



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E
AMBIENTAL**

JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA-FILHO

**UTILIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR PARA PURIFICAÇÃO DO GÁS DE
ATERROS SANITÁRIOS**

FORTALEZA

2016

JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA-FILHO

UTILIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR PARA PURIFICAÇÃO DO GÁS DE
ATERROS SANITÁRIOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota
Coorientador: Prof.Dr. Adonay Rodrigues Loiola

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

F498u Filho, José Demontier Vieira de Souza.
Utilização de peneira molecular para purificação do gás de aterros sanitários / José Demontier Vieira de Souza Filho. – 2016.
85 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota.
Coorientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

1. resíduos sólidos. 2. biogás. 3. adsorção de CO₂. 4. zeólitas. I. Título.

CDD 628

JOSÉ DEMONTIER VIEIRA DE SOUZA-FILHO

UTILIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR PARA PURIFICAÇÃO DO GÁS DE
ATERROS SANITÁRIOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em: 26/07/2016

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Co-Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

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

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal do Ceará – IFCE

AGRADECIMENTOS

A Deus, engenheiro-mor do Universo.

Aos meus pais, José Demontier Vieira de Souza e Genecy Fernandes de Souza, pelo incentivo e compreensão, pelos recursos aplicados e pela confiança no meu potencial. Saibam que isto é por vocês.

Às minhas tias, Maria Margarida Vieira de Souza e Terezinha Fernandes Meziat, por auxílios e apoios.

À minha namorada, Amanda Vieira, pelo carinho e compreensão.

Ao meu orientador, Professor Doutor Francisco Suetônio Bastos Mota, pelo apoio, pelo conhecimento, pela confiança, pelos recursos utilizados e dispendidos e pela notável hombridade.

Ao meu co-orientador, Professor Doutor Adonay Rodrigues Loiola, por ter abraçado a causa deste Mestrado, pelos suportes materiais, pela dedicação e pela tranquilidade de um samuraio me repassar conselhos profissionais valorosos.

Ao Professor Doutor Ronaldo Stefanutti, pelo apoio concedido em termos materiais, pelos conselhos de vida e por acreditar na nobreza das pesquisas realizadas.

Ao Professor Doutor Ronaldo Ferreira do Nascimento, chefe do LabPOA – Laboratório de Processos Oxidativos Avançados e do LAT – Laboratório de Análises de Traços.

Ao LPACO₂ – Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ –, em especial ao Professor Doutor Moisés Bastos-Neto, a Enrique Vilarrasa – pelas importantes medições –, à Karine Oliveira – por novas medições – e outros que não recordo nomes, mas foram solícitos e eficazes em me auxiliar.

Ao LMN – Laboratório de Materiais Nanoestruturados –, dedicando gratidão ao Professor Adonay Rodrigues Loiola, à doutoranda Raquel Bessa – pelas instruções –, ao

doutorando Édipo Silva – pelos suportes dados e pelos momentos de descontração – e aos outros integrantes de outros laboratórios que sempre me trataram com cortesia e me receberam muito bem em suas instalações.

Aos profissionais do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia – ASMOC –, em especial Valdenísio, Márcio e Gleison Amorim, por terem dado todo o suporte necessário nas visitas e trabalhos desenvolvidos no Aterro.

Aos amigos do Curso de Mestrado, pelos momentos agradáveis e pelo bom ambiente de dedicação, em especial Herbert Medeiros, Natanael Barros, Fábio Oliveira, Herivanda, Diego Menezes, Antônia Samyla, Yuri Fernandes, Guilherme Brito, Elvis Kevin e outros os quais pela falha de memória, peço perdão por não recordar os nomes no presente momento.

Aos amigos excêntricos ao Curso de Mestrado: Pedro Aldrim, Ailson Rabelo, Daniel, Edson, Luís Fernando, Daniel Lucena, Cláudio Aquino, Marciel Barros, Felipe Marciel e outros de grande importância, que mesmo longe, em suas circunstâncias, por seus motivos, alimento verdadeiro afeto.

Ao Max Barbosa, pelo enorme e diferencial apoio no curso das atividades. Meus sinceros agradecimentos e também, pela oportunidade de ter sua amizade!

Ao Ari Clécio Alves de Lima, pelos suportes e apoios necessários.

Ao CNPq, pela bolsa de Mestrado.

RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos, RSU, gerados diariamente pela dinâmica de funcionamento da sociedade, representam um sério problema ambiental, trazendo consequências. A matéria orgânica, presente nos RSU, sofre decomposição anaeróbia, nos aterros sanitários, produzindo uma mistura gasosa: o biogás de aterro. Cerca de 45% a 55% do biogás de aterros sanitários é formado por metano (CH_4), constituindo-se como uma excelente matriz energética frente às outras em vigor e também, renovável. Todavia, o CO_2 , como produto da digestão anaeróbia, necessita ser removido. Cerca de 35% do biogás de aterro é formado por dióxido de carbono, este que além de poluir o meio ambiente atmosférico, não libera energia em processo de combustão. A remoção do CO_2 pode ser realizada por meio da técnica de adsorção. A adsorção é um mecanismo de separação que envolve uma fase fluida – os componentes a serem separados e uma fase sólida – o sólido adsorvente. Para a realização da remoção do CO_2 , empregou-se como sólido adsorvente, peneiras moleculares do tipo zeólita 4A. As zeólitas possuem micro cavidades denominadas poros, onde ocorre adsorção. Uma importante propriedade das zeólitas é a área superficial, pois representa a oferta de espaço para que a adsorção seja potencializada. Após as sínteses das zeólitas, aplicaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura – MEV – e de difração de raios-x – DRX –, a fim de caracterizá-las. Procedeu-se com experimentos de adsorção de mistura CO_2/CH_4 , aplicando-se a isoterma de Langmuir. Esta, adaptou-se bem aos dados experimentados. As zeólitas produzidas foram conformadas em *pellets* e assim, introduzidas em cartuchos de quartzo. No Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia – ASMOC –, escolheu-se três drenos de emissão de biogás. As remoções de CO_2 cresceram com o aumento das massas de zeólitas. Houve também a remoção de outros componentes presentes no biogás. A capacidade de adsorção por cartucho não sofreu variações bruscas. As zeólitas se mostraram bastante seletiva para o CO_2 frente ao CH_4 . Cartuchos com massas menores sofreram saturação em menos tempo, justificando a eficácia da separação. Todavia, por ser um material considerado novo na purificação do biogás de aterro, merece ser explorado cientificamente.

Palavras-chave: Resíduos sólidos. Biogás. Adsorção de CO_2 . Zeólitas.

ABSTRACT

Urban Solid Wastes – USW – generated daily by the operating dynamics of society, represent a serious environmental problem, bringing consequences. The organic matter present in the MSW undergoes anaerobic decomposition in landfills, producing a gas mixture: landfill biogas. About 45% to 55% of landfill biogas consists of methane (CH_4), constituting as an excellent energy front matrix other in force and renewable. However, CO_2 as a product of anaerobic digestion, needs to be removed. About 35% of landfill biogas is composed of carbon dioxide, in addition to this that pollute the atmospheric environment, does not release energy in the combustion process. The CO_2 removal can be accomplished by adsorption technique. Adsorption is a separation mechanism that involves a fluid phase – the components to be separated and a solid phase – solid adsorbent. To perform the removal of CO_2 , it was employed as a solid adsorbent, molecular sieve type 4A zeolite. Zeolites have micro cavities called pores where adsorption no occurs. An important property of zeolitas is the surface area as it provides space for the adsorption to potentially take place. The obtained zeolite was characterized by means of techniques such as scanning electron microscopy techniques - SEM - and X-rays diffraction - XRD. It proceeded with mixed adsorption experiments of $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$, applying the Langmuir isotherm, which this adapted well to experienced data. The zeolites produced were formed into pellets and thus introduced in quartz cartridges. In Landfill West Metropolitan Caucaia - ASMOC – was chosen three biogas emission drains. The CO_2 removal increased with increasing mass of zeolites. There was also there moval of other components present in the biogas. The adsorption capacity per cartridge did not undergo abrupt changes. Zeolites have proven very selective for CO_2 front of CH_4 . Cartridges with smaller masses suffered saturation in less time, justify in the effectiveness of separation. However, being a material considered new in landfill biogas purification, it deserves to be explored scientifically.

Keywords: Solid waste. Biogas. Adsorption of CO_2 . Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) nos anos de 2012 e 2013	22
Figura 2	– Percentuais dos resíduos sólidos urbanos do Brasil para o ano de 2010	23
Figura 3	– Deposição de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário.....	25
Figura 4	– Dreno de captação e escape de gás de aterro	27
Figura 5	– Fases de estabilização na decomposição da matéria orgânica nos resíduos sólidos urbanos	32
Figura 6	– Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC).....	49
Figura 7	– Zeólita 4A	50
Figura 8	– Reator de síntese de zeólitas.....	51
Figura 9	– Estufa para remoção de água em zeólitas	52
Figura 10	– Centrífuga da Epperdorf® utilizada nas lavagens das zeólitas.....	53
Figura 11	– Almofariz utilizado na maceração das zeólitas 4A	54
Figura 12	– Peneiras de aço	55
Figura 13	– Pellets de zeólitas 4A confeccionados em formato de roscas	56
Figura 14	– Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das zeólitas 4A ..	57
Figura 15	– Esquema da balança de suspensão magnética	58
Figura 16	– Cartucho contendo amostra mensurada em peso de zeólitas 4A	59
Figura 17	– Filtro de retenção de vapores oriundos do biogás de aterros sanitários tipo Midisart.....	59
Figura 18	– GEM 5000 da Landtech® em operações no ASMOC	60
Figura 19	– Difratoograma da amostra de zeólitas 4A	62

Figura 20	–	Micrografias das zeólitas 4A obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com diversos aumentos. a) 500X; b) 1000X; c) 5000X; d) 15000X; e) 40000X.....	64
Figura 21	–	Experimento de adsorção de CO ₂ puro em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar	67
Figura 22	–	Experimento de adsorção de CH ₄ puro em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar	68
Figura 23	–	Experimento para adsorção da mistura em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar	69
Figura 24	–	Medições realizadas no Dreno 1 (% CO ₂ : 42,90)	75
Figura 25	–	Medições realizadas no Dreno 2 (% CO ₂ : 40,30)	75
Figura 26	–	Medições realizadas no Dreno 3 (% CO ₂ : 42,29)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição média do biogás em aterros sanitários brasileiros.....	35
Tabela 2	– Composições do gás natural, de aterros sanitários e de biodigestores	37
Tabela 3	– Frações molares adsorvidas da mistura 50%(CO ₂) / 50%(CH ₄)	70
Tabela 4	– Medições iniciais realizadas no ASMOC, para três drenos	72
Tabela 5	– Porcentagens de CH ₄ e CO ₂ e outros componentes nos gases dos drenos 1 2 e 3, após passagem pelos cartuchos com as zeólitas	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ASMOC	Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia
DQOI	Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
DRX	Difração de Raios-X
GEM	Gas Extration Monitor
LabPOA	Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
LMN	Laboratório de Materiais Nanoestruturados
LPACO ₂	Laboratório de Pesquisas em Adsorção de CO ₂
LRX	Laboratório de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PSA	Pressure Swing Adsorption
PVA	PolyVinylAlcohol
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade (S.I.)</i>
°C	unidade de temperatura	Celsius
A	diâmetro de poro	angstrom
a_s	area superficial da zeólita	m ² /g
$b_{,i}$	força de interação de um adsorvente i	-
$b_{,j}$	força de interação de um adsorvente j	-
I	intensidade de difração de raios-X	u.a.
L	número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)	-
n	número de mol	mol
$n_{,i}$	número de moles da espécie i	mol
$n_{,j}$	número de moles da espécie j	mol
n_m	moles adsorvidos numa monocamada	mol
P	pressão da fase gasosa	bar, atm
$P_{,i}$	pressão parcial do componente i	bar, atm
$P_{,j}$	pressão parcial do componente j	bar, atm
P°	pressão de saturação do adsorbato	bar, atm
$q_{,i}$	quantidade em moles de i adsorvida	mol
$q_{,j}$	quantidade em moles de j adsorvida	mol
$q_{m,i}$	quantidade máxima de i adsorvida	mol
$q_{m,j}$	quantidade máxima de j adsorvida	mol
$v_{,i}$	volume ocupado pela espécie i	m ³
$v_{,j}$	volume ocupado pela espécie j	m ³
X_i	fração mássica de i em líquido	-
X_j	fração mássica de j em líquido	-
$x_{n,i}$	fração molar da espécie i	-
$x_{n,j}$	fração molar da espécie j	-
$x_{v,i}$	fração volumétrica da espécie i	-
$x_{v,j}$	fração volumétrica da espécie j	-
Y_i	fração mássica de i em gás	-

Y_j	fração mássica de j em gás	-
α	fator de separação em adsorção	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS E HIPÓTESES	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
2.3	Hipóteses	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Resíduos Sólidos Urbanos	22
3.2	O gás de aterro	26
3.3	O aproveitamento do gás de aterro	29
3.4	Cinética de formação do metano	31
3.5	A purificação do gás de aterro	36
3.5.1	<i>Adsorção</i>	40
3.5.2	<i>Zeólitas</i>	41
3.5.3	<i>Zeólita A e Zeólita 4A</i>	43
3.5.4	<i>Adsorção e caracterização dos adsorventes</i>	43
3.5.5	<i>Calor de adsorção</i>	45
3.5.6	<i>Equilíbrio termodinâmico na adsorção</i>	46
3.5.7	<i>Isotermas de Adsorção</i>	47
3.5.8	<i>O modelo de adsorção de Langmuir</i>	48
4	MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1	Delimitação da Pesquisa	49
4.2	Exploração in loco	49
4.3	Estudo de processos de purificação do biogás de aterro sanitário	50
4.4	Adoção do mecanismo de purificação do biogás de aterro sanitário	50
4.5	Síntese de zeólitas 4A	51
4.5.1	<i>Mistura</i>	51
4.5.2	<i>Envelhecimento</i>	52
4.5.3	<i>Cristalização</i>	52
4.5.4	<i>Lavagem</i>	54
4.5.5	<i>Secagem na Estufa</i>	54
4.5.6	<i>Maceração</i>	54

4.5.7	<i>Peneiramento</i>	55
4.5.7	<i>Preparação de pellets</i>	56
4.6	Caracterização das zeólitas 4A	57
4.6.1	<i>Difração de Raios-X</i>	57
4.6.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	57
4.7	Ensaio experimental de confirmação	58
4.8	Preparação das zeólitas 4A para emprego real no ASMOC	59
4.9	Medições de biogás de aterro	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Difração de Raios-X	62
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
5.3	Adsorção de CO₂ em Mistura CO₂/CH₄	67
5.4	Emprego dos Cartuchos com Zeólitas 4A no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC)	72
5.5	Medições gasosas no ASMOC	73
5.6	Purificação do Biogás do ASMOC	74
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	79
6.1	Conclusões	79
6.2	Recomendações	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

A disposição dos resíduos sólidos se configura como um problema que merece enfrentamento rápido, haja vista que as populações, tanto urbanas como rurais, onde predominantemente o crescimento é urbano, representam mais fontes de consumo e, também, de geração de resíduos (CASTILHOS, 2006). O surgimento de soluções para o manejo dos resíduos sólidos, em especial do tipo urbano, pelo seu desproporcional tamanho em relação aos resíduos sólidos rurais, necessita de um sistema integrado onde o meio ambiente seja o principal fator a ser contemplado (REICHERT, 2007).

Os aterros sanitários são locais projetados para o acondicionamento correto de resíduos sólidos, de forma ambientalmente viável e sob constante gerenciamento. Diferentemente dos lixões, os aterros têm mecanismos de engenharia para o tratamento dos lixiviados oriundos da decomposição da matéria orgânica e, também, no tocante aos gases gerados (CASTILHOS, 2006). Gomes (2009) define aterro sanitário como um método para dispor resíduos sólidos no solo, empregando técnicas de engenharia para tal, reduzindo ao máximo o volume e controlando os produtos da decomposição do lixo de forma que o meio ambiente não sofra prejuízos. Como é sabido pela literatura científica, uma parte considerável dos resíduos sólidos urbanos é formada por materiais orgânicos e biodegradáveis. Após processos microbiológicos, várias substâncias são geradas, como o metano, o dióxido de carbono, o ácido sulfídrico e os ácidos graxos voláteis. O chorume, líquido viscoso e escuro e bastante fétido, também é produzido mediante os processos supracitados.

No caso dos aterros sanitários, o manejo do chorume evita a poluição de corpos hídricos e do lençol freático, tendo ainda que a aplicação de projetos que recuperam o gás produzido pela oxidação de parte do lixo reduz o efeito estufa – o metano é vinte e uma vezes pior do que o dióxido de carbono em termos de aquecimento global – bem como, o aproveitamento de metano para geração de energia (GOMES, 2009). O biogás, comumente chamado de gás de aterro, é o produto gasoso resultante da decomposição da matéria orgânica nos aterros sanitários (KJELDSSEN et al., 2002).

No Brasil, o estudo de considerações para o aproveitamento de gás de aterro vem sendo cada vez mais recorrente, uma vez que a nossa matriz energética é hídrica, tendo outras

também, onde a inclusão da fatia de energia oferecida pelo aproveitamento pode reduzir, de forma sensível, o custo pago pelo consumo de eletricidade. Além disto, reduz também as emissões de gases para a atmosfera, contribuindo para o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) (FILHO, 2005).

O uso de aterros sanitários é muito interessante devido ao baixo custo para que haja a deposição de grandes quantidades de lixo, sem prejudicar o meio ambiente (MOHAJERI, 2010). Além disto, um aspecto atraente é o aproveitamento do gás gerado, o qual contém uma fração positiva de metano.

Embora os lixiviados se apresentem como um problema muito sério presente em aterros sanitários e nos lixões, a produção de gases também gera uma parcela bastante insalubre para o meio ambiente. Ocorre que cerca de 45% a 55% da composição dos gases produzidos pela decomposição da matéria orgânica em aterros sanitários é metano (LIMA, 2002).

Do ponto de vista energético, o não processamento do gás de aterro sanitário para a captação de metano é um desperdício de energia (CALABRÓ et al., 2010). Vale ressaltar que, com o aumento das populações nas grandes cidades, as demandas de energia crescem proporcionalmente, e, por vias práticas, o fornecimento de energia apenas por via hídrica poderá se tornar inviável, sendo isto mais uma motivação para a captação do gás metano presente nos aterros. Ocorre que o gás consiste em uma mistura de CO_2 (gás carbônico), CH_4 (metano), H_2S (ácido sulfídrico, com alto potencial corrosivo), AGV (ácidos graxos voláteis) e siloxanos. O metano aparece em maior teor, seguido pelo gás carbônico e os demais, traços (MACIEL, 2003).

O aproveitamento do gás de aterro só é viável se o teor de metano presente for o maior possível, haja vista que os gases restantes não possuem poder calorífico. Nas vias práticas, já existem mecanismos reais de aproveitamento, porém alguns bastante onerosos e complexos. A remoção do gás sulfídrico também é essencial, haja vista que o mesmo possui elevado poder corrosivo, gerando riscos de degradação para estruturas metálicas que são utilizadas no processamento do biogás (BRAZ, 2003).

A remoção do CO₂ em misturas já é uma operação muito recorrente em atividades de processamento de gases na atualidade, entretanto, se caracteriza pelo alto custo. O uso de peneiras moleculares denominadas de zeólitas consiste em separar uma mistura de gases por meio de um processo físico-químico denominado adsorção (NEVES e SCHVARTZMAN, 2004).

As zeólitas são compostos do tipo alumino-silicatos hidratados, com uma estrutura de perfil cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva, em si. Diferem dos adsorventes mais comuns, pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela elevada capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares, como o gás carbônico e o metano (BAERLOCHER, 2007).

A adsorção é um fenômeno diferente da absorção. Neste, uma substância adere e fica aprisionada na superfície, ganhando estabilidade. Na adsorção, forças de cunhos intermoleculares geram aderências em moléculas de uma substância que se deseja fazer a retenção, e, após isto, variando-se a temperatura, por exemplo, tais interações são desfeitas e as moléculas se desprendem da superfície em que estavam (NEVES e SCHVARTZMAN, 2004).

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de adsorção para a remoção do CO₂, em especial do gás do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), localizado na cidade de Caucaia, Ceará, Brasil. Para isso, foram confeccionadas zeólitas em laboratório, verificando-se, em seguida, a adsorção de CO₂ sintético, como uma configuração de validação das peneiras moleculares produzidas e, daí partiu-se para a remoção de CO₂ contido no gás do aterro. Por fim, foram obtidos resultados satisfatórios quanto ao teor de metano no gás processado após o serviço de remoção de gás carbônico, até findá-lo em traços.

2 OBJETIVOS E HIPÓTESES

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a purificação do gás de aterro sanitário, com remoção bruta de CO₂ por meio de processo de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a aplicação de diferentes materiais zeólitas no processo de remoção de CO₂ presente em gás de aterro de resíduos sólidos;
- Estudar a utilização de materiais zeólitas, buscando-se os de menor custo;
- Desenvolver mecanismos de separação de ácido sulfídrico em biogás de alto teor.

2.3 Hipóteses

As hipóteses estabelecidas neste trabalho, então, são:

- a) A literatura científica estabelece que o teor médio de metano em gases de aterro sanitário é em torno de 45%-55%, com o CO₂ aparecendo com cerca de 35%, devendo ser removido para aumentar o poder calorífico do gás de aterro.
- b) A disponibilidade de carbono orgânico em grande quantidade eleva bastante a produção de gás de aterro. No Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), esta disponibilidade é descentralizada, ocorrendo produções de gases díspares em vários pontos.
- c) No ASMOC, o teor de H₂S é bastante elevado, haja vista que ocorre o depósito constante de alimentos em estado de perecimento, oriundo de granjas. O excesso de H₂S entra na composição do gás de aterro, apresentando-se como um problema devido à toxicidade e corrosão do referido gás.
- d) A remoção de H₂S representa uma projeção futura ou continuidade deste trabalho.

- e) A remoção de CO_2 visa purificar o gás de aterro e elevar o seu poder calorífico, sendo tal remoção, neste trabalho, mais importante do que a remoção de ácido sulfídrico.

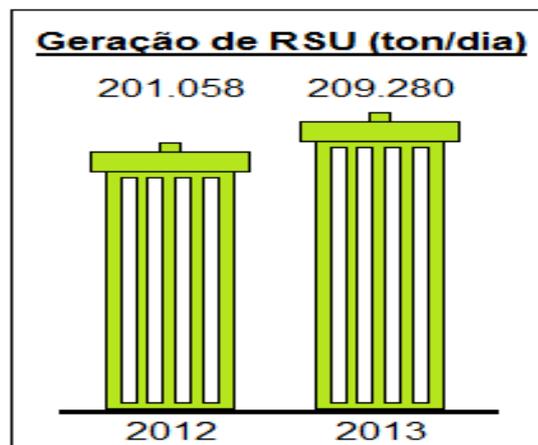
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Sólidos Urbanos

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são definidos como materiais heterogêneos (naturezas orgânica e inorgânica), oriundos das atividades humanas, podendo então serem reaproveitados para fins econômicos e livrando a saúde pública da elevação de doenças, além disso, preservando o meio ambiente (FUNASA, 2004).

No ano de 2013, o Brasil produziu mais de 209 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia, representando um acréscimo de mais de 4% em relação a 2012 (ABRELPE, 2013). Isto mostra a tendência anual crescente na geração do lixo em nosso país, aumentando então as preocupações futuras sobre o processamento dos rejeitos (Figura 1).

Figura 1 - Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) nos anos de 2012 e 2013



Fonte: ABRELPE, 2013.

Conforme Hogan (1993), o alto crescimento das cidades grandes vive em descompasso com a falta de infraestrutura adequada para grandes populações, onde as consequências ambientais serão sentidas em curto e longo prazos. O dinamismo da sociedade moderna tem impactado fortemente sobre as atividades de produção e consumo, tendo como efeito colateral a geração de resíduos. Os tipos são os mais variados, como os residenciais, hospitalares, industriais, comerciais, de varrição etc. (BOGNER, 2007). Após a geração, os resíduos são destinados para o descarte, onde a grande maioria ainda não é acondicionada da forma correta para recolhimento e, em seguida, deposição. A fim de satisfazer as necessidades ambientais no tocante ao destino do lixo, por meio de critérios de engenharia, são

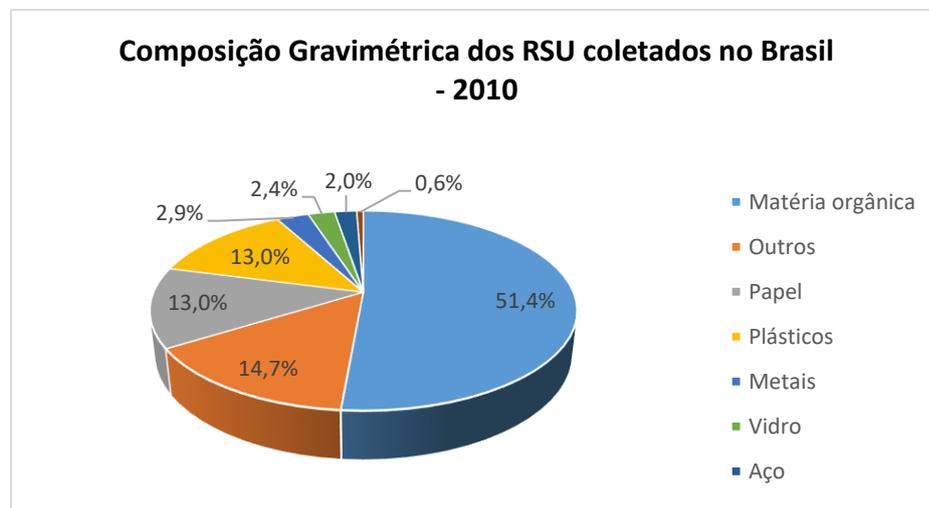
desenvolvidos locais denominados de aterros sanitários, tendo por objetivo o recebimento e tratamento de resíduos sólidos, sendo estes em grande proporção advindos do setor urbano (GOUVEIA, 2010).

A composição do lixo varia com a classe social, uma vez que existe uma relação bem direta entre poder aquisitivo e consumo. Sobre os resíduos sólidos urbanos, as composições destes são basicamente de plásticos, papéis, vidros, metais e orgânicos. Existe uma relação muito próxima entre composição do lixo e poder aquisitivo e fatores geográficos e culturais. À despeito disto, os fatores econômicos incidem bastante na dinâmica do lixo.

O conhecimento destas características permite fundamentar melhor os métodos de gestão dos resíduos sólidos, haja vista que o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo visa ao crescimento de forma sustentável.

Na Figura 2 apresentam-se a composição percentual dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.

Figura 2 - Percentuais dos resíduos sólidos urbanos do Brasil para o ano de 2010.



Fonte: IBGE (2010)

De acordo com a ABNT (2004), os resíduos sólidos urbanos podem ser classificados de acordo com a seguinte forma:

- Natureza física: secos e molhados
- Composição: matérias orgânicas e inorgânicas
- Riscos potenciais à natureza e saúde pública: perigosos e não perigosos
- Origens: domiciliar, comercial, público, hospitalar, industrial, construção civil, portuário.

Os RSU podem ser subdivididos em classes:

Classe I: São resíduos que representam risco à SAÚDE e ao MEIO AMBIENTE devido às suas corrosividades, toxicidades, reatividades e patogenicidades.

Classe II: São enquadrados em *IIA* (combustibilidade, solubilidade em água, biodegradabilidade), sendo então NÃO INERTES, e em *IIB*, sendo INERTES (não reagem, não solubilizam, não corroem, apresentando apenas turbidez e mudança de cor quando em contato com água destilada).

No Brasil, é de competência do Poder Público, a gestão dos resíduos sólidos urbanos, sendo fundamental a destinação e trato corretos para que não ocorram prejuízos ao meio ambiente (BRASIL, 2008).

A prática de lixões no Brasil é algo muito recorrente, obrigando às iniciativas públicas a acelerarem o cumprimento do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que deu aos municípios brasileiros que ainda não regularizaram as suas situações, a oportunidade de construir aterros de modo a eliminarem os lixões.

Alguns municípios utilizam os ditos ‘aterros controlados’, que não passam de locais sem estruturas dignas de gerenciamento de resíduos cobertos com terra, descuidando então do tratamento de lixiviados e a liberação constante de gases (DING et al., 2001).

Aterros sanitários são locais projetados, com recursos de engenharia sanitária, para o recebimento e acondicionamento do lixo, onde ocorre o encerramento do ciclo de vida material. No caso dos lixões, o despejo frequente e indiscriminado de resíduos gera inúmeros problemas dos pontos de vista ambiental e de saúde pública. Já com os aterros, a reutilização

de materiais recicláveis e a gestão de degradação da matéria não-recalcitrante são acompanhados por cabimentos tecnológicos e ambientais(IPT/CEMPRE, 2000).

Na Figura 3 apresenta-se a deposição de resíduos em um aterro sanitário.

Figura 3 - Deposição de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário.



Fonte: www.cascavel.pr.gov.br

Além disto, diariamente as grandes metrópoles produzem grandes quantidades de lixo e, com o avanço da civilização moderna, tem sido cada vez mais difícil e oneroso adequar espaços próximos às grandes cidades para o recebimento e processamento de resíduos sólidos.

Dados do IBGE no ano de 2005 já apontavam que, no Brasil, cerca de 36% dos resíduos sólidos urbanos eram conduzidos para aterros sanitários, uma outra elevada porcentagem para aterros controlados, os quais, infelizmente, não possuem os métodos de gestão mais corretos exigidos pelo cenário ambiental moderno (EPA, 2006).

No ano de 2002, o IBGE realizou novo levantamento e concluiu que apenas 13% do total do lixo urbano era levado para aterros sanitários e 16% para aterros controlados, ficando a grande maioria restante destinada a vazadores à céu aberto (EPA, 2006).

3.2 O gás de aterro

Nos aterros sanitários, diariamente, grandes cargas de resíduos sólidos urbanos chegam diariamente para que ocorra a deposição e demais processos microbiológicos, dentre eles, a decomposição anaeróbia (CHERNICHARO, 2007).

O lixo, propriamente dito, dependendo da qualidade do aterro e de suas operações gerenciais, procede com a separação dos resíduos recicláveis e não recicláveis. Estes são subitamente aterrados, em grandes valas, depois, cobertos com terra, com cerca de cinquenta centímetros de espessura (BRAZ et al., 2003).

Com o passar do tempo, a matéria orgânica ali depositada sofrerá processos reducionais de decomposição, sendo eles a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese e, por último, a metanogênese, esta de grande interesse, pois dela provém a formação do gás metano. Vale então ressaltar que as demais etapas anteriores possuem grande fundamentação na formação do biogás, pois são etapas de cogeração, ou seja, é de grande importância que tais processos ocorram de forma satisfatória, o que é muito bem equilibrado pela natureza (CHERNICHARO, 2007).

A hidrólise consiste na quebra de macromoléculas em micromoléculas, como por exemplo, a fragmentação de proteínas em aminoácidos, a decomposição de grandes cadeias de ácidos carboxílicos em aldeídos, a fragmentação da celulose em ligninas, e assim por diante (CHERNICHARO, 2007). Na acidogênese, bactérias denominadas acidogênicas utilizam os subprodutos da hidrólise e produzem ácidos carboxílicos tais como valérico, pirúvico, butírico e etc (FILHO, 2005).

A acetogênese é a geração de acetatos a partir dos subprodutos da acidogênese, por micro-organismos de porte semelhante aos da acidogênese. Por último, as arqueiasmetanogênicas produzem gás hidrogênio, gás metano, dióxido de carbono e água por meio dos subprodutos anteriores (LIMA, 2002).

No final, o biogás é a mistura de vários gases formados durante esses processos de decomposição da matéria orgânica, sendo então elencados o metano, o dióxido de carbono, a amônia, o ácido sulfídrico, o gás hidrogênio e até o vapor de água (CHERNICHARO, 2007).

O biogás é definido como uma mistura de gases contendo CO_2 e CH_4 em elevadas quantidades – o metano aparece, de acordo com a literatura científica, com cerca de 45%-55% em composição –além de outros componentes em menores proporções, os traços – pois aparecem em porcentagens ínfimas, mas com suas particularidades que merecem atenção – como os gases nitrogênio, hidrogênio, amônia, oxigênio e sulfídrico ou ácido sulfídrico (CHERNICHARO, 2007).

O biogás tem sido captado em aterros sanitários através de drenos, como o mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Dreno de captação e escape de gás de aterro.



Fonte: www.ipdsa.org.br

Essa mistura é produto da digestão anaeróbia de diversos tipos de biomassa ou comunidades microbianas, podendo ser encontrada em locais onde a matéria orgânica sofre decomposição. É um gás incolor, com alto teor combustível, em virtude da presença do componente metano, e detém um poder calorífico que pode variar na faixa de 5.000 a 7.000 kcal/m³ (PETERSSON et al., 2009).

O poder de geração de energia do biogás é determinado então pelo teor de metano na mistura. A energia que o gás detém pode ser analisada por dois parâmetros termodinâmicos com elevadas relevâncias na calorimetria, sendo eles o valor calorífico superior – ou poder calorífico superior – e o valor calorífico inferior – ou poder calorífico inferior. O poder calorífico superior é a energia liberada com capacidade de condensar a água formada pela

combustão do biogás. A condensação da água ocorre, pois com a liberação dessa energia o vapor atinge o seu ponto de orvalho, o que, pela termodinâmica, é o ponto onde ocorre a condensação da primeira gota do que antes era vapor. O poder calorífico inferior é o menor valor liberado de energia para que a água formada pela combustão do biogás comece a condensar, só que, dessa vez, em menor quantidade (THRÄN et al, 2014).

O biogás é um excelente combustível e, por conter metano e gás carbônico, pode ser reaproveitado na confecção de outras matérias primas, entrando como síntese de produção. Entretanto, no Brasil, ainda carece de muitos projetos ambiciosos para que haja o aproveitamento dessa fonte de energia, no mínimo interessante (PETERSSON et al., 2009).

Mesmo sabendo que existem aplicações que precisam que o gás sofra purificação primeiramente, tomando como exemplo, disponibilizar gás natural nas residências de uma cidade, as metodologias de uso do biogás são voltadas para a produção de energia em operações puramente fabris (DEGANUTTI et al, 2002).

O uso do biogás está diretamente dependente da origem de produção. As grandes fontes de produção de biogás são em aterros sanitários, a exemplo deste trabalho, como também em biodigestores e em operações que envolvam a exploração de poços de petróleo. Em aterros sanitários, por possuírem acesso, de certo modo, facilitado, e também pela elevada deposição de matéria orgânica nesses locais, é chamada a atenção no que tange ao aproveitamento de energia nestas situações (PETERSSON et al., 2009).

Desse modo, tendo a fonte de biogás definida, os componentes do mesmo sofrem análises, tomando cada processamento tendo uma exigência de padrão de qualidade de gás diversificado. No geral, tomando a aplicação do biogás para simples combustão em caldeiras ou aplicação direta em turbinas, não demanda precisão de um tratamento mais sensível, merecendo atenção apenas o aspecto da corrosão em virtude da presença do ácido sulfídrico, uma vez que o seu poder de degradação possui teor significativo (DEGANUTTI et al, 2002).

Entretanto, outras aplicações mais específicas, como a veicular, exige um pré-tratamento por causa dos siloxanos, pois a sua combustão gera particulados que se acumulam sobre as engrenagens e partições, trazendo sérios prejuízos à mecânica. Mas, de qualquer modo, a maior purificação de interesse é a remoção de dióxido de carbono, pois este diminui

sensivelmente o poder calorífico do biogás, uma vez que ocupa elevado volume. Outro fator também é que este óxido não tem entalpia de queima (PETERSSON et al., 2009).

O emprego de tecnologias para purificação do gás de aterro funciona com o objeto de qualificar o gás, adequar requerimentos legislativos e potencializar o valor calorífico do mesmo com o enriquecimento de metano. As metodologias disponíveis hoje são adsorção (com emprego do PSA), absorção (em torres), e por lavagem com água (PETERSSON et al., 2009). A Resolução N° 8 da ANP (Agência Nacional do Petróleo), de 30/01/2015, estabelece os critérios de especificidade para comercialização do biometano em território nacional brasileiro. Na Região Norte, a fração molar de metano que deve estar presente no biometano é entre 90% e 94%. Nas demais Regiões, a fração molar mínima é de 96%. Já as frações molares em termos de dióxido de carbono (CO₂), para todas as Regiões, deve ser de 3% (ANP, 2015).

3.3 O aproveitamento do gás de aterro

O mundo moderno está extremamente dinâmico e os processos que conduzem a sociedade ao crescimento não param. Outro aspecto a ser levado em consideração são as fontes de energia que disponibilizam tais processos. Indústrias, residências, universidades, hospitais e diversos postos de trabalho necessitam diariamente de alimentações energéticas para que possam dar continuidade a suas ações.

Entretanto, as fontes de energia não se multiplicaram com os anos, pelo contrário, tal efeito ocorreu com a população do mundo, como já previa o sábio cientista Thomas Malthus com a “Teoria Malthusiana”. Assim, nos dias de hoje, os países que estão ou sempre estiveram em ascensão, buscam as formas mais variadas e possíveis de fonte de energia, podendo então serem citadas a solar, a eólica e, também, a oriunda dos aterros sanitários e processos de tratamento anaeróbio.

O gás de aterro sanitário é um subproduto de grande valor agregado oriundo da digestão anaeróbia e que desperta um interesse muito grande sob o ponto de vista energético. Os aterros sanitários são verdadeiras ‘minas’ de gás metano. Como esse gás é encontrado em grandes quantidades, o seu aproveitamento ou adaptação para o gás natural se mostra como uma alternativa bastante viável nos dias de hoje (GUGLIUZZA e BASILE, 2014).

Atualmente, há diversas maneiras de aproveitar o ‘gap’ energético presente nos resíduos sólidos deixados nos aterros sanitários. Entretanto, para que o biogás gerado seja captado em grande volume sem desperdícios para atmosfera, algumas medidas precisam ser aplicadas no aterro.

O aterro sanitário que possui padronização com as normas nacionais e um sistema de captação com boa eficiência de biogás é disponibilizado para exploração energética por empresas do setor privado.

No caso do Brasil, o descarte dos resíduos sólidos urbanos com a devida impermeabilização do solo (uso de geomanta) e aproveitamento do biogás é chamado de aterro sanitário (CONDE et al., 2014).

Tomando uma avaliação sobre as formas de produção de energia que estão em disponibilidade, a maior parte gera um impacto prejudicial bastante incisivo ao meio ambiente, principalmente em relação à geração de energia na queima do carvão, que foi a soleira da indústria por muito tempo. Assim, em virtude do aumento de temperatura e da dilapidação da qualidade de vida da humanidade, recentemente ficou ostensiva a busca por tecnologias ditas verdes e outras formas de geração de energia que lancem menos gases prejudiciais à atmosfera terrestre (SILVA, 2008).

Assim, com o biogás em disponibilidade, várias etapas de purificação necessitam ser realizadas para retirar alguns componentes prejudiciais aos equipamentos de processamento do gás de aterro sanitário e para que o mesmo seja enriquecido com metano, produzindo a corrente desejada de metano com alto grau de pureza.

Esta precisão decorre do fato de que a presença de elevados volumes de dióxido de carbono e de demais traços, como o ácido sulfídrico e amônia, não diminuem o poder calorífico do biogás ou gás de aterro reformado, bem como, impeçam que durante a queima do gás de aterro os componentes em traços não prejudiquem as partições mecânicas.

Para essa limpeza do biogás há tecnologia em disponibilidade viável de modos técnico e econômico. A matriz delas é a utilização de membranas para separação dos gases. Tal método é vistoso por ser mais barato, por não demandar equipamentos robustos e,

consequentemente, ser uma planta miniaturizada, e por não gerar produtos efluentes na separação (MAKARUK et al, 2010).

Há pouco tempo atrás, o lixão de Gramacho, no Rio de Janeiro, finalizou suas atividades de depósito de resíduos e autorizou a exploração do biogás gerado. Ali, a usina funciona com a tecnologia de reforma a vapor, para a sanção de contaminantes sulfurosos, e utiliza turbinas a gás para gerar energia e calor.

Todavia, tal forma de gerar energia possui uma eficiência de cerca de 34,8% e elevado valor de investimento nas atividades. Se uma planta de membranas fosse alocada, a produção de biogás e seu consequente uso como gás natural ou uso em veículos automotores seria um processo mais interessante (MOLINO et al., 2013).

3.4 Cinética de formação do metano

A degradação da matéria orgânica nos aterros sanitários não é um processo célere, pois a diversidade de substratos é grande e cada um possui, um mecanismo de decomposição. De acordo com Farquhar e Rovers (1973), a produção de biogás possui quatro fases distintas, sendo que a primeira possui uma concentração alta de oxigênio.

Na segunda, ocorre o crescimento vertiginoso da concentração de CO_2 , fruto de intensa atividade microbiana devido à respiração celular das bactérias envolvidas no processo.

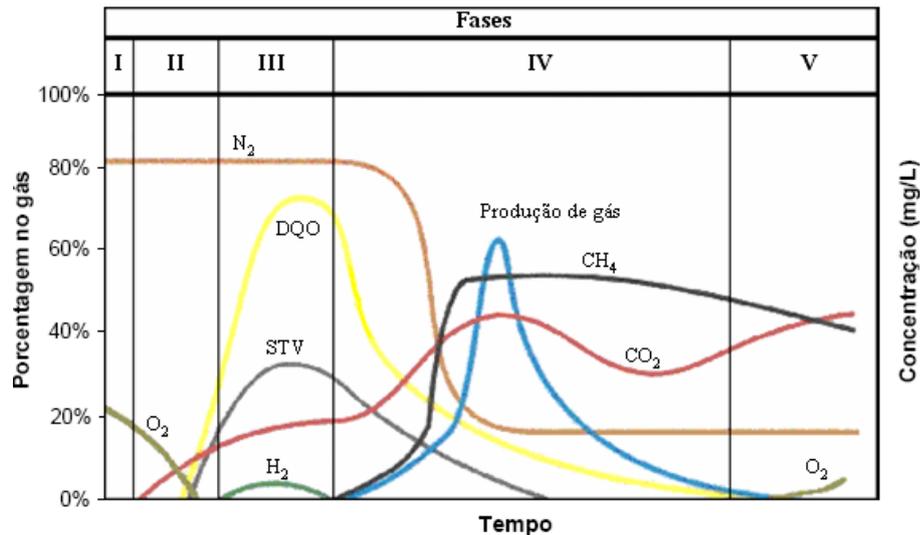
Na terceira fase, a concentração de CO_2 passa a cair e a de metano, CH_4 , passa a crescer significativamente. Na quarta e última fase, as concentrações de ambos os gases se estabilizam, pois a atividade metanogênica já alcançou o ponto de saturação.

Stanforth (1979) diz que a formação de metano segue as fases descritas anteriormente, considerando que a concentração de CH_4 decresce com a evolução do tempo. Harper (1985) determinou em seus trabalhos que a produção de lixiviado alcança o seu máximo com o ápice do consumo de material biodegradável nos aterros sanitários.

Os lixiviados demandam por tratamento devido à periculosidade no que tange a contaminação de corpos hídricos.

As diversas fases de estabilização da decomposição dos resíduos sólidos urbanos estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Fases de estabilização na decomposição da matéria orgânica nos resíduos sólidos urbanos.



Fonte: Pohland e Harper (1986)

O processo de decomposição anaeróbia ou digestão anaeróbia é um ato microbiológico no qual uma comunidade de micro-organismos opera de forma sustentável, convertendo matéria orgânica em basicamente CO_2 , H_2 , H_2S e CH_4 , sendo este um produto de elevado interesse, o metano (O'REILLY e COLLERAN, 2005). Vários fatores influenciam no processo de digestão anaeróbia do lixo nos aterros sanitários, como o pH, temperatura, características do solo e umidade (CHERNICHARO, 2007).

A umidade é um importante fator, pois mantém as condições do ambiente mais anóxicas possíveis, favorecendo à decomposição.

No que tange à composição do lixo presente nos aterros sanitários, vale ressaltar que uma parcela significativa é de matéria orgânica. Dados do IPT, no ano de 2000, mostram que 65% da composição dos resíduos sólidos urbanos era de matéria orgânica, rica em carbono. Esta, após aterrada, sofre processos bioquímicos que significam a decomposição, formando então diversos produtos como ácidos graxos voláteis, gás hidrogênio, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, amônia e, principalmente, metano (IPT/CEMPRE, 2000).

Este gás é dotado de notável poder calorífico e o seu aproveitamento nos aterros sanitários se faz como uma excelente fonte de energia. O metano é mais de vinte vezes danoso do que o dióxido de carbono no que se refere ao aquecimento global (BOGNER, 2007). Mais leve que o CO₂, ele ascende com facilidade na atmosfera e, somando-se isto às toneladas de metano produzidas anualmente nos aterros do Brasil e do globo terrestre, a captação deste gás se mostra como uma necessidade mundial de socorro ao meio ambiente.

Vale ressaltar também que nos aterros sanitários existe um problema de geração constante, como a produção de lixiviados ou chorume. Este consiste em um líquido escuro, viscoso e fétido, com alto poder de contaminação, formado por substâncias parcialmente decompostas (GOUVEIA, 2010).

Nos aterros sanitários é feita a drenagem do lixiviado para que o mesmo não alcance o lençol freático, bem como não comprometa a qualidade do solo, embora isto seja pouco improvável de não acontecer, em vias práticas (GIUSTI, 2009).

Os gases gerados nos aterros sanitários podem ser reaproveitados para promoção de energia mediante a combustão do metano presente. Tal iniciativa ainda é muito pouco aplicada no Brasil frente ao número de aterros sanitários (JACOBI, 2011).

Cerca de 45%-55% da totalidade desses gases é de metano. Tal composto é gerado no fim da degradação da matéria orgânica, por meio de processos anaeróbios. Esses mecanismos ocorrem passo-a-passo, com a quebra de macromoléculas em micromoléculas através de ação de bactérias e arqueias metanogênicas, que obtêm energia ao fim de cada passo.

A geração do gás de aterro é condicionada por diversos fatores como umidade, ausência de oxigênio, pH, temperatura, estado físico dos resíduos e principalmente nutrientes para os micro-organismos degradadores. No início da decomposição da matéria orgânica, pouquíssimo metano é formado. Em virtude do sensível tempo que se leva para a degradação plena, a atividade de geração de metano em um aterro chega a durar mais de vinte anos e, em outros aterros, até quarenta anos, mesmo depois de desativado (ALVES e VIEIRA, 2006).

No mundo moderno, as necessidades demandadas pelo progresso da humanidade têm forçado o homem a buscar novas fontes de energia, uma vez que o crescimento constante da população e o aumento do consumo tornam os recursos naturais uma fonte esgotável e até esporádica em alguns lugares do globo terrestre. Outro fator que tem levantado seriamente as discussões no âmbito ambiental é o superaquecimento da Terra, fenômeno este causado pelo desequilíbrio do efeito estufa natural, pela emissão constante e em altos volumes de gases oriundos da oxidação de fontes como o petróleo e industriais, sendo o CO₂ o maior vilão (SANTOS, 2008).

No caso dos aterros sanitários, a geração intermitente de gases oriundos da decomposição anaeróbia do lixo também coopera para o agravamento do aquecimento global, apesar da cota de 5% do total das emissões, pois é sabido na literatura científica que o metano é cerca de vinte e uma vezes pior em relação ao dióxido de carbono, quando o assunto é efeito estufa (BOGNER, 2007).

Entretanto, tal problemática ocorrida nos aterros pode ser revertida por meio do aproveitamento do gás de aterros sanitários. O gás de aterro, também denominado comumente de biogás, é uma mistura incolor e insolúvel em água, dotado de baixa densidade e com bom poder calorífico, tendo, em média, cerca de 60% de metano na composição global (BUENO, 2008).

Há outros autores que mencionam o teor de metano na faixa de 45% a 55% em composição global de biogás. Geralmente, drenos são colocados nos aterros para que os gases gerados sejam queimados.

Frente à quantidade de aterros existentes no Brasil, ainda não ocorre de forma integral a inserção de projetos que viabilizem o aproveitamento do biogás (JACOBI, 2011). Isso decorre do fato de que as políticas públicas não terem implementado leis severas que podem decorrer do Plano Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)

Com respeito ao biogás, mostra-se, na Tabela 1, os percentuais de cada componente do biogás em aterros brasileiros.

Tabela 1 - Composição média do biogás em aterros sanitários brasileiros.

Substância	Quantidade (%) volume
CH ₄	50 a 75
CO ₂	25 a 40
N ₂	0,5 a 2,5
O ₂	0,1 a 1
H ₂ S	0,1 a 0,5
NH ₃	0,1 a 0,5
CO	0 a 0,1
H ₂	1 a 3

Fonte: SILVA (2010)

Sobre a Tabela 1, é notável que o teor de CO₂ presente na composição média do biogás em aterros sanitários representa uma fração significativa em termos de volume ocupado. Salienta-se que o CO₂ não possui poder calorífico algum, entretanto, dilui o poder calorífico do metano, fazendo com que um volume ocupado por biogás não possua a capacidade de ceder energia mediante combustão, caso o mesmo volume tivesse uma concentração ótima de metano. Assim, faz-se necessária a inclusão de procedimentos de separação do CO₂ contido no biogás.

Outro aspecto a considerar é a presença do ácido sulfídrico (H₂S), produto da atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS) (O'REILLY e COLLERAN, 2005). Esse composto possui uma toxicidade bastante elevada, agravando ainda sua perspectiva quando em termos de corrosão. Por ser ácido, quando hidrolisado, pode corroer significativamente estruturas de condução do gás de aterro para processamento.

A remoção de H₂S é outro aspecto a ser considerado no que tange ao tratamento do biogás, todavia, por fins de objetivo, não se faz mister mencionar neste trabalho, a remoção do ácido sulfídrico.

O processo de digestão anaeróbia é facilitado quando as concentrações de oxigênio são as mais baixas possíveis. Outro aspecto vinculado é a temperatura. A cinética microbiana é otimizada pela presença do calor. A temperatura está diretamente ligada à sobrevivência e

progresso das comunidades microbianas, além de favorecer as funções metabólicas (MONTEIRO et al.,2006). Logo, em locais onde a temperatura média é considerada elevada, é esperado que a produção de biogás seja maior do que em locais de clima temperado ou frio.

Na Tabela 1 foi visto o conjunto de composições relativas aos produtos da digestão anaeróbia em aterros sanitários. Como fora mencionado anteriormente, drenos são instalados nas superfícies dos aterros para que haja a condução dos gases e a queima posterior deles. Entretanto, é possível otimizar o poder calorífico do biogás se a concentração de metano alcançar valores interessantes. Desse modo, a necessidade de inclusão de processos de separação é uma saída bastante viável para tal demanda.

3.5 A purificação do gás de aterro

Um aterro sanitário pode ser considerado um reator biológico, onde os principais produtos são os gases de aterro e o chorume (ALVES e VIEIRA, 2006). O dióxido de carbono é a fração com o segundo maior valor presente nos gases de aterros sanitários, o que dilui sensivelmente o poder calorífico do gás de aterro.

A decomposição da matéria orgânica em um aterro sanitário ocorre por vias microbiológicas (CHERNICHARO, 2007). Muitos são os processos envolvidos, partindo então das vias mais simples, como a hidrólise, e chegando até a de interesse final, a metanogênese (LIMA, 1995). Entretanto, o biogás, como pode também ser chamado o gás de aterro sanitário, não vem puramente formado por metano e gás carbônico, este em segundo maior teor volumétrico, mas, sim, com outros componentes como o ácido sulfídrico, a amônia, siloxanos, vapor d'água, ácidos graxos voláteis, etc (ALVES e VIEIRA, 2006).

Na Tabela 2 indica-se a composição principal do biogás comumente encontrado em aterros sanitários, gás natural e gás de biodigestores.

Tabela 2 - Composições do gás natural, de aterros sanitários e de biodigestores.

Componentes	Gás Natural	Gás de Aterro	Gás de Biodigestor
Metano (vol. %)	81	35 - 65	53 – 70
Hidrocarbonetos (vol. %)	3,5	0	0
Hidrogênio (vol. %)	0	< 3	0
Dióxido de Carbono (vol. %)	1	15 - 50	30 – 47
Nitrogênio (vol. %)	14	4 - 40	0
Oxigênio (vol. %)	0	< 5	0
Ácido Sulfídrico (ppm)	-	<100	< 1000
Amônia (ppm)	-	< 5	< 100

Fonte: Adaptado de PERSSON e WELLINGER, 2006; PETERSSON e WELLINGER, 2009.

Pela Tabela 2, é claro ver que o dióxido de carbono aparece em segundo maior valor em relação ao gás de aterro e gás de biodigestor. O gás natural possui cerca de 81% de metano, conferindo então ao referido gás um excelente poder calorífico quando comparado aos demais da Tabela 2.

A purificação do biogás, seja ele de aterro sanitário ou de biodigestores, onde quase que claramente um aterro sanitário possui as configurações de um biodigestor, a elevação do poder de queima do biogás começa primariamente pela remoção do gás carbônico. Em seguida, a remoção de compostos nitrogenados e, por último, levando em conta o aspecto da corrosividade, a remoção do ácido sulfídrico.

A purificação do gás de aterro pode ser mediante absorção física, absorção química, e também utilizando a separação por membrana. Nos processos de absorções física e química, um componente então é absorvido de forma preferencial, fazendo-se o uso de um solvente adequado para tal serviço. Daí, tal separação com o uso de membrana implica a utilização de uma membrana semipermeável para separar o dióxido de carbono do metano. No futuro, serão desenvolvidas membranas de caráter semipermeáveis que permitirão a passagem de dióxido de carbono, de ácido sulfídrico e vapor d'água, enquanto o metano sofre retenção. Entretanto, um outro método para que haja a purificação do gás de aterro sanitário é a adsorção (TCHOBANOGLIOUS et al., 1994).

Para a resolução desse problema, pode-se usar a técnica de adsorção química, que consiste no uso de superfícies de materiais alumino-silicatos ou simplesmente zeólitas, para o aprisionamento de moléculas de gás carbônico por meio de forças intermoleculares regidas por parâmetros de temperatura e pressão. Tal técnica aprofunda-se no processo em que uma substância é capaz de reter partículas após um determinado tempo durante contato intermolecular entre um fluido e um sólido (ATKINS e PAULA, 2008).

A adsorção possui vantagens bastantes interessantes, como baixo custo, alta eficiência de separação, simplicidade de execução operacional e insensibilidade notável às substâncias tóxicas (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Na Tabela 1 foram vistas composições relativas aos produtos da digestão anaeróbia em aterros sanitários. Como fora mencionado anteriormente, drenos são instalados nas superfícies dos aterros para que haja a condução dos gases e a queima posterior deles. Entretanto, é possível otimizar o poder calorífico do biogás se a concentração de metano alcançar valores interessantes. Desse modo, a necessidade de inclusão de processos de separação é uma saída bastante viável para tal demanda.

Há muitos anos o homem faz uso de técnicas de separação para obter produtos de seu interesse, podendo-se citar a centrifugação, destilação, decantação, precipitação e outros que não caberiam no escopo deste trabalho.

Para fins de separação gasosa, nas últimas décadas, o processo de adsorção tem se configurado como uma das escolhas mais viáveis no tocante à separação de misturas gasosas (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

A adsorção é definida por McCabe (2001) como um processo físico-químico onde certos componentes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) são transferidos ou adsorvidos em uma superfície sólida, denominada adsorvente, mediante forças físicas. Um exemplo prático disto seria a captação do CO₂ presente no biogás.

Desse modo, ocorre a transferência de componentes da fase fluida, que serão adsorvidos na superfície sólida. Isso se configura como uma separação. Quando existe a

interação entre a fase fluida e a fase sólida, o material a ser adsorvido desloca-se por difusão até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração, que age como uma força motriz de transferência de massa.

Após atingir tal superfície, o material se difunde internamente pelo interior dos poros do sólido adsorvente e finalmente é adsorvido nos princípios ou sítios ativos, que são locais dotados de elevado potencial interacional (MCCABE et al., 2001). A retenção dos componentes adsorvidos ocorre por duas formas: fisissorção e quimissorção.

A adsorção puramente física, denominada de fisissorção, ocorre quando as forças atrativas presentes na superfície do sólido adsorvente são maiores do que as forças intermoleculares do próprio fluido, gerando então um deslocamento que também é favorecido pela diferença de concentração entre as fases fluida e sólida. A adsorção física permite que o sólido adsorvente seja utilizado várias outras vezes, por meio de um procedimento denominado regeneração (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção, são formadas ligações químicas entre os componentes da fase fluida e a superfície do adsorvente. A adsorção química é praticamente irreversível, pois a formação dessas ligações impõe um fator limitante no tocante à regeneração do sólido adsorvente (YOUSSEF et al., 2004).

No que diz respeito ao biogás, a quimissorção não é um procedimento viável. Isto se traduz no fato de que o processamento do biogás em aterros sanitários é uma atividade intermitente, até pelo aspecto de que a geração de gás não é um processo em batelada, mas sim, de modo contínuo. Assim, é interessante viabilizar a adsorção sob o aspecto da fisissorção, uma vez que a regeneração do sólido adsorvente permite a reutilização do mesmo por vezes indiscriminadas, não obstante considerar que a eficiência de tal adsorvente naturalmente deprecia com o tempo.

Sobre os aspectos mais avançados a respeito das interações formadas e afins, não se configuram como objetivo deste trabalho, nos limitando então a discorrer acerca dos mecanismos mais interessantes e dos fatores de maior relevância em adsorção de gases.

Os sólidos utilizados no processo de adsorção são denominados zeólitas. Zeólitas são materiais conformados em estruturas cristalinas, podendo ser naturais ou sintéticas e, mesmo assim, apresentarem características em comum. As zeólitas são estruturadas em arranjos tetraédricos de SiO_4 e AlO_4^- , mas podem ocorrer substituições intersticiais por outros átomos como Be, Co, Ge em faces do silício e alumínio (BAERLOCHER, 2007).

As zeólitas possuem cavidades ou porosidades, confirmando a elas elevadas áreas superficiais em relação à grandeza externa. (PAYRA, 2003). O tamanho de tais poros funciona como uma peneira molecular, onde só será comportada a substância que o poro puder capacitar (GIANNETTO et al., 2000). Desse modo, as zeólitas são materiais específicos, uma vez que cada tipo delas possui uma conformação para ser empregada em um processo específico de separação.

Em termos de biogás, zeólitas especiais para comportar o CO_2 podem ser aplicadas para se purificar o gás de aterro e otimizar o seu poder calorífico.

3.5.1 Adsorção

O exemplo mais comum, possivelmente, de um processo de adsorção, realizado em uma coluna, consiste na remoção de traços químicos em uma mistura gasosa com o uso de um material adsorvente hidrofílico (MCBAIN, 1932). Processo semelhante é a remoção de ácido sulfídrico e outros materiais contendo enxofre (MCBAIN, 1932). A remoção de tais componentes se faz interessante pelo seu baixo valor agregado e, também, pela falta de necessidade de recuperá-los para algum fim posterior (MCBAIN, 1932). O uso da adsorção nos processos químicos industriais remota dos anos 50, nos Estados Unidos, com a aplicação de tal técnica em uma variedade de processos, e nos anos 60, com a separação da parafina oriunda de vários hidrocarbonetos (DAVIS et al., 1952). O uso da adsorção cresceu e se faz interessante que os pesquisadores possam desenvolver materiais adsorventes em larga escala e com bom custo benefício. No final dos anos 50, o desenvolvimento de peneiras moleculares denominadas zeólitas permitiu que o processo de adsorção tomasse escalas comerciais, sendo tangíveis a vários processos químicos utilizados pela indústria (DAVIS et al., 1952).

A destilação é um processo alternativo à adsorção. Entretanto, o problema da destilação é o elevado custo energético empregado para que haja a separação de substâncias

presentes em uma mistura (DAVIS et al., 1952). Em virtude disto, outros processos com custo de energia viável têm chamado a atenção em desfavor à destilação, sendo um desses a adsorção química.

Para sistemas binários empregados na destilação, a volatilidade relativa é definida como a capacidade de um componente na mistura passar para a fase vapor com mais facilidade em relação ao seu par. Nesse caso, com o emprego da destilação, considerando a eficiência térmica aludida no processo, se o valor da volatilidade relativa for inferior a 1,2, ocorre diminuição no aproveitamento de energia na separação (MCBAIN, 1932).

É dito também que embora o custo da adsorção seja relativamente maior do que o da destilação, outros fatores atingíveis são levados em conta no serviço, como a separação com maior eficiência. Em processos de purificação de gases leves, a adsorção é preterida em relação à criogenia até quando a volatilidade relativa é alta (MCBAIN, 1932).

A seletividade é o principal requerimento demandada pela adsorção. Este aspecto depende da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção (MCBAIN, 1932).

$$\alpha = (X_A/X_B)/(Y_A/Y_B) \quad (1)$$

Na Equação 1, os termos X_A e Y_A são definidos como, respectivamente, as frações de um componente A em mistura bifásica em equilíbrio, sendo X_A na fase líquida e Y_A na fase gasosa. O termo α é definido como fator de separação. No caso da adsorção, ele varia diretamente com o adsorvente (MCBAIN, 1932). A busca por condições que aumentem a eficiência do fator de separação é o interesse mais considerado na projeção de uma estrutura adsorvente em um processo de adsorção.

3.5.2 Zeólitas

Zeólitas são materiais aluminossilicatos com cristalinidade porosa, formando uma rede do tipo SiO_4 e AlO_4 , este tetraédrico, compartilhando o oxigênio para formar uma rede aberta com poros onde as moléculas de interesse em adsorção possam ser acondicionadas. A distribuição do tamanho de poros nas zeólitas é bastante uniforme e isto a distingue dos demais

materiais adsorventes. Isto se dá por meio do arranjo molecular que forma os poros da zeólita (BARRER, 1978).

Segundo Barrer (1978), Meier (1968) e Smith (1971), diversos tipos de zeólitas, na ordem de quase quarenta variações, já foram desenvolvidas desde o final dos anos 50, representando um avanço muito importante no tocante à adsorção.

Nas zeólitas, cada átomo de alumínio provém uma carga negativa que é balanceada por um cátion presente. O cátion é localizado geralmente em uma posição onde possa determinar um papel importante no processo de adsorção. Estes locais preferenciais são denominados sítios ativos (MEIER et al., 1978). A mudança da posição do cátion nas zeólitas gera largas modificações nas suas propriedades, o que exige bastante atenção no processo de manufatura da mesma (MORTICR et al., 1982).

A relação Si/Al em uma zeólita geralmente é menor do que 1, mas não há um limite para tal. Zeólitas ricas em alumínio possuem uma afinidade muito grande com a água e outras moléculas polares, já os silicatos, são altamente hidrofóbicos e possuem afinidades com moléculas apolares. Esta transição de propriedade ocorre muito bem quando a relação Si/Al é entre 8 e 10. Assim, a zeólita fica mais rica em silício do que alumínio, o que explica a afinidade, quando preparada nesta relação, a tal grupo de moléculas (MEIER et al., 1978).

A cinética de seletividade das zeólitas é determinada principalmente pelos diâmetros livres na cadeia cristalina. Zeólitas como a sodalita possuem um diâmetro de poro da ordem de 2,8 angstroms. Tais poros são tão pequenos que apenas moléculas como H₂O e NH₃ podem ser adsorvidas. Já zeólitas como a chabazita possuem diâmetros de poros da ordem de 4,8 angstroms, podendo então adsorver moléculas bem maiores. Desse modo, fica então declarado que a cinética de seletividade possui uma relação com o tamanho de poro, pois este adsorverá as espécies químicas de interesse (KORESH et al, 1980).

A diminuição do diâmetro livre de poro por meio de bloqueio de cátions causa uma sensível redução na difusividade molecular, representando isto um problema na adsorção. A escolha adequada de cátions na composição da zeólita se faz como um fator muito sério na sua confecção (MORTICR et al., 1982).

3.5.3 Zeólita A e Zeólita 4A

A zeólita A consiste no arranjo de oito vértices de sodalita em um cubo e juntas através de quatro anéis de oxigênio. Tal arranjo forma uma gaiola com diâmetro interno de aproximadamente 11,4 angstroms. O arranjo geral é composto de AlO_2 ou SiO_2 e a relação Si/Al, em termos de composição, é quase sempre igual a 1, o que mostra que a zeólita A possui afinidade tanto com moléculas polares quanto com moléculas apolares (BRECK et al., 1956).

A presença de cátions de sódio nas 'janelas' existentes na zeólita no tipo 4A obstruem, parcialmente, cada uma delas, tornando a zeólita 4A mais seletiva no que tange ao diâmetro molecular de tal peneira. Se um cátion sódio for substituído por um cátion de cálcio ou de magnésio, o número de cátions por célula de sodalita sofreria uma redução (SCHOLTEN et al., 1976). Assim, com a inclusão de cátions de cálcio ou magnésio, a zeólita A aumentaria o seu diâmetro interno, permitindo uma adsorção mais abrangente, tornando-se uma zeólita do tipo 5A (BRECK et al., 1956).

A zeólita A na forma 3A é obtida com o uso de íons de potássio em troca de íons de sódio, fazendo com que tal peneira molecular se torne mais seletiva ainda. O uso desta zeólita é na secagem reativa de hidrocarbonetos como as olefinas, uma vez que o pequeno tamanho de poro da zeólita 3A previne a penetração e, assim, a possibilidade de reação.

A zeólita 4A, empregada no desenvolvimento deste trabalho, é resultante da transformação sofrida pela zeólita A quando ocorre a adição de sódio como íon de compensação. O íon de compensação, em zeólitas, é o elemento indispensável à caracterização do diâmetro de poro desse tipo de peneira molecular. Para a zeólita 4A, o íon sódio adentra no interstício cristalino da mesma e confere uma abertura de poro de 4 (quatro) angstroms. Este tipo de configuração é necessário para a captação do gás carbônico (CO_2) contido no biogás de aterro sanitário. A síntese da zeólita 4A está configurada no item Material e Métodos.

3.5.4 Adsorção e caracterização dos adsorventes

A discussão dos fundamentos da adsorção é interessante para que haja a distinção entre a adsorção física e a adsorção química. Forças intermoleculares, sítios ativos, porosidade

de adsorvente, transferência de massa, interferência entre moléculas adsorvidas, competição por sítios ativos, enfim, os aspectos são vários (KOVACK, 1979).

As principais diferenças entre adsorção física e adsorção química são:

- Adsorção física: baixo calor de adsorção, não específica, monocamada ou multicamada, não ocorre dissociação das espécies adsorvidas, opera a baixas temperaturas, rápida, não ativada, reversível, não ocorre transferência de elétrons (já isto ocorre na quimissorção), considerando que possa haver polarização físico-química na superfície do adsorbato (KOVACK, 1979).
- Adsorção química: elevado calor de adsorção, altamente específica, forma monocamadas (como na adsorção de Langmuir), provavelmente envolve dissociação, ocorre em um largo intervalo de temperaturas, opera ativada e quase sempre de forma irreversível, ocorre transferência de elétrons, o que torna a quimissorção um processo de complicada remoção do adsorbato na superfície do adsorvente (KOVACK, 1979).

Considera-se que em quase todos os processos que envolvem separação com o uso da adsorção, opta-se pela fisissorção em face da quimissorção, pelas razões explicadas anteriormente. Na fisissorção, a remoção do adsorbato é facilitada pelo manejo nas pressões e com a questão de que não ocorrem ligações químicas na superfície do adsorvente. Deste modo, com a técnica PSA (Pressure Swing Adsorption), a remoção dos componentes a serem separadas em uma corrente que escoar sobre um adsorvente é bastante facilitada (MANTELL, 1951).

O calor de adsorção é a medição direta entre a ligação ocorrida do adsorbato com o adsorvente (PONEC et al., 1974). Na fase gasosa, a adsorção física quase sempre ocorre de forma exotérmica, uma vez que deve ser considerado que, na fase gasosa, uma molécula possui um ritmo de giro de rotação (GRAHAM et al., 1958). Quando ocorre adsorção de uma molécula, esta liberdade de giro diminui, o que decorre da emissão de energia para o meio, o que é necessário para que a molécula adsorvida possa ser adsorvida sem que haja a sua expulsão para o meio onde estava (JIINTGEN, 1977). Assim, a variação da entropia de uma molécula adsorvida é necessariamente negativa (CHA et al., 1969).

Para que a adsorção ocorra, como em todas as reações favoráveis, a físico-química prevê que a variação de energia livre seja menor do que zero (GRAHAM et al., 1958). Em consequência do que foi explicado nas linhas anteriores, com a liberação de energia durante o processo de adsorção de uma molécula que estava na fase gasosa, a variação de entalpia também é negativa (GREGG et al., 1967). Na adsorção líquida, estas situações também ocorrem, mas há exceções (SCHOLTEN et al., 1976). A generalidade é comum na fase gasosa (BRECK et al., 1956).

Na adsorção física, as forças envolvidas são do tipo Van der Waals e forças com interações eletrostáticas que compreendem polaridade, sendo elas a dipolo-dipolo e dipolo-induzido (MCBAIN, 1932). As forças de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as que possuem um cunho mais eletrostático, como as dipolo e dipolo induzido aparecem mais nos adsorventes, como as zeólitas, pois as mesmas são dotadas de estruturas iônicas, como fora visto nas discussões anteriores (SCHOLTEN et al., 1976). A adsorção de moléculas altamente polares pode gerar um fator de contribuição eletrostático bastante significativo em virtude da polarização gerada pelos elétrons não ligantes ou, simplesmente, pares de elétrons não ligantes (GRAHAM et al., 1958). Isto faz com que o calor de adsorção sofra algumas variações significativas, chegando, então, dependendo do nível de ligação ocorrida, a dar origem a uma quimissorção (GREGG et al., 1967). A difusão é outro aspecto a ser levado em conta na adsorção, pois nem sempre o poro adsorvedor está na superfície ou está livre na mesma. Ocorre de o poro estar no interior da estrutura adsorvente. Se as forças de polarização eletrostática forem muito rigorosas, a molécula adsorvida pode gerar grande resistência para ser desorvida (MOUGEY et al., 1958).

3.5.5 Calor de adsorção

O calor de adsorção é entendido como a energia liberada quando uma molécula é adsorvida na superfície de uma peneira de adsorção (JIINTGEN, 1977). O calor de adsorção pode ser diretamente determinado a partir das somas das contribuições de dispersão e de repulsão de cada átomo no adsorvente (DAVIS et al., 1952). Como este trabalho não visa propor nenhum processo de adsorção ou tratar especificamente do tema, o foco deste tópico é apenas explicar que o calor de adsorção funciona como prova empírica de que a variação de entalpia do meio é uma comprovação de que a adsorção ocorreu, seja ela química ou física.

Assim, o calor de adsorção pode ser medido, mas para fins deste trabalho, o calor de adsorção, em termos práticos, confirma a funcionalidade da adsorção como processo de separação.

3.5.6 Equilíbrio termodinâmico na adsorção

A aplicação da termodinâmica na adsorção é bastante importante para compreender os processos de interação entre o material adsorvente e o adsorbato. A abordagem ao estudo termodinâmico de equilíbrio é bastante ampla e pode ser aplicada na adsorção, como a qualquer outra fase de equilíbrio. A única suposição geral de que está implícita em tal abordagem é que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase distinta, no sentido termodinâmico, pois ela é de interesse. Vale ressaltar que a termodinâmica de adsorção na quimissorção é diferente da fisissorção, uma vez que na primeira ocorrem ligações químicas e, na outra, uma interação puramente física, cada uma liberando seu respectivo calor de adsorção (MCBAIN, 1932).

A camada de superfície, consistindo de adsorvente mais o material que foi adsorvido, pode ser considerada como uma única fase que tem as propriedades gerais de uma solução. Para a isoterma de Langmuir, a adsorção ocorre em monocamadas; para outras adsorções, podem ocorrer em multicamadas. Logo, o processo de interação na adsorção em monocamada é diferenciado de outras camadas superpostas (DAVIS et al., 1952).

Paralelo a isso, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente podem ser consideradas como independente da temperatura e da pressão do gás que envolve a concentração de moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte. Assim, pode-se enunciar que o interesse da adsorção é focado sobre o processo de adsorção e não sobre o adsorvente em si (JIINTGEN, 1977). Logo, os estudos relacionados ao campo de atividade do adsorvente é algo que precisa de um detalhe mais arrojado, o que, para fins deste trabalho, não cabe considerar (MANTELL, 1951).

Outro aspecto a ser mencionado na adsorção é a variação de entalpia que ocorre na superfície do adsorvente, o calor de adsorção, sendo expresso como ΔH_s . As diferenças das capacidades calorífica do adsorbato e das moléculas que serão adsorvidas e que estão na fase gasosa pode ser desconsiderada (MOUGEY et al., 1958).

Utilizando-se as equações mostradas e a identidade acima para o estudo da adsorção, ocorre equilíbrio de adsorção, ou seja, quando um adsorvente está saturado, cheio de adsorbato, ao tempo em que os potenciais químicos se igualam. Para que ocorresse um entendimento mais capcioso a respeito do potencial químico do adsorvente, seria útil detalhar cada tipo, como mordenita, sodalita. Como o propósito deste trabalho é a purificação do gás de aterro, o foco deve estar atrelado à capacidade de adsorção. Um estudo mais aprofundado requereria mais técnicas e tempo disponível à execução destas demandas.

Por fim, o que é tangível sobre equilíbrio de adsorção em relação ao que fora visto anteriormente, a este trabalho, é o entendimento da cinética de saturação de uma zeólita que captura CO₂ advindo do gás de aterro sanitário, a fim de ocorrer a purificação do biogás.

3.5.7 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente *i* em uma fase fluida – ou fase livre – e a concentração do mesmo componente *i* sobre as partículas sólidas que realizam serviço de adsorção. Logicamente, para ser isoterma, a temperatura é constante. Para processos que envolvam gases – a adsorção pode ocorrer em fase líquida, também – a concentração é dada por meio de pressão parcial. A concentração do adsorbato no adsorvente é medida por unidade de massa adsorvida por massa de adsorvente (JIINTGEN, 1977).

Características muito importantes como o tipo de sólido a ser empregado – zeólita, carvão ativado, sílica-gel – a distribuição do número e tamanho de poros, a área superficial e a natureza do adsorbato são bastante importantes para a boa execução de um processo de adsorção (MANTELL, 1951).

Para o processo de purificação do biogás de aterro sanitário, executado na pressão de 1 (um) atm e 40°C (temperatura medida no ASMOC), é imprescindível a escolha correta da isoterma. Isto é dito, pois existem várias isotermas de adsorção, cada uma para um fim específico. Por convenção científica, a mais utilizada e também escolhida por ser uma isoterma-padrão é a de Langmuir. O biogás de aterro é uma mistura bastante complexa, pois possui vários componentes. Todavia, o foco principal desta dissertação é apresentar uma solução viável para a remoção bruta de CO₂ e, também, apresentar sugestões futuras para a

remoção dos demais componentes diluídos no biogás. Sendo assim, a isoterma que melhor oferecer um equilíbrio de adsorção para misturas $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ será a escolhida.

3.5.8 O modelo de adsorção de Langmuir

Em termos de adsorção, o modelo mais simples para tal procedimento, considerando a adsorção ocorrendo em apenas uma camada é a de Langmuir. O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a quimiossorção em um conjunto de sítios de adsorção com localizações distintas. Assim, é esperado que o calor de adsorção seja bem maior e que ocorram ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato (SCHOLTEN et al., 1976). A isoterma de Langmuir é a mais escolhida para representar processos de adsorção; quando na mesma sejam apresentados grandes desvios – maiores do que a ordem de 5% de erro – optam-se por outras isotermas. Daí, pode-se afirmar sobre o modelo de Langmuir que:

- 1 - As moléculas são adsorvidas em locais definidos.
- 2 - Cada sítio ativo ou ponto de adsorção pode conter uma molécula adsorvida.
- 3 – Não existe preferência energética entre um sítio ativo e outro.
- 4 - Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios ativos vizinhos locais.

No equilíbrio, as taxas de adsorção e de dessorção são equivalentes. Como o processo é exotérmico, o controle de temperatura deve ser feito por meio de fluidos refrigerantes, como forma de evitar que haja o retardamento do processo de adsorção (MCBAIN, 1932). Outro aspecto a ser levantado é que o calor de adsorção no modelo de Langmuir independe da cobertura, ou seja, a formação da monocamada não interfere diretamente na liberação de energia (CHA et al., 1969).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A unidade basilar desta dissertação de Mestrado é o aterro sanitário, em especial, o Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), localizado na cidade de Caucaia-Ceará.

4.1 Delimitação da Pesquisa

A pesquisa consistiu na elaboração de técnicas de recuperação do metano contido no biogás de aterros. Esta definição foi possível após o conhecimento de que existe uma empresa concessionária atuante no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia, explorando o biogás, o que pode demandar uma necessidade de processos em relação à purificação do mesmo.

4.2 Exploração in loco

Consistiu na visitação do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC) e escolha de uma área de exploração para a pesquisa. Tais necessidades se fazem importantes, pois o espaço geográfico de um aterro sanitário é bastante heterogêneo no que tange à vazão de produção de biogás. Isto ocorre pelo fato de existirem locais onde a vazão de gás é maior, já em outros, a vazão é menor, em virtude de que a deposição de matéria orgânica como fonte de carbono orgânico, também é heterogênea.

Na Figura 6 tem-se uma vista do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC).

Figura 6 - Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC)



Fonte: O Autor (2016)

4.3 Estudo de processos de purificação do biogás de aterro sanitário

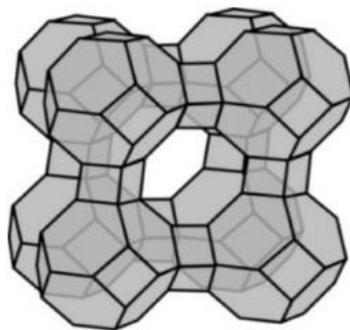
Realizou-se um estudo detalhado dos mecanismos de separação de gases, em especial de CO_2 e de CH_4 . Houve também cuidados a respeito das remoções das demais frações contidas no biogás de aterro como o H_2S – devido à corrosividade – e de demais traços.

A técnica de separação e neutralização do H_2S exige um tempo maior de dedicação, o que, por razões técnicas, não foi possível consolidar neste trabalho.

4.4 Adoção do mecanismo de purificação do biogás de aterro sanitário

Para isto, recorreu-se a diversos trabalhos acadêmicos e linhas de pesquisas diversas sobre purificação do biogás de aterro, dando forte ênfase à remoção do CO_2 , pelos motivos já explicados. Adotou-se a adsorção, uma vez que há técnicas e tratamentos conhecidos sobre remoção de CO_2 em misturas gasosas. Utilizada há mais de 50 anos na indústria de processamento de gases, o campo da adsorção permite inovar a purificação do biogás de aterro. Após isto, escolheu-se a zeólita 4A (Figura 7) para a execução do processo de purificação. A escolha desta zeólita levou em consideração a capacidade de a mesma adsorver grandes quantidades de CO_2 e, em um futuro, aprofundar-se as técnicas de remoção do H_2S .

Figura 7 - Zeólita 4A



Fonte: www.scielo.br

4.5 Síntese de zeólitas 4A

Este tipo de zeólita foi confeccionado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará. O procedimento de confecção da zeólita 4A é dividido em 8 (oito) etapas: Mistura, Envelhecimento, Cristalização, Lavagem, Secagem na estufa, Maceração, Peneiramento, e Confecção de Pellets.

4.5.1 Mistura

A zeólita 4A foi preparada, tomando como procedimento, a adição, em um béquer de polipropileno, de 5 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) e 35 mL de NaOH 0,21 mol.L⁻¹. Em outro béquer de propileno, foram adicionados 7,16 g de metasilicato de sódio (Sigma-Aldrich) e 35 mL de NaOH. Após isto, por meio de dois bastões de vidro previamente lavados e separados, mistura-se manualmente as soluções resultantes de cada béquer, inicialmente turvas, até o ponto de clarificação. A presença do cátion Na⁺ na preparação da zeólita 4A é o que confere o diâmetro de poro característico deste material, com o valor de 4 (quatro) angstroms. De posse de um reator de aço inox com cúpula de Teflon em seu interior (Figura 8), adiciona-se primeiramente a mistura de aluminato de sódio com solução de hidróxido de sódio na cúpula de Teflon e em seguida, adiciona-se à primeira, a mistura de metasilicato de sódio com solução de hidróxido de sódio. Esta sequência é fundamental para a fidedignidade na produção da zeólita 4A. Ocorrendo inversão desta ordem, naturalmente, a qualidade da zeólita produzida perderá bastante confiabilidade.

Figura 8 - Reator de síntese de zeólitas



Fonte: O Autor (2016)

4.5.2 Envelhecimento

Esta etapa consiste em deixar sob repouso, o reator contendo as misturas supracitadas, em um período contínuo de 18 (dezoito) horas, para que os reagentes envolvidos interajam e assim permitam a formação da zeólita 4A com boa qualidade. No envelhecimento não ocorre nenhum emprego de aquecimento. É fundamental que o reator não seja aberto para evitar interferências.

4.5.3 Cristalização

Consiste no aquecimento do reator com a mistura, por um período contínuo de 4 h, à 100°C, em equipamento calorífico denominado Estufa. No processo de cristalização, a mistura reacional envelhecida sofre um processo denominado de formação de fases. O reator é posto na Estufa à 100°C, mas anteriormente sua temperatura era a do ambiente. No aquecimento, as interações entre os elementos silício, alumínio, água, íons sódio e hidróxidos formam fases ricas em zeólitas 4A. Em temperaturas inferiores a 100°C também ocorre formação de fases ricas neste tipo de zeólita, porém em baixas quantidades. Em temperaturas superiores a 100°C, a totalidade de zeólitas 4A que foi formada pode sofrer conversões para formações de outras fases indesejáveis. Sendo assim, fixa-se a temperatura de 100°C como parâmetro termodinâmico na geração das zeólitas 4A.

Na Figura 9 mostra-se uma estufa para remoção de água em zeólitas.

Figura 9 - Estufa para remoção de água em zeólitas.



Fonte: O Autor (2016)

4.5.4 Lavagem

Após a retirada do reator, com a mistura reacional, de dentro da Estufa, procede-se com o resfriamento ambiente. O emprego desta técnica consiste no rebaixamento da temperatura de forma moderada, uma vez que choques térmicos podem formar fases inconvenientes e assim, diminuir o teor de zeólitas 4A. Sob temperatura ambiente, o reator é aberto e a massa coloidal de zeólitas que foi formada é despejada em tubos de Falcon. Os tubos de Falcon são recipientes cilíndricos, geralmente feitos com materiais plásticos, com tampas que fecham hermeticamente. Tais recipientes possuem graduação volumétrica. Cada tubo que recebeu a massa coloidal de zeólitas recebe um excesso de água destilada até completar o volume inteiro do recipiente. Com um bastão de vidro, agita-se manualmente a massa coloidal de zeólitas com o excesso de água destilada, ocorrendo uma solvatação.

A função da Lavagem é a remoção de íons hidróxido advindos da solução de hidróxido de sódio 0,21M empregada na etapa de Mistura. Cada tubo de Falcon com zeólitas e excesso de água é posto em equipamento de centrifugação. A centrífuga é da marca Eppendorf, com Série 5430 (Figura 10) do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da Universidade Federal do Ceará. Após a centrifugação, o líquido sobrenadante é removido e o material sedimentando recebe um novo excesso de água destilada, ocorrendo agitação manual por meio de bastão de vidro. Para a zeólita 4A, a Lavagem ocorre com 8 (oito) repetições pois esta é a recomendação da literatura científica.

Figura 10 - Centrífuga da Eppendorf® utilizada nas lavagens das zeólitas



Fonte: O Autor (2016)

4.5.5 Secagem na Estufa

Após o procedimento da Lavagem, a massa produzida de zeólitas se encontra úmida e então é depositada em um béquer de vidro. Recobre-se o béquer com folha de papel alumínio, tendo-se a acuidade de produzir furos. O béquer é levado à Estufa, que por sua vez, deve estar acionada sob a temperatura de 80°C. Com o aquecimento, o vapor da água residual na massa de zeólitas é liberado por meio dos furos. Na etapa de Secagem na Estufa, é aconselhado que se faça em *overnight*, ou seja, que o béquer sofra aquecimento pelo resto do dia em que foi posto na Estufa e seja retirado somente, após ter atravessado a noite, no outro dia.

4.5.6 Maceração

Tendo finalizado o processo de Secagem na Estufa, retira-se o béquer e também a cobertura de folha de alumínio e assim, deposita-se a massa de zeólitas já seca em um recipiente de laboratório denominado almofariz. O almofariz é uma espécie de ‘bacia’ cerâmica com um espesso bastão, este que mais se assemelha a um pilão. A massa seca, inicialmente rígida, é brandamente fragmentada à pó por meio do bastão, manualmente.

O processo de Maceração exige cautela e paciência uma vez que a massa de zeólitas não pode sofrer uma compressão muito forte de modo a não interferir na sua estrutura cristalina, este mister no emprego da separação do biogás de aterro sanitário. Após a fragmentação completa da massa de zeólitas, proceder-se para o Peneiramento. O almofariz usado na maceração das zeólitas 4A consta da Figura 11.

Figura 11 - Almofariz utilizado na maceração das zeólitas 4A.



Fonte: O Autor (2016).

4.5.7 Peneiramento

Após a maceração, o material resultante é colocado em peneiras de aço inox, estas tendo diâmetros rigidamente padronizados (Figura 12). Embora a Maceração fragmente por completo a massa seca de zeólitas, é necessário padronizar os grãos formados para que o uso futuro destas zeólitas não apresente resultados divergentes. O Peneiramento faz o uso de um pincel de pintura para o contato entre o pó resultante com a superfície da peneira.

O movimento manual deve ser feito de forma lenta, exigindo do operador nesta fase um determinado grau de paciência e de habilidade motora. Deve-se executar este serviço até o momento em que não é mais possível o peneiramento. O material peneirado é devidamente separado e levado para equipamento de redução de umidade. Já o material-resíduo, que não conseguiu ser peneirado, é retornado para a etapa da Maceração. Um bom procedimento de peneiramento consome entre duas e quatro horas de trabalho manual. A malha é de 200 mesh.

Figura 12 - Peneiras de aço.



Fonte: O Autor (2016).

4.5.8 Preparação de pellets

A aplicação das zeólitas 4A produzidas pelo sequenciamento detalhado anteriormente não é viável na forma de pó. Isto se justifica pelo fato de que o empacotamento de um pó causa problemas de difusividade dos gases que se desejam separar. Para isto, nesta dissertação, empregou-se a técnica de produção de pellets de zeólitas 4A. A formação dos pellets ocorre com a deposição do pó de zeólitas no almofariz e sobre ele, a adição de água destilada e de PVA (*PolyVinylAlcohol*) ou simplesmente Álcool polivinílico. Esta substância é um polímero sintético hidrossolúvel que tem como função gerar a agregação das partículas de zeólitas 4A e assim formar os pellets. Por meio de um bastão de vidro, agita-se manualmente a mistura mencionada até que a mesma apresente uma certa fluidez. Por meio de uma seringa farmacêutica, com agulha, faz-se a sucção deste material fluído e manualmente, com cuidado, pingam-se gotas sobre uma placa de vidro. Procura-se ocupar a maior área possível da placa. Com a formação máxima das gotas, leva-se a placa para equipamento Estufa à 50°C pelo período seguido de 30 (trinta) minutos. O aquecimento fará com que a água da mistura seja evaporada e os pellets possam ser formados. Findado o tempo de trinta minutos, retira-se a placa de dentro da Estufa e com o apoio de uma pequena talhadeira de aço inox, cuidadosamente, removem-se os pellets integralmente formados, depositando-os em um recipiente específico e sendo o tal conduzido para o dessecador. Na Figura 13 mostram-se pellets de zeólitas 4A confeccionados em formato de roscas.

Figura 13 - Pellets de zeólitas 4A confeccionados em formato de roscas



Fonte: O Autor (2016).

4.6 Caracterização das zeólitas 4A

A caracterização das zeólitas 4A se divide em duas partes: Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

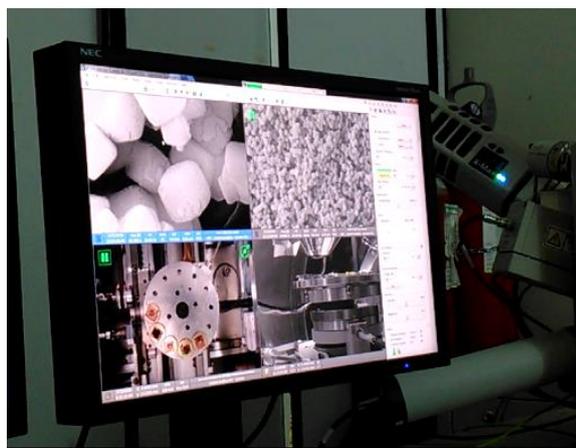
4.6.1 Difração de Raios-X

Para as zeólitas 4A, a difração de raios-X foi fundamental para a determinação de suas estruturas cristalinas, bem como também de outras fases exteriores à preponderante na zeólita 4A. O experimento de difração foi realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a técnica MEV, caracterizou-se a morfologia das zeólitas 4A, tamanho de partícula do pó formado pela síntese – descrita em etapas anteriores – formação de fases e morfologia dos cristais. Os ensaios de MEV foram realizados Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, no mês de março de 2016, amostras de zeólitas 4A foram impregnadas com material metálico. O equipamento utilizado nesta experimentação foi o microscópio de varredura FEG Quanta 450®(Figura 14).

Figura 14 - Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das zeólitas 4A.



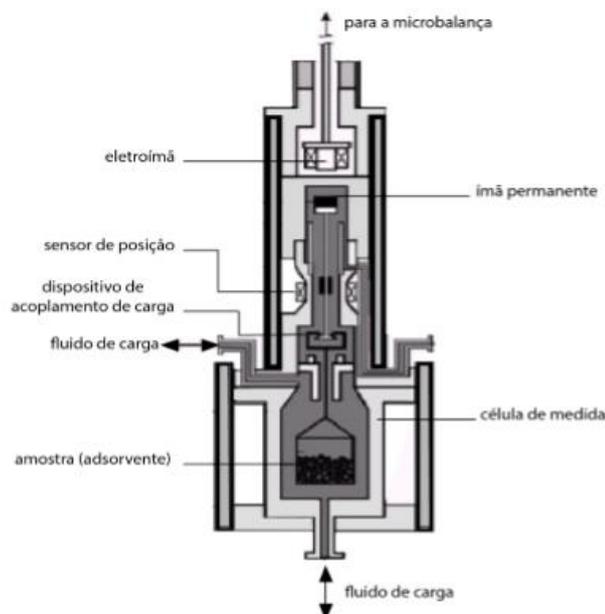
Fonte: O Autor (2016).

4.7 Ensaio experimental de confirmação

A realização dos testes de confirmação de eficiência das zeólitas 4A ocorreu no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂), da Universidade Federal do Ceará. Uma amostra contendo zeólitas 4A foi ensaiada para adsorção de metano puro, de dióxido de carbono puro e de uma mistura contendo 50%CO₂/50%CH₄. O equipamento empregado nesta parte foi a Balança de Suspensão Magnética. Tal balança possui um sistema de suporte magnético, por meio de um eletroímã, externado à câmara de medição com a microbalança, um ímã permanente, este que situado dentro da câmara e então conectado à amostra, e também, um sistema de controle de posição do ímã permanente, este que mantém o mesmo. Assim, as variações de massa, ocorridas em amostras de zeólitas depositadas nesta balança, são percebidas pelo sistema descrito e o resultado é mostrado no final.

A Balança de Suspensão Magnética é da marca Rubotherm[®], importada da Alemanha (Figura 15). Foram realizadas três medições. Ao final, os resultados foram convertidos em análises gráficas, utilizadas no corpo desta dissertação de Mestrado.

Figura 15 - Esquema da balança de suspensão magnética.



Fonte: Adaptado de Dreisbach(2002).

4.8 Preparação das zeólitas 4A para emprego real no ASMOC

Tubos de vidro com diâmetro de aproximadamente 1,5 centímetro foram escolhidos para servirem de suporte às zeólitas. Foram realizadas nove pesagens de zeólitas, com massas de 100mg, 200mg e 400mg, onde a massa de 100mg agregou três pesagens, a massa de 200mg agregou três pesagens e assim o mesmo para a massa de 400mg. Para cada pesagem, adotou-se um cartucho. As massas pesadas foram depositadas em seus respectivos cartuchos.

Nas extremidades de cada cartucho (Figura 16) alocaram-se dispositivos denominados de 'fêmeas'. A 'fêmea' é um acessório feito em aço inox que se conecta à mangueira de sucção do equipamento de medição de gás de aterro, o GEM 5000, da Landtech®.

Como forma de impedir que material zeólita arrastado durante os ensaios, amostras de tecido utilizado em indumentárias fúnebres foram utilizadas devido às suas características porosas. Este mecanismo de preparação revelou praticidade, baixo custo e segurança no emprego.

Figura 16 - Cartucho contendo amostra, sem empacotamento ainda, mensurada em peso de zeólitas 4A.



Fonte: O Autor (2016).

4.9 Medições de biogás de aterro

Consistiu no emprego do equipamento de medição de gás de aterro sanitário, o GEM 5000 da Landtech®. Este equipamento, fabricado nos Estados Unidos, é um dispositivo eletrônico com peso de aproximadamente quatro quilogramas. É dotado de um painel

eletrônico para visualização das medições e de um teclado versátil para as atividades. O equipamento GEM possui uma zona de entrada (*inlet*) e uma zona de saída (*outlet*). Ao ser ligado, o GEM aciona uma bomba de sucção na zona de entrada e assim, aduz o gás de aterro para medição. Após o aferimento, o gás é expurgado do equipamento e sendo assim necessário apenas no final das medições, a realização de uma purga de limpeza. Aproveitando-se da versatilidade do equipamento GEM, cada cartucho com zeólitas, devidamente preparado, foi conectado à zona de saída do GEM.

Figura 17 - Filtro de retenção de vapores oriundos do biogás de aterros sanitários Midisart.



Fonte: O Autor (2016).

Em aterros sanitários, o biogás carrega consigo vapores condensáveis, os quais não podem ter contato com as partições eletromecânicas do GEM. Desta forma, antes de passar pelo *inlet*, o biogás é filtrado por um filtro em formato de disco, com porosidade de 0,2 micrômetro, da Midisart® (Figura 17). Após isto, o biogás filtrado é sugado pelo GEM e lançado pelo *outlet*. Nesta saída, uma mangueira é conectada a uma extremidade de um cartucho. A pressão do *outlet* força o biogás a passar pelo cartucho e assim, provoca a adsorção sobre as zeólitas. Pela outra extremidade do cartucho, o biogás tratado é lançado. Enquanto ocorre a passagem do gás pelo cilindro, são mensurados os valores de captação do CO₂ pelo GEM 5000 (Figura 18), em tempo real. O serviço de adsorção é encerrado quando a concentração do biogás de aterro não sofre mais nenhuma variação. Assim, conclui-se que o material do tipo zeólita 4A conseguiu executar o processo de purificação do biogás.

Figura 18 - GEM 5000 da Landtech® em operações no ASMOC



Fonte: O Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de Raios-X, empregada nesta dissertação, surgiu como parte dos Resultados. Tal necessidade adveio da determinação das fases presentes nas zeólitas 4A, preparadas no desenvolvimento deste trabalho, sendo importante para atestar, qualitativamente, o grau de pureza das zeólitas.

No LRX – Laboratório de Raios-X –, preparou-se uma amostra, em pó, de zeólitas 4A, para ensaios de difração de raios-X. O equipamento de raios-X é da *X'Pert® Panalytical*. Por ser um composto cristalino, ocorreu difração de raios-X, o que já era esperado. Vale salientar que o goniômetro possui um eixo de movimentação angular, variando assim a intensidade da radiação emitida sobre a amostra. O valor do comprimento de onda é expresso pela Lei de Bragg (Equação 2), conforme abaixo:

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (2)$$

onde λ é o comprimento da onda incidente sobre a amostra, d é a distância entre dois planos cristalinos e θ é o ângulo formado pela incidência da radiação sobre a amostra a partir do goniômetro.

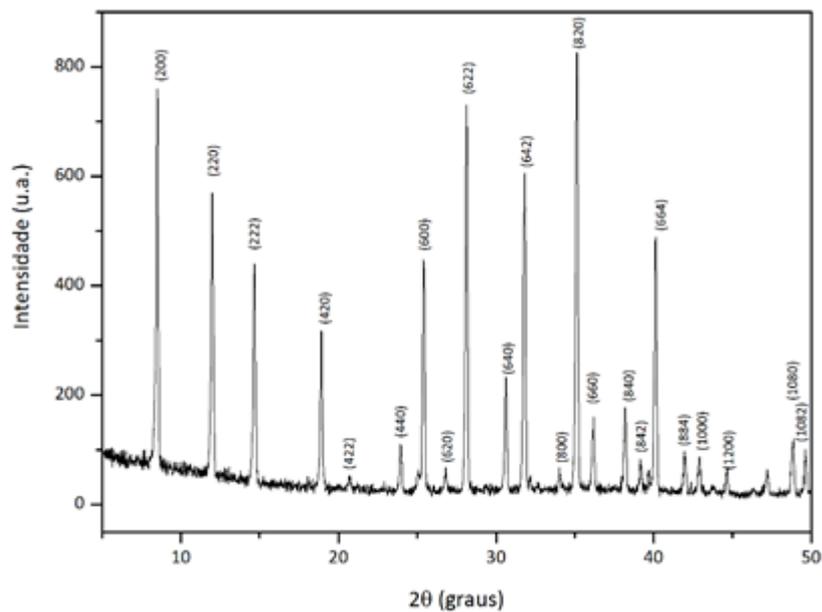
Na difração de raios-X, a intensidade de difração (**I**) versus ângulo (**sen2 θ**) gera um dispositivo gráfico oriundo do processo, denominado *difratograma*. Para o ensaio realizado na zeólita 4A, o difratograma apresentou para cada par intensidade versus ângulo – em graus $\text{sen } 2\theta$, um resultado denominado pico de difração. Quando os raios-X incidiram sobre a amostra de zeólitas 4A, as fases que devem estar presentes nesta zeólita – 4A e SiO_2 – receberam estímulos das radiações e, ao difratarem, fizeram com que o medidor de intensidade de difração gerasse picos de difração. Todavia, cabe uma análise interessante acerca dos picos de difração.

Na Figura 19, para o valor de graus 2θ igual a $8,5^\circ$, foi gerado um pico de difração com intensidade de aproximadamente 780 u.a., sendo este rico em fase zeolítica. Para o valor de graus 2θ igual a $14,6^\circ$, foi gerado um pico de difração com intensidade de aproximadamente

445 u.a., sendo este também rico em fase zeolítica. Processou-se o difratograma, na Figura 1, obtido no LRX-UFC, em um software chamado *X'PertHighscore Plus*[®].

O difratograma apresentou vários picos relativos à fase zeolítica, demonstrando que o material sintetizado ficou rico em zeólitas 4A. Os valores entre parênteses são relativos à cristalografia do material que interagiu com os raios-X. Os picos bem menores são fases amorfas, que não interagiram com os raios-X.

Figura 19 - Difratograma da amostra de zeólitas 4A.



Fonte: O Autor (2016).

Na análise de um difratograma, é necessário ter claro no critério cinetífico que há picos que vão sobrepor outros, o que é totalmente válido em um ensaio que consiste em analisar uma amostra com mais de uma espécie na composição.

Para a zeólita 4A sintetizada neste trabalho, a quantidade de picos de difração com elevadas intensidades para a fase zeolítica foi muito superior à quantidade de picos de difração com elevadas intensidades para a fase SiO₂, estas que se apresentaram em baixas intensidades. Deste modo, o grau de pureza da zeólita sintetizada é bastante elevado.

Como resultado, conforme mostrado na Figura 19, o número de picos referentes à zeólita 4A foi bastante satisfatório. Logo, para fins operacionais, é conveniente aplicar a zeólita sintética no processo de purificação do biogás de aterro sanitário.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O processo de síntese das zeólitas 4A exige, como um critério de caracterização, o diagnóstico de suas morfologias por meio de observação microscópica. Os equipamentos convencionais de microscopia que utilizam fótons – ou luz – não geram um alcance razoável para produzir uma imagem dotada de elevada resolução.

Frente à esta necessidade, optou-se pela microscopia eletrônica de varredura – MEV. Esta técnica consiste em empregar um canhão emissor de elétrons sobre a superfície de uma amostra a ser analisada.

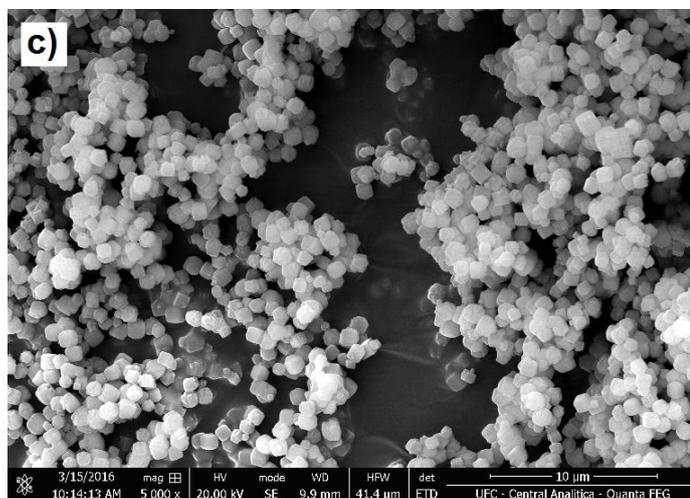
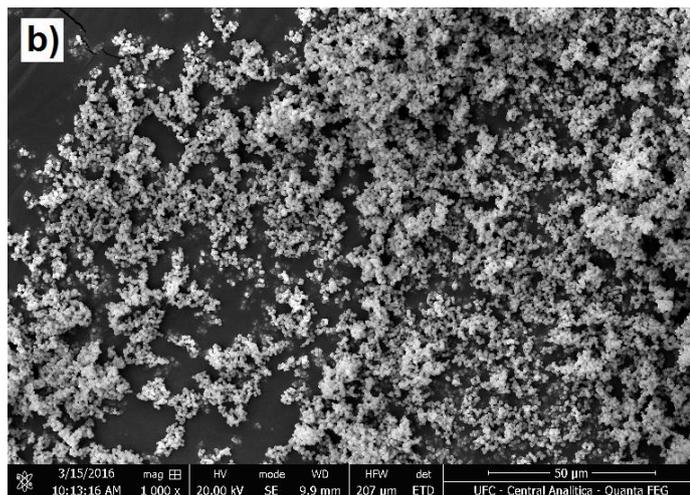
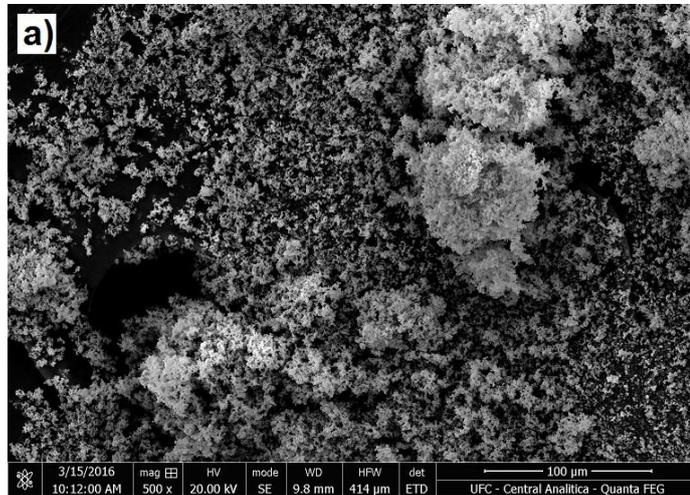
Por meio de um sistema de deflexão, o feixe incidente ‘varre’ a superfície da amostra, tendo como resultado, a geração de um sinal que é captado por um detector, projetando na tela do computador-assistente do MEV a imagem desejada.

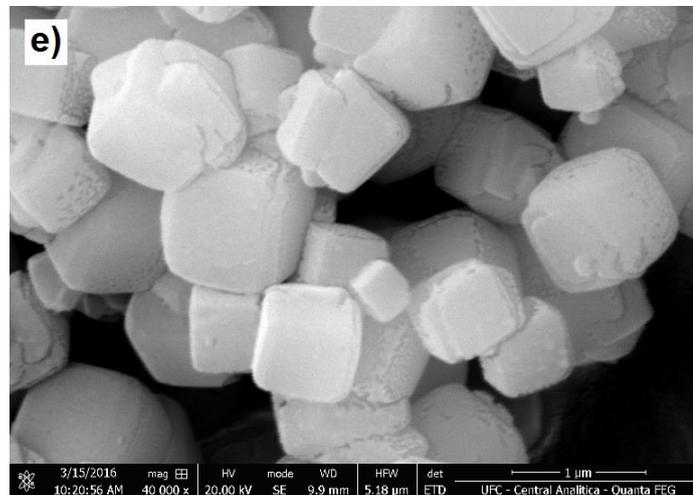
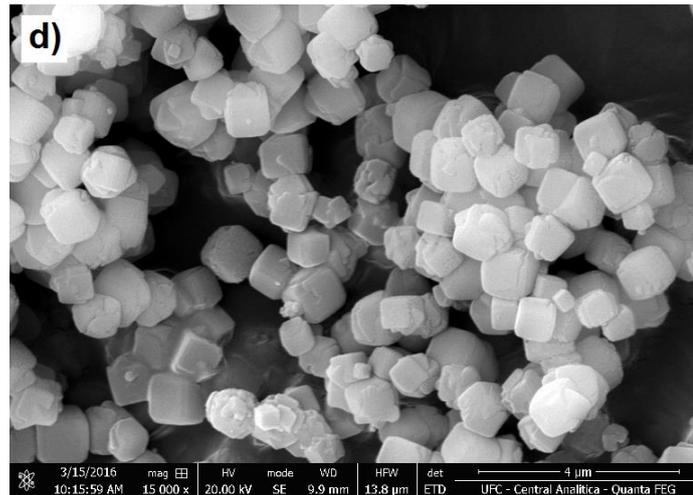
O processo de aplicação da técnica de MEV foi realizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Por ser um material cerâmico, as zeólitas precisaram ser impregnadas com material condutor – no caso ouro – para que interagissem com o feixe de elétrons do canhão emissor do MEV. O procedimento completo de preparação das amostras e também acerca do funcionamento da técnica estão detalhados na parte referente à Metodologia.

A técnica MEV foi empregada, neste trabalho, para complementar a técnica de difração de raios-X, completando o processo de caracterização das zeólitas 4A.

As micrografias, obtidas com cinco tipos de escalas, em micrômetros, estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Micrografias das zeólitas 4A obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com diversos aumentos. a) 500X; b) 1000X; c) 5000X; d) 15000X; e) 40000X





Fonte: O Autor (2016).

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura – ou simplesmente MEV – servem para gerar imagens e auxiliar na caracterização de um material sintetizado. Foram obtidas resoluções de 5.000X até 40.000X. A importância destas resoluções reside no conhecimento da distribuição do material – zeólitas 4A com espaçamentos muito grandes denotam irregularidades – e, também, sobre a presença de outras fases a partir de irregularidades geométricas.

A morfologia apresentada pelas zeólitas sintetizadas condiz com a de uma amostra padrão tipo 4A. O material analisado apresentou cubos bastante facetados e com superfície bastante regular. Isto prova que o processo de síntese foi executado corretamente. Caso fossem diagnosticadas outras geometrias nos ensaios de MEV, influências como excesso de reagentes e o tempo de cristalização seriam apontados como fatores de má interferência, pois outras fases seriam formadas.

5.3 Adsorção de CO₂ em Mistura CO₂/CH₄

O biogás de aterro sanitário, oriundo da decomposição anaeróbia da matéria orgânica, é uma mistura de gases que possui cerca de 45% a 55% em metano e 35% formado por dióxido de carbono. O dióxido de carbono, dotado de nenhum poder de queima, demanda ser removido da mistura para que o biogás purificado apresente um elevado poder de queima. A fim de realizar este processo, este trabalho apresenta como uma alternativa bastante viável o emprego de peneiras moleculares denominadas de zeólitas 4A. A caracterização destas zeólitas já foi largamente discutida anteriormente, restando apenas, nesta etapa do trabalho, apresentar as funcionalidades práticas das mesmas.

Após a confecção destas zeólitas, partiu-se para o teste em bancadas de laboratório, sendo possível, assim, certificar o uso delas em cenário real de operações de purificação de biogás. Para isto, solicitou-se o apoio do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂). Tal laboratório é referência em processos de adsorção envolvendo gases de combustão. A partir daí, agendando-se os experimentos necessários, uma amostra de zeólitas 4A foi levada ao LPACO₂ para aplicação de testes.

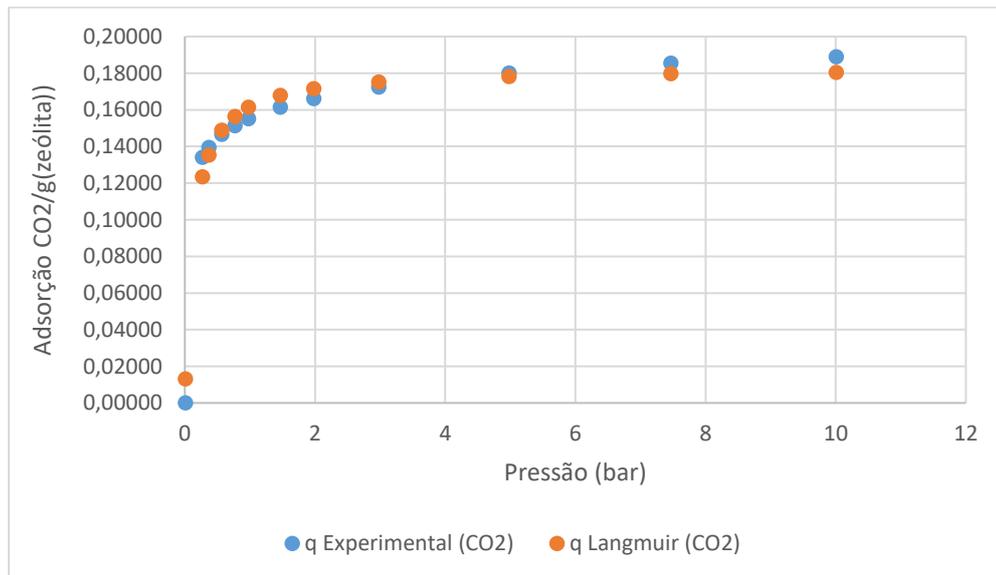
Requeriu-se ao operador de balança de adsorção que o mesmo preparasse uma mistura gasosa de 50% CO₂ e 50% CH₄. O biogás de aterro do ASMOC apresentou cerca de 50% em CH₄ na sua composição – ver Tabela 2. A presença de metano com o teor de 50% foi necessária para determinar a real afinidade da zeólita perante uma mistura de gases.

Nos experimentos de checagem de adsorção, adotou-se uma adsorção com CO₂ puro, uma adsorção com CH₄ puro e uma adsorção com a mistura 50% CO₂ e 50% CH₄. A inclusão das duas primeiras adsorções foi determinada pelo operador do LPACO₂ para que fosse possível investigar a probabilidade de adsorção em maior quantidade de metano em favor de dióxido de carbono.

Considerou-se, como condição térmica apresentada no aterro sanitário, a temperatura de 40°. Naturalmente, o biogás no interior do aterro sanitário possui uma temperatura maior do que a mencionada, todavia, quando o mesmo ascende à superfície, sua temperatura cai, alcançando uma média de 40°C. Diversas pressões foram utilizadas para que fosse possível avaliar a influência das mesmas sobre os serviços de adsorção.

Na Figura 21 mostram-se os resultados do experimento de adsorção de CO₂ puro em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar.

Figura 21 - Experimento de adsorção de CO₂ puro em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar.



Fonte: O Autor(2016).

A zeólita 4A foi testada a 40°C sob uma faixa de pressões de 0 a 10 bar. Foram realizadas duas análises para esta medição: uma teórica e uma experimental. A análise teórica foi a aplicação de equações de adsorção utilizando as mesmas condições experimentais. Com a análise teórica, fez-se a curva de adsorção denominada de *isoterma*. Uma isoterma é uma curva de pontos de adsorção correlatos com pontos de pressão, à temperatura constante, até o ponto de saturação – onde a zeólita não é capaz de reter mais nada. Em seguida, realizou-se a análise experimental, tendo por fim a produção da isoterma experimental.

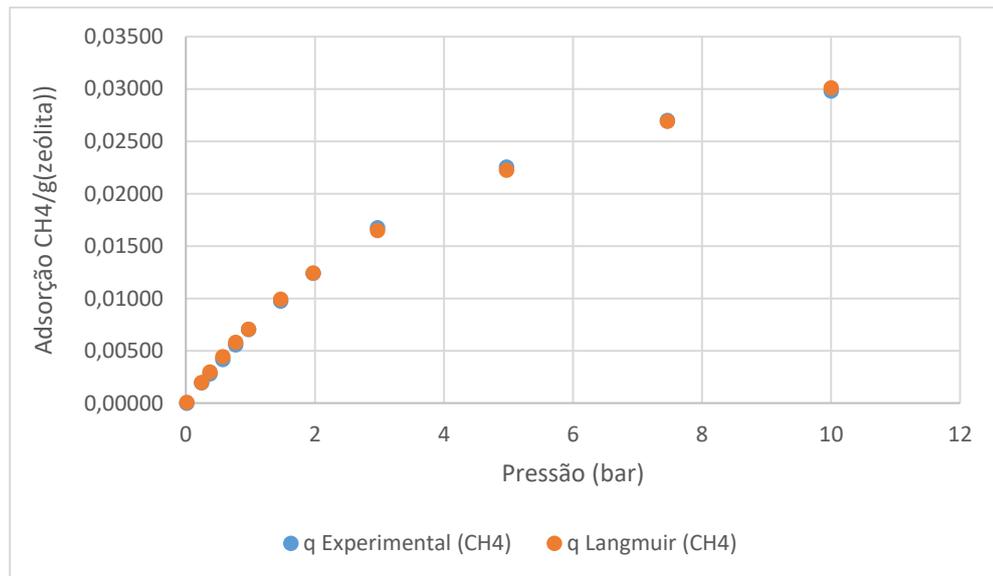
A isoterma escolhida para as aplicações deste trabalho foi a de Langmuir.

Ao alocarem-se as duas isotermas, a curva experimental praticamente coincidiu com a curva teórica. Deste modo, a zeólita 4A apresentou o comportamento esperado para a adsorção de CO₂.

A segunda medida consistiu na reprodução do experimento anterior com o uso de metano ao invés de dióxido de carbono. Nesta etapa, investigou-se o comportamento da zeólita

quanto à adsorção de metano. O operador de balança do LPACO₂ ajustou a temperatura de 40°C e aplicou a faixa de pressões de 0 a 10 bar. Fez uma curva teórica e uma curva experimental para, ao final, predizer o comportamento sob adsorção de metano(Figura 22).

Figura 22 - Experimento de adsorção de CH₄ puro em zeólita 4A, a 40°C, na faixa de pressões de 0 a 10 bar.



Fonte: O Autor(2016).

A adsorção do CH₄ na zeólita 4A, nas mesmas condições, apresentou um resultado bem diferente. Enquanto que à 10bar, pressão máxima, a zeólita 4A adsorveu 4,29mmol de CO₂ por grama de zeólita, em relação ao metano, ocorreu adsorção de 1,86mmol de CH₄ por grama de zeólita. Isto mostrou que a zeólita 4A possui uma seletividade maior para o CO₂ do que para o CH₄.

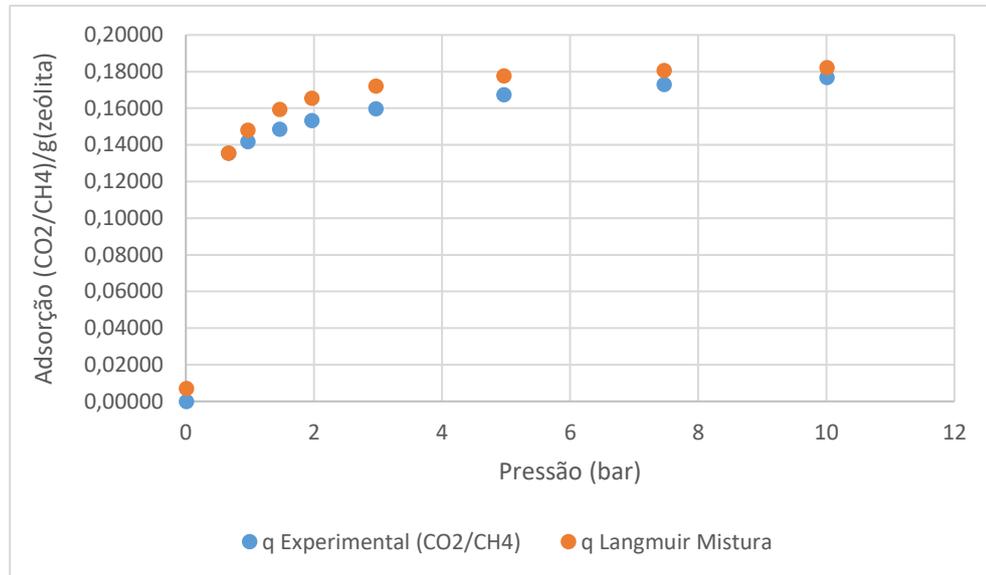
Ficou provado que, para componentes puros, a zeólita 4A adsorve CO₂ em maior quantidade do que CH₄.

A terceira e última medição foi realizada sob as mesmas condições, todavia, empregou-se a mistura 50%CO₂/50%CH₄. O objetivo desta mistura foi simular as condições de adsorção do biogás de aterro.

É sabido pelas explanações deste trabalho que o biogás é uma mistura ‘pesada’ e complexa, todavia, a adsorção do CO₂ deve ser privilegiada, uma vez que o mesmo se apresenta como o componente em maior porcentagem, depois do metano.

A confecção da terceira medição permitiu avaliar o comportamento das zeólitas 4A sobre a adsorção de CO_2 perante mistura (Figura 23).

Figura 23 - Experimento de adsorção da mistura em zeólita 4A, a 40°C , na faixa de pressões de 0 a 10 bar.



Fonte: O Autor (2016).

O experimento acima referido foi realizado sob as mesmas condições dos dois primeiros: montagem de curva teórica, montagem de curva experimental, temperatura de 40°C e faixa de pressões de 0 a 10 bar. Aplicou-se mistura 50% CO_2 /50% CH_4 . A curva teórica coincidiu com a curva experimental, ocorrendo sobreposição das mesmas. Assim, para misturas, o comportamento teórico da zeólita 4A condiz com o comportamento real, sendo isto bastante satisfatório.

A zeólita 4A adsorveu, em pressão máxima, cerca de 1,86mmol de CH_4 frente a 4,29mmol de CO_2 . Todavia, estas duas adsorções ocorreram para componentes puros. Para a mistura determinada nos experimentos laboratoriais, foram adsorvidas frações molares de CO_2 e de CH_4 , apresentando sempre diferentes valores. Nas mesmas condições de trabalho das medições anteriores, as curvas de adsorções – teórica e experimental – para a mistura de 50% (CO_2)/50% (CH_4), apresentaram valores bastantes semelhantes.

Desta forma, para as medições de CO₂ puro, CH₄ puro e mistura de 50%(CO₂)/50%(CH₄), a isoterma de Langmuir serviu objetivamente para os comportamentos detalhados nestetrabalho.

Na Tabela 3 constam asfrações molares adsorvidas da mistura 50%(CO₂) / 50%(CH₄).

Tabela 3 - Frações molares adsorvidas da mistura 50%(CO₂)/50%(CH₄).

P_(atm)	q Experimental (CO₂/CH₄)	q_m CO₂	q_m CH₄	q Langmuir Mistura	erro
0,01	0	0,00677	0,000319	0,007086631	5,02203E-05
0,67	0,135581035	0,1294	0,0061	0,13550075	6,44568E-09
0,97	0,141800116	0,14141	0,006666	0,148074311	3,93655E-05
1	0,1422086	0,14229	0,006707	0,14900067	4,61322E-05
1,47	0,148611834	0,15213	0,007171	0,159303493	0,000114312
1,97	0,153332215	0,15803	0,007449	0,165482607	0,000147632
2,97	0,159796694	0,16434	0,007747	0,172090274	0,000151132
4,97	0,167360892	0,16972	0,008	0,177715781	0,000107224
7,47	0,173055677	0,17252	0,008132	0,180650664	5,76838E-05
10,01	0,176832421	0,17397	0,0082	0,18216825	2,84711E-05
					0,000742179

Fonte: O Autor(2016)

Na Tabela 3, estão dispostos os pontos experimentais de pressão (em bar) e as frações molares adsorvidas de dióxido de carbono e de metano. Como era esperado, pela afinidade da zeólita 4A pelo dióxido de carbono, este foi adsorvido em maiores quantidades do que o metano. Assim, conclui-se que na mistura de 50%(CO₂) / 50%(CH₄) o ajuste à isoterma de Langmuir com as curvas teórica e experimental conferiu uma precisão bastante positiva. Esta análise decorre da preocupação que surgiu em relação aos componentes puros. A isoterma de Langmuir (Equação 3) pode ser descrita a seguir:

$$q_{,i} = q_{m,i} \cdot b_{,i} \cdot P_{,i} / (1 + b_{,i} \cdot P_{,i}) \quad (3)$$

onde q é a quantidade da espécie adsorvida a uma determinada pressão parcial, q_m é a quantidade máxima adsorvida da espécie em adsorção, b é a força de interação entre o adsorvente e o adsorbato e P_{,i} é a pressão parcial do componente em adsorção.

A Equação 3 é aplicável para componentes puros. Para uma mistura, multicomponente, em geral formada por dois gases, é aplicável a isoterma de Langmuir *estendida*:

$$q = \frac{q_{m,i} \cdot b_{i,i} \cdot P_{i,i} + q_{m,j} \cdot b_{j,i} \cdot P_{j,i}}{(1 + b_{i,i} \cdot P_{i,i} + b_{j,i} \cdot P_{j,i})} \quad (4)$$

onde $q_{m,i}$ e $q_{m,j}$ são os valores das quantidades máximas adsorvidas das espécies i e j , $b_{i,i}$ e $b_{j,i}$ são os valores das forças de interação entre os adsorbatos i e j e o adsorvente, $P_{i,i}$ e $P_{j,i}$ são os valores das pressões parciais dos componentes i e j na mistura.

Vale salientar que a Equação 4 poderá ser estendida para outros componentes necessários, todavia, quanto maior é o número de componentes diferentes em uma mistura, mais distorções podem ser visualizadas no modelo de Langmuir aplicado. Para situações como esta, são adotadas outras isotermas, sendo uma delas a de Sips.

5.4 Emprego dos Cartuchos com Zeólitas 4A no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC)

No Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), realizou-se o emprego das zeólitas 4A sítidas em cartuchos de quartzo. Foram escolhidas três massas distintas para o experimento *in loco*. Como demonstrado na Metodologia deste trabalho, separaram-se nove cartuchos em três grupos: três cartuchos com 100mg, três cartuchos com 200mg e três cartuchos com 400mg de zeólitas 4A. Naturalmente, é esperado que quanto maior é a massa contida no cartucho, maior é a quantidade adsorvida, uma vez que a massa de zeólitas é diretamente proporcional ao número de poros. Todavia, o empacotamento das zeólitas dentro do cartucho representa um problema relacionado à difusividade do gás e da perda de carga. Sobre a difusividade, seriam necessários outros elementos mais arrojados para a descrição. Sobre a perda de carga, esta é mais palpável pois tal fenômeno representa a dificuldade sofrida por um fluido que escoar entre obstáculos. Mesmo assim, nas vias experimentais, as medições não sofreram óbice algum para com os processos de separação de CO₂ contido no biogás.

Devido à adsorção sofrida pelos componentes gasosos, o GEM 5000 realiza aferições com valores inferiores aos apresentados na Tabela 4. Vale salientar que a presença de outros

gases como H₂S, NH₃, O₂, H₂ e a presença de siloxisanos e de traços como ácidos graxos voláteis, certamente, influenciaram nos resultados.

Todavia, esta investigação merece um tempo maior, que não foi possível observar nesta pesquisa. Ressalte-se que a remoção bruta de CO₂ por meio de zeólitas é o objetivo principal deste trabalho, o que, sendo conseguido, viabiliza as ações.

Tabela 4 - Medições iniciais realizadas no ASMOC, para três drenos.

Medição	CH ₄	CO ₂	O ₂	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)
Dreno 1	57,00%	42,90%	0,100%	16,0	482
Dreno 2	58,81%	40,30%	0,890%	14,0	464
Dreno 3	57,60%	42,29%	0,110%	15,6	481

Fonte: O Autor (2016).

5.5 Medições gasosas no ASMOC

No Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), foram feitas algumas medições de gás de aterro. Para isto, utilizou-se o equipamento GEM 5000. Foram escolhidos três drenos diferentes, permitindo, assim, gerar um grau de liberdade nas medições e provocar uma melhor distribuição dos dados.

Os valores apresentados para CH₄, CO₂ e O₂ estão expressos em fração volumétrica. O conceito de fração volumétrica pode ser dado pela fórmula abaixo:

$$x_{v,i} = v_{,i}/(v_{,i} + v_{,j}) \quad (5)$$

onde $x_{v,i}$ é a fração volumétrica de uma espécie i , $v_{,i}$ é o volume ocupado pela espécie i e $v_{,j}$ o volume ocupado pela espécie j . Neste trabalho, aplicou-se o conceito de fração molar. Logo:

$$x_{n,i} = n_{,i}/(n_{,i}+n_{,j}) \quad (6)$$

onde $x_{n,i}$ é a fração molar da espécie i , $n_{,i}$ é o número de mols da espécie i e $n_{,j}$ o número de mols da espécie j .

As definições de fração volumétrica e de fração molar são equivalentes. Deste modo, a fração volumétrica de uma espécie i é igual a fração molar desta mesma espécie, sob

iguais condições. A importância destas definições deve-se ao fato de que na aplicação da isoterma de Langmuir são utilizadas as pressões parciais dos gases envolvidos, bem como, suas respectivas frações molares.

5.6 Purificação do Biogás do ASMOC

Como foi mencionado anteriormente, no ASMOC, foram escolhidos 3 (três) drenos diferentes, não muito distantes um do outro, para as aferições de adsorção utilizando zeólitas 4A. Foram adotadas três massas diferentes de zeólitas para cada dreno. Tais massas, acondicionadas em cartuchos de quartzo, pesam 100mg, 200mg e 400mg de zeólitas. O objetivo deste trabalho foi a remoção bruta de CO_2 , todavia, já é sabido que a zeólita 4A, por ter íon sódio como cátion de compensação, adsorve também o H_2S . Entretanto, o escopo deste trabalho limitou-se à remoção do dióxido de carbono. Os ensaios de bancada – ou de confirmação – realizados no LPACO₂, mostraram que a zeólita 4A é bastante seletiva em relação ao CO_2 , mas também adsorve CH_4 , este, em pouca quantidade.

Na Tabela 4, indicam-se os valores das medições aferidas em cada um dos três drenos. Inicialmente, por dreno, foram feitas três medições, uma analogia à quantidade de cartuchos com zeólitas por dreno – são três cartuchos. O objetivo das medições iniciais foi obter os teores dos componentes do biogás de aterro antes da execução dos serviços de adsorção. A respeito das vazões volumétricas, nada foi mensurado. É importante lembrar que o tempo disponível para a execução de todas as atividades desejáveis foi relativamente curto.

No Dreno 1, foram obtidos três teores para o componente CO_2 , o qual, além de ser bastante nocivo ao meio ambiente, não possui poder calorífico algum. Nos Drenos 2 e 3, idem. A remoção do dióxido de carbono no processo de purificação é uma opção bastante vantajosa, uma vez que, se apresentando como o segundo componente em percentagem, ocupa bastante volume.

Para cada dreno estudado no processo, foram disponibilizados três cartuchos com zeólitas. Quanto maior é a massa de zeólitas, maior é a quantidade de CO_2 que será adsorvida. Todavia, como as zeólitas são materiais regenerativos, uma pequena quantidade pode ser utilizada sucessivas vezes, sendo necessário apenas o serviço de dessorção. Mesmo assim, com massas diferentes, mais componentes indesejáveis podem ser adsorvidos e otimizar a purificação do biogás. Um leito do tipo cartucho com massa de zeólitas 4A pesando 100mg

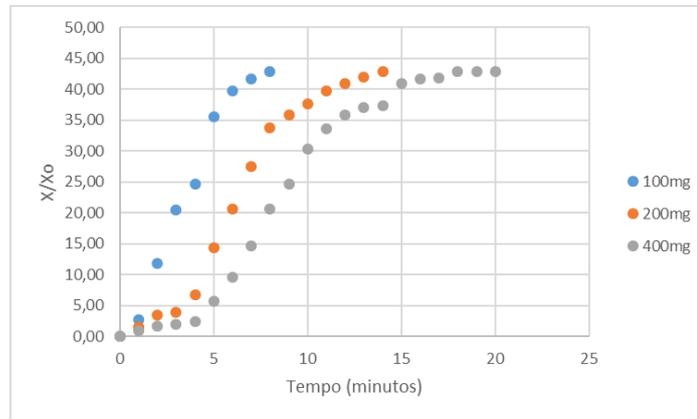
possui uma quantidade de poros e macroporos disponível menor do que um cartucho com massa de zeólitas 4A pesando 400mg.

Os cartuchos utilizados nos experimentos deste trabalho são do tipo cilíndrico. O empacotamento das zeólitas é fundamental para que o biogás tenha o maior contato possível com a superfície do adsorvente. Porém, tal empacotamento diminui o espaçamento entre os pellets das zeólitas, gerando um atrito considerável. Em Mecânica dos Fluidos, este atrito é dito como perda de carga. Como a análise do escoamento do biogás de aterro não é um propósito a ser considerado, no presente momento, o atrito gerado entre o escoamento do biogás e as zeólitas cria ‘pontos de estagnação fluida’, aumentando o tempo de contato entre o biogás de aterro e os poros das zeólitas. Além disto, o emprego de uma quantidade maior pode apresentar teores de CH_4 mais elevados do que o convencional. Nos ensaios de DRX empregados neste trabalho, foi mostrado que as zeólitas, sintetizadas nos experimentos, possuem teores elevados de fases zeólita 4A. Outras fases residuais, ricas em SiO_2 , não colaboram efetivamente para a purificação do biogás de aterro, logo, sendo as zeólitas sintetizadas um material não puro, a presença de uma massa maior nos cartuchos aumenta o potencial de purificação do biogás.

Ao conectar-se as mangueiras de condução de biogás do GEM 5000 nos cartuchos com zeólitas, estabeleceu-se que o tempo de experimentação ocorreria até um máximo de 20 (vinte) minutos. A observação da purificação em função de massa apresenta-se como um resultado interessante, pois, em largas escalas, podem ser utilizadas dezenas de quilogramas de zeólitas; o comportamento da adsorção necessariamente varia com o aumento da massa no leito – cartucho de quartzo.

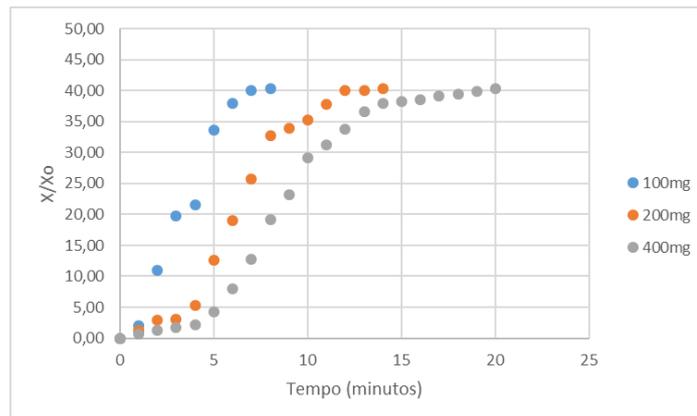
Nas Figura 24, 25 e 26 são apresentados os resultados das medições efetuadas nos drenos 1, 2 e 3, respectivamente. Informa-se que X é a fração molar de CO_2 no instante da medição e X_0 é a fração molar inicial de CO_2 . A pressão utilizada nos ensaios era de 1 atm.

Figura 24 - Medições realizadas no Dreno 1 (% CO₂: 42,90).



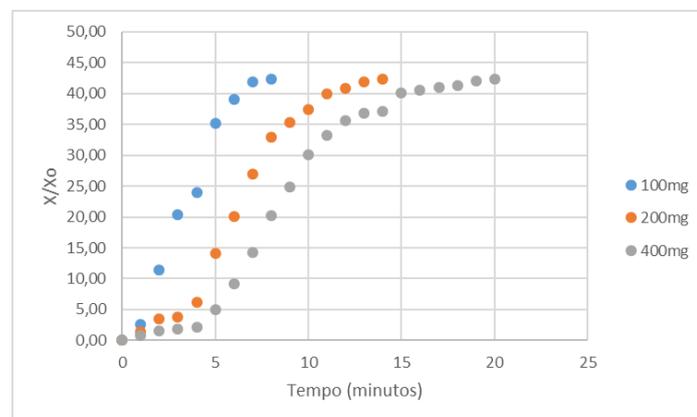
Fonte: O Autor(2016).

Figura 25 - Medições realizadas no Dreno 2 (% CO₂: 40,30).



Fonte: O Autor (2016).

Figura 26 - Medições realizadas no Dreno 3 (% CO₂: 42,29).



Fonte: O Autor(2016).

Nas Figuras 24, 25 e 26, são exibidas as curvas de adsorção de CO₂ em função do tempo. As frações molares de dióxido de carbono para os Drenos 1,2 e 3 apresentaram certa proximidade, o que acabou colaborando para um ajuste mais padronizado dos resultados. Nos primeiros 5 (cinco) minutos de experimentações, as frações de CO₂ para os cartuchos com 100mg de zeólitas já haviam sofrido uma redução razoável; para os cartuchos com 200mg, as frações molares de CO₂ que escapavam das zeólitas sem serem adsorvidas e assim saindo do GEM 5000, eram satisfatórias; para os cartuchos com 400mg, as frações de CO₂ que escaparam das zeólitas foram as menores. Para esta observação, adotou-se o tempo de 5 (cinco) minutos, uma vez que, como a avidéz química das referidas zeólitas por CO₂ é bastante elevada, as diminuições das frações de dióxido de carbono, preferencialmente, tinham que sofrer drásticas quedas. As diversas concentrações de CH₄ e CO₂ e outros componentes após passagem pelos diversos cartuchos estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5–Porcentagens de CH₄ e CO₂ e outros componentes nos gases dos drenos 1, 2 e 3, após passagem pelos cartuchos com as zeólitas.

Medição	CH₄	CO₂	O₂	CO (ppm)	H₂S (ppm)
Dreno 1 – cartucho com 100mg	52,00%	35,48%	0,100%	0,01	40
Dreno 2 – cartucho com 100mg	51,81%	33,71%	0,850%	0,00	44
Dreno 3 – cartucho com 100mg	54,60%	35,21%	0,096%	0,02	41
Dreno 1 – cartucho com 200mg	85,54%	14,36%	0,100%	0,00	12
Dreno 2 – cartucho com 200mg	86,61%	12,54%	0,841%	0,03	10
Dreno 3 – cartucho com 200mg	85,82%	14,08%	0,091%	0,00	14
Dreno 1 – cartucho com 400mg	94,21%	5,69%	0,091%	0,02	-
Dreno 2 – cartucho com 400mg	94,90%	4,26%	0,839%	0,01	-
Dreno 3 – cartucho com 400mg	94,87%	5,04%	0,089%	0,01	-

Fonte: O Autor(2016).

Para os cartuchos com massas de 100mg, as curvas de adsorção apresentaram saturação em menos tempo. Deste modo, a menor massa do experimento saturou com CO₂ mais rapidamente do que as outras massas. Ocorreu também a redução dos níveis de H₂S e de CO, mas como a zeólita 4A é bastante seletiva em relação ao CO₂, as diminuições supracitadas não foram sensíveis.

Um importante dado a ser levantado nestas discussões é que a zeólita 4A também adsorve CH₄ – metano –, mas em baixíssimas quantidades. Logo, de acordo com as medições feitas pelo GEM 5000 e apresentadas na Tabela 5, houve também baixa adsorção de metano.

Os cartuchos com as massas de 200mg apresentaram curvas de adsorção com um tempo maior, o que também era esperado. Todavia, por possuir mais massa, o número de poros disponíveis foi aumentado, ofertando a oportunidade de outras espécies serem adsorvidas. Não foram feitas mensurações de adsorção de outras espécies, mas, os níveis de H₂S e CO diminuíram bastante. Isto sugere que a zeólita 4A também possui propriedades adsorptivas para o ácido sulfídrico e para o óxido de carbono.

Os cartuchos com massas de 400mg de zeólitas foram os que apresentaram os maiores tempos de saturação. Para estes cartuchos, a remoção de CO₂ alcançou seus picos devido ao elevado número de poros totais. O detalhe para esta situação é que as remoções de H₂S e CO alcançaram valores máximos, todavia, como a massa de 400mg oferta uma quantidade de poros muito maior do que a massa de 100mg, para um cartucho, as zeólitas foram removendo o CO₂ por um tempo mais prolongado. Foi possível alcançar as saturações de saída no GEM 5000 aos vinte minutos, para os três cartuchos com zeólitas 4A, porém, o primeiro cartucho sofreu 'saturação' mais rápida dos que os outros dois cartuchos.

É interessante observar que, com o aumento da massa de zeólitas, os 'pontos de estagnação', mencionados anteriormente, aumentaram bastante, o que otimizou o contato fase fluida-fase sólida. O fenômeno da transferência de massa é favorecido com o aumento da temperatura e com a velocidade do escoamento, todavia, para o fenômeno da adsorção, a interação fase fluida-fase sólida é favorecida pelos 'pontos de estagnação'.

As remoções brutas de CO₂, determinadas nos experimentos de adsorção no ASMOC, foram consideradas satisfatórias, uma vez que os níveis removidos cresceram com o aumento das massas da zeólita 4A. Os teores de monóxido de carbono e de ácido sulfídrico também sofreram reduções, o que colabora para a purificação secundária do biogás de aterro. Apesar de ter ocorrido adsorção, em baixos níveis, de metano, isto não representa um prejuízo em termo de produtividade, pois, além das quantidades serem bastantes minoritárias, o grande volume de CO₂ removido gera compensação em termos de processo, aumentando a viabilidade do emprego das zeólitas 4A como peneiras moleculares aplicadas na purificação do biogás de aterros sanitários.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Conclusões

Com base nos resultados da pesquisa, podem ser feitas as seguintes conclusões:

- a) As remoções de CO₂ pelas zeólitas foram consideradas satisfatórias. Com o aumento das massas das zeólitas, aumentou-se também os valores das frações removidas. O aumento das frações molares de CO₂ demanda aumento nas quantidades de poros disponíveis para as adsorções, o que foi resolvido com os cartuchos dotados com 400mg de zeólitas 4A.
- b) As zeólitas adsorveram H₂S – por terem o íon sódio como cátion de compensação – restando saber se, com a regeneração destas peneiras moleculares, o ácido sulfídrico é removível ou não. A remoção de H₂S é bastante importante no que tange à resistência dos materiais empregados no processo geral – prevenção à corrosão – e também à segurança do trabalho.
- c) A aplicação das zeólitas 4A no processo de purificação do biogás de aterros apresentou-se como uma alternativa viável, mas, por ser considerada nova, há necessidade que as pesquisas sejam aprofundadas, para que seja possível conhecer os limites de exploração desses nanomateriais.
- d) O processo de síntese das zeólitas necessita ser seguido com bastante rigor, pois variações ocorridas durante os procedimentos interferiram nas formações finais de fases zeolíticas. Embora isso tenha ocorrido, as separações não sofreram prejuízos.
- e) O biogás de aterro é uma mistura bastante complexa, necessitando de estudos mais avançados sobre como os outros componentes extras ao CO₂ interferem no processo de separação deste gás, utilizando-se zeólitas.
- f) Existem outras rotas de produção, como o uso de caulim; entretanto, mesmo com o uso de matérias sintéticas, as sínteses tiveram bom rendimento, com baixo custo.

6.2 Recomendações

O desenvolvimento deste trabalho foi bastante satisfatório, todavia, apresentam-se as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- a) O material sintetizado neste trabalho, denominado zeólitas 4A, mostrou-se como uma viável alternativa para a adsorção de CO_2 e, também, de outros componentes presentes no biogás de aterro sanitário. Sendo assim, deve-se utilizar técnicas de aperfeiçoamento destas zeólitas para que as remoções brutas de dióxido de carbono sejam maiores.
- b) Pelos resultados obtidos, constata-se que também houve adsorção de H_2S – ácido sulfídrico –, CO – monóxido de carbono – e O_2 – gás oxigênio, em baixíssimas quantidades. Como o objetivo central deste trabalho foi a remoção bruta de dióxido de carbono, considerando as justificativas amplamente discutidas no texto, não houve como investigar mais a fundo a preferência das zeólitas 4A frente aos componentes citados. O que se sabe, por meio dos experimentos, é que houve adsorção, todavia, em níveis, que carecem de melhor investigação.
- c) O ASMOC – Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia – é um ambiente bastante adverso. As medições foram feitas em condições não-ideais, ocorrendo alterações que divergem das citadas na literatura científica. É importante, portanto, que se faça sequestro de biogás do aterro sanitário, por meio de ampolas gasométricas, para a experimentação em laboratório, o que reduziria sensivelmente as alterações indesejadas.
- d) É desejável determinar se, com a regeneração das zeólitas 4A após processos de purificação de biogás de aterro, o ácido sulfídrico adsorvido e outras espécies, também adsorvidas, sejam passíveis de remoção ou se ‘envenenam’ as peneiras moleculares, ocasionando quimissorção ao invés de fisissorção. Se ocorrer fisissorção, métodos alternativos de emprego misto com as zeólitas devem ser empregados para evitar desvios de processos na purificação do biogás de aterro.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos sólidos: Classificação –NBR 10004**. Rio de Janeiro, 2004.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**, 2013.

ALVES, S. J. W., VIEIRA, S. M. M. **Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. Relatórios de Referência. Emissões de Metano no Tratamento e na Disposição de Resíduos**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução Nº. 8 de 30/01/2015**. Rio de Janeiro, 2015.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L.B; OLSON, D.H; **Atlas of Zeolite Types**. Ed. Elsevier, 2007

BARRER, R.M. **Zeolites and Clay Minerals**. London: Academic Press, 1978.

BOGNER, J. et. al. **Waste Management. In: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2007.

BRANDANI, F. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2004.

BRASIL. Congresso Nacional Constituinte. **Constituição Federal da República Federativa do Brasil**. Brasília, 2008.

BRAZ, J. A., SILVA, C. L. **Avaliação do Potencial Energético do Biogás de Aterro Sanitário gerado pelos Resíduos Sólidos Domésticos do Município de Rio Claro**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

BRECK, D.W. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. **J. Am. Chem. Soc.** 1956.

BUENO, Chris. Energia que vem do lixo. **Revista Com Ciência.** São Paulo, fev. 2008.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás.** Dissertação (Mestrado) - UNESP, Campus de Jaboticabal, 1995.

CALABRÒ, P.S.; SBAFFONI, S.; ORSI, S.; GENTILI, E.; MEONI, C. The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at na Italian site. **Journal of Hazardous Materials.** Vol. 181, p. 962-968, 2010.

CASTILHOS, A.B. **Sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário.** Santa Catarina, 2006.

CHA, C.W. LEE, H. **AIChESymp.** 1969.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios.** Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

CONDE, T. T., STACIHW, R., FERREIRA, E. Aterro sanitário como alternativa para a preservação ambiental. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia,** vol. 3, p69-80, 2014.

DAVIS, W.H. HARPER, J.I. **Petroleum Refiner.** 1952.

DEGANUTTI, R., PALHACI, M. P., ROSSI, M., TAVARES, R., SANTOS, C. Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. **Anais do 4º Encontro de Energia no Meio Rural.** Campinas, 2002

DING, A.; ZHANG, Z.; FU, J.; CHENG, L. Biological control of leachate from municipal landfills. **Chemosphere.** V. 44, p. 1-8, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Chapter 6. Landfilling. In: **Solid waste management and greenhouse gases – a life-cycle assessment of emissions and sinks.** 2006.

FARQUHAR, G.J., ROVERS F.A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution.** 1973.

FILHO, L.F.B. **Estudo de Gases em Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos**. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

FUNASA. **Manual de Saneamento**. Brasília, 2004.

GIANNETTO PACE, G; RENDÓN, A.M; FUENTES, G.R. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EdIT, 2000.

GIUSTI L. A review of waste management practices and their impact on human health. **Waste Management**. 2009.

GOMES, L. P. Em Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. **ABES**: Rio de Janeiro, 2009.

GOUVEIA, N. Riscos à saúde em áreas próximas a aterros de resíduos sólidos urbanos. **Rev. Saúde Pública**. São Paulo, 2010.

GRAHAM, A.F. THORP, J.M. **Structure and Properties of Porous Materials**. Butterworths: London, 1958.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press: London, 1982.

GUGLIUZZA, A., BASILE, A., **Membranes for clean and renewable Power Applications**. Ed. Woodhead Publishing, 2013.

HARPER, S.R. Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills. **US Environmental Protection Agency**. Cincinnati, 1985.

HOGAN, D J. Crescimento populacional e desenvolvimento sustentável, 1993.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**, 2010.

IPT/CEMPRE **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. IPT/Cempre: São Paulo, 2000.

JACOBI P, Besen GR. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**, 2011.

JIINTGEN, H. **Carbon** **1.5**, 1977.

KARAOGLU, M.H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**. Amsterdam, 2010.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of municipal solid leachate. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KORESH, J. SOFFER, J. **J. Chem. Soc.**, 1980.

KOVACK, J.L. "Gas Phase Adsorption," in **Handbook on Separation Techniques for Engineers**. McGraw-Hill: New York, 1979.

LIMA, L.M. Q. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. Hemus: Rio de Janeiro, 1995.

LIMA, L.M. Q. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. Hemus: Rio de Janeiro, 2002.

LIU, Q.L., N.C.O. Cheung, A.E. Garcia-Bennett, N. Hedin. **ChemSusChem**, 2004.

MACIEL, F. J. **Estudo da Geração, Percolação e Emissão de Gases no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca/Pe**. Tese M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, 2003.

MAKARUK, A., MILTNER, M., HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas Substitute. **Separation and Purification Technology**, 2010.

MCBAIN, J.W. **The Adsorption of Gases and Vapours by Solids**. London: Routledgeand Sons, 1932.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International: 2001.

MEIER, W. Molecular Slaves, Proceedings of the First International Conference on Zeolites. **Society of Chemical Industry**, London, 1968.

MEIER, W. OLSON, D.H. Atlas of Zeolite Structure Types. **Juris Druckund Verlag AG**, Zurich, 1978.

MOHAJERI, S; H.A; ISAM.M.; BASHIR,M.J.K; MOHAJERI,L.; ADAN,M.N. Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. **J. Environ. Sci Health**, 45, 692-698, 2010.

MOLINO, A., NANNA, F., IOVANE, P., **Test sperimentali con membrane polimeriche per la purificazione del biogas da CO₂ e H₂S**, Report 234, ENEA, 2013.

MONTEIRO, V.E.D.; Melo, M.C.; Alcântara, P.B.; Araújo, J.M.; Alves, J.R.F.S. e Jucá, J.F.T.. Estudo de comportamento de RSU em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos. **Eng. Sanitária e Ambiental**, 2006

MORTICR, W. Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites. **Butterworths**. Guildford: England. 1982.

MOUGEY, G. FRANÇOIS-ROSSETTI, J. IMELIK, B. **Structure and Properties of Porous Materials**. D. H. Everett and F. S. Stone (eds.). Butterworths: London, 1958.

NEVES, C.F.C. SCHVARTZMAN, M.M.A.M. Separação de CO₂ Por Meio de Tecnologia PSA. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, 622-628, 2004.

O'REILLY, C.; Colleran,E. Toxicity of nitrite toward mesophilic and thermophilic sulphate-reducing, methanogenic and syntrophic populations in anaerobic sludge. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol**, 2005.

OLSON, D.H. KOKTAILO, G.T. LAWTON, S.L. MEIER, W.M. **J. Phys. Chem.** 85, 2001.

PAYRA, P; DUTTA, P.K; Zeolites: A Primer. In: S. M. Auerbach; K. A. Carrado; P. K. Dutta (Edds.); **Handbook of zeolite science and technology**. New York, 2003.

PETERSSON, A., WELLINGER, A., **Biogas upgrading technologies, developments and innovations**. IEA Task 37, 2009

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills.** Cincinnati: US Environmental Protection Agency, EPA/600/2-86/07, 1985.

PONEC, V. KNOR, Z. CEMY, S. Adsorption on Solids. **Butterworthand:** London, 1974.

REICHERT, G. A. **Resíduos Sólidos: Projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários.** Guia do Profissional em treinamento da rede CESA-Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. p. 109. 2007.

RUTHVEN, D. M. FAROOQ, S. KNAEBEL, K.S. **J. Phys. Chem,** 2000.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – **Interscience Publication,** p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

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

SANTOS, L.C.. A questão do lixo urbano e a geografia. **Simpósio de Pós-Graduação em geografia do Estado de São Paulo.** SIMPGEO-SP. VIII Seminário de Pós-Graduação em Geografia da Unesp. Rio Claro, 2008.

SCHOLTEN, J.J.F. Porous Carbon Solids, **R. L. Bond.** Academic Press: London, 1967.

SILVA, T. N., Avaliação da produção e qualidade do gás de aterro para energia no aterro sanitário dos bandeirantes, **Engenharia Sanitária e Ambiental,** v. 13, n. 1, p. 88-96, 2008.

SILVA, W. R. da. **BIOGÁS: Potencialidade dos aterros sanitários do estado do Paraná.** 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2010.

SMITH, J.V. **Adv. Chem.** 101, 1971.

STANFORTH, R. HAM, R. ANDERSON, M. STEGMAN, R. Development of a Synthetic Municipal Landfill Leachate. **Journal of Water Pollution Control Federation,** vol. 51, n. 7, 1979.

TCHOBANOGLIOUS, G., THESSSEN, H., VIGIL, S. A. **Composicion y Caracteristicas, Generacion, Movimiento y Control de los Gases de Vertedoro. Gestion Integral de ResíduosSólidos.** Mc Graw Hill, 1994.

THRAN, D. et al., **Biomethane, status and factors affecting market development and trade.** IEA Bioenergy, Task 40 and Task 37 Joint Study, 2014.

YOUSSEF, A. M., El-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. “Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 235, p. 153. 2004.