: influência da temperatura de calcinação do caulim**. 47<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, Natal, 2007.

LONAPPANA, L.; ROUISSIA, T.; BRARA, S. K.; VERMAB, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

LONGARETTI, Gabriela; MEIRA, Joel Alexandre; SGANDERLA, Ivan Bovi; MAGRO, Jacir Dal; FIORI, Márcio Antônio; DE MELLO, Josiane Maria Muneron. Study of specific methanogenic activity of different anaerobic sludges. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 1139–1146, 2019.

LUNA, F.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Revista Química Nova**, v. 24, n. 6, 2001.

LUNA-AVELAR, Karla D.; BARRENA, Raquel; FONT, Xavier; SÁNCHEZ, Antoni; SANTOS-BALLARDO, David U.; GERMÁN-BÁEZ, Lourdes J.; VALDEZ-ORTIZ, Angel. A preliminary assessment of anaerobic co-digestion potential of mango and microalgal residue biomass using a design of experiments approach: Effect of thermal, physical and biological pretreatments. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 128, p. 143–152, 77 2021.

MAGALHÃES, Geísa Vieira Vasconcelos. **Avaliação da biodigestão anaeróbica de resíduos orgânicos: Ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP) e projeto piloto de um biodigestor em escala real**. 2018. 131 f. Tese (Doutorado) -

Curso de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MAILE, O. I.; MUZENDA, E.; TESFAGIORGIS, H. Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. **Procedia Manufacturing**, v. 7, p. 639–646, 2017.

MAJDINASAB, A.; YUAN, Q. Performance of the biotic systems for reducing methane emissions from landfill sites: a review. 2017. **Ecological Engineering**, v. 104, p. 116–130, 2017.

MANCINI, G. et al. Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. **Renewable Energy**, v. 119, p. 608–614, 2018.

MANHEIM, D. C., YESILLER, N.; HANSON, J. L. Gas Emissions from Municipal Solid Waste Landfills: A Comprehensive Review and Analysis of Global Data. 2021. **Journal of the Indian Institute of Science**. doi:10.1007/s41745-021-00234-4, 2021.

MANOVIC, V. et al. A review of developments in carbon dioxide storage. **Applied Energy**, v. 208, p. 1389-1419, 2017.

MARIANE, L. **Biogás: diagnósticos e propostas de ações para incrementar seu uso no Brasil**. 2018. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2018.

MAYER, B. **Avaliação da remoção de H<sub>2</sub>S de biogás por absorção química em soluções contendo íons de ferro preparadas eletroquimicamente**. 2019. 49 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill, 1985.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7ª Edição. USA: Editora McGraw-Hill, 2005.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª Edição. USA: Editora McGraw Hill, 2000.

MEDEIROS, B. L.; MÓDENES, A. N.; DALL'OGGIO, I. C.; PAULI, A. R. COLOMBO, A. **Avaliação da toxicidade do lixiviado de aterro sanitário pós-tratamento fotofenton**. In: Congresso ABES - FENASAN, 2017.

MIGLIORI, M.; CATIZZONE, E.; GIORDANO, G.; LE PERA, A.; SELLARO, M.; LISTA, A.; ZENARDI, G.; ZOIA, L. Pilot Plant Data Assessment in Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Waste Solids. **Processes**, v. 7, n. 54, jan. 2019.

MILANEZ, A. Y.; GUIMARAES, D. D.; MAIA, G. B. S.; SOUZA, J. A. P. S.; LEMOS, M. L. F. Biogás de resíduos agroindustriais: Panorama e perspectivas. **BIOGÁS BNDE Setorial**, v. 47, p. 221-276, 2018.

MODAK, A.; JANA, S. Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 107-132, 2019.

MOHAMMED, I.; AFAGWU, C. C.; ADJEI, S.; KADAFUR, I. B.; JAMAL, M. S.; AWOTUNDE, A. A. A review on polymer, gas, surfactant and nanoparticle adsorption modeling in porous media. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 75, p. 77, 2020.

MUKHTAR, A.; SAQIB, S.; MELLON, N. B.; BABAR, M.; RAFIQ, S.; ULLAH, S.; BUSTAM, M. A.; AL-SEHEMI, A. G.; MUHAMMAD, N.; CHAWLA, M. CO<sub>2</sub> capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO<sub>2</sub> separation from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 77, p. 103-203, 2020.

N'DIAYE, A. D.; BOLLAHI, M. A.; KANKOU, M. S. A. Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 10, p. 553-562, 2019.

NANDI, R.; SAHA, C. K.; SARKER, S.; HUDA, M. S.; ALAM, M. M. Optimization of reactor temperature for continuous anaerobic digestion of cow manure: Bangladesh perspective. **Sustainability**, v. 12, n. 21, p. 1-19, oct. 2020.

NASCIMENTO, M. C. B.; FREIRE, E. P.; DANTAS F. A. S.; GIANSANTE, M. B. Estado Da Arte Dos Aterros De Resíduos Sólidos Urbanos Que Aproveitam Biogás Para Geração De Energia Elétrica E Biometano No Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental. Brasil**, v. 24. 2019.

NEGM, N. A.; WAHED, M. G. A. E.; HASSAN, A. R. A.; KANA, M. T.H. A. Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: Effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 292-305, 2018.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; MOTTA, J. P.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; BORGES, W. M. S.; MOULIN, J. C. **Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região Amazônica**. Sci. For., Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 895-906, 2015.

NUNES FERRAZ JUNIOR, Antônio Djalma; ETCHEBEHERE, Claudia; PERECIN, Danilo; TEIXEIRA, Suani; WOODS, Jeremy. Advancing anaerobic digestion of sugarcane vinasse: Current development, struggles and future trends on production and end-uses of biogas in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112045, 2022.

OLAY-ROMERO, E.; CERVANTES, E.; HERNÁNDEZ-BERRIEL, M.; CORTÁZAR, A.; CUARTASHERNÁNDEZ, M., ROSA-GÓMEZ, I. Technical indicators to improve

municipal solid waste management in developing countries: a case in Mexico. **Waste Management**, v. 107, p. 201-210, apr. 2020.

OLIVEIRA, E. S.; ALVES, C. R. F.; FRANÇA, A. M. M.; NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M. LOIOLA, A. R. Zeólita NaA sintetizada sobre fibra de vidro como estratégia para otimização do abrandamento de águas duras. **Revista Química Nova**, v. 45, n. 1, 16-22, 2022.

OLIVEIRA, J. V.; ALVEZ, M. M.; COSTA, J. C. Biochemical methane potential of brewery by-products. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, p. 435-440, jan. 2018.

OLUMIDE, W.A.; YAQUIAN, Z.; ANGE, N.; DOAN, P. M.; NATHALIE, L. A review of biogasutilisation, purification and upgrading technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 267-283, 2017

OTHMAN, M. F. et al. Sintesis sodalit mesoliang dengan campuran templat-templat kation amonium kuaterner untuk tindak balas kondensasi knoevenagel. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 860–870, 2017.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64-73, 2018. 141

PALMISANO, A. C.; BARLAZ, M. A. **Microbiology of solid waste**. CRC Press, Inc., Boca Raton, Flórida, USA, 1996.

PANIGRAHI, S.; DUBEY, B.K. A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable Energy, Elsevier**, v. 143, p. 779–797, 2019.

PAOLO, R.; ANDREA, L.; PIERLUIGI, L. Energy and economic analysis of a waterscrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gasgrid or use as transportation fuel. **Renewable Energy**, v. 102, p. 417-432, 2017.

PARK, S.; YI, M. J.; KIM, J. H.; SHIN, S. W. Electrical resistivity imaging (ERI) monitoringfor groundwater contamination in an uncontrolled landfill, South Korea. **Journal of Applied Geophysics**, v. 135, p.1-7, 2016.

PASSOS, Fabiana; CORDEIRO, Paulo Henrique Miranda; BAETA, Bruno Eduardo Lobo; DE AQUINO, Sergio Francisco; PEREZ-ELVIRA, Sara Isabel. Anaerobic co-digestion of coffee husks and microalgal biomass after thermal hydrolysis. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 253, p. 49–54, 2018.

PAZOKI, M.; GHASEMZADEH, R. **Municipal Landfill Leachate Management**. [S.l.]: Springer, 2020.

PENG, Q.; SHI, G.; YANG, Y.; SI, W.; LI, Q. Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu(II) in Aqueous Solution. IOP Conf. **Series: Earth and Environmental Science**, v. 621, p. 012116, 2021.

PENTEADO, M. C. et al. Análise do potencial de geração de biogás a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça e bagaço de cana. **BIOFIX Scientific Journal, Curitiba (PR)**, v. 3 n. 1, p. 26-33, 2018.

PETERSSON, A.; WELLINGE, A. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. Task 37 - Energy from biogas and landfill gas, **IEA Bioenergy**, p. 15, 2009.

PRICE, L.; LEUNG, K.; SARTBAEVA, A. Local and Average Structural Changes in Zeolite A upon Ion Exchange. **Magnetochemistry**, v. 3, n. 4, p. 42, 2017.

PROMNUAN, K.; O-THONG, S. Efficiency evaluation of biofilter for hydrogen sulfide removal from palm oil mill biogas. **Energy Procedia**, v. 138, p.564-568, 2017.

PRZYDATEK, G. The analysis of the possibility of using biological tests for assessment of toxicity of leachate from an active municipal Environmental. **Toxicology and Pharmacology**, v.67, p.94-101, 2019.

QADIR, S.; HUSSAIN, A.; AHSAN, M. A computational fluid dynamics approach for the modeling of gas separation in membrane modules. **Processes**, v. 7, p. 420, 07 2019.

QIU, H.; L. V. L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RAFAEL, M. S.; GEOVANE, R. F.; HUGO, R. P.; JAILTON, F. N.; ANA, P. S. M.; ANTÔNIO, E. B. T.; DIANA, C. S. A.; MOISÉS, B. -N. Carbon dioxide capture by pressure swing adsorption. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2182-2192, 2017.

RANIA, S.; PADMANABHANA, E.; PRUSTYB, B. K. Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO<sub>2</sub> storage. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 634-643, 2019.

REIS, A. C; MEDEIROS, J. L.; NUNES, G. C.; ARAUJO, O. Q. F. Upgrading of natural gas ultra-rich in carbon dioxide: Optimal arrangement of membrane skids and polishing with chemical absorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 1013-1024, 2017.

ROCAMORA, I.; WAGLAND, S. T.; VILLA, R.; SIMPSON, E. W.; FERNÁNDEZ, O.; BAJÓN-FERNÁNDEZ, Y. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. **Bioresource Technology**, v. 299, mar. 2020.

RODRÍGUEZ-ABALDE, Ángela; FLOTATS, Xavier; FERNÁNDEZ, Belén. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. **Waste Management**, [S. l.], v. 61, p. 521–528, 2017.

ROUCHES, E.; ESCUDIÉ, R.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H. Solid-state anaerobic digestion of wheat straw: Impact of S/I ratio and pilot-scale fungal pretreatment. **Waste Management**, v. 85, p. 464-476, feb. 2019.

ROUSSANALY, S.; ANANTHARAMAN, R., Cost-optimal CO<sub>2</sub> capture ratio for membrane-based capture from different CO<sub>2</sub> sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 618-628, 2017.

ROZEK, P.; KROL, M.; MOZGAWA, W. Geopolymer-zeolite composites: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 557-579, 2019.

RUFINO, Daniela Cristiano. **BIOGÁS: o aproveitamento energético do gás metano gerado em aterros sanitários**. 2018. 44 f. TCC (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Universitário do Sul de Minas - Unis-Mg, Minas Gerais, 2018.

RUTHVEN, D. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**. 1ª Edição, John Wiley & Sons, 1984.

SAHMOUNE, M. N. Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, v. 141, p. 87-95, 2018.

SAHOTA, S. et al. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 250, p.635-641, 2018.

SAINI, S.; GILL, J. K.; KAUR, J.; SAIKIA, H. R.; SINGH, N.; KAUR, I.; KATNORIA, J. K. **Biosorption as Environmentally Friendly Technique for Heavy Metal Removal from Wastewater**. In: Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. Springer, 2020.

SALEHIS, S.; ANBIA, M. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, p. 116-128, 2017.

SAMIPOUR, S.; MANSHADI, M.D.; SETOODEH, P. **Advances in Carbon Capture, Chapter 20 Woodhead Publishing**, 455-477, 2020.

SANTOS, J. J. N. **Avaliação geotécnica de misturas de solo e composto orgânico para uso como biocoberturas em aterros sanitários**. 2019. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO<sub>2</sub> em Materiais Híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.

SANZ-PÉREZ, E. S. et al. Hybrid amine-silica materials: Determination of N content by <sup>29</sup>Si NMR and application to direct CO<sub>2</sub> capture from air. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. May, p. 1286–1294, 2019.

SCHLUB, A. C. M.; SILVA, L. A. O.; HOLANDA, S. H. B.; FIRMO, A. L. B.; JUCÁ, J. F. T. 2019. Resíduos sólidos urbanos: potencial fonte de carbono para degradação microbiana e produção de biogás. 2019. **Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 5 n. 8, p. 11927- 11942, 2019.**

SHAMSI, M.; OBAID, A.A.; FAROKHI, S.; BAYAT, A. A novel process simulation model for hydrogen production via reforming of biomass gasification tar. **Int. J. Hydrogen Energy**, 47, 772–781, 2021.

SIDDAWAY, A.P.; WOOD, A.M.; HEDGES, L.V. How to do a systematic review: a best practice guide for conducting and reporting narrative reviews, meta-analyses, and meta-syntheses. **Annual Review of Psychology, Annual Reviews, v. 70, p. 747–770, 2019.**

SILVA, L. M.; ALVES, V. M.; DANTAS, E.R.B.; SCOTTI, L.; LOPES, W.S.; MURATOV, E.N.; SCOTTI, M. T.; Chemical safety assessment of transformation products of landfill leachate formed during the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials, v. 419, 2021.**

SILVA, T. R. S.; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; SANTOS, I. F. S. Methodology for the determination of optimum power of a Thermal Power Plant (TPP) by biogas from sanitary landfill. **Waste Management, v. 65, p. 75-91, 2017.**

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Ministério de Desenvolvimento Regional. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília, 2017.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SOLE-BUNDÓ, Maria; ESKICIOGLU, Cigdem; GARFÍ, Marianna; CARRÈRE, Hélène; FERRER, Ivet. Anaerobic co-digestion of microalgal biomass and wheat straw with and without thermo-alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 237, p. 89–98, 2017.

SONG, C. et al. Alternative pathways for efficient CO<sub>2</sub> capture by hybrid processes— A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 215-231, 2018.

SOUZA-FILHO, J. D. V. **Utilização de peneira molecular para a purificação do gás de aterros sanitários**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SOUZA-FILHO, J. D. V.; LIMA, A. C. A.; STEFANUTTI, R.; SILVA, W. M. B.; BASTOS-NETO, M.; VILARRASA-GARCIA, E.; LOIOLA, A. R.; MOTA, F. S. B. Zeólita 4A para purificação do gás de aterro sanitário. **Revista Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 100-104, 2018.

SRISOWMEYA, G.; CHAKRAVARTHY, M.; DEVI, N. Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, mar. 2020.

SUDARSANAM, P.; PEETERS, E.; MAKSHINA, E. V.; PARVULESCUB, V. I.; SELS, B. F. Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion. **Chem. Soc. Rev.**, v. 48, p. 2366, 2019.

SUN, X.; LI, C. Simulation and research of CFD on internal pressure parallel hollow fiber membrane module. **Journal of Physics: Conference Series**, IOP Publishing, v. 1300, n. 1, p. 012078, aug 2019.

TAN, Y.; NOOKUEA, W.; LI, H.; THORIN, E.; YAN, J. Cryogenic technology for biogas upgrading combined with carbon capture - A review of systems and property impacts. **Energy Procedia**, 142, 3741–3746, 2017.

THE WORLD BANK. **Observations of solid waste landfills in developing countries: Africa, Asia, and Latin America**. [S.I.], 1999. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. [S.I.], 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, R.; HUBER, M. **Journal of Crystal Growth**, v. 56, p. 711, 1982.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations**. 3ª Edição, McGraw-Hill Book Company, 1981.

TYAGI, V. K.; CAMPOY, R, A.; ÁLVAREZ-GALLELO, C. J.; GARCÍA, L. I. Enhancement in hydrogen production by thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge – Optimization of treatment conditions. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 408-415, jul. 2018.

VALERRO, D.A.; BLIGHT, G. **The municipal landfill**. In: Waste: A handbook for management. 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2019. p. 235–258.

VERMEULEN, A. et al. Respuesta del dióxido de carbono y de la calidad del aire a la reducción de emisiones fruto de las restricciones vinculadas a la covid-19. **Boletín**, v. 69(2), p. 27–31, 2020.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Nanosized Particles of X Zeolite Containing Ammonium Cations as Basic Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 4, p. 880–892, 2017.

VICTORINO, A. **Potencial da digestão anaeróbia na gestão de resíduos e produção de energia renovável: um estudo de caso**. 2017. 154 f. Tese Doutorado em Desenvolvimento Sustentável) – Universidade de Brasília, Brasília (DF), 2017.

VIEIRA, V.; MATHEUS, D.R. Environmental assessments of biological treatments of biowaste in life cycle perspective: A critical review. **Waste Management and Research**, 37, 1183–1198, 2019.

VO, T.T.; WALL, D.M.; RING, D.; RAJENDRAM, K.; MURPHY, J.D. Techno-economic analysis of biogas upgrading via amine scrubber, carbon capture and ex-situ methanation. **Appl. Energy**, 212, 1191–1202, 2018.

VUITIK, G. A. **Efeitos da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados no tratamento de vinhaça**. 2017. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

WALL, D. M.; DUMONT M.; JERRY, M. D. Facilitating a Future Green Gas Grid Through The Production of Renewable Gas. Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas, **IEA Bioenergy**, v. 32, p. 12, 2018.

WEBER, W. J.; SMITH, J. M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 21, p. 1040-1050, 1987.

WIDOMSKI, M.K.; STĘPNIŹWSKI, W.; MUSZ-POMORSKA, A. Clays of different plasticity as materials for landfill liners in rural systems of sustainable waste management. **Sustainability**, v.10, p 7-10, 2018.

WILBERFORCE, T.; BAROUTAJI, A.; SOUDAN, B.; AL-ALAMI, A. H.; OLABI, A. G. Outlook of carbon capture technology and challenges. **Science of The Total Environment**, v. 657, p. 56-72, 2019.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling**. 1. Ed. Alemanha: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2012.

WYLOCK, C. E.; BUDZIANOWSKI, W. M. Performance evaluation of biogas upgrading by pressurized water scrubbing via modelling and simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 170, p. 639-652, 2017

XIAFANG, L. V.; DAYONG, L.; YANG, L. SHIDONG, Z.; JIANGWEI, Z. HAO, J.; BOHUI, S.; ENTIAN, L. Study on methane hydrate formation in gas–water systems with a new compound promoter. **RSC Adv.**, v. 9, p. 33506-33518, 2019.

YOUSEF, A. M.; EL-MAGHLANY, W. M.; ELDRAINY, Y. A.; ATTIA, A. New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO<sub>2</sub> capture. **Energy**, v. 156, p. 328–351, 2018.

YUTTHALEKHA, T. et al. Hierarchical FAU-type zeolite nanosheets as green and sustainable catalysts for benzylation of toluene. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n. 15, p. 1244–1251, jan. 2017.

ZAIED, B. K. Biochar application as sustainable precursors for enhanced anaerobic digestion: A systematic Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Kuala Nerus, Terengganu, v. 9, n. 4, aug. 2021.

ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 324, n. March, p. 111270, 2021.

ZHAO, X. et al. Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFTS (tri reforming and Fischer–Tropsch synthesis) process: a feasibility study. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 2, p. 539-549, 2019.

ZHOU, K.; CHAEMCHUEN, S.; VERPOORT, F. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO<sub>2</sub> capture. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 2017, 79, 1414–1441.

ZIMNOCH, M.; NECKI, J.; CHMURA, L.; JASEK, A.; JELEN, D.; GALKOWSKI, M.; KUC, T.; GORCZYCA, Z.; BARTYZEL, J.; ROZANSKI, K.I. Quantification of carbon dioxide and methane emissions in urban areas: source apportionment based on atmospheric observations. **Mitig Adapt Strateg Glob Change**, v. 24, p. 1051-1071, 2019.