



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JIMMY DEGAULE LIMA MORENO

**PROSPECÇÃO DE ADSORVENTES PARA CAPTURA DE VAPORES DE
METAIS ALCALINOS**

**FORTALEZA
2017**

JIMMY DEGAULE LIMA MORENO

PROSPECÇÃO DE ADSORVENTES PARA CAPTURA DE VAPORES DE
METAIS ALCALINOS

Dissertação submetida à Coordenação do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.(a) Dra. Diana Cristina
Silva de Azevedo

FORTALEZA
2017

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)

M842p Moreno, Jimmy Degaule Lima.
Prospecção de adsorventes para captura de vapores de metais alcalinos
/ Jimmy Degaule Lima Moreno. – 2017.
235 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.
Coorientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.

1. Adsorção. 2. Minerais. 3. Metais Alcalinos. 4. Vapores Alcalinos. I. Título.

CDD 660

JIMMY DEGAULE LIMA MORENO

PROSPECÇÃO DE ADSORVENTES PARA CAPTURA DE VAPORES DE
METAIS ALCALINOS

Dissertação submetida à
Coordenação do curso de
graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Aprovada em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr. Diana Cristina da Silva Azevedo
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares De Luna
Universidade Federal do Ceará – UFC

Dr. Enrique Vilarrasa Garcia
Universidad de Málaga – UMA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha saúde, pelo livramento e pelo discernimento. Muitos dias foram cansativos e desestimulantes, contudo não do meu feitio desistir e sempre tive esperança ou fé.

Um agradecimento bastante especial aos meus pais Charles Degaule Moreno Vieira e Luzia Ligia Lima Chaves, que foram meus exemplos, por me darem liberdade de escolha nos momentos de decisões.

Agradeço aos demais familiares por todo incentivo e apoio.

Gratidão imensa a minha irmã Lis Maria, por ser minha grande amiga, bastando apenas sua presença para aliviar minhas angústias e animar meu espírito. Desejo que você aproveite sua vida muito melhor do que eu. Amo muito!

Queria agradecer aos meus antigos e novos amigos de carreira acadêmica. Alguns deles estiveram presentes nas experiências mais incríveis da minha vida. E nossa amizade ainda sobrevive. Além do mais, foi importante saber que podemos contar mesmo sem ter contato todos os dias.

Mais uma vez, gostaria de demonstrar meu profundo agradecimento a todos os meus grandes amigos do colégio e aos que entraram ao nosso grupo posteriormente. Vocês me fizeram ser o que eu sou. Cada um de vocês faz parte de mim. Um grande beijo as garotas Ana Livia, Adriana Martins, Bia Penha, Camilla Leite, Laila Maerschner, Lídia Nóbrega, Livia Chaves, Natália Facó, Patrícia Chaves, Polly Peixe. Um enorme abraço a Eliaquim Antunes, Vinícius Andrade, Adalberto Braga, David Tabosa, Thiago Anastácio e Pedro Brilhante, e aos também companheiros de batalha e engenheiros João Carlos, Renan Carioca e David Pontes.

Sou grato a todos os companheiros de treino. Coincidentemente, a história do mestrado e desses amigos é contemporânea. Leandro Aquino, Diego Lopez, Felipe Nepomuceno e vulgo Eduardo Monstro, estamos juntos nesse crescimento. Vocês contribuíram muito e fazem parte do que há de melhor para minha vida after job.

Por fim gostaria de agradecer ao SENAI, por todo investimento e compreensão, além de todo o apoio da Professora Diana, do Professor Moises

e do Professor Célio, assim como dos demais professores do Departamento de Engenharia Química e outros integrantes do GPSA.

“Você não morre pelos seus amigos, você vive por eles.”. De Hiro Mashima.

RESUMO

O gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$) é, entre outros processos de conversão energética, uma alternativa atraente para geração de energia a partir da gaseificação da biomassa. Pode ser empregado na indústria química ou petroquímica para produzir hidrocarbonetos líquidos (inclusive, combustível) através da síntese de Fischer-Tropsch. O emprego direto do gás em turbinas é uma outra aplicação para a geração de energia com o gás de síntese. Não obstante, quando a biomassa é gaseificada, o gás assim gerado contém quantidades significativas de vapores de metais alcalinos. A concentração de alcalinos (sódio, por exemplo) atinge ordens superiores a 10 ppm_v, conferindo inúmeros problemas, dentre os quais: diminuição de atividade catalítica, corrosão das paredes das turbinas e incrustação indesejável em equipamentos. A adsorção em aluminossilicatos e em uma faixa de temperaturas elevadas é tratada com uma opção apropriada para reduzir a concentração dos íons alcalinos no gás de síntese, visto que eles, potencialmente, podem adsorver os metais alcalinos logo na saída dos gaseificadores. Desta forma, este estudo teve como objetivo principal selecionar e caracterizar adsorventes minerais de baixo custo para a captura de vapores de metais alcalinos a altas temperaturas. Seis amostras de materiais argilominerais foram previamente testadas mediante exposição a vapores de sódio em altas temperaturas e sob ausência ou presença de umidade. Em seguida, técnicas analíticas (análises texturais, TGA, DRX e FRX) foram aplicadas antes e depois da exposição no intuito de investigar os mecanismos de retenção que atuam no processo. Sabe-se que materiais com grande percentual de Al e Si apresentam capacidade de capturar tanto vapores de metais alcalinos, assim como as nefelinas, reagindo irreversivelmente. Na maioria dos casos, espera-se que a quimissorção seja o mecanismo primário por causa da formação de sais de silicatos e aluminossilicatos. Para quantificação de íon de metais alcalinos capturados, um método de isotermas de adsorção foi desenvolvido usando um equipamento termogravimétrico acoplado com um espectrômetro de massa. As condições da aplicação desse método foram de a 700, 775, 850 ou 1000 °C, 5 mbar ou 1 bar, e presença ou ausência de umidade na atmosfera do sistema. Parâmetros foram estimados,

sobretudo na temperatura de 775 °C e 1 bar, a fim de serem implementados em simulação computacional a fim de serem utilizados em modelos de operação de colunas em leito fixo.

Palavra-chave: adsorção, amostras minerais, metais alcalinos, vapores de metais, vapores alcalinos.

ABSTRACT

Among other processes, the biomass gasification is an attractive alternative to generate energy. Syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) produced from the gasification of biomass can be used in the chemical and petrochemical industry to produce liquids hydrocarbons, including fuels, by the Fischer-Tropsch synthesis. Energy generation by direct use of such gas in turbines is another application. Nevertheless, when biomass is gasified, gas thus produced is loaded with alkali metal vapors in considerable amounts. The concentration of alkali (especially sodium and potassium) ordinarily reaches more than 10 ppm during the gasification process, leading to several problems, such as: decreased catalytic activity, corrosion of turbines blades and undesirable deposition on downstream equipment. Adsorption on aluminosilicates is thought to be an appropriate option to reduce the concentration of these alkalis ions in syngas, because they may potentially adsorb these metals at the high temperature range of biomass gasifiers outlet streams. Hence, this study has focused on screening and characterizing low cost mineral sorbents. Six samples excelled in preliminary tests when were exposed to sodium vapors at high temperature and under moist conditions. Then, various analytical techniques (textural analysis, TGA, XRD and XRF) were applied before and after the exposure to humid alkali vapors, in order to shed some light on the governing retention mechanisms. In the most of cases, chemisorption is primary binding mechanism, whose reactions form silicates and aluminosilicate salts. Sorbents with higher Al content showed potential for application of capturing alkali metal vapors at high temperature fixing sodium as nepheline. Sorbents with higher silica content showed irreversible fixation of Na, which could not be recovered even upon acid leaching. Likewise, a method for adsorption isotherm measurements was developed using a thermogravimetric analyser coupled to a mass spectrometer. Isotherm parameters of isotherms could be estimated for 775 degrees Celsius and 1 bar allowing for the implementation of simulation models of column operation.

Keywords: adsorption, minerals samples, alkali metals, alkali steams, alkali vapors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de isotermas de adsorção [57].....	32
Figura 2 – Ilustração de isotermas de adsorção [56].....	33
Figura 3 – Curva de <i>breakthrough</i> [43].....	39
Figura 4 – Perfil de concentração na coluna ao longo do processo de adsorção em leito fixo, normalmente adquirida através dos experimentos de bancada.....	42
Figura 5 – Equipamento para caracterização de adsorventes.	48
Figura 6 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado com geometria radial.	49
Figura 7 – Esquema de funcionamento e visão interior do Skimmer® QMS-STA 409 C.	51
Figura 8 – Esquema para metodologia de ensaios em Forno Mufla.	57
Figura 9 – Fluxograma com as condições de operações dos ensaios termogravimétricos com espectrometria.	58
Figura 10 – Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K.	67
Figura 11 – Difratoograma da amostra de Caulim natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).....	73
Figura 12 – Difratoograma da amostra de Argila Verde natural (a) e da amostra verde depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).	74
Figura 13 – Difratoograma da amostra Diatomita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).....	76
Figura 14 – Difratoograma da amostra Bauxita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).....	77
Figura 15 – Difratoograma da amostra Paligorsquita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).....	78
Figura 16 – Difratoograma da amostra Zeolita Natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).....	79
Figura 17 – Ensaio do teste branco e do teste com sal para a Argila Verde a 700 °C e 5 mbar.	81
Figura 18 – Espectrometria de massa para os compostos Na ⁺ , NaCl, Na ₂ Cl ⁺ e Na ₂ Cl no ensaio com sal para a argila verde em uma pressão de 5 mbar.....	85
Figura 19 (a) e (b) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Argila Verde e Bauxita.	92
Figura 20 (c) e (d) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Caulim e Diatomita.	92
Figura 21 (e) e (f) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Paligorsquita e Zeolita Natural.	93
Figura 22 – Isoterma experimental e ajuste para a Zeolita Natural em atmosfera úmida, 1 bar e 775°C.	94
Figura 23 – Figura ilustrativa. À esquerda se apresenta a descontinuidade	

ocasionada pelo aumento abrupto de quantidade adsorvida. À direita se apresenta a divisão da isoterma em duas regiões. A tabela que condensa as constantes de Langmuir é apresentada no C. 95

Figura 24 – Coeficiente de Transferência Interna de massa ao longo do ensaio com Paligorsquita a 775 °C. 96

Figura 25 – O efeito do coeficiente de transferência interna e massa (valor arbitrário e referência)..... 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações dos modelos de isotermas [56].	35
Tabela 2 – Composição de alguns dos adsorventes utilizados nesse estudo.	46
Tabela 3 – Características texturais de algumas amostras de adsorventes.	68
Tabela 4 – Concentrações de Na, em mg/g, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES, em lixiviados de amostras de adsorventes (n = 4).	69
Tabela 5 – Composição percentual em massa dos adsorventes obtida em FRX.	70
Tabela 6 – Composição em porcentagem atômica obtida através de sonda EDS acoplada a MEV.	72
Tabela 7 – Melhores materiais.	82
Tabela 8 – Melhores condições para cada material adsorvente.	82
Tabela 9 – Capacidades adsorptivas em mg/g de vapor de sal por massa de adsorvente.	84
Tabela 10 – Concentração de vapor de sal em ppm _v durante os ensaios desta seção.	84
Tabela 11 – Capacidades adsorptivas em miligramas de massa adsorvida por grama de adsorvente.	86
Tabela 12 – Concentração de vapor de sal em ppm _v durante os ensaios desta seção.	87
Tabela 13 – Tabela com os dados de concentração de sal na atmosfera do forno durante os ensaios de 5 mbar e 1 bar em condições secas.	87
Tabela 14 – Capacidades adsorptivas em miligramas de massa adsorvida por grama de adsorvente.	88
Tabela 15 – Concentração de vapor de sal em ppm _v durante os ensaios desta seção.	89
Tabela 16 – Tabela com os dados das capacidades adsorptivas dos ensaios em condições secas e úmidas a 1 bar.	90
Tabela 17 – Tabela com os dados de concentração de sal em ppm _v na atmosfera durante os ensaios de 1 bar em condições secas e úmidas.	91
Tabela 18 – Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 775 °C.	93
Tabela 19 – Coeficientes de Transferência Interna de Massa.	96
Tabela 20 – Dispersão axial das colunas de leito fixo.	98
Tabela 21 – ZTM para os seis materiais adsorventes a 775 °C em concentrações de alimentação menores e maiores que 10 ppm _v em média.	99
Tabela 22 – Leito Fixo AdColumn-R1: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.	100
Tabela 23 – Leito Fixo AdColumn-R2: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.	101
Tabela 24 – Leito Fixo em escala industrial hipotético: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.	101
Tabela 25 – Quantidade de adsorvente empacotado e volume de gás tratado para uma concentração de 2 ppm _v em um ciclo de operação.	102
Tabela 26 – Análise de investimento em material mineral ao longo de 5	

anos..... 103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ASR	<i>Alkali-Silica Reaction</i>
BET	Método de ajuste de isoterma de <i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
DOAS	Espectroscopia de Absorção Ótica Diferencial
ELIF	Excimer Laser Induced Fragmentation Fluorescent
ESP	Eletrostatic Separator
ICP-AES	Intracavity Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICT	Instituição de Ciência e Tecnologia
LDF	Modelo Linear Driving Force
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LUB	Porção da coluna ou do leito fixo não utilizável conforme os parâmetros definidos
MBMS	Molecular Beam Mass Spectrometry
ME	Modelo Equilíbrio
MIP-AES	Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectroscopy
OLGA	Oil Based Gas Washer
PPF	Photofragment Fluorescence
PSA	Pressure Swing Adsorption
SI	Surface Ionisation
SIBS	Spark Induced Breakdown Spectroscopy
SMB	Simulated Moving Bed
SPMS	Single-particle Mass Spectrometry
TDLAS	Espectroscopia de Laser de Diodo Sintonizável
TSA	Temperature Swing Adsorption
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Constante de Langmuir adotada neste trabalho
C	Concentração de adsorbato na fase fluida
C_o	Concentração de alimentação do fluido ao leito fixo
C'	Concentração em que o processo de adsorção não é mais satisfatório
D_{ax}	Dispersão axial
D_p	Diâmetro médio das partículas
ε	Porosidade da coluna ou leito fixo
H_u	Altura ou comprimento útil da coluna
H_t	Altura ou comprimento total da coluna
K_L	Coefficiente de transferência de massa
L	Número de Avogrado
M_{N_2}	Massa molar do N ₂
mi_1	Massa inicial do teste em branco
mf_1	Massa final do teste em branco
mi_2	Massa inicial do teste com sal
mf_2	Massa final do teste com sal
μ	Viscosidade dinâmica do fluido
n_{ads}	Número de moles de N ₂ adsorvido no método BET
n_M	Capacidade adsortiva máxima adotada por outro autor
n_m	Número de moles de N ₂ adsorvido em uma monocamada completa no método BET
n^*	Concentração de adsorbato na superfície do sólido adotada por outro autor
Pe	Número de Peclet
P_o	Pressão de saturação da molécula de N ₂
P_1	Variável auxiliar que é a multiplicação entre a constante de Langmuir (b) e a concentração na fase fluida (C)
P_2	Variável auxiliar igual a constante de Langmuir (b)
Q	Vazão volumétrica do fluido
q	Concentração de adsorbato na superfície do sólido

$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade maxima adsortiva do adsorvente nas referidas condioes
\bar{q}	Concentraao de equilíbrio de adsorbato na superfície do sólido em determinado instante
Re	Número de Reynolds
ρ	Massa específica do fluido
S_{BET}	rea superficial específica
σ	área média ocupada por cada molécula adsorvida na monocamada
T	Temperatura do sistema
$t_{ruptura}$	Tempo em que a concentraao na saída da coluna alcança um determinado percentual da concentraao de alimentaao
t_{st}	Tempo estequiométrico
t_t	Tempo de saturaao da coluna conforme os parâmetros adotados
t_u	Tempo de capacidade útil de uma coluna
t'	Tempo em que o processo de adsorao não  mais satisfatório
τ	Fraao do comprimento útil da coluna definido como razão entre t_t e t_u
V	Volume total da coluna de adsorao
V	Volume de N2 adsorvido
V_o	Volume de microporos
V_T	Volume total de poros
v	Velocidade superficial do fluido

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
1.1.	Cenário Atual.....	19
1.2.	Objetivos.....	20
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1.	Biomassa e Gaseificação.....	22
2.2.	Metais Alcalinos, Compostos Clorados e Efeitos.....	24
2.3.	Técnicas para Detecção.....	28
2.4.	Adsorção.....	30
2.5.	Isotermas de Adsorção.....	31
2.5.1.	<i>Isotermas de Langmuir</i>	33
2.5.2.	<i>Outros Modelos</i>	35
2.6.	Transferência de Massa Interna.....	36
2.7.	Dispersão Axial.....	37
2.8.	Leito Fixo.....	38
2.8.1.	<i>Breakthrough (Curvas de Ruptura)</i>	39
2.8.2.	<i>Zona de Transferência de Massa (ZTM)</i>	40
2.8.3.	<i>Previsão do Tempo de Operação (Tempo de Ruptura)</i>	41
2.9.	Adsorventes.....	43
2.9.1.	<i>Caulim</i>	43
2.9.2.	<i>Bauxita</i>	44
2.9.3.	<i>Argila Verde</i>	44
2.9.4.	<i>Diatomita</i>	44
2.9.5.	<i>Paligorsquita</i>	45
2.9.6.	<i>Zeolita Natural</i>	45
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1.	Materiais, Reagentes, Soluções e Amostras.....	46
3.2.	Técnicas de Detecção.....	47
3.2.1.	<i>Análise Textural</i>	47
3.2.2.	<i>Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i>	48
3.2.3.	<i>Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	49
3.2.4.	<i>Análise de Difração de Raios X (DRX)</i>	49
3.2.5.	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Sonda de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)</i>	50
3.2.6.	<i>Análise Termogravimétrica (Skimmer® QMS STA 409 C)</i>	50

3.3.	Metodologia e Procedimento Analítico	52
3.3.1.	<i>Caracterização Textural</i>	52
3.3.2.	<i>Detecção de sódio nos adsorventes</i>	53
3.3.3.	<i>Capacidade Adsorptiva dos Materiais</i>	55
4.	MODELAGEM E SIMULAÇÃO	61
4.1.	Definição dos Balanços de Massa na Fase Líquida e na Fase Sólida	61
4.1.1.	<i>Balanço de Massa na Fase Fluida</i>	62
4.1.2.	<i>Balanço de Massa na Fase Sólida (Partícula)</i>	63
4.2.	Condições Iniciais e de Contorno	63
4.2.1.	<i>Condições Iniciais</i>	64
4.2.2.	<i>Condições de Contorno</i>	64
4.3.	Implementação dos modelos no gPROMS®	64
4.3.1.	<i>Declaração dos Parâmetros, Domínios e Variáveis</i>	65
4.3.2.	<i>Declaração das Condições Iniciais e de Contorno</i>	65
4.3.3.	<i>Declaração das Equações de Balança de Massa</i>	65
4.3.4.	<i>Definição dos Métodos Numéricos</i>	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1.	Análise Textural das Amostras	67
5.2.	Determinação de sódio por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP OES)	69
5.3.	Análises de Fluorescência de Raios X (FRX)	70
5.4.	Análises de MEV-EDS	71
5.5.	Análises de difração de raios X (DRX)	73
5.6.	Resultados das análises termogravimétricas	80
5.6.1.	Capacidades Adsorptivas	80
5.6.1.1.	<i>Atmosfera Seca e Pressão de 5 mbar</i>	84
5.6.1.2.	<i>Atmosfera Seca e Pressão de 1 bar</i>	86
5.6.1.3.	<i>Atmosfera Úmida e Pressão de 1 bar</i>	88
5.6.2.	Isotermas Experimentais de Adsorção	91
5.7.	Determinação do Coeficiente de Transferência Interna de Massa, K_L	95
5.8.	Determinação da Dispersão Axial, D_{ax}	97
5.9.	Zona de Transferência de Massa (ZTM) e Leito Fixo Útil ao Processo	98
5.10.	Análise de viabilidade econômica	101
6.	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS	109

ANEXOS	114
ANEXOS A	116
ANEXOS B	167
ANEXOS C	170
ANEXOS D	171
ANEXOS E	230

1. INTRODUÇÃO

1.1. Cenário Atual

Na atualidade, ainda que o cenário econômico esteja delicado, preveem-se investimentos de montantes expressivos na indústria petroquímica e de biocombustíveis em pesquisa, desenvolvimento e inovação nos anos porvindouros. A expansão sustentável da economia nacional para as seguintes décadas está sujeita ao bom aproveitamento da matéria prima disponível em toda extensão territorial do Brasil, do potencial de emprego desses materiais naturais no setor secundário e das oportunidades a serem originadas no futuro.

Diversas Instituições de Ciência e Tecnologia (ICT's) se focam investindo e fomentando pesquisa e desenvolvimento de temas como:

- Elaboração de produtos e processos visando à mitigação de danos à saúde e segurança do ser humano e do meio ambiente;
- Aplicação de inovações tecnológicas que incentivem o emprego de fontes renováveis e de produtos naturais em substituição da matéria prima não renovável;
- Estudo de novos componentes e condições operacionais almejando o incremento de produtividade, especificidade e seletividade.

O desenvolvimento de um novo produto geralmente surge de uma demanda industrial que propõe modificações dos processos atuais com inovações incrementais ou disruptivas. As alterações em via de regra são solicitadas para satisfazer novas especificações técnicas, regulamentais e ambientais, ou para o crescimento industrial aumentando a produtividade e/ou reduzindo os custos e geração de resíduos.

Para se alcançar à escala industrial, o produto ou o processo devem ser avaliados em escalas com unidades menores, como a piloto – segue a mesma sequência de processo e nível de automação de uma unidade industrial – e a laboratorial – onde comumente são iniciadas as pesquisas e as aquisições de

dados experimentais e de parâmetros relevantes para ampliação de escala. Portanto, a concepção de uma inovação deve passar por vários estágios em direção à escala industrial que assegurem a viabilidade técnica e econômica.

A importância da utilização da biomassa – e dos demais materiais naturais exigidos pelo processo – é bastante difundida e conhecida pela sociedade. A tendência de aumento do emprego da biomassa como matéria prima de processos industriais em substituição dos derivados do petróleo e bioderivados está cada vez mais evidente. Isso estimula a busca pela qualidade dos produtos advindos da biomassa e incentiva as investigações sobre suas aplicações consolidando progressivamente o conhecimento para os problemas gerados e potenciais.

A questão principal está no fato de que, por mais que se investigue e se consolide uma solução, gerar-se-ão alguns efeitos colaterais imponderáveis. E responsabilidade de pesquisador é evitar que esses efeitos se tornem problemas maiores que o solucionado. É exatamente o que se passa com muitos processos que se beneficiam da biomassa. O presente trabalho tratará de um desses problemas que é: presença de vapores de metais alcalinos no gás de síntese em temperaturas elevadas.

A biomassa, quando utilizada para gaseificação, favorece a formação dos vapores de metais alcalinos e de cloro no gás de síntese, e a presença deles implica diretamente: à contaminação de catalisadores; à formação de caminhos preferenciais em leitos fixos devido às aglomerações em torno dos íons; à ocorrência reações indesejadas; à corrosão, entupimentos e incrustações de aparatos do processo; dentre outros.

A solução proposta aqui é o emprego do processo de adsorção com materiais minerais comerciais para extrair de modo satisfatório os íons de metais alcalinos originados durante a gaseificação.

O tema será melhor contextualizado e abordado com mais profundidade a partir das próximas seções: Objetivo e Revisão Bibliográfica.

1.2. Objetivos

Partindo da premissa que a finalidade primordial do estudo é a remoção

dos íons de metais alcalinos vaporizados presentes no gás de síntese, apresenta-se como objetivo geral do trabalho a avaliação da viabilidade em se empregar como adsorventes materiais minerais comercializados pela indústria para adsorver os vapores de metais alcalinos em condições extremas visando à remoção de impurezas do gás de síntese produzido por gaseificação da biomassa.

Especificamente, o estudo se propõe:

- Realizar *screening* de materiais adsorventes – preferencialmente disponíveis comercialmente (bauxita ativada, alumina, argilas ácidas, caulinita, terra diatomácea e/ou outros materiais a serem acordados nas reuniões de avaliação) – através de ensaio padrão gravimétrico de adsorção a 1000 °C com vapores de NaCl em forno-mufla na presença e ausência de umidade;
- Verificar a estabilidade térmica dos melhores materiais e caracterizá-los testados antes e após a adsorção dos metais quanto à sua estrutura porosa e composição química, bem como lixiviação de espécies adsorvidas e quantificação por ICP-OES;
- Determinar isotermas de adsorção monocomponente de íons Na^+ em corrente gasosa (Argônio) em três condições de temperatura (700, 775 e 850 °C), em duas condições de pressão (5 mbar e 1 bar), e em duas condições de umidade (presença ou ausência de umidade);
- Estimar coeficientes de transporte a partir das curvas de variação de massa ao longo do tempo e registro da concentração em fase gás em uma unidade experimental termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massa;
- Propor um modelo dinâmico para a adsorção em leito fixo que possa utilizar os dados obtidos nos ensaios da unidade experimental para estimar tamanhos de colunas a serem utilizadas em unidades pilotos de produção de gás de síntese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa e Gaseificação

A definição de massa biológica, ou biomassa, é a quantidade de matéria orgânica produzida numa determinada área de um terreno. Este termo tem sido muito discutido em função das preocupações relacionadas às fontes de energia.

A biomassa é capaz de gerar gases que são transformados em energia em usinas específicas. Em outras palavras, esta energia é o resultado da decomposição de materiais orgânicos. As principais vantagens de empregar a biomassa como combustível residem em ser um recurso renovável e gerar baixas quantidades de poluentes.

A gaseificação é a designação usual para processos que transformam a biomassa (sólidos ou líquidos) em uma mistura combustível de gases, chamada de gás de síntese ou “*syngas*”. Existem diversas tecnologias de gaseificação, a maioria utiliza oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica de modo que o produto da reação ainda seja um combustível. Dessa forma é igualmente possível produzir combustíveis líquidos pela gaseificação.

A biomassa tem sido reconhecida amplamente como uma fonte de energia limpa e renovável, com potencial para substituir os combustíveis convencionais de origem fóssil. Sistemas de conversão de energia embasados no uso de biomassa são particularmente interessantes por causa da possível redução de emissão global de CO₂ [1].

Nas áreas rurais, especificamente em locais de acesso remoto, a transmissão e distribuição da energia gerada por combustíveis fósseis podem ser difíceis e onerosos. Uma fonte de energia renovável pode atender corretamente essa demanda, facilitando social e economicamente o desenvolvimento dessas comunidades.

A gaseificação de biomassa surge como uma alternativa para a geração de energia, apesar de alguns pesquisadores defenderem que ainda não é uma tecnologia madura o suficiente para ser aplicada largamente no mercado [2].

Ao longo da história, a gaseificação de biomassa tem despertado

interesse no mundo acadêmico tanto em aplicações não industriais durante os séculos 19 e 20 como industrialmente em pequena escala durante a 2ª Guerra Mundial. Desde a crise do petróleo na década de 70, houve um ganho de força na Europa e América do Norte inicialmente, e em seguida no restante do mundo [3].

O processo de gaseificação é uma das mais eficientes tecnologias para conversão de energia proveniente da biomassa. Oferece como vantagem a flexibilidade de produção como na forma de calor, como fonte energia em plantas ou como fonte para sintetização de combustíveis [4].

O gás gerado no processo, o gás de síntese ou 'syngas', pode ser empregado pela indústria química e petroquímica, através de processos de produção de hidrocarbonetos (combustíveis) líquidos como a síntese de *Fischer-Tropsch* [5, 6], ou utilizado na geração de energia através da alimentação direta em uma turbina [7], por exemplo.

Perante tais conveniências, as preocupações ambientais induzem e estimulam as indústrias a programar o gás de síntese, pois é visto como um combustível promissor no reaquecimento de fornalhas e caldeiras. Porém, impurezas presentes no *syngas* formam misturas complexas com baixo ponto de ebulição e que podem causar inúmeros problemas [8].

Além do mais, durante operações em condições reais, os catalisadores e outros elementos dos sistemas podem estar expostos a um nível significativo dessas impurezas, inclusive o alcatrão é o principal componente presente. O nível de impurezas inorgânicas na gaseificação da biomassa é consequência de uma série de fatores como o tipo de biomassa utilizada (madeira e palha, por exemplo), como o material usado no leito do gaseificador, como o grau tecnológico empregado, entre outros [9].

Em outras palavras, a gaseificação é um processo de oxidação parcial térmica de uma fonte rica em carbono, que resulta em uma mistura gasosa com composição variada de CO_2 , CO , H_2O , H_2 e diferentes hidrocarbonetos, além de cinzas, alcatrões e outras substâncias [7] que podem ser denominadas de impurezas.

Os problemas vinculados com a presença de alcatrão foram solucionados com uma remoção através da técnica OLGA (*Oil Based Gas Washer*) ou da ESP (*Electrostatic Separator*). A ESP é, do mesmo modo,

empregada para remoção de matérias particuladas em geral. Os compostos sulfurados são retirados pela técnica de adsorção – adsorventes com capacidade de adsorção e seletividade adequadas estão estabelecidos em um bom grau para essa finalidade [10].

Os compostos nitrogenados são primeiramente transformados em amônia para enfim serem decompostos – de forma lenta, porém eficaz – por meio da atuação de catalisadores até alcançarem o nível de concentração aceitável. Quanto aos metais pesados, a remoção de mercúrio continua sendo o desafio, apesar de haver alternativas de extração dos demais [10].

2.2. Metais Alcalinos, Compostos Clorados e Efeitos

O aspecto negativo da utilização de biomassa na gaseificação surge pelo favorecimento da formação de quantidades consideráveis de vapores de metais alcalinos e cloro [11-13]. Estes vapores são originados tanto pela gaseificação em si como também através do desgaste dos materiais refratários e cerâmicos dos equipamentos utilizados, [14] e podem vir a causar efeitos indesejáveis em processos posteriores que utilizem o gás de síntese como matéria prima.

Na contramão de muitos estudos, Kaewpanha *et al.* (2014) [6] priorizaram investigar um efeito positivo desses vapores, porém, em outras aplicações do gás de síntese. Segundo ele, metais alcalinos e espécies derivadas têm a capacidade de proporcionar atividade catalítica na linha de gaseificação para produzir gás rico em hidrogênio. Especialmente o cálcio e o potássio atuam na formação de sítios ativos na superfície de carbonos ativados e reduzindo a produção de alcatrão – impedindo a formação inicial ou catalisando a decomposição [15].

Em outra publicação contemporânea, Li *et al.* (2015) [16] corroboram totalmente com a capacidade os metais alcalinos promoverem a produção de hidrogênio. Os estudos dele sobre a síntese de Fischer-Tropsch apresentam resultados experimentais que indicam supressão da hidrogenação de monóxido de carbono – também mencionada como conversão – e da formação de metano. A análise dos dados demonstra que as espécies alcalinas causam decaimento da concentração de superfície do hidrogênio, favorecendo a

adsorção do CO e aumentando o tempo de retenção das espécies de carbono na superfície do catalisador [17] em torno de Li, Na, K e Rb.

Apesar de alguns fatores positivos, não se encontrou referência na literatura de análises comparativas com os fatores negativos relacionados ambos com a presença de vapores de metais alcalinos. Assim, não se tem conhecimento da real relevância entre eles para os objetivos propostos neste trabalho.

Tran *et al.* (2005) [18], retomando as consequências negativas, citam alguns problemas associados à presença de vapores de potássio e cloro no processo de gaseificação, tais como: (i) aglomeração em leitos fluidizados; (ii) reação entre potássio e outros componentes das cinzas produzindo substâncias indesejadas; (iii) corrosão do material constituinte do reator; (iv) entupimento e incrustação em tubulações; (v) redução da eficiência da conversão térmica e (vi) aumento de gastos com manutenção de equipamentos.

Relata-se também que os vapores de metais alcalinos podem afetar ainda fenômenos de transporte de massa e energia em fornos, caldeiras e reatores [19]. Salo e Mojtahedi [20] reportam que concentrações acima de 0,1 ppm em peso podem causar corrosão em turbinas. Esses problemas resultam em baixa eficiência dos processos e na necessidade de colocar aparatos extras no sistema, como filtros para conter cinzas residuais.

As reações envolvendo os metais alcalinos e os componentes das cinzas são complexas e parcialmente identificadas, porém há um consenso que ocorre em duas principais etapas (M é Na ou K) [21-24]:

- i. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 + 2\text{MCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$
- ii. $\text{MCl} + \text{S (como sulfato ou dióxido)} \rightarrow \text{M}_2\text{SO}_4$

Os tipos de desativação dos catalisadores são igualmente conhecidos. Além da desativação química, também pode ser causada mecanicamente e termicamente. A definição da origem dependerá ainda da natureza do processo [25, 26].

As fortes associações dos compostos acima reagidos indicam que há quimissorção [27] e que os aluminossilicatos não podem ser reciclados e/ou reusados. E não somente isso, mas que também inexiste risco dos metais alcalinos, por conseguinte, serem liberados no entorno por causa de variações

de concentração ou temperatura, como exemplo [28].

No que concerne ao tema de catalisadores, é sabido que os vapores de metais alcalinos (Na e K principalmente) e cloro exercem influência sobre catalisadores de cobalto utilizados na síntese Fischer-Tropsch. Embora possa haver, em alguns casos, aumento na seletividade do catalisador para hidrocarbonetos mais pesados (C_{5+}), a redução da atividade deles pode ser um fator bastante crítico [14, 29, 30].

Isto foi reportado da mesma forma na pesquisa de Borg *et al.* (2011) [14]. Eles estudaram o efeito de impurezas presentes no gás de síntese sobre a atividade de catalisadores de cobalto utilizados na síntese de Fischer-Tropsch, e concluíram que a presença de sódio nestes catalisadores pode reduzir consideravelmente suas atividades.

Long *et al.* (2012) verificaram igualmente que os metais alcalinos e alcalinos terrosos influenciam nos processos de pirólisis, e não somente nos processos de gaseificação de biomassa.

Assim se conclui que, para viabilizar o uso do gás de síntese obtido pela gaseificação, as concentrações de metais alcalinos e cloro devem ser reduzidas a níveis aceitáveis de acordo com os requerimentos do propósito. No caso de turbinas a gás industrial, por exemplo, a especificação informa que a concentração de álcalis não deve ultrapassar o limite de 24 ppb (partes por bilhão) para razões de 50 entre ar e combustível [31]. De uma forma ou de outra, o desafio tecnológico chave para a comercialização da gaseificação da biomassa como um processo ideal é gerar um gás combustível limpo enquadrado nos padrões ambientais das legislações [10].

Com base nessas observações, vários estudos têm sido realizados com a finalidade de se reduzir os efeitos negativos causados por vapores de metais alcalinos e de cloro sobre a eficiência de processos que utilizam gás de síntese proveniente da gaseificação [18, 23, 31-41].

Uma das soluções apontadas com potencial para se reduzir tais efeitos negativos é a captura ou retenção dessas substâncias em sólidos inorgânicos [12, 18, 23, 31-42]. Neste caso, os vapores de metais alcalinos são removidos através de um processo de adsorção sobre a superfície do material adsorvente – assim como se faz com os compostos sulfurados e com as cinzas presentes no gás de sínteses –, que pode se dar na forma física (fisissorção) ou química

(quimissorção), a depender do grau de interação [43] entre as espécies adsorvidas e a superfície do sólido.

Os experimentos desses estudos são feitos em sistemas com leitos fixos em sua maioria. Portanto, as investigações apontam que passar gás por um leito fixo à altas temperatura é o método preferível para controlar esse processo de adsorção de vapores metais alcalinos [44]. Muito embora, até leitos fluidizados sejam citados [4] para essa aplicabilidade específica.

Em geral, as características desejadas para um adsorvente – que servirá de recheio para o leito fixo – são a alta capacidade de adsorção, a estabilidade a altas temperaturas, a rápida cinética de adsorção e o baixo custo. Desta forma, os principais candidatos a serem utilizados no processo são sólidos inorgânicos [36, 39]. Materiais sintéticos com ótimas propriedades de adsorção estão fora de cogitação devido ao elevado investimento financeira para aquisição.

Aluminossilicatos com uma razão molar entre Al_2O_3 e SiO_2 de 1:8 têm sido apontados como os mais promissores no que tange a remoção de vapores de metais alcalinos a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [23, 45]. Pelo que tudo indica os adsorventes aluminossilicatos que mantêm essa proporção, apresentam arranjo geométrico que favorece afinidade dos sítios ativos na área superficial com metais alcalinos. Temperaturas em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$ – que é uma temperatura condizente com muitos processos industriais – também são propícias para adsorção de alcalinos em fase vapor [42]. Minerais como alumina, alumina ativada, argila ácida, bauxita, caulim, terra diatomácea e sílica são alguns dos adsorventes que têm sido estudados para remoção de vapores de metais alcalinos e cloro [18, 23, 34, 36-39, 41]. Caulim, um mineral inorgânico composto basicamente por caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é apontado por vários autores [18, 33-39] como sendo um dos adsorvente mais eficiente na remoção de metais alcalinos (Na e K) em fase gasosa.

Nos segmentos de pesquisas de materiais também segue a mesma tendência, Moundoungou *et al.* (2014) [46] evidenciam a afinidade entre metais alcalinos e silicatos na adsorção. É aplicado um método denominado em inglês de ASR (*Alkali-Silica Reaction*), cuja vantagem é a maximização da expansão dos concretos. Porém, a passar de um ponto crítico, chamado de “ponto péssimo”, a expansão provocada pelo ASR é desacelerada. O fenômeno de

redução da expansão foi explicado pela neutralização da capacidade reativa da fase de sílica.

2.3. Técnicas para Detecção

Para atingir o objetivo geral do presente estudo, é fundamental a avaliação da viabilidade técnica da utilização de adsorventes comerciais para a adsorção de vapores de metais alcalinos, visando à remoção dessas impurezas do gás de síntese produzido por gaseificação de biomassa. Porém, uma metodologia que permita realizar leitura on-line a concentração desses vapores durante o processo de remoção é extremamente complexa para ser implementada. Pode-se afirmar que são poucas as opções de métodos e equipamentos acessíveis que permitem essa aquisição de dados.

Monkhouse [47] elencou os principais métodos espectroscópicos e espectrométricos de medição on-line e contínua com suas aplicações. Demonstrou-se todo um estudo teórico dos temas fundamentais: absorção atômica (AAS, TDLAS, CRDS e DOAS), emissão (ELIF, PFF), plasma com detecção ótica (ICP-AES, MIP-AES, LIBS, SIBS) e ionização (SI, MBMS, SPMS e ICP-MS). Conforme a conclusão do artigo citado, não foi possível eleger um método como ideal. Pois depende da aplicabilidade que se quer estudar. No entanto, de acordo com o observado em outros estudos da literatura, existe uma tendência crescente de substituir sistema baseados na absorção e emissão atômica para sistemas que usam ionização para se detectar concentrações na ordem de ppb em peso.

Erbel *et al.* [19] apresentaram uma metodologia que aproveita os princípios da química fluorescente. Pelo que consta, foram os primeiros a medir de forma on-line e in-situ espécies de metais alcalinos em gás de síntese usando um *Excimer Laser Induced Fragmentation Fluorescent* (ELIF). O caráter pioneiro é bastante razoável, até porque a espectroscopia fluorescente é uma técnica amplamente aplicada em outras áreas de estudo, como em processos bioquímicos [48].

Recentemente, Wellinger [49] reportou que conseguiu medir traços de elementos alcalinos e suas variações em ppb por Ionização de Superfície (SI) – mais conhecida como ICP-OES, em português – em um gaseificador do tipo

BFB pondo a madeira em combustão como fonte de *syngas*.

Marc Bläsing e Michael Müller [50] utilizaram uma técnica de espectrometria de massa denominada em inglês de *Molecular Beam Mass Spectrometry (MBMS)* para detecção das concentrações dos vapores de metais alcalinos. O MBMS é um sistema on-line e in-situ de escala laboratorial, e está acoplado a um forno eletronicamente aquecido. É o mesmo empregado por Wolf [38] e Porbatzki [51].

Müller cita em outro artigo [45] que esse processo de remoção por adsorção de vapores de metais alcalinos consegue mais que 90% dos mesmos e que esse percentual é insuficiente. Ou seja, os 10% restantes continua afetando consideravelmente.

Ressalta-se que a diferença exposta por Erbel em relação aos demais está na aplicação de uma metodologia com um processo contínuo sem a obrigatoriedade de haver uma fonte finita espécies alcalinas presente no interior do sistema.

Os métodos em batelada, a princípio, fornecem somente valores médios de leitura da medição devido ao fato da amostra de espécies alcalinas produzirem os íons dos metais ao se elevar a temperatura durante horas de exposição ao calor e ao fluxo de gás inerte de arraste. Isto é uma característica relevante que, contudo, não afeta a qualidade dos resultados finais.

Após muitas discussões com especialistas da área de análise e diversas tentativas de se encontrar uma técnica analítica de quantificação de metais alcalinos e acessível comercialmente para operação requerida pelo estudo, foi identificado pela equipe um sistema similar ao utilizado por Bläsing e Wolf. Suas principais vantagens são a alta reatividade o sistema, as espécies condensáveis são efetivamente neutralizadas, e mesmo assim o fenômeno de adsorção dos vapores de metais alcalinos pelos adsorventes minerais é possível.

Conforme se observa na literatura, o assunto está em bastante evidência novamente, mesmo sendo um tema debatido há algumas décadas. E com todo esse tempo, os estudos se orientam em sua maioria é medir a redução dos adsorbatos e capacidade adsorptivas quanto aos adsorventes (minerais ou não). É raro um estudo aliar resultados de propriedades adsorptivas satisfatórias aliadas com caracterizações mais completa deles antes e após o processo de

adsorção. Presume-se que essa seja a principal razão para as pesquisas não avancem para escalas maiores, nem escala piloto, mantendo-se em nível laboratorial.

Devido ao tempo requerido para a aquisição, instalação e obtenção das condições de pleno funcionamento do equipamento mencionado, decidiram-se por uma prospecção preliminar de adsorventes para esta aplicação que foi realizada por meio de análises texturais e ensaios em estufa em atmosfera seca e úmida. Na determinação da quantidade adsorvida nos adsorventes nos ensaios em estufa utilizou-se de um procedimento muito simples (pesar a amostra antes e depois do ensaio) e posterior análise química do adsorvente impregnado com o metal alcalino. Esta análise foi realizada mediante lixiviação da amostra e determinação de sódio e potássio em solução com espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Técnica comumente aplicada em diversas áreas de pesquisa [52, 53].

O presente relatório apresenta os resultados de caracterizações dos adsorventes selecionados após *screening* de materiais (que resultou em seis materiais) e os resultados de capacidade de adsorção dos adsorventes para os ensaios em atmosfera sem e com umidade em para os seis materiais.

2.4. Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa exotérmico em que as moléculas de um fluido são capturadas concentrando-se sobre a superfície de um sólido adsorvente, com ou sem ocorrência de reação química.

Em nível molecular, as forças atrativas são capazes de causar um desbalanceamento de forças superficiais de um material, tendo como consequência o fenômeno da adsorção. Esse campo de forças faz com que as moléculas sejam capturadas pela zona desbalanceada e permaneçam em contato com o sólido por um tempo finito.

Quando as moléculas do fluido entram em contato com um sólido adsorvente por causa das forças intermoleculares fluido-sólido de atração, a composição de uma região próxima à superfície sólida será modificada tornando-se diferente daquela no seio da fase fluida. Essa região passa ser

chamada de fase adsorvida e pode se estender a uma distância de vários diâmetros de moléculas de adsorbato. A criação de tal fase gera a base prática de todos os processos de separação e purificação por adsorção [54].

Conforme explanado por Ruthven [43], para se iniciar estudos em adsorção é importante entender as divergências entre adsorção física e química, ou fisissorção e quimissorção, respectivamente.

A fisissorção ocorre devido às forças de atração de van der Waals entre o sólido e a molécula adsorvida, podendo ser um processo reversível. Quando as forças intermoleculares de atração entre um sólido e um fluido são maiores do que aquelas entre as moléculas propriamente ditas do fluido, haverá uma condensação sobre a superfície do adsorvente.

Para a quimissorção, a interação entre o sólido e a molécula adsorvida é bem mais forte o que na fisissorção. Há também uma grande quantidade de liberação de calor com valores bem próximos àqueles obtidos em reações químicas. É um processo irreversível e precisa de uma energia de ativação para ocorrer.

2.5. Isotermas de Adsorção

Por vezes, para ou quando um sistema alcançar o equilíbrio termodinâmico, a adsorção de um composto por meio de um deslocamento de uma fase até a superfície da outra deverá ter sucedido. A isoterma de adsorção é a relação entre as concentrações desse composto nas fases fluida e sólida [55].

O conhecimento do equilíbrio é uma das informações mais importantes para a compreensão do processo de adsorção. O equilíbrio é o mecanismo controlador em muitos processos industriais e é, pois, de extrema importância sua obtenção com boa precisão.

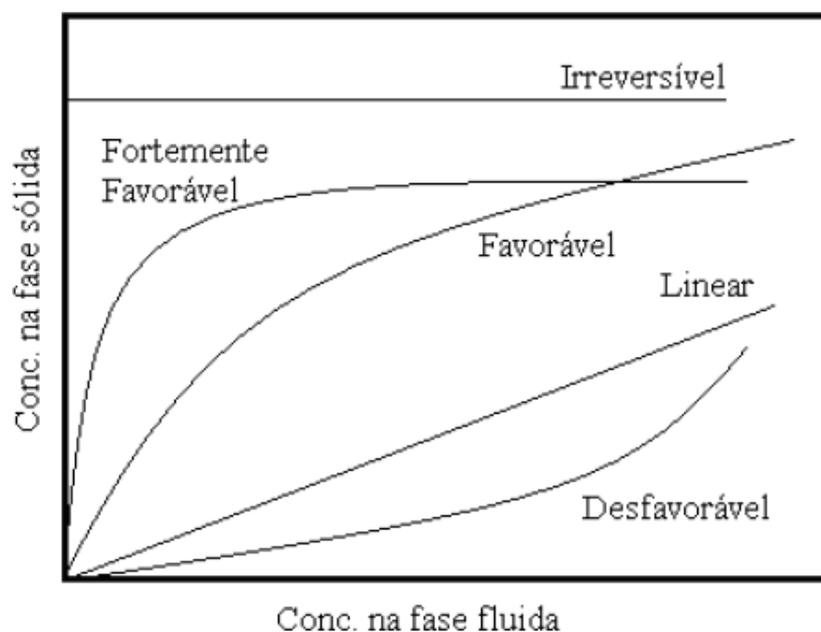
Uma característica de equilíbrio essencial no processo de adsorção é a capacidade de adsorção de um material. Conhecendo-se a capacidade em condições específicas para um determinado espécime da corrente fluida, o equilíbrio pode ser representado por uma relação entre três variáveis: a concentração do adsorbato na superfície do sólido (q), a concentração do adsorbato na fase fluida (C) e a temperatura do sistema (T). É prática comum

representar a capacidade de adsorção numa dada temperatura por uma relação $q = f(C)$, denominando-se esta relação de isotérmica de equilíbrio.

A partir da informação obtida da isoterma de adsorção é possível aferir a quantidade total de adsorvente imprescindível para um determinado processo e, por consequência, as dimensões dos equipamentos a serem empregados. Portanto, a determinação dos dados de equilíbrio no estudo, visando o uso comercial, constitui um procedimento indispensável [55].

Cada tipo de isoterma (Figura 1) apresenta as características de um processo específico da adsorção. As isotermas que são côncavas para baixo são favoráveis, pois uma carga de adsorbato relativamente elevada nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações de fluidos. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível cuja quantidade adsorvida é independente da concentração incluso em valores baixíssimos. A isoterma que é côncava para cima é dita como desfavorável porque uma carga baixa de adsorbato é obtida quando a concentração é pequena e também por conduzir zonas de transferência de massa relativamente longas em leitos de acordo [56].

Figura 1– Ilustração de isotermas de adsorção [57].

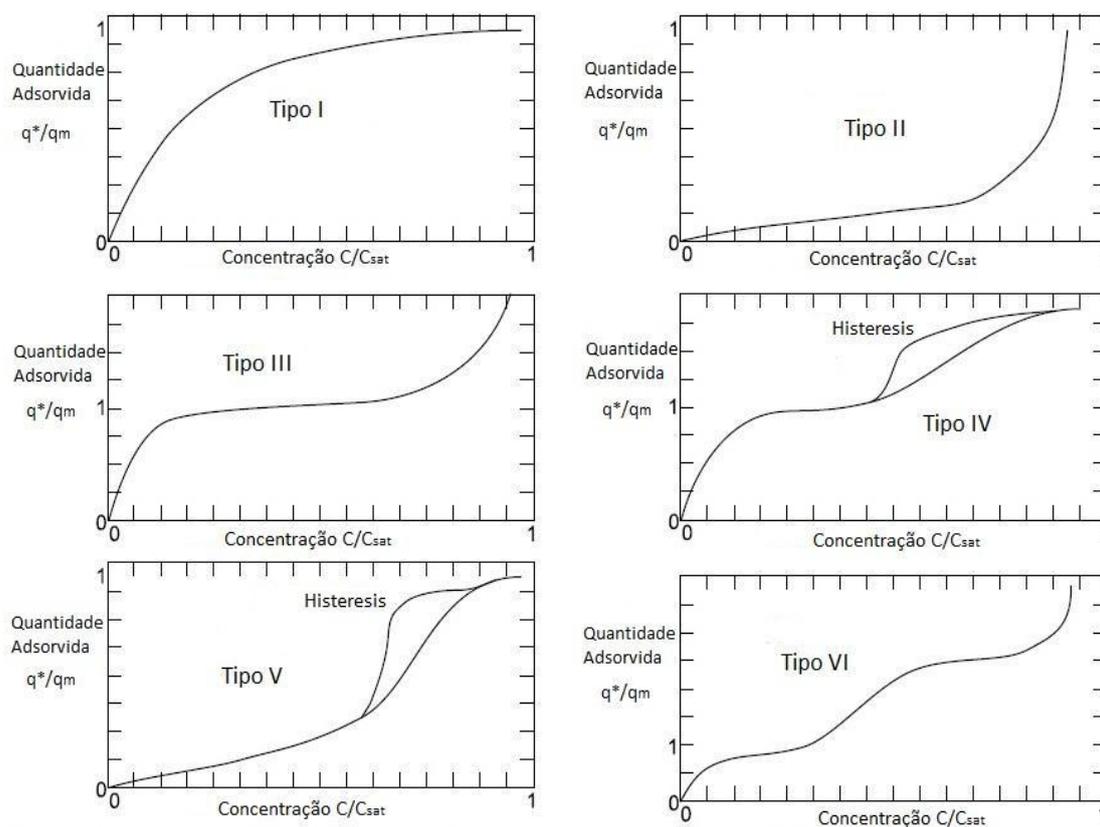


Fonte: elaborado pelo autor baseado em Drowart, 1967.

De acordo com a figura a seguir (Figura 2), os tipos I, III e VI

representam um equilíbrio favorável (concavidade para baixo), pois pode ser obtida uma carga de adsorbato relativamente alta nos sólidos em baixas concentrações de fluidos. O caso limite de uma isoterma favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. A isoterma do tipo II representa um equilíbrio desfavorável (concavidade para cima), pois é obtida uma carga baixa nos sólidos e por conduzir a zonas de transferências de massa relativamente longas em leitos. Frequentemente, as isotermas podem se apresentar com histereses, representado pelos tipos IV e V. Isto pode ser explicado por alguma interferência na cinética e na regenerabilidade. As histereses ocorrem principalmente quando a dessorção tem uma isoterma diferente da de adsorção [56, 58].

Figura 2 – Ilustração de isotermas de adsorção [56].



Fonte: elaborado pelo autor baseado em Knaebel, 1999.

2.5.1. Isotermas de Langmuir

O Modelo de Langmuir [43] foi elaborado para representar teoricamente

uma adsorção química sem sítios de adsorção distintos entre si. É direcionado para gases e vapores em sólidos. Tem como uma importante característica prever a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação de quantidade limite de adsorção.

Outras hipóteses que esta teoria assume:

- Cada sítio ativo pode ser ocupado somente uma molécula da espécie adsorvida, ou seja, em monocamada;
- A adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;

Todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;

- O sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para o processo.

Quando a adsorção ocorre em uma fase líquida, a isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 1:

$$\frac{q^*}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{b.C}{1+b.C} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

- q^* é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio;
- $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção;
- C é a concentração da fase líquida em equilíbrio;
- b é a constante de Langmuir.

Os parâmetros b e $q_{m\acute{a}x}$ são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de b indicam forte afinidade do sorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro $q_{m\acute{a}x}$ representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim, ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar desempenhos da adsorção. Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido à sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

Os procedimentos normalmente sugeridos para o teste do ajuste do modelo de Langmuir com dados experimentais envolvem a correlação de suas formas linearizadas ou logarítmicas, fornecendo os valores dos parâmetros b e $q_{m\acute{a}x}$, conforme as equações a seguir:

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{bq_{m\acute{a}x}} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

$$q^* = \frac{P_1 q_{m\acute{a}x}}{1 + P_2 C} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que, na equação 3 (similar à equação 1 de Langmuir) para ajuste logarítmico:

- P_1 é igual a $b \cdot C$;
- P_2 é igual a b .

2.5.2. Outros Modelos

Muitas das equações que são usadas para formar são semiteóricas, e quanto mais parâmetros possam ser contabilizados, maior será a presença de efeitos sutis do fenômeno. Entretanto, ocasionalmente, variações discretas na isoterma são evidências de interações não tão sutis e que podem originar implicações expressivas nas operações.

A Tabela 1 expõe algumas equações que representam o equilíbrio de adsorção. Deve-se escolher o modelo que melhor representa os resultados experimentais, o que dependerá da intensidade de adequações dos parâmetros.

Tabela 1 – Equações dos modelos de isotermas [56].

Nome	Equação
a. Henry	$n^* = K n_M C$
b. Langmuir	$n^* = K n_M C / (1 + K C)$
c. Freundlich	$n^* = A C^B$
d. Brunauer-Emmett-Teller	$n^* = K n_M C_r / ((1 + (K-1) C_r)(1 - C_r))$ ($C_r = C/C_{sat}$)

Fonte: Knaebel, 1999.

Onde o K é a constante de Henry, C é a concentração da fase fluida, n^* é a capacidade adsortiva respectiva a concentração, n_M , é a capacidade adsortiva máxima. O coeficiente da Lei de Henry, K , é tradicionalmente definido como uma razão entre a ordenada (no caso, n^*/n_M) e a concentração ou pressão parcial.

2.6. Transferência de Massa Interna

A transferência de massa é uma grandeza que está relacionada à velocidade com que as moléculas do adsorbato se difundem pelos poros do adsorvente até alcançar a superfície do mesmo. Normalmente é um parâmetro obtido por meio de equações que relacionam os números adimensionais da engenharia [5] ou por correlações empíricas ou por ajuste de curvas de *breakthrough* simuladas a partir curvas de *breakthrough* experimentais (nesse caso, o coeficiente é um parâmetro de ajuste do modelo).

Os fenômenos de transferências de massa envolvidos na adsorção em um sólido poroso estão descritos a seguir, onde um deles pode ser bem mais lento que o outro, sendo este o fator que determina a taxa de reação:

- Difusão Externa: transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula através de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão Interna: difusão de moléculas no fluido para interior dos poros (difusão de poro) e de moléculas totalmente adsorvida ao longo da superfície dos poros (difusão de superfície).

O coeficiente de transferência de massa interna pode ser definido pela equação 4. Nesta equação K_L é o coeficiente de transferência de massa, q^* é a quantidade adsorvida no equilíbrio na temperatura e concentração do adsorbato na fase fluida e \bar{q} é a quantidade adsorvida no instante t .

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_L (q^* - \bar{q}) \quad (\text{Equação 4})$$

Se tomarmos q^* igual à q_{max} a equação (X) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_L (q_{max} - \bar{q})$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{(q_{max} - \bar{q})} = K_L \partial t$$

$$\partial[\ln(q_{max} - \bar{q})] = -K_L \times \partial t \quad (\text{Equação 5})$$

A análise termogravimétrica permite acompanhar a evolução da quantidade adsorvida em função do tempo. De acordo com a equação 5 a inclinação da curva é o coeficiente de transferência de massa K_L .

Esses são parâmetros bastante importantes para a simulação (Capítulo 4) do processo de adsorção em leito fixo. Estes parâmetros foram utilizados, como aproximação, para os coeficientes de transferência de massa em um leito fixo.

2.7. Dispersão Axial

O coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) pode ser calculado pelo número de Reynolds e pelo número de Peclet [34]:

$$\mathbf{Pe} = \frac{vD_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\mathbf{Re} = \frac{D_p v \rho}{\varepsilon \mu} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

- v é a velocidade superficial do fluido no sistema;
- D_p é o diâmetro médio das partículas;
- ε é a porosidade da coluna ou leito fixo;
- ρ é a massa específica do fluido;
- μ é a viscosidade dinâmica do fluido.

O número de Peclet é calculado a partir do número de Reynolds pela correlação empírica válida para fluidos escoando em meios porosos [59]:

$$\varepsilon \mathbf{Pe} = \mathbf{0,2} + \mathbf{0,011Re}^{0,48} \quad (\text{Equação 8})$$

É importante a compreensão, em processos como a adsorção, dos fenômenos de dispersão para o escoamento do fluido ao longo do leito por

causa da agitação na direção axial. Logo, a dispersão axial é consequência, principalmente, de dois fenômenos: a difusão molecular e a mistura turbulenta devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas, porém normalmente estes dois efeitos são cumulativos e podem ser estimados a partir de correlações disponíveis na literatura [43].

2.8. Leito Fixo

As condições de equilíbrio da adsorção podem ser apresentadas de forma dinâmica ou em batelada, em muitos casos as isotermas são investigadas por sistemas em batelada, o que pode não representar o mecanismo de retenção observado em sistemas contínuos.

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O benefício do comportamento dinâmico aparece no fato da saturação acontecer ao longo de uma coluna considerando-se o tempo, espaço e o comprimento da coluna simultaneamente, enquanto que nos experimentos em batelada a saturação varia somente com o tempo.

Por isso, a maioria dos processos de adsorção é realizada em sistema de leito fixo. As vantagens são o pequeno espaço ocupado, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração do adsorbato alimentado.

O leito fixo é constituído por uma coluna com sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em fluido. O leito é considerado fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa mantendo as partículas sólidas estáticas dentro da coluna.

O processo é geralmente composto por etapas de saturação ou carga e dessorção ou regeneração. Várias tecnologias podem ser usadas em processos industriais, sendo as principais: adsorção com modulação de pressão (PSA – “*Pressure Swing Adsorption*”), adsorção com modulação de temperatura (TSA – “*Temperature Swing Adsorption*”) e o leito móvel simulado (SMB – “*Simulated Moving Bed*”).

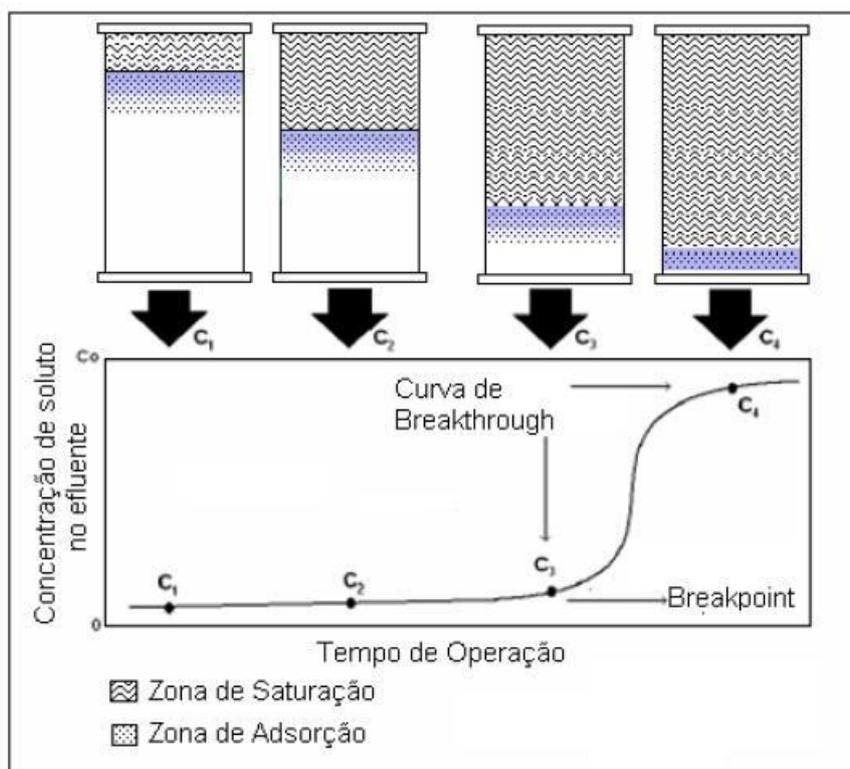
Uma coluna de leito fixo, a nível operacional, possui o tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorção, de tal forma que a saída do

efluente tenha níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser determinado através dos dados das curvas de *breakthrough* ou curvas de rupturas.

2.8.1. Breakthrough (Curvas de Ruptura)

As curvas de ruptura são respostas características do sistema a um determinado degrau de concentração aplicado na alimentação do mesmo. A figura a seguir mostra a evolução de uma curva de *breakthrough*, que é a representação gráfica da variação na concentração de saída do leito como resposta a esse degrau aplicado.

Figura 3 – Curva de *breakthrough*[43].



Fonte: Ruthven, 1984.

Uma curva de ruptura contém quatro pontos básicos para análise. O ponto C_1 é o representado pelos adsorbatos pertencentes à solução, eles cruzam através do leito empacotado, entram em contato com os adsorventes no topo da coluna e são adsorvidos instantaneamente. Os que restaram na solução serão removidos pelos adsorventes das zonas subsequentes. Dessa forma, o efluente é praticamente isento de adsorbato.

Ou seja, quando uma região está saturada, o fenômeno de adsorção tem lugar nos grupos de adsorventes adjacentes, onde a concentração se altera ligeiramente. Esta região é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). Conforme o fluxo continua a ser processado, a zona também se desloca no mesmo sentido. Em determinado tempo, uma parte do leito está totalmente saturada, não ocorrendo mais o fenômeno, apesar de a concentração no ponto C_2 ser quase zero.

No tempo que a zona de adsorção está próxima do fundo do leito, ponto C_3 , a concentração do adsorbato passa a ser significativa. Este ponto é denominado de “breakpoint”. Logo, a concentração o mesmo no efluente aumenta rapidamente e atinge valores praticamente idênticos ao a concentração inicial. No ponto C_4 , a coluna está quase que completamente saturada. Pouca adsorção ocorre no interior dela e na prática se alcança o equilíbrio.

A forma e o tempo, cuja curva de breakthrough é originada, são influenciados pelo método de operação do leito fixo. A taxa de remoção, o mecanismo o processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial o adsorbato, o comprimento e o diâmetro o leito têm total influência na forma. O tempo para atingir o breakpoint normalmente decai com a diminuição do comprimento do leito, o aumento do tamanho das partículas adsorventes, o aumento da vazão através do leito ou elevação da concentração de alimentação.

2.8.2. Zona de Transferência de Massa (ZTM)

A ZTM se move de maneira homogênea e constante quando a taxa de alimentação no sistema não se altera. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontrará, indicando uma maior eficiência de remoção das impurezas. Se a ZTM for muito estreita, mais inclinada será a curva de perfil de concentração. Enquanto que quando for mais ampla, a curva de ruptura apresentará um perfil mais alongado e mais distante da idealidade [60].

O cálculo do comprimento da ZTM é apresentado por Geankoplis (1993) [61] como um método simples e versátil. No primeiro momento, precisam-se

obter os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (t_u) e ao tempo de saturação (t_t). Por conseguinte, considera-se o ponto de ruptura a coordenada ($C, t_{ruptura}$), cujo $t_{ruptura}$ é o tempo em que a concentração na saída da coluna alcança um percentual da concentração inicial de alimentação. Realizando um balanço de massa na coluna, do início até o t_u , o tempo útil pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$t_u = \int_0^{t_{ruptura}} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (\text{Equação 9})$$

Do mesmo modo, pode ser calculado o tempo equivalente (t_t) à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a concentração:

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (\text{Equação 10})$$

O tempo adimensional – definido por $\tau = t_u/t_t$ – é considerado como o tempo que expõe a fração do comprimento útil da coluna, logo a altura (ou comprimento) útil da coluna é dada:

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo H_t é a altura ou comprimento total da coluna, e H_u é a útil. Portanto, podemos definir matematicamente a ZTM pelas seguintes equações:

$$H_t = H_u + ZTM \quad (\text{Equação 12})$$

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (\text{Equação 13})$$

2.8.3. Previsão do Tempo de Operação (Tempo de Ruptura)

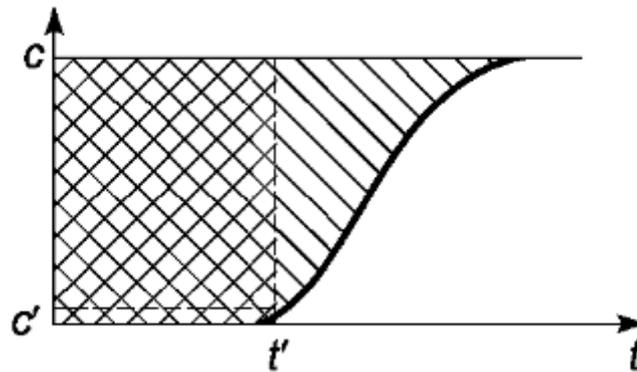
Como descrito no livro McCabe (2005) [62], é possível calcular um tempo de operação para leitos fixos de várias dimensões a partir de parâmetros

de projeto e parâmetros experimentais.

Os parâmetros experimentais são fundamentados no conceito de leito não utilizado (LUB) explicado na seção anterior.

Os parâmetros de projeto são: tamanho do leito, porosidade, vazão de alimentação e dados do processo (isoterma de adsorção, e concentração de alimentação):

Figura 4 – Perfil de concentração na coluna ao longo do processo de adsorção em leito fixo, normalmente adquirida através dos experimentos de bancada.



Fonte: Ruthven, 1984.

$$\frac{LUB}{L} = \left[1 - \frac{\int_0^{t'} \left(1 - \frac{c'}{c_0}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt} \right] \quad (\text{Equação 14})$$

$$t_{ruptura} = t_{st} \left(1 - \frac{LUB}{L} \right) = t_{st} \left(\frac{\int_0^{t'} \left(1 - \frac{c'}{c_0}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt} \right) \quad (\text{Equação 15})$$

Na equação 15 temos que:

- t_{st} é o tempo estequiométrico do processo, definido pelos parâmetros de projeto;
- t' e C' é ponto do perfil de concentração em que as necessidades da planta em operação não são mais satisfeitas pelo processo de adsorção em questão;
- $\int_0^{t'} \left(1 - \frac{c'}{c_0}\right) dt$ é a área delimitada até o t' na Figura 4, referente ao comprimento útil da coluna do leito;

- $\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$ é a área delimitada pelo perfil de concentração na mesma figura, referente ao comprimento total leito.

O tempo estequiométrico é definido pela equação abaixo. É uma relação entre o tempo de residência do fluido no leito, porosidade do leito, concentração de alimentação e a isoterma de adsorção. Essa relação pode ser deduzida por meio de balanços feitos no interior do leito:

$$t_{st} = \frac{\varepsilon V}{Q} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{q_{m\acute{a}x}}{c'} \right] \quad (\text{Equação 16})$$

O ponto (t', C') é escolhido arbitrariamente de acordo com os requisitos de cada processo. Durante a apresentação dos dados simulados (Capítulo 4), esse ponto é definido como o tempo cuja concentração de saída equivale a 5% da concentração de alimentação.

2.9. Adsorventes

A seguir, comenta-se sobre algumas características gerais os materiais minerais adsorventes que foram estudados desde o princípio até o término da pesquisa.

2.9.1. Caulim

Caulim ou caulino ou caulinita é um minério composto de silicatos hidratados e alumínio. Apresenta plasticidade e resistência mecânica, a seco. Possui baixo teor de ferro. É um dos seis minerais mais abundantes a crosta terrestre e ocorre a uma profundidade de até 10 metros. Sua temperatura nominal de fundição é cerca de 1700 °C [63].

A sua utilização industrial nasceu na fabricação de artigos de porcelana séculos atrás. No século XX teve início a sua aplicação na indústria de papel, seguida pelo uso na de borracha. Mais recentemente, passou a ser empregado na industrialização de plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios,

farmacêuticos e fertilizantes, por exemplo.

2.9.2. Bauxita

A bauxita é uma mistura natural de óxidos de alumínio. O principal componente é o Al_2O_3 . Porém pode conter também percentuais variados de sílica, óxido de ferro, óxido de titânio e outras impurezas em quantidade menores. Ela é classificada tipicamente de acordo com a aplicação industrial: abrasivos, cimento, produtos químicos, metalúrgicos, material refratário, entre outros [64]. A maior parte da extração mundial de bauxita – em torno de 85 % - é usada como insumo para fabricação de alumina, por lixiviação química (método conhecido como processo Bayer).

2.9.3. Argila Verde

Assim como o caulim, pertence ao mais comum e um dos três principais grupos de argilas minerais. Tecnicamente, é denominada de glauconita, mas é popularmente chamada de areia de argila verde. Possui duas camadas de silicatos para cada camada de gibsita. Distintamente dos demais grupos de argilas, sua estrutura química tetraedra é deficiente em metais alcalinos [65]. Geralmente compõe materiais industriais como: vermiculite e bentonita. É bastante empregada na perfuração de poços de petróleo e derivados, assim como na indústria farmacêutica/cosméticos. É ao mesmo tempo utilizada para processos de filtração e de selagem.

2.9.4. Diatomita

Diatomita(o) ou diatomite ou terra de diatomáceas ou ainda Kieselguhr é uma rocha muito porosa e absorvente, formada pela precipitação dos restos microscópicos das carapaças das diatomáceas. Composta por sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em essência. Pode ser pouco ou muito contaminada por impurezas, tais como: matéria orgânica, argilas, óxido de ferro, carbonato de cálcio e magnésio, cinzas vulcânicas, dentre outros.

O grau de porosidade é elevado, muito leve e volumosa. O ponto de fusão está em torno de 1500 °C. É praticamente insolúvel em todos os ácidos – exceto o fluorídrico – mas solúvel em bases fortes. Em água absorve 4 vezes o

seu peso. Por ter propriedades filtrantes em utilizada na indústria farmacêutica e como absorvente na agroindústria; por apresentar-se como isolante também é muito usada na indústria de polímeros, compósitos e cerâmicos e pré-moldados. Além disso, é reconhecida por características abrasivas [66].

2.9.5. Paligorsquita

Paligorsquita(e) ou Atapulgita é um mineral argiloso, de estrutura fibrosa, muito leve e flexível, de fórmula geral: $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OHH}^+)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estruturalmente, assemelham-se com compostos zeolitos mesmo sendo um argilomineral. Por ser amplamente aplicada na indústria, é produzida sinteticamente, mesmo ocorrendo naturalmente com elevada disponibilidade. Dentre as aplicações, exemplifica-se: descorante de óleos, refino e processamento químico de derivados de petróleo, carga para diversos produtos industriais (tinta, defensivos, agrícolas, adesivos, colas), agente tixotrópico, suporte catalítico, purificação de águas [67, 68].

2.9.6. Zeólita Natural

As zeolitas constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa de padrão sequencial. São conhecidas mais de 80 espécies de zeolitas naturais e mais de 150 artificiais. Basicamente, são aluminossilicatos hidratados que possuem estrutura porosa que pode acomodar uma grande variedade de moléculas, como íons alcalinos [69].

Alguns dos minerais mais comuns do grupo das zeolitas são: analcine, chabazite, heulandite, natrolite, phillipsite e estilbite. Eles se formaram em locais onde rochas e cinzas vulcânicas reagem com água alcalina. Do mesmo modo, ocorrem em ambientes pós-deposicionais em que a cristalização se deu ao longo de milhares ou milhões de anos em bacias marinhas pouco profundas.

Apesar de ter vasta aplicação industrial, os zeolitos de ocorrência natural muito raramente são puros, sendo contaminados em grau variável por outros minerais, metais, quartzos ou outros zeolitos. Por esta razão, é usual sua exclusão em muitas aplicações em que a pureza e uniformidade são essenciais [70].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais, Reagentes, Soluções e Amostras

O material plástico e de vidro manuseados nas análises do presente estudo foram metodicamente preparados para utilização em todos os ensaios da seguinte forma: (i) lavado com água corrente, (ii) imersos em Extran durante 48 horas, (iii) lavados com água deionizada, (iv) imersos em HNO₃ 20% (v/v) por pelos menos 24 horas, (v) lavados novamente com água ultrapura – deionizada e destilada – e (vi) em seguida seco em estufa apropriada. Todas essas com intuito de evitar qualquer contaminação que causaria alguma interferência nos resultados das análises.

Quanto aos demais reagentes utilizados, todos eles possuem grau analítico (alta pureza).

A partir de experimentos em forno mufla – onde foram testados de 12 amostras em atmosfera seca e 23 amostras com atmosfera úmida – avaliou-se qualitativamente o fenômeno de adsorção para se eleger os materiais mais promissores. A metodologia desses ensaios está apresentada no item 3.3.3. Do mesmo modo, nas seções seguintes, mostram a instrumentação empregada para certificar que o fenômeno de adsorção ocorreu nos experimentos supramencionados.

Tabela 2 – Composição de alguns dos adsorventes utilizados nesse estudo.

Adsorventes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Argila Verde*	49,10%	19,40%	0,79%	8,42%	0,10%	2,44%	2,20%
Bauxita [71] **	5 - 7%	50%	-	2,5%	-	-	-
Caulim *	70,90%	13,40%	1,33%	1,41%	0,13%	4,37%	3,53%
Diatomita [72] **	88,2%	9%	-	0,5%	-	-	-
Paligorsquista*	50,30%	8,78%	5,92%	4,15%	0,02%	0,71%	10,40%
Zeolita*	63 - 72%	9 - 13%	2 - 5%	1,1 - 2%	1 - 3%	1 a 1,9%	0,4 - 0,9%

Fonte: elaborado pelo autor.

(*) Especificações fornecidas pelo fabricante (Brasil Minas).

(**) Dados da literatura.

Conforme um dos objetivos estabelecidos, foram selecionadas seis amostras dos experimentos em forno mufla para dar continuidade ao estudo de forma mais detalhada: diatomita (732 µm), zeolita natural (690 µm),

paligorsquita (332 μm), argila verde (325 μm), caulim (611 μm) e bauxita (850 μm). Todas gentilmente cedidas pela empresa Brasil Minas, com exceção da bauxita que foi fornecida pelo Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará.

3.2. Técnicas de Detecção

A seguir estão apresentados os tipos técnicas e instrumentos aplicados para se conseguir os objetivos propostos dessa pesquisa. A análise textural nos fornecerá as características mais relevantes para o fenômeno de adsorção.

O ICP-OES, FRX, DRX e MEV-EDS são técnicas que mostrarão qualitativamente a ocorrência da adsorção, assim como a existência de reação e evidência dos mecanismos delas.

Os ensaios termogravimétricos nos beneficiarão com determinação da capacidade adsorptiva e a taxa de transferência interna de massa que serão parâmetros base para a determinação das isotermas e nas simulações das curvas de *breakthrough* em leito fixo.

3.2.1. Análise Textural

As amostras de adsorventes foram caracterizadas através da medição de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K no equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA), mostrado na Figura 5 a seguir. A partir da isoterma de adsorção de N_2 , determina-se a área superficial específica e o volume total de poros. Estas propriedades são importantes para uma triagem preliminar de amostras, pois em geral a área superficial específica e o volume total de poros estão diretamente relacionados com a capacidade de adsorção.

Figura 5 – Equipamento para caracterização de adsorventes.



Fonte: elaborado pelo autor.

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. O equipamento é acompanhado por um software que o comunica diretamente com um computador, através do qual pode gerar relatórios e gráficos dos experimentos realizados.

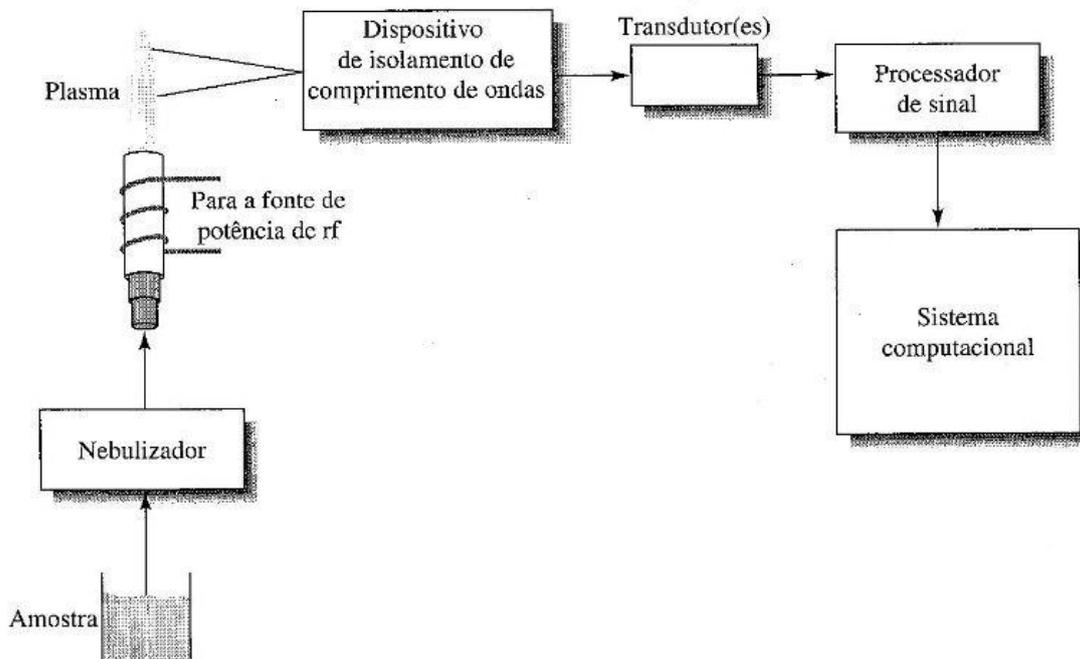
3.2.2. Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Para as medidas instrumentais empregou-se um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, com funcionamento similar ao diagrama mostrado na Figura 6, equipado com componentes apropriados à introdução de amostras com alto teor salino: tubo injetor de 2 mm de diâmetro interno, nebulizador do tipo V-groove e câmara ciclônica com restrição.

As soluções foram introduzidas em forma de aerossol em um plasma de argônio indutivamente acoplado – ou seja, a amostras sofre um processo denominado comumente de “abertura” – e o teor de sódio foi determinado por comparação entre a emissão do elemento presente na solução da amostra e a emissão das soluções de calibração no comprimento de onda de 588,995 nm. A seleção dos parâmetros experimentais foi realizada de modo a se obter a

melhor relação sinal/fundo.

Figura 6 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado com geometria radial.



Fonte: desconhecida.

3.2.3. Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)

FRX é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada apropriadamente com elétrons, íons, raios X ou gama.

As análises de fluorescência de raios X dos adsorventes em forma de pó foram realizadas com um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku e modelo: ZSX Mini II. A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X, operado a 40 kV e 1,2 mA.

3.2.4. Análise de Difração de Raios X (DRX)

Essa análise estrutural foi medida em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD). A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X (Co), $\text{CoK}\alpha$,

operado a 40 kV e 40 mA.

3.2.5. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Sonda de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

Os equipamentos utilizados foram o Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 da marca VG Microtechde Uckfield, Inglaterra e o Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de Raios X, modelo MEV: Leo 440i, modelo EDS: 6070 da marca LEO Electron Microscopy/Oxford de Cambridge, Inglaterra.

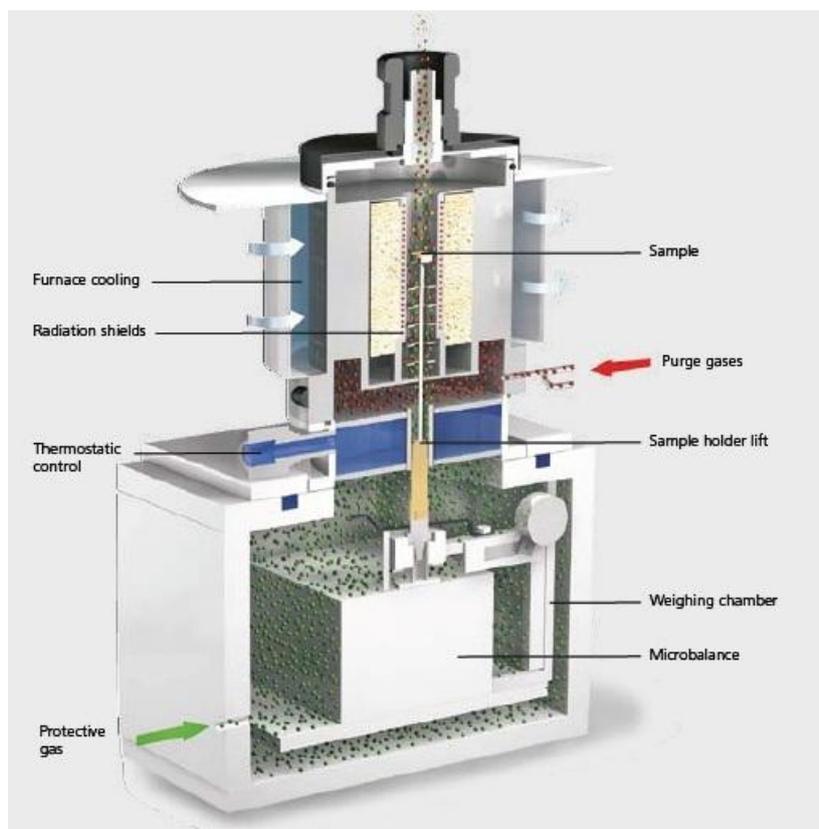
As análises foram feitas no Laboratório de Engenharia e Química de Produtos (LEQUIP), na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.6. Análise Termogravimétrica (Skimmer® QMS STA 409 C)

Os ensaios termogravimétricos foram feitos em equipamento – que nesta dissertação será chamado simplesmente por Skimmer – composto basicamente por um espectrômetro de massa acoplado a uma balança magnética termogravimétrica. O equipamento em questão é um modelo customizado com série QMS STA 409 CD/403/5/G, NETZSCH da NETZSCH do Brasil Ind. e Com. Ltda (www.netzsch-thermal-analysis.com).

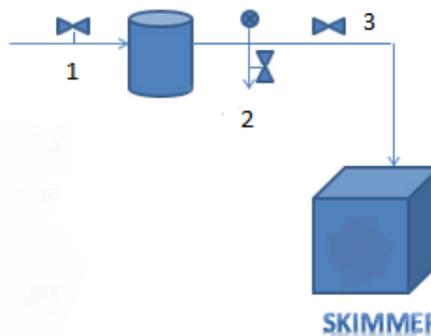
Devido ao modo de acoplamento, é possível atingir níveis de vácuo da ordem de 10^{-5} mbar no espectrômetro de massa, o que nos permitiu realizar experimentos em pressões diferentes. A parede interna do forno suporta até temperatura da ordem de 1400 °C, bem superior às temperaturas propostas no trabalho.

Figura 7 – Esquema de funcionamento e visão interior do Skimmer® QMS-STA 409 C.



Fonte: Manual de operação Skimmer® QMS-STA 409 C, 2014.

Para os ensaios com umidade, conectou-se ao equipamento um sistema de umidificação, composto por uma caldeira sendo a válvula 1 destinada para a entrada do ar seco, a 2 para a purga e 3 para a saída do ar umidificado em direção ao Skimmer®. A partir da caldeira há uma cinta de resistência elétrica para evitar a perda de calor do gás umidificado.



Inicialmente, no planejamento dos experimentos, o sistema tinha como objetivo fazer com que o ar umidificado chegasse ao forno com 50% de umidade, entretanto, para a grande maioria das amostras tem-se usado 5% porque não se verificou variação alguma dos resultados quando se tem umidade em proporções superiores a 5%

3.3. Metodologia e Procedimento Analítico

3.3.1. Caracterização Textural

A área superficial específica foi determinada pelo ajuste da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [73] à isoterma de N₂ a 77 K, obtida no equipamento Autosorb-1 MP:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n_{ads}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Equação 17})$$

Na equação 17, P_0 é a pressão de saturação do N₂ na temperatura do experimento, n_{ads} é o número de moles adsorvidos, n_m é o número de moles adsorvidos em uma monocamada completa e C é a constante empírica da equação BET.

Construindo-se o gráfico entre o termo do lado esquerdo da equação 17 e (P/P_0) , obtém-se o valor de n_m . Este valor pode ser aplicado na equação 18, a seguir, para determinação da área superficial específica (S_{BET}).

$$S_{BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad (\text{Equação 18})$$

Na equação 18, L representa o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ , a área média ocupada por cada molécula adsorvida na monocamada formada que, para o caso do nitrogênio a 77 K, usualmente, é assumida com o valor de $0,162 \text{ nm}^2$ [73].

A equação de BET deve ser aplicada para pressões relativas na faixa de 0,05 a 0,35, na qual os dados experimentais se apresentam na forma de uma reta. Esta faixa normalmente se adapta bem para materiais cerâmicos, como os minerais [74]. Este é o modelo clássico para avaliar a superfície específica na monocamada.

Em termos de caracterização textural das partículas, mais dois parâmetros são amplamente estudados: o volume total de poros e a distribuição do tamanho de poros. Assim, pode-se classificar a partícula como microporosa, mesoporosa ou macroporosa dependendo da proporção de ocorrência. Lembrando que a classificação mais usual define que poros com diâmetros maiores que 0,05 nm são macroporos, os menores que 0,02 nm são microporos, e os que estão entre os limites são mesoporos.

O volume total de poros (V_T) expressa a quantidade de vazios específica

(por unidade de massa) na estrutura do sólido adsorvente. É calculado pela simples determinação do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida num experimento com N_2 ($P/P_0 \approx 1$). Dispondo do número de mols adsorvido nesta pressão relativa, aplica-se a equação 19.

$$V_T = n_{ads} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(l)}} \quad (\text{Equação 19})$$

Na equação 19, M_{N_2} é a massa molar do N_2 (28,09 g/mol) e $\rho_{N_2(l)}$ é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g/cm³).

O volume total de poros foi avaliado tanto em amostras de adsorventes virgens como em amostras que passaram pelos ensaios em forno mufla, para evidenciar que o fenômeno ocorre ou não, de forma qualitativa. Em outros termos, determinou-se o volume total de poros das partículas antes e depois à exposição da ocorrência de adsorção. No âmbito quantitativo, analisou-se os mesmos materiais adsorventes no ICP-OES, que terá sua metodologia apresentada logo após a breve explicação sobre a determinação do volume de microporos.

O volume de microporos (V_0) pode ser calculado a partir da equação 20 formulada para as isotermas de adsorção em termos do preenchimento fracional, V/V_0 , do volume total que pode ser adsorvido. Conhecida como a equação de Dubinin-Radushkevich, DR, na sua forma usual, sendo D uma constante dependente do sistema. V é o volume de N_2 adsorvido numa determinada pressão e temperatura.

$$\log_{10} \left(\frac{V}{V_0} \right) = -D \cdot \log_{10} 2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (\text{Equação 20})$$

A caracterização das partículas é um requisito para evidenciar que os adsorventes naturais escolhidos para realização da metodologia completa desta pesquisa são de fato os mais suscetíveis ao sucesso da aplicação almejada.

3.3.2. Detecção de sódio nos adsorventes

A análise dessas amostras no ICP-OES indica quantitativamente o

aporte de metal alcalino adsorvido por elas. Para realizar esses ensaios conforme descrito no item 3.2.2 *Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)*, procedeu-se da seguinte forma:

- Utilizaram-se materiais e acessórios devidamente preparados conforme o item 3.1 Materiais, Reagentes, Soluções e Amostras;
- Para a “abertura” da amostra de cada adsorvente, há uma lixiviação prévia utilizando uma mistura de ácidos HNO_3 e HCl P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil);
- As soluções de calibração do equipamento foram preparadas a partir da solução padrão inorgânica monoelementar para plasma 100 mg/L (SpecSol, São Paulo, Brasil) de sódio, rastreada ao National Institute of Standards and Technology (NIST) e dissolvidas em água ultrapura. Houve calibração para as seguintes concentrações: 1 mg/mL; 5 mg/mL; 10 mg/mL; 25 mg/mL e 50 mg/mL. Ou seja, coletou-se, respectivamente, 0,0 mL (branco), 0,1 mL; 0,5 mL; 1,0 mL; 2,5 mL e 5,0 mL da solução monoelementar de 100 mg/L para balões volumétricos de 10 mL, avolumando-se cada um dos balões com água ultra pura e agitou-se até completa homogeneização;
- Para se obter a curva de calibração para sódio (metal alcalino), utilizou-se as soluções de calibração com pelo menos cinco medidas de intensidade para cada uma delas. Em seguida, fez a regressão linear entre os valores médios de intensidade encontrados e os respectivos valores de concentração das soluções de calibração;
- Aproximadamente 0,5 g de cada adsorvente mineral, antes e depois dos ensaios de adsorção em forno mufla, foram postos em béquer de 50 mL, adicionando-se 1,25 ml de HCl . Em seguida, conduziu-se a solução para um bloco agitador/aquecedor a temperatura de 95 °C durante 15 minutos. Após este período, colocou-se a solução em repouso por 5 minutos para, então, ser adicionado mais 1,25 ml de HCl nos

mesmo moldes da primeira vez. Finalmente, resfriou-se a solução até a temperatura ambiente. Na sequência, a solução foi filtrada para retirada do excesso e diluída para 50 mL com água ultrapura e homogeneizado, originando o que chamamos de soluções de leitura;

- As medidas das soluções de leitura das amostras de cada adsorvente natural eram realizadas com pelo menos cinco medidas de cada uma delas, calculando a média aritmética.

3.3.3. Capacidade Adsorptiva dos Materiais

O cálculo da capacidade adsorptiva empregado neste estudo é uma relação entre a massa inicial e final da amostra de cada adsorvente em um ensaio termogravimétrico sem exposição ao metal alcalino – denominado teste branco – e entre a massa inicial e final do ensaio em atmosfera saturada com íons de sódio, metal alcalino escolhido, proveniente de sal, NaCl – denominado como teste com sal.

A realização do teste branco justifica-se devido ao fato de os adsorventes naturais possuírem considerável grau de umidade e impurezas que volatilizam quando expostos as temperaturas elevadas. Desta forma, com o teste branco se sabe a massa perdida por voláteis para cada adsorvente nas condições operacionais impostas.

Esse percentual nos fornecerá a massa inicial esperada da amostra de adsorvente caso ela fosse estabilizada termicamente à temperatura de operação antes de ser exposta aos íons de sódio para então ocorrer o fenômeno de adsorção. Porém, a eliminação dos voláteis e a adsorção ocorrem simultaneamente durante o teste com o sal na realidade.

Assim, podemos saber o ganho de massa analisando a diferença entre a massa final do teste com sal e massa esperada inicialmente, a partir do teste branco, com base na massa inicial real do teste com sal. O cálculo da capacidade adsorptiva pode ser observado na equação 21:

$$\text{capacidade adsorptiva } \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{mf_2 - \text{massa inicial esperada}}{mi_2} \quad (\text{Equação 21})$$

$$\text{massa inicial esperada} = mi_2 \frac{mf_1}{mi_1}$$

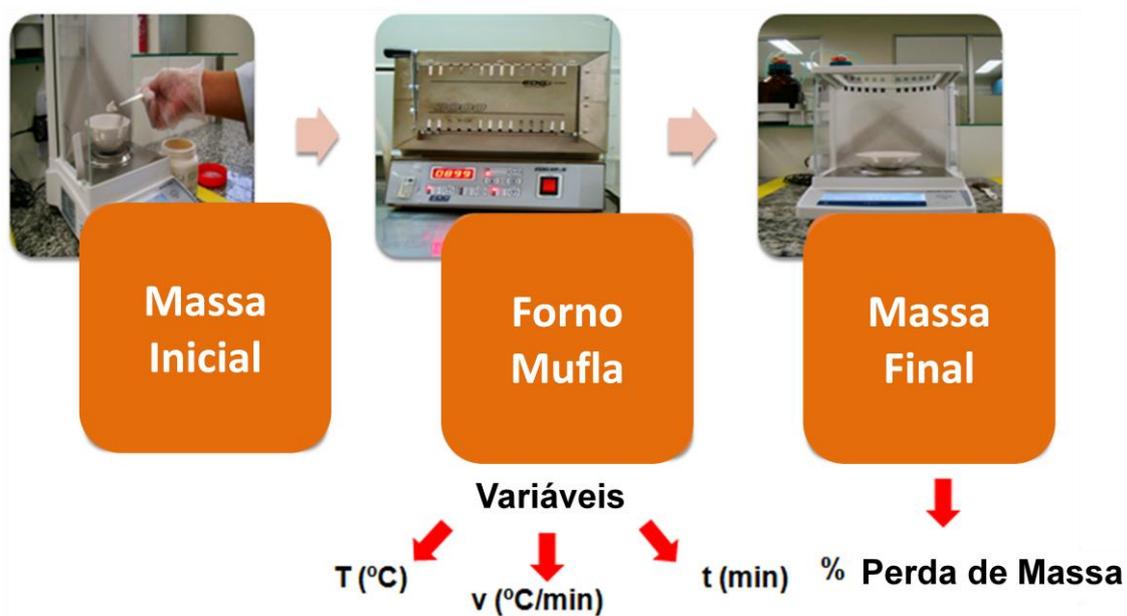
Em que:

- mi_1 : massa inicial do teste em branco;
- mf_1 : massa final do teste em branco;
- mi_2 : massa inicial do teste com sal;
- mf_2 : massa final do teste com sal;
- *massa inicial esperada*: massa inicial livre de impurezas e umidade a ser considerada no teste com sal;

Essa fórmula matemática foi empregada para calcular a capacidade adsorptiva dos adsorventes tanto nos ensaios em forno mufla quanto nos ensaios termogravimétricos com espectrometria de massa, ressaltando-se, uma vez mais, que os ensaios em forno mufla foram feitos para se selecionar os adsorventes naturais com mais potencial e assim aprofundar o estudo com os ensaios que aliam a termogravimetria e a espectrometria.

Para o forno mufla, definiu-se a grade metodológica de ensaios da seguinte forma: atmosfera seca e úmida, e teste branco e teste com sal. A ilustração da Figura 8, ilustra as principais condições de operação que são: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de ensaio.

Figura 8 – Esquema para metodologia de ensaios em Forno Mufla.



Fonte: elaborada pelo autor.

Como se tinha inicialmente um universo de 36 amostras de materiais naturais realizou-se cerca de 140 ensaios em forno mufla. Em algumas amostras, abortaram-se alguns ensaios devido a dois fatos: perda excessiva de massa em teste branco à atmosfera seca (ocorrência de muito compostos voláteis na estrutura do material), e ganho excessivo de massa em teste branco à atmosfera úmida (hidrofilia).

A partir desses ensaios e das demais análises das amostras de adsorvente utilizadas nesses ensaios (ICP-OES, DRX, FRX, MEV-EDS), selecionou-se os seis adsorventes com mais potencial para superar o desafio conferido pelo objetivo principal deste trabalho: adsorver vapores de metais alcalinos presentes no gás de síntese proveniente da biomassa utilizando adsorventes minerais em altas temperaturas.

Assim, os seis adsorventes escolhidos na etapa de prospecção foram submetidos a análises termogravimétricas no Skimmer[®]. Seguindo-se a grade da metodologia utilizada em forno mufla, realizaram-se também dois tipos base de ensaios: com ausência de sal e com presença de sal (NaCl).

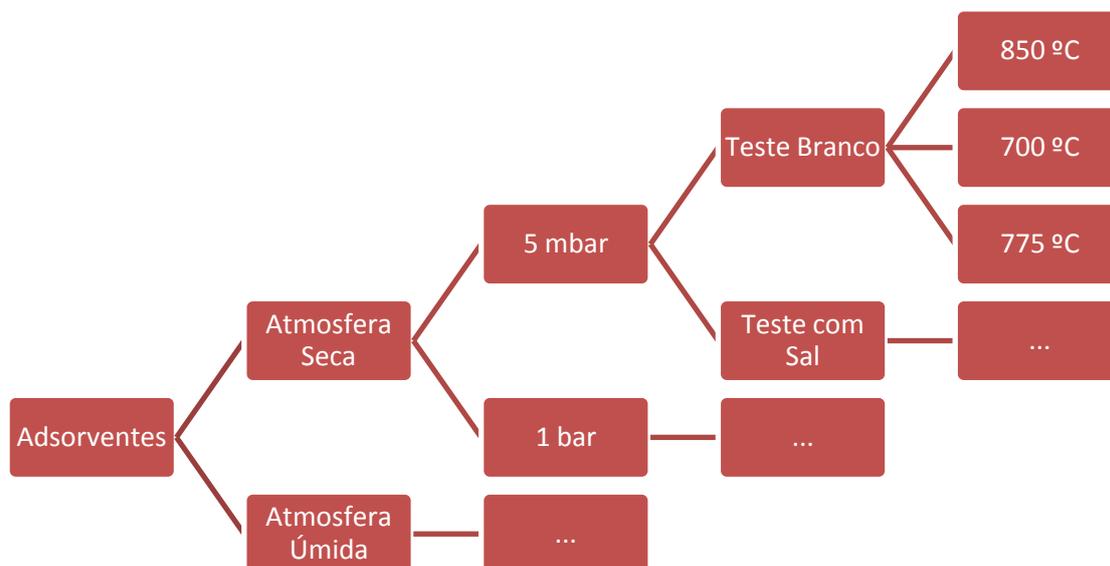
Em ambos os tipos de ensaios, as condições de operação foram definidas pelos seguintes pontos: em atmosfera seca e em atmosfera úmida; em pressões de 5 mbar e 1 bar; em temperaturas de 700, 775 e 850 °C.

Ou seja, considerando que são 6 adsorventes, 2 condições de

umidade, 2 pressões, 3 temperaturas e 2 tipos de teste, realizou-se mais 136 ensaios, pois houve algumas repetições em certas condições. A grade metodológica desses ensaios está conforme o fluxograma a seguir.

Todos os ensaios tiveram um tempo padrão de 5 horas. Além disso, em todos os ensaios foram utilizadas uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e uma vazão de gás argônio de 20 mL/min.

Figura 9 – Fluxograma com as condições de operações dos ensaios termogravimétricos com espectrometria.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para garantir uma atmosfera inerte nos ensaios termogravimétricos, diferentemente o ocorrido com os do forno em mufla, usou-se gás de argônio para alimentar o sistema, fornecido pela empresa White Martins que é a subsidiária da Praxair. A especificação desse cilindro de gás argônio é do tipo 4.8, que significa uma pureza de 99,998%. Portanto, presume-se que a máxima umidade desse gás seja de 0,002%.

As duas pressões utilizadas, 1 bar e 5 mbar, foram escolhidas em virtude de serem as condições mais convenientes para se operar o equipamento utilizando a espectrometria de massa. O equipamento é capaz de realizar ensaios termogravimétricos em toda a faixa de pressão de 1 mbar a 1 bar. No entanto, não é possível utilizar o espectrômetro de massa em pressões

maiores que 5 mbar e menores que um 1 bar (pressão atmosférica), visto que o sistema o Skimmer[®] foi projetado para haver espectrometria de massa simultânea à termogravimetria quando forno estiver com pressão igual a 1 bar ou quando estiver na mesma pressão do espectrômetro de massa acoplado, 5 mbar.

A concentração dos íons metálicos é calculada de acordo com metodologia desenvolvida por Wolf, Drowart e Goldfinger [38, 57] que é apresentada no Anexo, página 114, desta dissertação. Essas concentrações são consequências diretas de dois fatores: das condições de temperatura e de pressão empregadas em cada ensaio.

Empregou-se em todos os ensaios uma quantidade padrão de adsorvente em $30,0 \pm 2,0$ miligramas, que foram postas em cadinhos de platina. Manteve-se a proporção de 1:10 entre a quantidade de adsorvente e de sal, respectivamente, para os testes com sal. Assim, a quantidade de sal foi de 300 mg ou mais, sempre na faixa de 300 e 330 mg com a intenção de abonar que a fonte de íons de metal alcalino não se esgote antes do fim do ensaio.

Essa quantidade de 30 mg foi selecionada devido a capacidade volumétrica que os cadinhos de platina, cerca de 78 μL . Para a realização das demais análises de caracterização seriam necessário ao menos umas gramas de adsorvente ao fim do teste com sal. Dessa forma, não foi possível executar as caracterizações texturais e demais análises para estes ensaios, ao contrário do que se passou em forno mufla.

Para evitar qualquer suspeita de deposição aleatória (decantação, por exemplo) de íons do metal alcalina nas amostras de adsorvente, a fonte salina foi posta dentro do forno em uma zona distinta da região onde está o cadinho com adsorvente, e em uma temperatura inferior a temperatura da amostra de adsorvente. Lembra-se, ainda, que a disposição dos componentes do equipamento mantém o forno na direção vertical, direcionando o fluxo de alimentação do gás de arraste no sentido de baixo para cima, embora haja recirculações devido ao projeto do forno de forma que mantenha toda sua atmosfera homogênea.

Frisa-se que em todos os ensaios com o Skimmer, registraram-se os sinais do espectrômetro de massa ao longo tempo. O registro do sinal de massas molares relevantes (Na, Na_2Cl_2 , NaCl) permitiu a certificação da

estabilização concentração de vapores de metais alcalinos após 3 horas de ensaios, assim como estimar a concentração de NaCl (em ppm) pela metodologia de Wolf, Drowart e Goldfinger.

4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Neste capítulo, mostrar-se-á uma previsão do comportamento do processo de adsorção em um leito fixo a partir dos dados obtidos experimentalmente. A simulação será feita para leitos fixos de dimensões de escala laboratorial – com intuito de permitir uma comparação entre curvas de *breakthrough* simuladas e experimentais que possam vir a ser construídas em trabalhos futuros – assim como, de escala piloto no caráter mais estimativo. Deste modo, será possível realizar um ajuste dos modelos com os parâmetros reais (em alguns casos, os parâmetros foram estimados pelo próprio software).

4.1. Definição dos Balanços de Massa na Fase Líquida e na Fase Sólida

Os procedimentos mais usuais utilizados para modelar processos de adsorção em colunas empacotada são classificados em três tipos geralmente: modelo da equação de taxa geral, modelo dos estágios de equilíbrio e o modelo da teoria de equilíbrio [75].

No modelo da teoria de equilíbrio se assume que há um equilíbrio local de adsorção entre a fase fluida e a sólida da coluna.

No modelo dos estágios de equilíbrio, a coluna é dividida em vários estágios. Cada um deles é assumido como perfeitamente homogêneo, independente e em equilíbrio completo. Assim, negligencia-se a resistência de massa e a mistura axial.

O modelo da equação de taxa geral resulta da aplicação de balanços diferenciais de massa para as fases fluidas e sólidas. Para sistemas onde a concentração do espécime a ser adsorvido está diluída é comum considerar o sistema isotérmico e a velocidade da fase fluida constante.

Para os casos de estudo propostos neste trabalho, ainda se consideram as seguintes premissas:

- O leito é empacotado com partículas adsorventes porosas, esféricas e de tamanhos uniformes;
- O gradiente de concentração na direção radial do leito é

desprezível;

- Em cada ponto da coluna, o adsorbato está em equilíbrio com a superfície porosa;
- A transferência de massa do adsorbato para superfície o sólido é dada pela equação 4 na página 36;
- O coeficiente de dispersão axial é constante.

As duas últimas observações pontuadas são relativas às não idealidades do processo, sendo assumidas justamente para simplificar essas complexidades de modo a aproximar o processo real ao ideal. Elas são imprescindíveis para as equações do modelo da equação de taxa geral [43, 76].

4.1.1. Balanço de Massa na Fase Fluida

i) Modelo Equilíbrio (ME)

$$\frac{dC}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q^*}{\partial t} \rho_{ap} = - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Equação 22})$$

Em que ε é a porosidade e ρ_{ap} é densidade aparente do leito fixo. A quantidade adsorvida de equilíbrio entre as fases é q^* . O asterisco significa justamente que essa capacidade é definida em equilíbrio instantâneo.

ii) Modelo Linear Driving Force (LDF)

A primeira distinção entre os modelos está no segundo termo das equações, onde a derivada parcial em relação ao tempo da quantidade adsorvida é definida como uma quantidade média de material adsorvido, \bar{q} .

$$\frac{dC}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \rho_{ap} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Equação 23})$$

A transferência interna de massa é descrita no balanço da fase sólida, itens seção ii da página 62. Contudo, também se supõe que a resistência quanto à transferência externa de massa é desprezível e não influenciará no processo, portanto.

Outro diferencial entre os modelos é o fenômeno da dispersão axial, D_{ax} , no Modelo LDF que afeta o perfil de velocidade no sentido do fluxo.

4.1.2. Balanço de Massa na Fase Sólida (Partícula)

Quando se trata do balanço de massa na fase sólida ou na partícula é sempre importante ressaltar a hipótese de equilíbrio adotada para cada modelo: entre a concentração da espécie em questão na superfície do sólido (q^* ou \bar{q}) e na zona intersticial do interior das partículas (C). Isto porque é nesse balanço que a hipótese expõe sua verdadeira importância.

i) Modelo Equilíbrio (ME)

É simplesmente a equação da Isoterma de Langmuir (equação 1 na página 36):

$$q^* = \frac{bCq_{m\acute{a}x}}{1 + bC}$$

Não há termo algum considerando influência proveniente a resistência interna de massa no interior dos poros das partículas.

ii) Modelo Linear Driving Force (LDF)

O fenômeno da resistência à transferência de massa é atribuído principalmente em nossos casos à transferência interna, e é representado pelo coeficiente de transferência interna de massa, K_L , nas equações a seguir.

No coeficiente pode-se agrupar mais de um efeito, tais como aqueles advindos da difusão nos macroporos e microporos [75].

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_L(q^* - \bar{q})^1$$

$$q^* = \frac{bCq_{m\acute{a}x}}{1 + bC}^2$$

4.2. Condições Iniciais e de Contorno

As condições iniciais e de contorno são necessárias para a resolução numérica do modelo. Elas são definidas em referência da coluna do leito fixo. Note que as equações notificadas com “a” são condições para a entrada da coluna e com “b” para a saída da coluna.

¹ Equação 4, página 36.

² Equação 1, página 34.

4.2.1. Condições Iniciais

Para ambos os modelos apresentados, as condições iniciais são as equações 24 e 25:

$$C(\mathbf{z}, 0) = 0 \quad (\text{Equação 24a})$$

$$q(\mathbf{z}, 0) = 0 \quad (\text{Equação 25b})$$

4.2.2. Condições de Contorno

Para o modelo de equilíbrio:

$$z = 0; C = C_0 \quad (\text{Equação 26a})$$

Para o modelo Linear Driving Force:

$$z = 0; \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{u}{\varepsilon D_{ax}} (C - C_0) \quad (\text{Equação 27a})$$

$$z = L; \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (\text{Equação 28b})$$

Em que C_0 é a concentração de alimentação.

4.3. Implementação dos modelos no gPROMS®

O gPROMS é um software que em geral possui plataformas para simulação de processos em geral. Além disso, há a possibilidade de trabalhar com otimização e estimação de parâmetros em estados dinâmicos ou estacionários e processos com alto grau de complexidade.

O sistema de equações diferenciais parciais, apresentado nas seções anteriores com as respectivas condições iniciais e de contorno, foram implementadas de acordo com a sintaxe padrão do gPROMS que possui linguagem própria. Os domínios (axial e radial) foram discretizados pelo método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM) com seis seções e três pontos de colocação por seção [77].

Nas subseções a seguir são mostrados os principais pacotes implementados utilizando a sintaxe (forma de escrever o código) padrão do

gPROMS. No Anexo E, página 230230, é apresentado o código completo para cada modelo.

4.3.1. Declaração dos Parâmetros, Domínios e Variáveis

Os parâmetros são definidos dentro do domínio dos números reais. Os domínios de distribuição foram determinados para delimitar as variáveis ao longo da dimensão de comprimento de leito fixo, assim como as foram variáveis direcionadas na mesma dimensão, a coordenada axial – em outras palavras.

Todas as variáveis são do tipo “concentração”, exceto o coeficiente de transferência interna de massa – visto que ela é uma variável que pode até ser ajustada e otimizada – que é declarada como tipo “padrão” possuindo uma faixa numérica mais ampla.

4.3.2. Declaração das Condições Iniciais e de Contorno

A condição de entrada (em $z = 0$) define que a concentração será sempre igual ao do declarado na seção “BOUNDARY”. Antes do início do processo, o leito fixo todo possui concentração igual zero tanto na fase fluida – $C(z) = 0$ – quanto na fase sólida – $q(z) = 0$. Ou seja, a coluna de material do leito fixo está “limpa”.

Porém a exceção a essa limitação se demonstra justamente no início de fato do processo em termos temporais, quando a coluna de material passa ser “contaminada”. À medida que o tempo passa e o processo se desenvolve ao longo a coordenada axial do leito, a região utilizada do leito assume as concentrações de equilíbrio e a região ainda não utilizada permanece com as limitações, que também agora são orientadas pela seção “INITIAL”.

4.3.3. Declaração das Equações de Balança de Massa

A informação mais relevante para se esclarecer aqui é o fato da definição das condições iniciais e de contorno, bem como as equações de balanço, foram inseridas com notações de intervalos numéricos para não causarem problemas denominados de superespecificação dentro de um

mesmo domínio.

4.3.4. Definição dos Métodos Numéricos

O método numérico de resolução do sistema é o de colocação ortogonal em elementos finitos (como já explanado anteriormente), com três seções e seis pontos de colocação por seção.

A sintaxe utilizada para estimar os parâmetros de transferência de massa interna (K_L) e da constante de Langmuir (b) está presente somente como uma extensão do código dos modelos, já que o software permite a otimização de parâmetros de processo, porém sem obrigatoriedade verificada. Posto que os parâmetros em questão podem ser obtidos por correlações bibliográficas como as apresentadas na seção 2.6 e 2.7, ou mesmo experimentalmente.

Ressalta-se que a aplicação de parâmetros otimizados na resolução o problema modelado leva o processo ao estado mais ideal possível nas condições elegidas, sendo uma solução muitas vezes apenas matemática o modelo e que poderá não ser alcançada na realidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

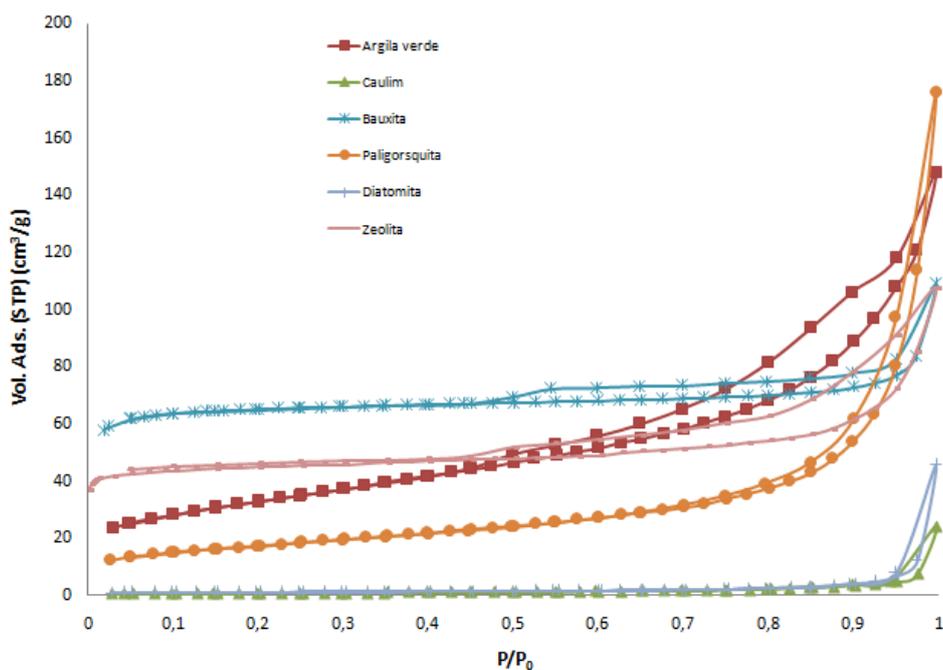
5.1. Análise Textural das Amostras

Após analisar as amostras no Autosorb (ver seção 3.2.1), fez-se uma comparação da caracterização textural de cada material adsorvente avaliando-se o tipo da isoterma, a ocorrência de histereses, a área superficial específica e o volume de poros.

Algumas dessas propriedades texturais estão apresentadas na Figura 10 por meio de isotermas de nitrogênio a 77 K dos seis materiais utilizados neste trabalho antes de expô-los aos experimentos com presença de metais alcalinos.

As amostras de Caulim e Diatomita apresentaram capacidades insignificantes de adsorção de nitrogênio, o que indica a presença de pouco ou praticamente nenhum poro acessível ao N₂. A formação de histerese nos materiais de Argila Verde, Bauxita, Paligorsquita e Zeolita Natural sugere presença de poros com dimensões típicas de mesoporosos (2 a 50nm), indicando a ocorrência de condensação capilar e de propriedades percolativas dos materiais minerais. Portanto, a adsorção de nitrogênio a 77 K nesses materiais formam isotermas o topo IV [78].

Figura 10 – Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Características texturais de algumas amostras de adsorventes.

Adsorventes	Antes			Após		
	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_0 (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_0 (cm ³ /g)
Argila Verde	118	0,17	0,06	0	0	0
Bauxita	253	0,12	0,10	16	0,05	0,01
Caulim	3	0,01	0	0	0	0
Diatomita	5	0,01	0	0	0	0
Paligorsquita	62	0,12	0,03	0	0	0
Zeolita Natural	177	0,11	0,07	0	0	0

Fonte: elaborada pelo autor.

Também a partir das isotermas, determinou-se a área superficial específica (BET), do volume total de poros (V_t) e o volume de microporos (V_0) para todos os seis materiais em ambos os casos – antes e depois dos testes gravimétricos com presença de NaCl e vapor de água. Os resultados estão na Tabela 3.

Primeiramente, a comparação entre o volume total de poros e volume de microporos nos materiais Bauxita e Zeolita Natural chama atenção, pois está claro que há mais microporos que mesoporos, embora o gráfico indique serem materiais mesoporosos por causa da presença de histereses. Igualmente, poderia se fazer essa análise para o Caulim e para a Diatomita por não apresentarem volume de microporos. Assim, não se deve afirmar absolutamente que o tipo de poros predominantes nos materiais são os mesoporos.

Observa-se que os valores de área superficial específica e volume total de poros para amostras de Caulim e Diatomita, assim como a capacidade adsortiva de nitrogênio, são consideravelmente inferiores em comparação com os demais adsorventes em questão. A Tabela 3 também sugere que, dentre os materiais testados, a Bauxita e a Argila Verde têm uma maior disponibilidade de área e volume para a ocorrência da adsorção de vapores de metais alcalinos e que, portanto, apresentar-se-ia um desempenho potencialmente superior para este propósito.

No entanto, adverte-se que esses resultados isoladamente não são conclusivos e sim, apenas, indicativos sobre a potencialidade de emprego a finalidade principal desse estudo. Porque o desempenho de um dado material

para adsorver uma substância específica não depende somente da área superficial ou do volume e poros. Além dessas características, devem-se levar em conta as diferentes interações entre a superfície e as substâncias a serem adsorvidas, decorrentes das diferentes afinidades, polaridades, geometrias, e etc.

As propriedades texturais obtidas para os materiais submetidos ao ensaio gravimétrico com cloreto sódio demonstram que os poros e os espaços intersticiais foram obstruídos.

5.2. Determinação de sódio por meio de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplado (ICP OES)

A Tabela 4 apresenta os resultados para a concentração de sódio nos adsorventes em duas condições: antes de passar pelo processo de adsorção – ou seja, naturais, do modo como se recebe do fornecedor – e após o processo – realizado em forno mufla a 1000 °C e com tempo de operação de 5 horas para a captura de NaCl. Para esses ensaios, verificou-se que o percentual de umidade presente na atmosfera do sistema era de 4,63%.

Tabela 4 – Concentrações de Na, em mg/g, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES, em lixiviados de amostras de adsorventes (n = 4).

Adsorventes	Concentração de Na (mg/g)	
	Condição 01 ^(a)	Condição 02 ^(b)
Argila verde	2,895 ± 0,015	40,367 ± 0,014
Bauxita	1,956 ± 0,014	27,393 ± 0,062
Caulim	1,736 ± 0,005	2,307 ± 0,058
Diatomita	2,142 ± 0,023	2,504 ± 0,010
Paligorsquita	2,281 ± 0,021	11,687 ± 0,020
Zeolita Natural	7,865 ± 0,036	21,090 ± 0,008

Fonte: elaborada pelo autor.

(a) Medidas de concentração de Na em mg/g, obtidas por ICP OES, em lixiviados de adsorventes naturais.

(b) Medidas de concentração de Na em mg/g, obtidas por ICP OES, em lixiviados de adsorventes após teste em mufla a 1000 °C e tempo de captura de 5 horas na presença de maior percentual de vapor de água e NaCl.

A determinação de sódio nas amostras de adsorvente foi cometida por lixiviação dos metais potencialmente dessorvíveis (em outras palavras, implementa-se uma lixiviação parcial, como explicitado na seção 3.2.2). O resultado é obtido pelo ICP-OES.

A avaliação da concentração de sódio nos adsorventes passa pelas

etapas de sorção, precipitação ou coprecipitação (carbonatos e óxidos de Fe/Mn) da fração móvel do elemento químico sódio. Ataque com ácidos diluídos, agentes quelantes e sais neutros tem sido comumente usados em metodologia desenvolvidos para extração de metais, fornecendo dados para ponderação da toxicidade e do potencial de acumulação [59]. Os ácidos diluídos extraem parcialmente elementos-traço associados a diferentes frações dos precipitáveis e da matéria orgânica [79].

Apesar das lixiviações dos adsorventes terem sido parcial, é razoável afirmar que houve adsorção de sódio visto que a concentração verificada após o experimento com NaCl apresentaram-se superiores aos teores de sódio em cada adsorvente *in natura* (sem passar pelo experimento).

Destacam-se as amostras de Argila Verde, Bauxita e Zeolita Natural. Todavia, justamente por causa da lixiviação ser apenas parcial, é impossível ter certeza se a quantidade detectada pelo equipamento é de fato o total de sódio adsorvido pelas amostras durante o processo.

5.3. Análises de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para se determinar a composição química dos adsorventes naturais em estudos, utilizou-se a análise por fluorescência de raios X. Ao se fazer uma análise objetiva da importância da presença de compostos aluminossilicatos para o processo de adsorção em altas temperaturas, é possível constatar na Tabela 5 que: a soma dos percentuais dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 é sempre superior a 50% e representam a maior parte da composição das amostras em questão, com exceção da Paligorsquita que possui o CaO com o percentual superior aos teores de aluminossilicatos.

Tabela 5 – Composição percentual em massa dos adsorventes obtida em FRX.

Adsorventes	Massa (%)								
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	ZrO_2	MgO
Argila Verde	15,65	51,40	6,57	4,74	15,88	0,39	2,10	-	2,43
Bauxita	66,13	20,50	0,11	0,25	7,01	0,19	5,59	0,18	-
Caulim	12,08	75,37	8,75	-	2,31	-	1,36	-	-
Diatomita	4,91	91,96	0,33	0,85	1,12	-	0,79	0,04	-
Paligorsquita	6,05	35,61	0,31	47,3	9,71	-	0,97	0,04	-
Zeolita Natural	7,74	45,17	2,01	12,4	4,44	13,7	-	-	-

Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, e ainda sobre o caso da Paligorsquita, os testes em Forno Mufla apontam uma baixa efetividade de captura de metais alcalinos para materiais adsorventes – avaliados inicialmente – com presenças desproporcionais entre alumínio e silício, ou com elevado percentual de algum outro óxido (caso de microssilicas, por exemplo). O CaO representa 47% da Paligorsquita enquanto que o Al_2O_3 e o SiO_2 representam quase 42% somados – isto pode ser verificado para Paligorsquita nos resultados de cálculo de capacidade adsortiva nos testes gravimétricos (seção 3.3.3).

Quando se trata da Diatomita, em que os aluminossilicatos representam mais de 95%, o raciocínio não plenamente aplicado porque a razão entre silício e alumínio é bastante desproporcional.

A literatura também expõe os argumentos do parágrafo anterior se fundamentando no quociente de 1/8 (ou 0,125) [23] para a razão entre alumínio e silício (nessa ordem). Logo, o raciocínio volta a ser convergente quando aplicado para a Bauxita sobre sua baixa capacidade adsortiva, pois ela apresenta quase 67% de óxido de silício em sua composição, apresentando um quociente de 2,86.

A Paligorsquita tem um quociente de 0,20; a Zeolita Natural de 0,21; Argila Verde de 0,37; Caulim de 0,19; e a Diatomita de 0,06. Todos os valores são aproximados.

5.4. Análises de MEV-EDS

A varredura por microscopia eletrônica com acoplamento foi empregado para auxiliar na determinação estrutural dos minerais. Além o mais, o detector EDS fornece dados de ordem quantitativa sobre a composição atômica dos adsorventes escolhidos para a finalização do estudo. A desvantagem está no fato de ocorrer de forma pontual na superfície do material analisado. Por isso, deve-se ter cautela nas comparações com as demais técnicas.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para os seis materiais selecionados. A análise foi realizada antes³ e após⁴ da exposição os

³ Antes do ensaio em Forno Mufla. A varredura acontece sobre uma amostra natural do adsorvente sem qualquer tratamento prévio.

⁴ Depois do ensaio em Forno Mufla com temperatura superior a 900 °C, presença de vapor de água e NaCl, e com o tempo de exposição à captura de 5 horas. Essa condição eleita

adsorventes ao experimento em Forno Mufla⁵. A última coluna da referida tabela representa a quantidade em miligramas de sódio por grama de cada adsorvente. A partir dela, é possível concluir que os adsorventes possuem um teor de sódio em sua composição maior após o processo que antes do experimento.

Tabela 6 – Composição em porcentagem atômica obtida através de sonda EDS acoplada a MEV.

Adsorventes	Composição mássica (%)								Na (mg/g)	
	Al		Si		O		Na		Antes	Depois
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois		
Argila Verde	12,0%	10,9%	26,0%	24,4%	62,0%	58,3%	0,0%	6,4%	0	68,5
Paligorsquita	3,8%	6,0%	16,0%	21,9%	80,2%	68,9%	0,0%	3,3%	0	33,6
Bauxita	26,4%	37,4%	5,7%	6,9%	67,9%	51,0%	0,0%	4,6%	0	48,7
Caulim	6,1%	8,1%	32,5%	34,1%	61,4%	55,6%	0,0%	2,3%	0	23,0
Zeolita Natural	4,4%	4,2%	30,7%	20,8%	64,3%	74,3%	0,6%	0,7%	5,6	7,1
Diatomita	2,7%	2,9%	47,6%	50,6%	49,7%	43,8%	0,0%	2,7%	0	27,5

Fonte: elaborada pelo autor.

A Zeolita Natural é o único adsorvente selecionado que apresentou leitura detectável do teor de sódio em seu estado natural – anterior aos experimentos. Também é um adsorvente que teve um aumento de teor de sódio tão pequeno que poderia até ser desconsiderado e tratado como exceção.

No entanto, com exceção ou não, os resultados do MEV-EDS nos levam a uma confirmação de que está ocorrendo de fato captura de metal alcalino durante os experimentos em Forno Mufla, o que nos faz inferir que o fenômeno se passa da mesma forma nos experimentos termogravimétricos.

Os melhores resultados são os da Argila Verde e o da Bauxita, o que pode ser justificado por serem sólidos os mais porosos em questão. Os resultados são em geral, com um grau de tolerância aceitável, com os obtidos no ICP-OES, sendo que os do MEV-EDS são quantitativamente um pouco superiores com exceção novamente para a Zeolita Natural.

No que condiz a leve superioridade dos teores de sódio quantificados

são um pouco mais críticas do que se espera em condições reais.

⁵ Os valores percentuais e Na em mg/g de amostra são relativos, pois considera-se que as amostras é constituída essencialmente de óxidos de silício e alumínio – o que não é plenamente verdade, conforme o resultado do FRX – e por isso não são percentuais absolutos.

nesta varredura, acredita-se que se deve a possibilidade de haver uma fração de sódio quimissorvido e que não pode ser recuperado por lixiviação ácida (como feito metodologicamente no ICP-OES, item 3.2.2, página 48).

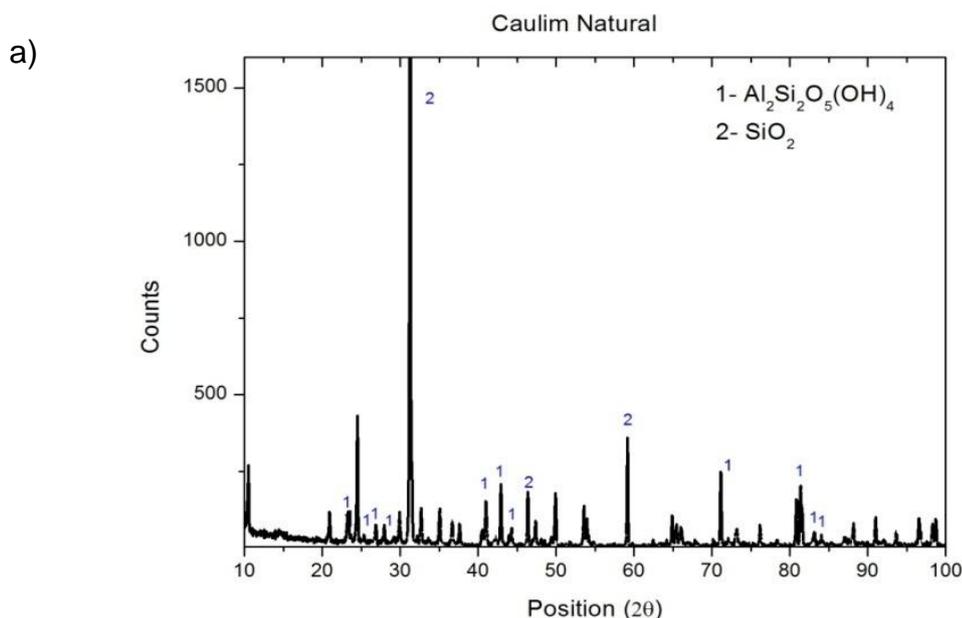
A maior discrepância no tocante a comparação dos resultados das técnicas em questão está para o Caulim e a Diatomita. Discute-se que a explicação se enquadra novamente no contexto da quimissorção. Os dois adsorventes são sólidos menos porosos e majoritariamente constituídos por sílica – ver seção 3.2.1 e 5.3 – e por isso apresentam baixo percentual de sódio lixiviável, por assim dizer. Mas, contando-se em uma concentração “bulk” – aquela que o MEV com sonda EDS determina – a concentração de metal alcalino pode ser realmente relativamente alta. O que leva a crer uma vez mais que a fixação do sódio nestes adsorventes é essencialmente química.

A quimissorção também pode ser atribuída à Paligorsquita, que apresenta capacidade de retenção intermediária. A atuação química é mais bem verificada na análise de DRX (a seguir) com a formação principalmente de sais mistos de sódio com cálcio e ferro.

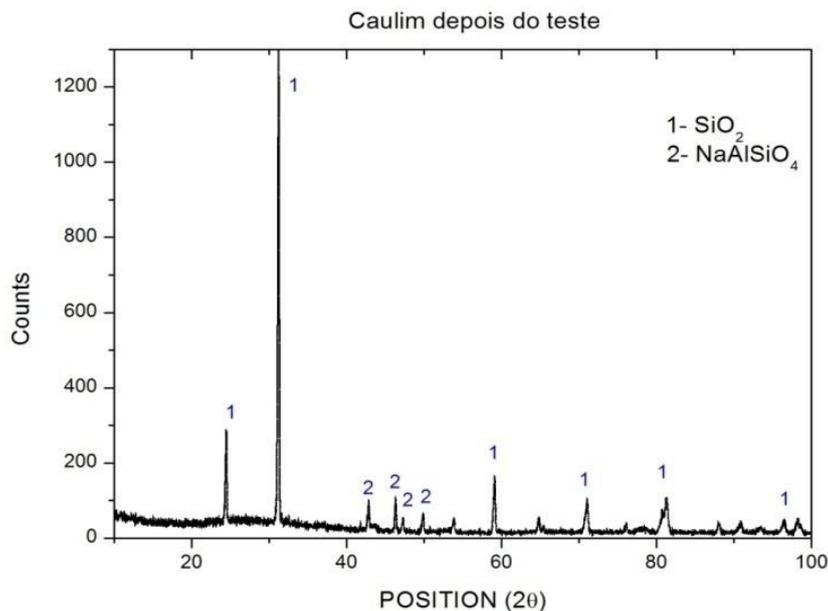
5.5. Análises de difração de raios X (DRX)

Os ensaios realizados e analisados em difração de raios X complementaram a discussão sobre a caracterização dos seis adsorventes selecionados tanto antes como depois da exposição deles em condições elevadas de umidade e na presença da fonte de metal alcalino. Os resultados são apresentados separadamente para cada adsorvente.

Figura 11 – Difrátograma da amostra de Caulim natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).



b)

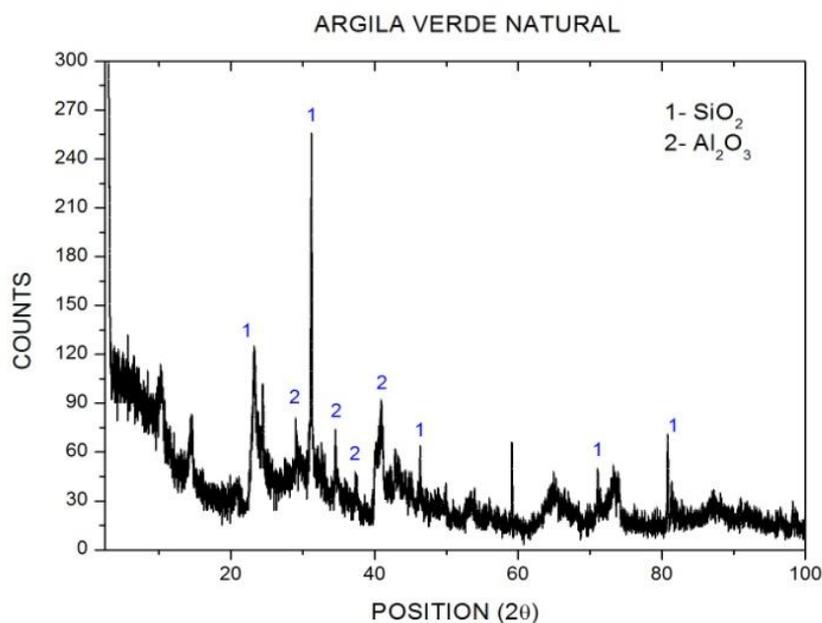


O Caulim natural tem como principais fases a caulinita e o óxido de silício ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e SiO_2 , respectivamente). A literatura diz que a exposição do Caulim às altas temperaturas é facilmente desidratado produzindo um fase com composição atômica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ [18]. Assim, essa modificação da estrutura e o surgimento de novas fases são causados pela adsorção.

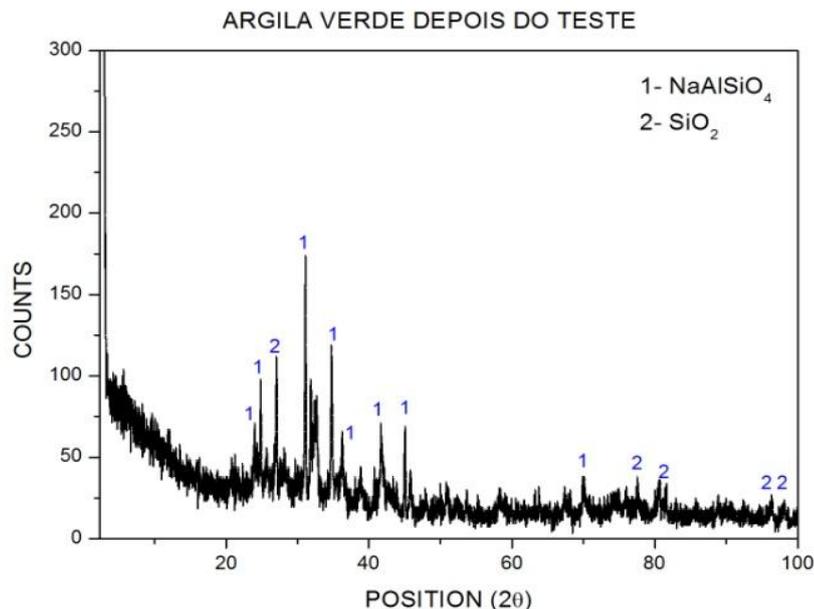


Figura 12 – Difratoograma da amostra de Argila Verde natural (a) e da amostra verde depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).

a)



b)



A Figura 12 exibe o resultado para amostra de Argila Verde antes e após ao ensaio em Forno Mufla nas mesmas condições do experimento do Caulim. Também há formação de aluminossilicato de sódio indicando que o mecanismo de adsorção é igual em ambos.

Já o difratograma “b” aponta que a nova fase formada na estrutura do Caulim consiste em um aluminossilicato de sódio, o NaAlSiO_4 . A explicação para dessa fase ocorrer em definitivo, ao invés de ser o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, é devida justamente à quimissorção representada pela reação de equação química anterior [23].

Segundo essa reação química, nota-se que a presença de água no sistema, e no caso como vapor, é responsável pela formação de ácido clorídrico. Obviamente que a formação de um ácido forte, corrosivo e danoso ao equipamento e ao ser humano é preocupante, embora as condições de experimento sejam tão extremas que o HCl está na fase vapor e pode ser considerado completamente diluído.

A formação de HCl justifica igualmente a ausência de cloreto na estrutura final do Caulim após exposição a fonte de metal alcalino.

Sobre a Diatomita (Figura 13), observa-se que não formação de uma fase nova, apesar de ser apresentado um pico intenso de aluminossilicato de sódio, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, distinto dos formados para o Caulim e Argila Verde.

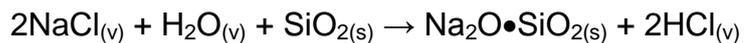
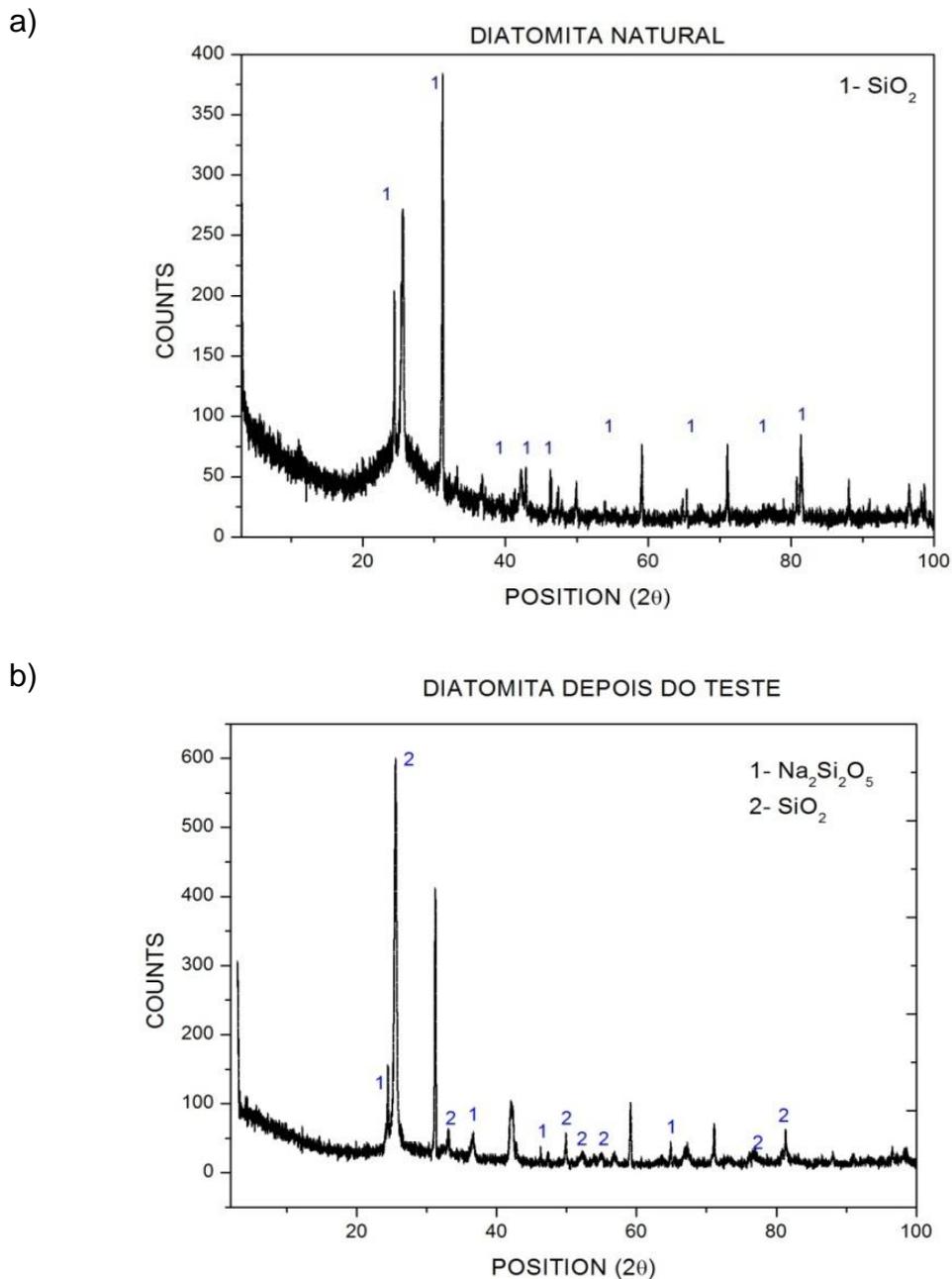


Figura 13 – Difratoograma da amostra Diatomita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).

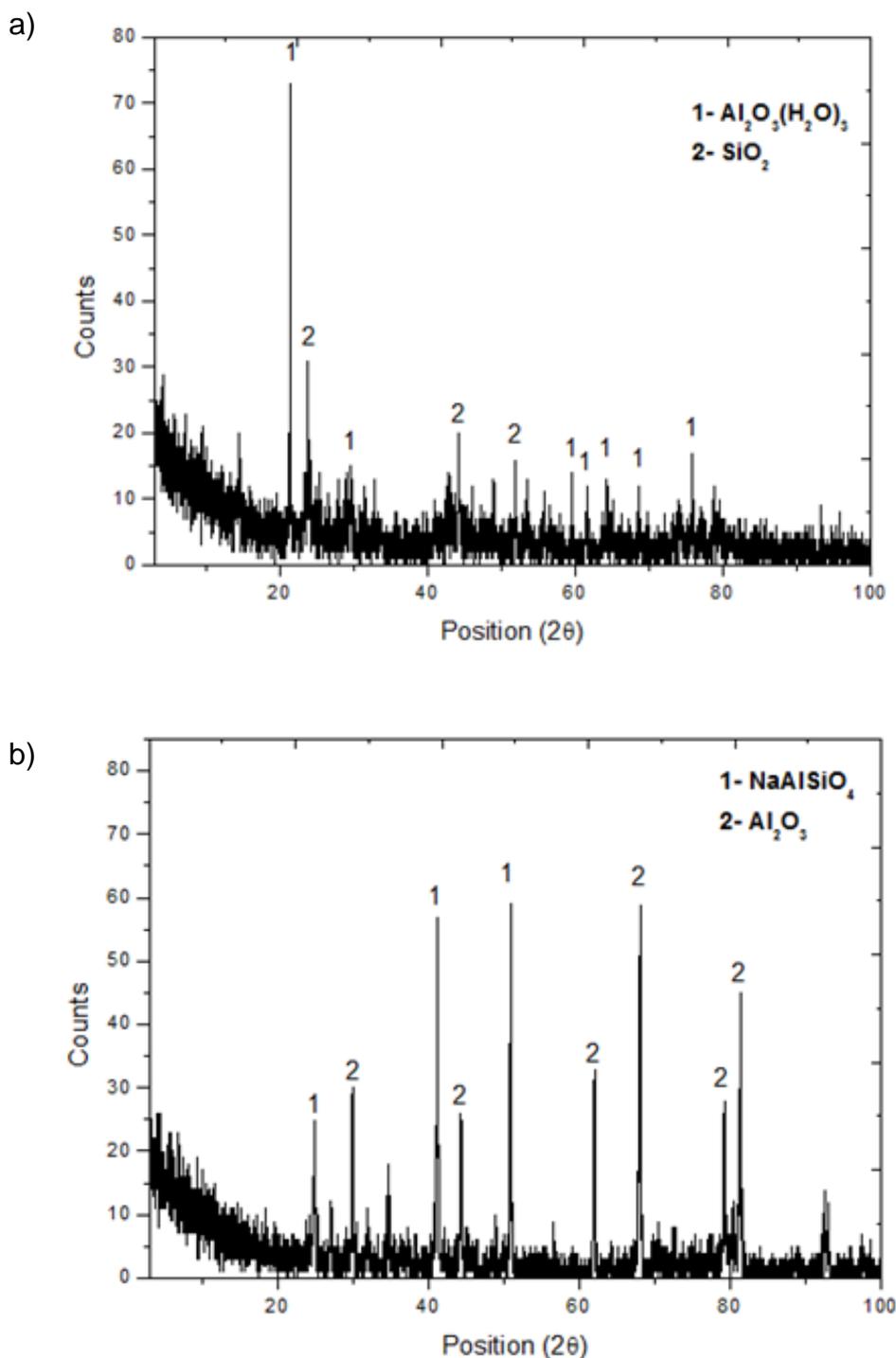


O provável motivo para isso é a existência de óxido de silício em percentual elevado na composição da Diatomita. O composto $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ também é identificado pela literatura e pode ser descrito pelo mecanismo apresentado [31].

O difratograma da bauxita antes do ensaio revela que é um adsorvente

de estrutura bem cristalizado e composto basicamente pela gibbsita e minoritariamente de óxido de silício, Figura 14. Após a realização do experimento se verifica uma alteração estrutura significativa: perda considerável de água e formação de nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), uma derivação de aluminossilicato de sódio em nova fase. A ocorrência de nefelina é citada por Wolf *et al.* [38] na adsorção de vapor de NaCl em diferentes materiais.

Figura 14 – Difratograma da amostra Bauxita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).



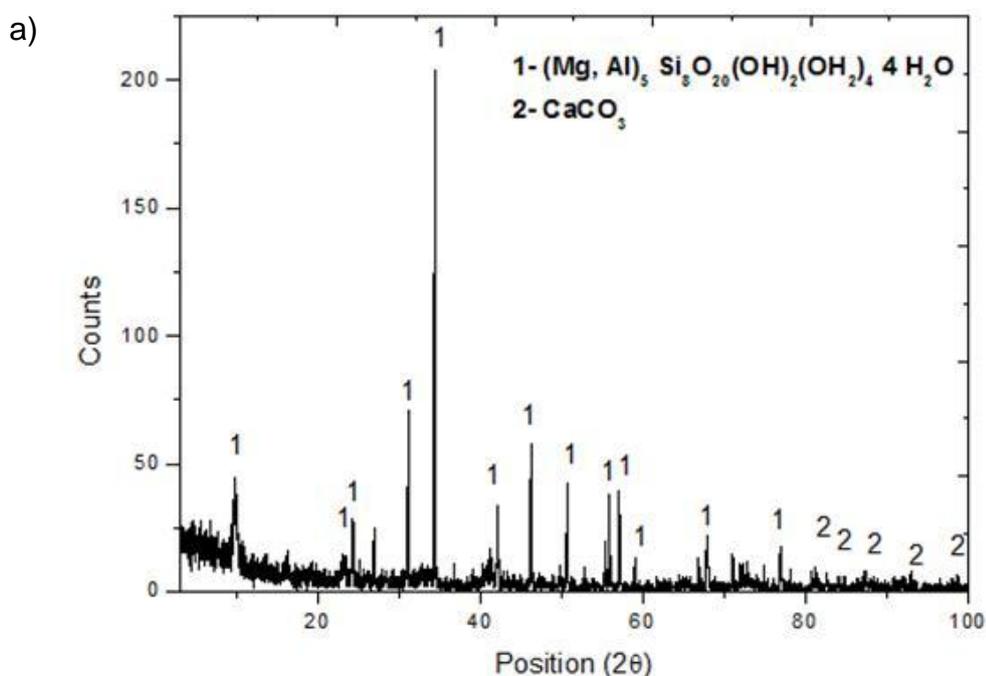
Ademais, a gibbsita é transformada em fases metaestáveis de alumina após o aquecimento a altas temperaturas. A formação de fases Al_2O_3 , chamada de corundum, é iniciada quando o processo ultrapassa os $900\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, reforçando o fato da detecção de picos pouco intensos referentes a essas fases mencionadas. Conforme Pascoal e Pandolfelli [80], o teor máximo delas será atingido em temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

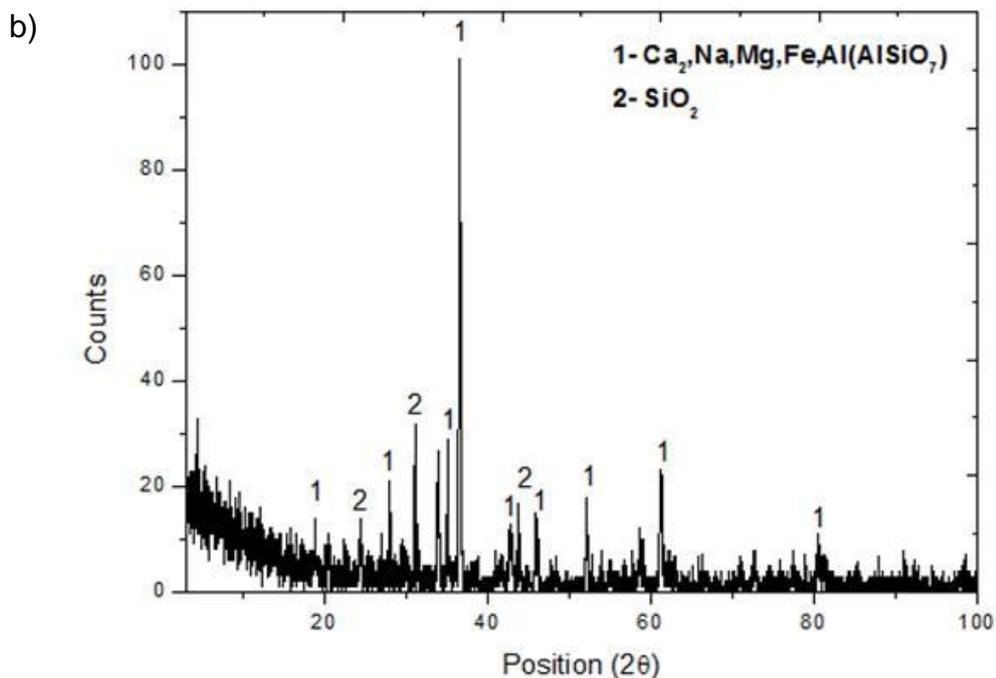
A Paligorsquita (conhecida também como Atapulgita) é um argilo mineral hidratado de magnésio e alumínio com morfologia microfibrosa e cargas de superfície de baixa intensidade [81]. Sua estrutura é do tipo 2:1 com duas folhas de tetraedro de óxidos de silício unidas por outra folha de octaedros de óxidos de magnésio e alumínio [82]. O resultado exposto pelo difratograma da Figura 15 mostra que as principais reflexões foram CaCO_3 e $(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que é a composição química da célula unitária da Paligorsquita. Na imagem “b” da Figura 15 é possível observar que há uma nova fase na estrutura, $\text{Ca}_2\text{Na,Mg,Fe,Al}(\text{AlSiO}_7)$, o que indica que houve algumas substituições como:

- Cátions Mg^{+2} e Al^{+3} por cátions Na^+ e Ca^{+2} ;
- Cátions de Si^{+4} por cátions de Al^{+3} .

Essa ocorrência já difundida na literatura por Cai, Xue y Polya, 2007 [81].

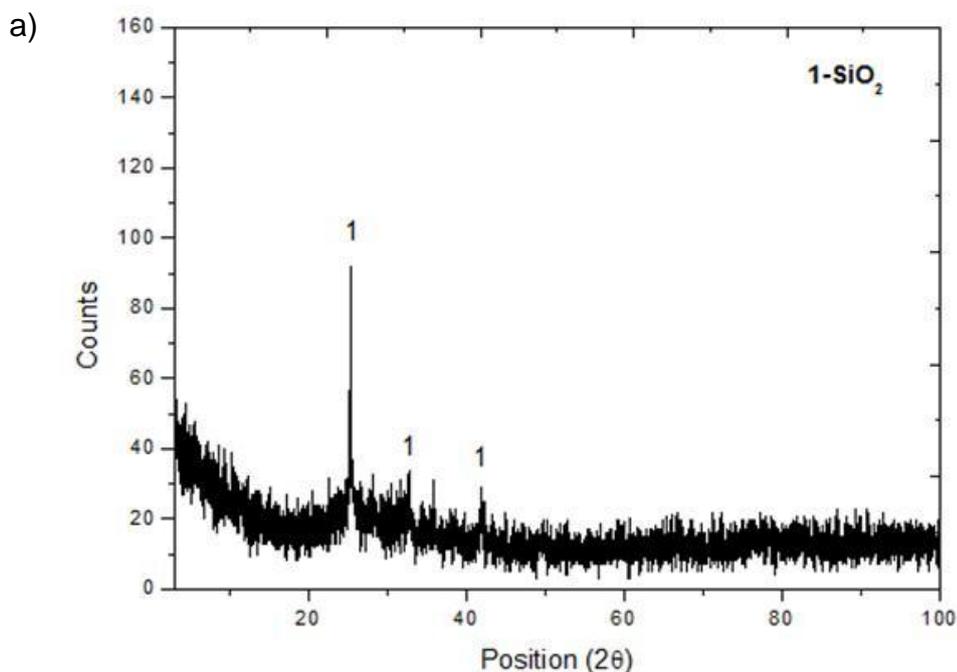
Figura 15 – Difratograma da amostra Paligorsquita natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).

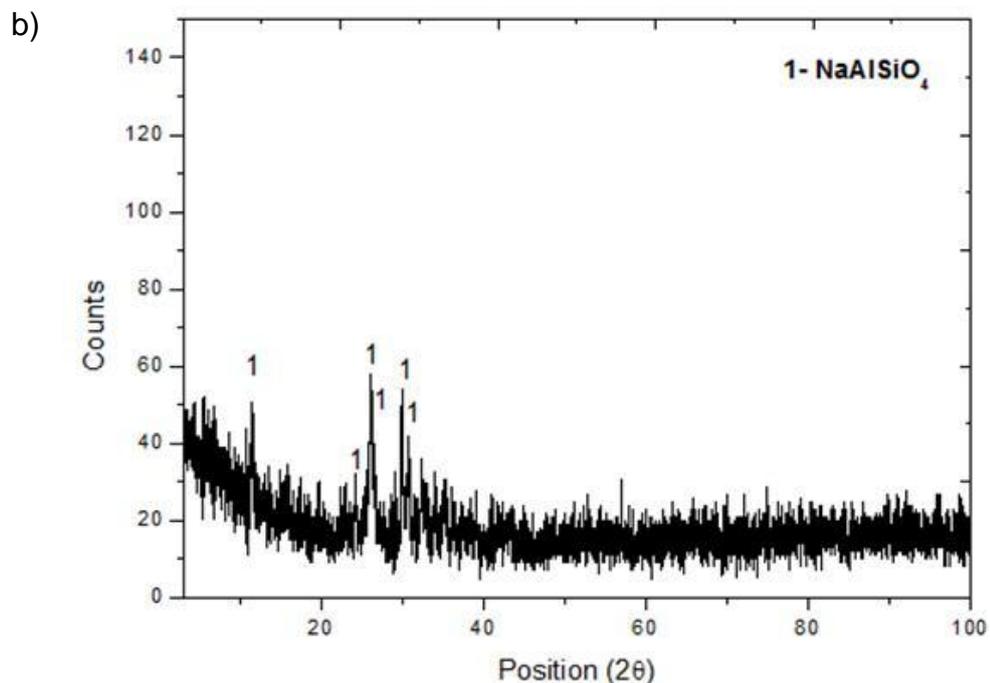




Para a Zeolita Natural, os difratogramas estão na Figura 16, que demonstra em “a” que o adsorvente é basicamente formado de SiO_2 , resultado condizente com as análises de MEV-EDS e de FRX. Enquanto que na imagem “b”, nota-se uma suave alteração das fases do adsorvente formando uma estrutura cristalina do NaAlSiO_4 . Desta forma, assume-se que seja o mesmo mecanismo de adsorção apontado para o Caulim, Argila Verde e Bauxita.

Figura 16 – Difratograma da amostra Zeolita Natural (a) e da amostra depois do teste em condições elevadas de umidade e na presença de NaCl (b).





5.6. Resultados das análises termogravimétricas

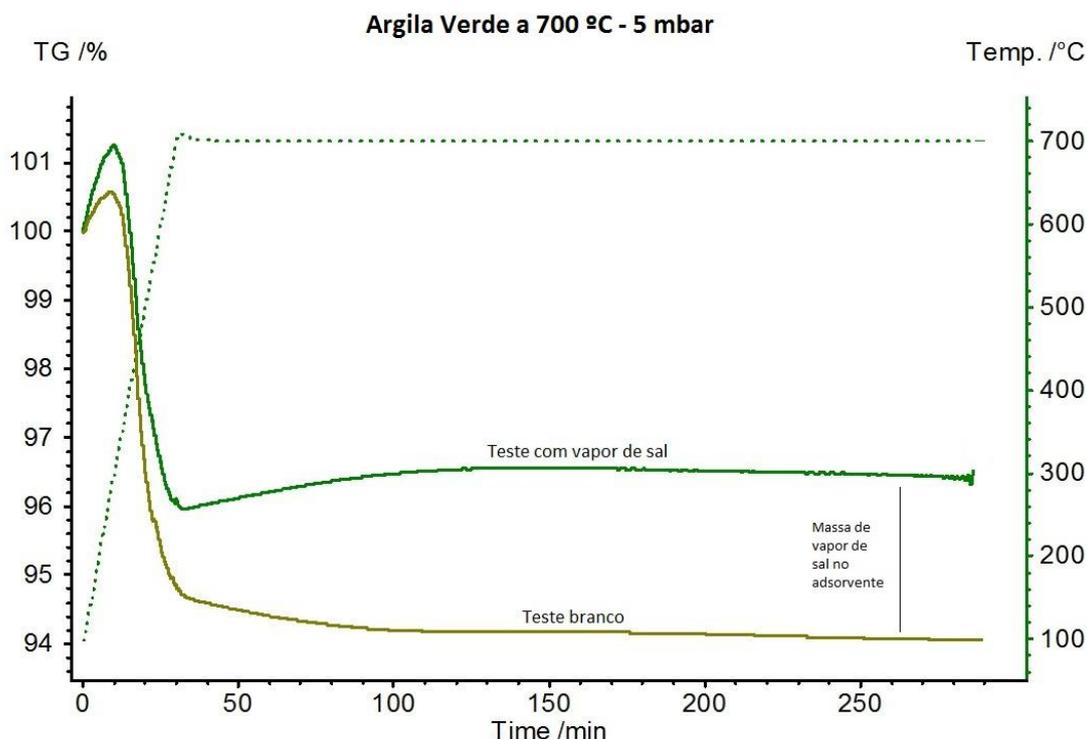
Conforme explicado em vários outros itens deste trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento denominado Skimmer[®], embora tenha havida uma pré-seleção em Forno Mufla. A grande diferença entre ambos os equipamentos em termos de resultados do ensaio são a precisão e o controle do experimento em si.

Desta forma, essa seção trata os resultados com as seguintes subdivisões: capacidades adsortivas, isothermas experimentais, coeficiente de transferência de interna de massa, dispersão axial, zona de transferência de massa e tempo de ruptura.

5.6.1. Capacidades Adsorptivas

A apresentação dos resultados se dará conforme cada condição de operação: atmosfera seca e pressão de 5 mbar, atmosfera seca e pressão de 1 bar, e atmosfera úmida e pressão de 1 bar. A intenção na diversidade de condições de operação se deve para simular as condições reais de trabalho de plantas petroquímicas e suas variações eventuais.

Figura 17 – Ensaio do teste branco e do teste com sal para a Argila Verde a 700 °C e 5 mbar.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que nos primeiros 10 minutos de ambos os ensaios há um acréscimo aparente de massa. Não se pode atribuir em sua totalidade o ganho ao processo de adsorção, pois como há a suspeita de o fenômeno estudado ocorrer instantaneamente, principalmente ao se tratar de quimissorção, pode haver contribuição sim. Até porque no teste com sal é onde se percebe um ganho mais acentuado. Mas nada comprovado.

Como não se encontrou nenhuma referencia com justificativa para esse ganho, a equipe deste trabalho ao contatar à fabricante do equipamento, nos foi relatado que isso ocorre eventualmente em materiais que confinam muita umidade em sua estrutura – o que é coerente com o exemplo da argila verde –, e que devido ao grande gradiente de temperatura sofrem uma expansão volumétrica. Enfim, tendo-se em conta ao aumentar o volume deve se apresentar um ganho de massa aparente para tentar se a manter o máximo possível a massa específica.

Um resumo dos resultados de capacidades adsorptivas experimentais

está exposto na Tabela 7 em que se tem qual adsorvente foi melhor em determinada condição.

Tabela 7 – Melhores materiais.

Condições	5 mbar e		1 bar	
	atmosfera seca	Atmosfera seca	Atmosfera seca	Atmosfera úmida
700 °C	Diatomita	Bauxita	Bauxita	Paligorsquita
775 °C	Argila Verde	Bauxita	Bauxita	Zeolita Natural
850 °C	Argila Verde	Paligorsquita	Paligorsquita	Bauxita

Fonte: elaborada pelo autor.

A Bauxita aparece três vezes como adsorvente de melhor capacidade, uma vez em cada temperatura, embora todas a 1 bar. A Paligorsquita e a Argila Verde aparecem duas vezes, mas a primeira aparece na condição de 1 bar e a segunda na pressão de 5 mbar. Pode-se dizer que entre os três adsorventes que se destacam na tabela anterior, o fato de a Argila Verde se sobressair na pressão de 5 mbar – menos forças externas para influenciar o fenômeno de adsorção – sugere que a afinidade entre os sítios ativos e os íons provenientes da fonte salinas é mais intensa naturalmente (o mesmo raciocínio pode ser empregado para o Caulim e a Diatomita com os dados apresentados na Tabela 8).

Outro quadro que pode ser analisado previamente é em qual condição (dentre as analisadas) cada adsorvente demonstra melhor capacidade adsorptiva experimental.

Tabela 8 – Melhores condições para cada material adsorvente.

	5 mbar	1 bar	700 °C	775 °C	850 °C	Seco	Úmido
Argila Verde	X				X	X	
Caulim	X				X	X	
Diatomita	X		X			X	
Bauxita		X	X			X	
Paligorsquita		X	X				X
Zeolita Natural		X		X			X

Fonte: elaborada pelo autor.

A análise da Tabela 8 induz a uma repercussão sobre os debates que há muito tempo acontece sobre a ocorrência de fisissorção ou quimissorção. Conforme já se sabe pela literatura, a temperatura tem grande influência na

fisissorção – quanto maior a temperatura menor capacidade adsortiva o material apresenta – ao passo que a umidade é um fator decisivo para ocorrência de quimissorção. Assim como a pressões mais elevadas favorecem a uma capacidade adsortiva maior [43, 54, 56].

Sobre a diminuição da capacidade adsortiva dos materiais ao aumentar temperatura, será percebido nos subitens a seguir que nessas condições extremas de operação não uma um fenômeno tão uniforme como nos demais estudos, assim como a própria a Tabela 8 mostra apenas três materiais adosrveram mais a 700 °C.

Baseado na maioria dos estudos acadêmicos, um quadro esperado para Tabela 8 seria marcações, sobretudo nas colunas de pressão 1 bar, temperatura de 700 °C e atmosfera úmida. Porém, quanto a pressão obteve-se melhor condição em três matérias tanto para 5 mbar como a 1 bar, e quanto a ausência ou presença de umidade houve mais marcações para o primeiro, apesar de que na seção 5.6.1.3 (com o aprofundamento dos resultados) se comprove que a umidade favoreceu a melhores resultados. Pois, os ensaios com umidade foram realizados apenas a 1 bar. Muito provável que, se houvesse ensaios com atmosfera úmida a 5 mbar, a condição atmosférica que conceberia a melhor capacidade adsortiva para Argila Verde, Caulim e Diatomita fosse a com umidade em vez de sem.

Assim sendo, restaria somente uma exceção à lógica dos resultados, que é o caso da Bauxita se sobressair adsortivamente na condição de 1 bar, mas em atmosfera seca. O maior diferencial em termos de composição entre a Bauxita e os demais adsorvente está no grande percentual de alumina. Chega a ser incomparável com os demais. A Argila Verde, segunda colocada em termos de percentuais de alumina, apresentar um valor mais de quatro vezes menor que o da Bauxita (olhar Tabela 5, página 70). Os difratogramas – ver seção 5.5, página 73 – mostraram que a Bauxita, igualmente à Paligorsquita, desidrata durante o fenômeno de adsorção, indicando que a umidade não favorece ao processo com elas. Todavia, a Paligorsquita apresentou o seu melhor com umidade. Logo, a pista a ser confirmada está na suposição que a explicação advém do elevado teor de alumina na Bauxita e a forma que as fases metaestáveis de alumina se relacionam com a umidade.

Portanto, através dessa avaliação prévia, sugere-se que o fenômeno de

quimissorção e fisissorção ocorram simultaneamente nessas condições de operação diante de tantas evidências em muitas direções. A leitura das subseções a seguir auxiliará nessa inferência.

5.6.1.1. Atmosfera Seca e Pressão de 5 mbar

Na temperatura de 700 °C os adsorventes com maiores capacidades adsorptivas são Diatomita, Zeolita Natural e Argila Verde, respectivamente, sendo os dois últimos quase que empatados. Na de 775 °C são a Argila Verde e a Diatomita, na ordem. Na de 850 °C são também e na ordem Argila e Diatomita. A seguir a Tabela 9 com o descritivo.

Ressalva-se que os adsorventes se tornam estáveis termicamente antes da metade do tempo de análise. Enfatiza-se que a diferença entre as curvas é justamente a quantidade de massa de vapor de sal adsorvida.

Tabela 9 – Capacidades adsorptivas em mg/g de vapor de sal por massa de adsorvente.

Adsorvente	700 °C	775 °C	850 °C
<i>Argila Verde</i>	23,41	33,85	39,84
<i>Caulim</i>	2,43	10,67	16,45
<i>Diatomita</i>	30,62	28,26	27,01
<i>Bauxita</i>	4,12	5,93	8,92
<i>Paligorsquita</i>	5,93	4,28	0,71
<i>Zeolita Natural</i>	24,51	12,75	6,49

Fonte: elaborada pelo autor.

A seguir, apresenta-se na Tabela 10 a leitura da concentração de vapor de sal na atmosfera durante os ensaios:

Tabela 10 – Concentração de vapor de sal em ppm_v durante os ensaios desta seção.

Adsorvente	700 °C	775 °C	850 °C
<i>Argila Verde</i>	3,76	10,23	65,89
<i>Caulim</i>	4,78	14,38	70,09
<i>Diatomita</i>	4,97	12,80	55,21
<i>Bauxita</i>	5,39	14,39	59,37
<i>Paligorsquita</i>	3,96	16,75	51,90
<i>Zeolita Natural</i>	3,63	25,23	45,80

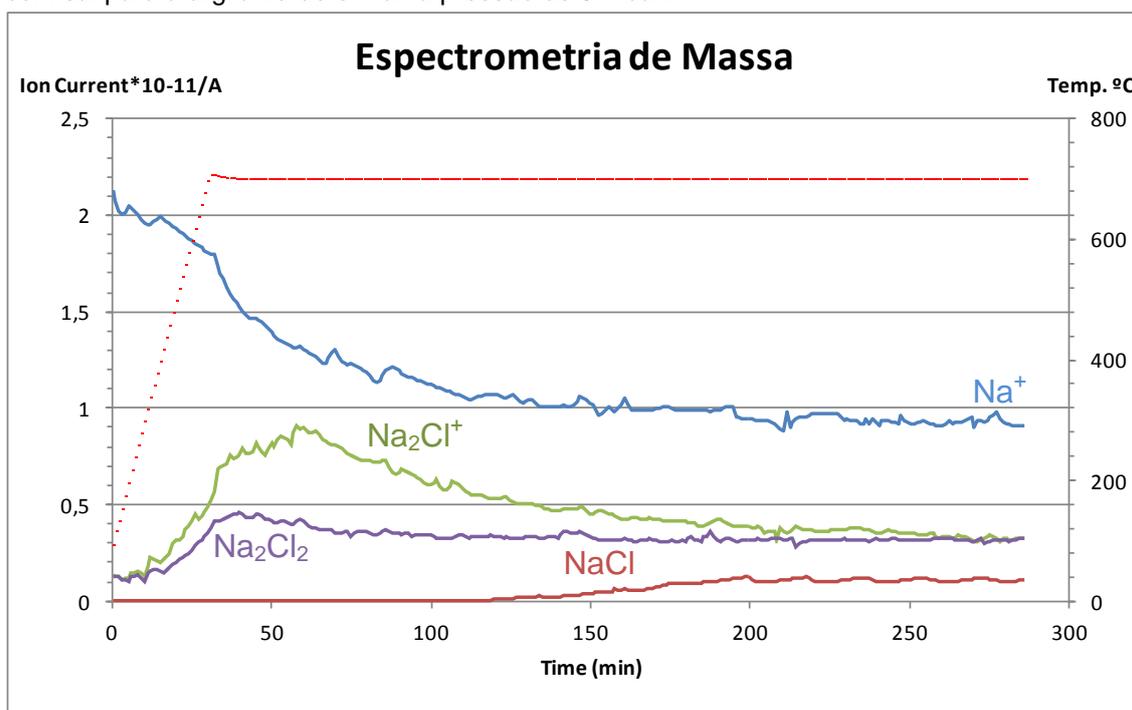
Fonte: elaborada pelo autor.

A concentração de sal varia proporcionalmente à temperatura em que se encontra a fonte de sal, que foi posicionada dentro do forno do equipamento em uma região um pouco inferior e de temperatura mais baixa que a temperatura da amostra, cerca de 30 °C a menos. Com algumas poucas exceções, as concentrações são homogêneas em cada temperatura. Quanto maior for a temperatura implementada na amostra, maior será a temperatura atingida na região dos cadinhos (fonte de sal).

O gráfico da Figura 18 mostra o resultado da espectrometria de massa para os compostos Na^+ , NaCl , Na_2Cl^+ e Na_2Cl_2 durante a análise da argila verde referida. Esses são os principais compostos ou fragmentos elementais esperados segundo a literatura, e são verificados em todos os experimentos realizados com sal dentro do forno do equipamento.

Em geral, os resultados para os adsorventes e as diversas condições de operação seguem a ordem de intensidade ao longo do tempo de acordo com o gráfico: $I_{\text{Na}^+} > I_{\text{Na}_2\text{Cl}^+} > I_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} > I_{\text{NaCl}}$. Há casos, que em algum instante, as curvas se cruzam; no entanto, para esse ciclo de ensaio em atmosfera seca e a 5 mbar, isto não ocorre com frequência e normalmente ocorrem nas duas horas finais do procedimento, quando estão se estabilizando.

Figura 18 – Espectrometria de massa para os compostos Na^+ , NaCl , Na_2Cl^+ e Na_2Cl_2 no ensaio com sal para a argila verde em uma pressão de 5 mbar.



Fonte: elaborado pelo autor.

Esses resultados de espectrometria não se relacionam com o processo de adsorção do vapor de sal, seja fisissorção ou quimissorção, pois representam justamente o vapor de sal detectado na atmosfera dentro do forno em torno do adsorvente, muito embora exista uma relação de equilíbrio nos momentos iniciais dos ensaios (até o minuto 100 aproximadamente).

O íon, elemento ou composto que possui uma maior intensidade de sinal detectado não está, obrigatoriamente, em maior concentração que os demais nessa atmosfera. O espectrômetro de massa possui uma resposta de intensidade e uma interação singular para cada massa analisada e para cada isóbaro. O sinal só depende da quantidade presente na atmosfera de modo específico. Porém, em outras palavras, não se pode relacionar o sinal de intensidade para distintos isóbaros, íon, elemento ou composto, visto que estão em referenciais diferentes.

5.6.1.2. Atmosfera Seca e Pressão de 1 bar

Nessas condições obtivemos como melhores adsorventes a Bauxita e a Zeolita Natural na temperatura de 700 °C. À 775 °C temos Bauxita e Paligorsquita, respectivamente. E a 850 °C, Paligorsquita e Caulim.

Tabela 11 – Capacidades adsorptivas em miligramas de massa adsorvida por grama de adsorvente.

Adsorvente	700 °C	775 °C	850 °C
<i>Argila Verde</i>	10,91	9,64	7,28
<i>Caulim</i>	7,00	8,42	13,30
<i>Diatomita</i>	4,23	5,68	10,18
<i>Bauxita</i>	46,29	24,79	7,11
<i>Paligorsquita</i>	13,09	18,70	32,11
<i>Zeolita Natural</i>	26,02	16,38	8,50

Fonte: elaborada pelo autor.

Quando a amostra está a 700 °C, a concentração de vapores de sal está entre 2,5 e 4,5 ppm. Na temperatura de 775 °C, em torno de 5 a 9 ppm. Para a temperatura de 850 °C, houve uma grande variação da concentração média durante os ensaios, encontrando-se em uma ampla faixa de 49 a 75 ppm. Isto pode ser justificado observando que a quantidade de sal colocada para os

ensaios teve uma variação de 50 mg entre os ensaios com menos quantidade e os com mais (de acordo com o caderno de laboratório, a quantidade média de fonte de sal para a Zeolita Natural foi de 313 mg enquanto que para o Caulim foi 364 mg).

Tabela 12 – Concentração de vapor de sal em ppm_v durante os ensaios desta seção.

Adsorvente	700 °C	775 °C	850 °C
<i>Argila Verde</i>	2,75	4,37	54,06
<i>Caulim</i>	3,91	8,48	74,04
<i>Diatomita</i>	4,47	7,47	68,17
<i>Bauxita</i>	2,21	7,59	56,19
<i>Paligorsquita</i>	3,31	6,86	52,08
<i>Zeolita Natural</i>	2,93	8,36	49,54

Fonte: elaborada pelo autor.

Ao fazer um comparativo da concentração de vapor de sal na atmosfera do forno nesta condição de operação e na anterior, nota-se uma clara zona de concentração para cada temperatura.

Tabela 13 – Tabela com os dados de concentração de sal na atmosfera do forno durante os ensaios de 5 mbar e 1 bar em condições secas.

Comparação das concentrações de sal durante os ensaios em mg/g

Adsorventes	700 °C		775 °C		850 °C	
	5 mbar	1 bar	5 mbar	1 bar	5 mbar	1 bar
Argila Verde	3,76	2,75	10,23	4,37	65,89	54,06
Caulim	4,78	3,91	14,38	8,48	70,09	74,04
Diatomita	4,97	4,47	12,80	7,47	55,21	68,17
Bauxita	5,39	2,21	14,39	7,59	59,37	56,19
Paligorsquita	3,96	3,31	16,75	6,86	51,90	52,08
Zeolita Natural	3,63	2,93	25,23	8,36	45,80	49,54

Fonte: elaborada pelo autor.

Sabe-se que, teoricamente, as análises na pressão atmosférica devem apresentar uma menor concentração em relação a 5 mbar, muito embora isto esteja realmente verificado para as temperaturas de 700 e 775 °C em geral, enquanto que para a de 850 °C o comportamento foi reverso. No entanto, semelhante a um ponto explicado anteriormente, os resultados de concentração de vapor de sal inesperados em cada condição se deve a

quantidade em massa discrepantes da fonte de sal em cada ensaio.

5.6.1.3. Atmosfera Úmida e Pressão de 1 bar

A adição de umidade ao experimento foi de acordo com o método apresentado no item 3.3.3. Na temperatura de 775 °C houve, com as devidas repetições programadas na árvore de ensaios, ensaios com duas condições de umidade, adição de 5% e 25% de vapor de água ao gás argônio, para evidenciar a possível influência na capacidade adsortiva dos materiais.

Decidiu-se por fazer essa variação do teor de umidade na temperatura de 775 °C por dois motivos: é temperatura central na faixa de análise da pesquisa, e plantas petroquímicas empregam processos de adsorção em condições de alta umidade com temperaturas em torno de 800 °C. Ou seja, tentou-se simular uma avaliação direcionada às situações reais.

Tabela 14 – Capacidades adsortivas em miligramas de massa adsorvida por grama de adsorvente.

Adsorvente	700 °C	775 °C 5%	775 °C 25%	850 °C
<i>Argila Verde</i>	30,32	21,91	22,07	5,09
<i>Caulim</i>	3,77	14,57	17,82	2,15
<i>Diatomita</i>	8,08	11,51	12,31	9,26
<i>Bauxita</i>	11,61	23,14	28,75	22,15
<i>Paligorsquita</i>	43,67	33,81	32,19	14,56
<i>Zeolita Natural</i>	42,22	42,42	38,86	12,58

Fonte: elaborada pelo autor.

A partir dos resultados da Tabela 14 se conclui que um teor de umidade acima de 5% gera praticamente os mesmos resultados em termos de adsorventes com maiores capacidades adsortivas que são: Paligorsquita e Zeolita Natural a 700 °C, Paligorsquita e Zeolita Natural 775 °C também em ambas situações de umidade, e Bauxita e Paligorsquita a 850 °C respectivamente. Portanto, não se realizou mais experimentos com teores de umidade maiores nas outras temperaturas tendo em vista que na média as alterações seriam insignificantes.

Quanto a concentração de vapor de sal durante os ensaios, temos os

dados na próxima tabela:

Tabela 15 – Concentração de vapor de sal em ppm_v durante os ensaios desta seção.

Adsorvente	700 °C 5%	775 °C 5%	850 °C 5%
<i>Argila Verde</i>	1,16	24,58	106,96
<i>Caulim</i>	2,74	20,25	107,57
<i>Diatomita</i>	2,27	25,10	104,12
<i>Bauxita</i>	2,73	24,82	103,52
<i>Paligorsquita</i>	1,29	23,01	90,39
<i>Zeolita Natural</i>	1,78	41,35	107,85

Fonte: elaborada pelo autor.

O quadro de resultado é semelhante, em todos os aspectos, com as duas situações de condição de operação expostas anteriormente. Do mesmo modo se dão as justificativas. Por razões de segurança do equipamento, especificamente o espectrômetro de massa acoplado, evitou-se acioná-lo nos experimentos com umidade de água elevada no intuito de dirimir qualquer risco de danificação e de mitigar a necessidade de manutenção não planejada no cronograma de pesquisa.

Com os cenários apresentados, demonstra-se nesta submissão análises que podem ser classificadas no mínimo intrigantes e que desperta a curiosidade dos pesquisadores. A comparação dos resultados de capacidade adsorptivas entre atmosfera seca e úmida na pressão de 1 bar e em cada temperatura, e a vaporização de sal nas condições de atmosfera seca e úmida sugerem evidências de tendências de comportamento dos materiais nas referidas condições. No entanto, não foi possível relacionar qualquer suspeita de tendência mencionada com a composição de cada adsorvente apresentada na seção 5.3.

A umidade tende a favorecer à adsorção nas temperaturas de 700 e 775 °C. Com atmosfera úmida, a Paligorsquita e a Zeolita Natural apresentam capacidades na mesma ordem de grandeza. E a principal, a capacidade de adsorção mais elevada de cada adsorvente em qualquer temperatura foi em atmosfera úmida. Isto corrobora com a suspeita sobre a ideia – apresentada no início da seção de discussão das capacidades (item 5.6.1) – de que os fenômenos de quimissorção e fisissorção possam ocorrer simultaneamente

nessas condições extremas de operação, apesar de – novamente – haver muitas referências que afirmam que a quimissorção ocorre quando há umidade.

Com exceção da Diatomita e do Caulim, essa capacidade adsorptiva mais elevada na atmosfera úmida ocorre na temperatura de 700 °C. Ao refletir nas duas exceções, nota-se que são os dois materiais que apresentam capacidades em ordem de grandeza inferior aos demais e com menores variações absolutas dessas capacidades – na maioria dos casos – quando se compara entre atmosfera úmida e seca em cada temperatura com os demais adsorventes. Em outras palavras, é possível inferir que esses dois materiais são menos suscetíveis a presença de umidade no sistema.

Tabela 16 – Tabela com os dados das capacidades adsorptivas dos ensaios em condições secas e úmidas a 1 bar.

Comparação das capacidades adsorptivas mg/g dos ensaios a 1 bar

Adsorventes	700 °C		775 °C		850 °C	
	Seco	Umidade	Seco	Umidade	Seco	Umidade
Argila Verde	10,91	30,32	9,64	21,91	7,28	5,09
Caulim	7,00	3,77	8,42	14,57	13,30	2,15
Diatomita	4,23	8,08	5,68	11,51	10,18	9,26
Bauxita	46,29	11,61	24,79	23,14	7,11	22,15
Paligorsquita	13,09	43,67	18,70	33,81	32,11	14,56
Zeolita Natural	26,02	42,22	16,38	42,42	8,50	12,58

Fonte: elaborada pelo autor.

Quanto a vaporização de sal, tem-se observações mais concretas para afirmar: primeiro, tanto em atmosfera seca como úmida aumenta-se a concentração de vapor de sal no sistema com o aumento de temperatura do sistema; a concentração dele é significativamente superior em condição de atmosfera úmida menos na temperatura de 700 °C. A explicação para esse comportamento aleatório se deve a ponto de fusão de 801 °C do cloreto de sódio, NaCl. A temperatura de 700 °C pode ser considerada longínqua quando compara a 775 e 850 °C ao ponto térmico de mudança de fase do sal. Com a proximidade ou ultrapassagem do ponto de fusão do NaCl, temos uma maior vaporização natural, o que nos faz concluir que a umidade beneficia o sistema com um grau maior de saturação do sal.

Tabela 17 – Tabela com os dados de concentração de sal em ppm_v na atmosfera durante os ensaios de 1 bar em condições secas e úmidas.

Comparação das concentrações de sal durante os ensaios

Adsorventes	700 °C		775 °C		850 °C	
	Seco	Úmidade	Seco	Umidade	Seco	Umidade
Argila Verde	2,75	1,16	4,37	24,58	54,06	106,96
Caulim	3,91	2,74	8,48	20,25	74,04	107,57
Diatomita	4,47	2,27	7,47	25,10	68,17	104,12
Bauxita	2,21	2,73	7,59	24,82	56,19	103,52
Paligorsquita	3,31	1,29	6,86	23,01	52,08	90,39
Zeolita Natural	2,93	1,78	8,36	41,35	49,54	107,85

Fonte: elaborada pelo autor.

Também não se pode conferir totalmente à umidade o fato da concentração ter sido inferior a condição seca, pois é possível assumir pelos gráficos – ver ANEXO D, página 171 – que em ambos os casos o sistema está saturado dos íons alvos da adsorção, a leitura inferior é apenas consequência natural da quantidade inferior de fonte de sal disponível no forno, embora na mesma ordem absoluta de grandeza (ou seja, são resultados que podem ser considerados naturais), e conjectura-se que os parâmetros de calibração que precisam de ajuste mais fino para essa condição.

5.6.2. Isotermas Experimentais de Adsorção

A partir dos resultados termogravimétricos obtidos é possível construir isotermas de adsorção a 775 °C considerando dois pontos:

- Os ensaios na temperatura de 775 °C foram repetidos, para condição atmosfera úmida e pressão 1 bar, duas vezes em todos os seis materiais adsorventes. Ou seja, há três pontos experimentais (uma, mais duas repetições);
- Em cada repetição, determinou-se por detecção do espectrômetro de massa concentrações distintas de sal na fase vapor (conforme demonstrado na seção 3.2.6) devido a quantidade de sal pesada para cada experimento ter variações.

O ajuste utilizado para a construção das isotermas seguiu o modelo de Langmuir, conforme apresentado na seção de Referência Bibliográfica (item 2.5.1). A seguir, temos os gráficos das isotermas para cada um dos seis materiais.

Figura 19 (a) e (b) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Argila Verde e Bauxita.

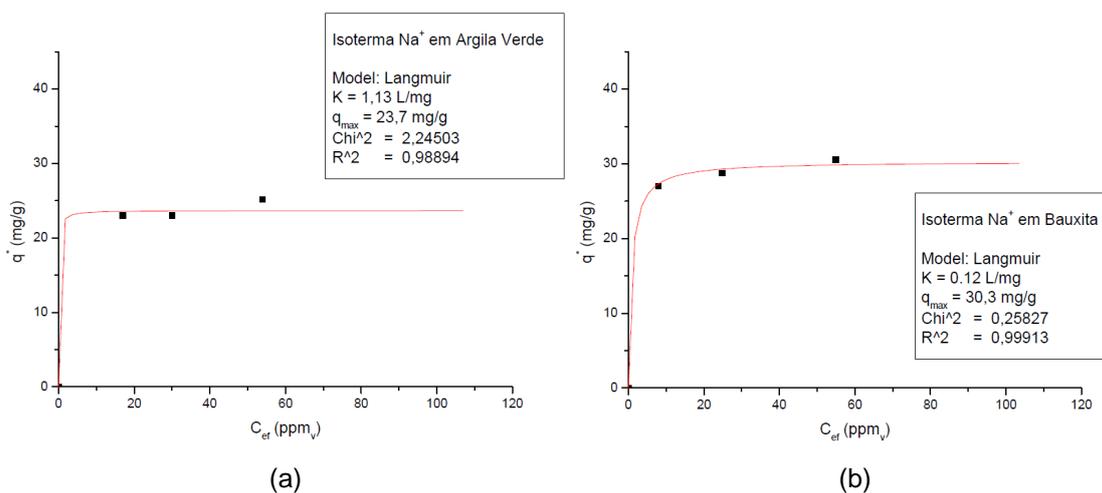


Figura 20 (c) e (d) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Caulim e Diatomita.

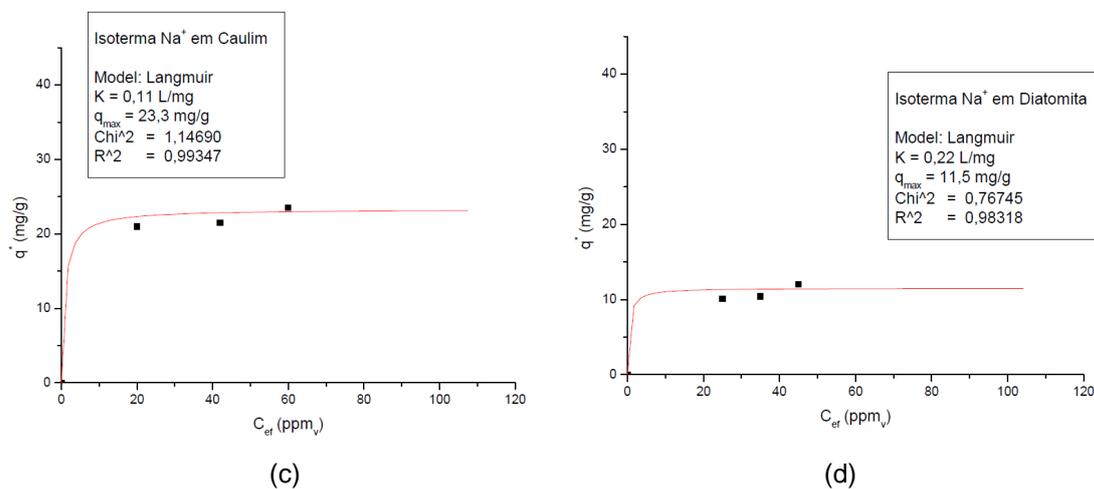
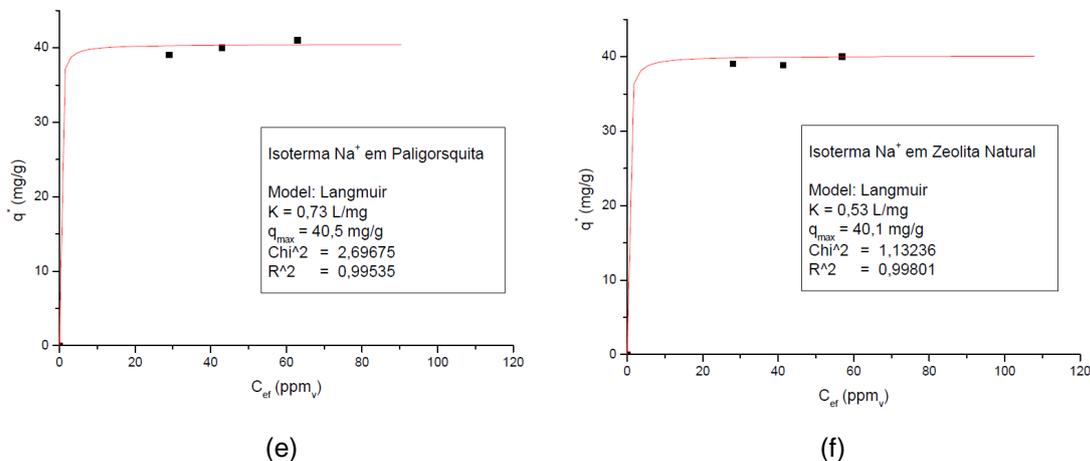


Figura 21 (e) e (f) – Isotermas de Adsorção a 775 °C e 1 bar com umidade de Paligorsquita e Zeolita Natural.

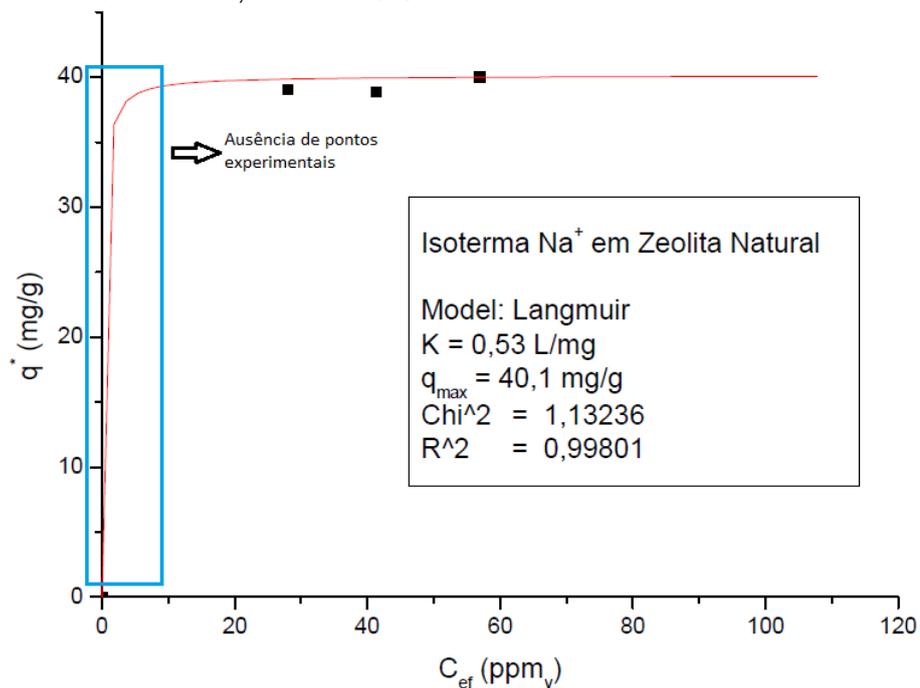


Ao considerar as isotermas experimentais na temperatura de 775 °C e a única capacidade adsorptiva experimental de cada adsorvente nas temperaturas de 700 e 850 °C pode-se fazer uma extrapolação para gerar mais pontos hipotéticos de capacidades adsorptivas desde que as concentrações de vapor de sal sejam semelhantes à concentração do único ponto experimental por meio de correlações estatísticas [83]. Porém, como não é o foco do trabalho, essa possibilidade foi estudada superficialmente e não será aprofundada neste trabalho.

Tabela 18 – Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 775 °C.

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)
Argila Verde	23,7	1,13
Bauxita	30,3	0,12
Caulim	23,3	0,11
Diatomita	11,5	0,22
Paligorsquita	40,5	0,73
Zeolita Natural	40,1	0,53

Figura 22 – Isoterma experimental e ajuste para a Zeolita Natural em atmosfera úmida, 1 bar e 775°C.

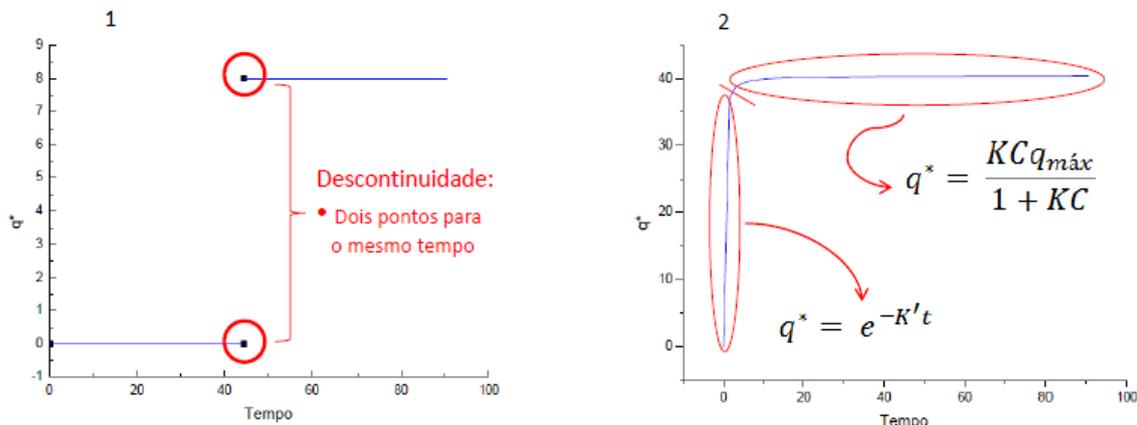


Fonte: elaborada pelo autor.

Essa faixa a isoterma é essencial para caracterizar o quão retângular essa isoterma de equilíbrio é. Ou seja, segundo a literatura, quanto que o processo pode ser irreversível [43]. Então, tem-se que se atribuir um grau de incerteza nessa faixa de concentração da isoterma.

Na literatura, não há um modelo de isoterma de adsorção que descreva isotermas de equilíbrio muito retangulares. Então, ao utilizar os dados de equilíbrio ajustados através dos pontos experimentais para a isoterma de Langmuir, ocorre um erro numérico de solução dos modelos utilizados na simulação. Isso é justificado pelo aumento abrupto das quantidades adsorvidas relacionadas aos valores “elevados” obtidos no ajuste para constante de Langmuir.

Figura 23 – Figura ilustrativa. À esquerda se apresenta a descontinuidade ocasionada pelo aumento abrupto de quantidade adsorvida. À direita se apresenta a divisão da isoterma em duas regiões. A tabela que condensa as constantes de Langmuir é apresentada no ANEXO C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Para evitar esse tipo erro, dividiu-se a isoterma de equilíbrio em duas regiões. Na região de baixa concentração, a isoterma foi ajustada por uma função exponencial e a isoterma de Langmuir na região de alta concentração para simular as curvas de rupturas.

Assim, não há formação de descontinuidade na isoterma originado pela simulação computacional. A função exponencial foi ajustada para que se percorresse o máximo possível o mesmo traçado realizado pela isoterma de Langmuir. Em virtude desse tipo de arranjo, temos duas constantes de Langmuir para cada isoterma (na realidade, a constante da função exponencial que relaciona a quantidade de concentração entre fase líquida e fase sólida não é uma verdadeira constante de Langmuir, porém vamos chamá-la dessa forma durante as argumentações).

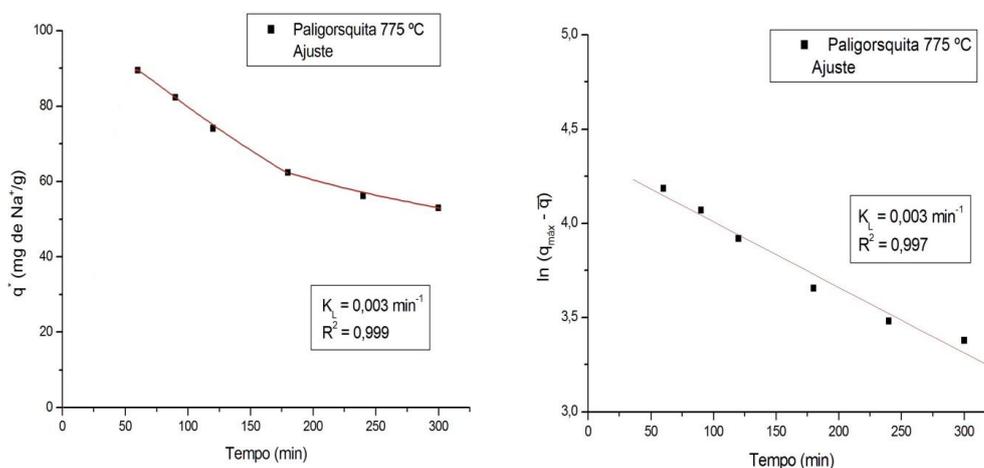
Os dados de equilíbrio das isotermas refletem justamente o que foi exposto no item de Capacidades Adsorptivas (seção 5.6.1): paligorsquita e zeolita natural são os melhores adsorventes a 700 e 775 °C, e a bauxita para a temperatura de 850 °C – frisa-se a condição de atmosfera úmida.

5.7. Determinação do Coeficiente de Transferência Interna de Massa, K_L

Conforme o exposto na seção 2.6, supõe-se que a transferência de massa no interior dos poros é predominante e condensa informações de

idealidade do processo. Na Figura 24, tem-se dois gráficos exemplos mostrando o cálculo do coeficiente a partir da metodologia.

Figura 24 – Coeficiente de Transferência Interna de massa ao longo do ensaio com Paligorsquita a 775 °C.



A seguir, apresenta-se uma tabela com os coeficientes dos ensaios a 1 bar e atmosfera úmida:

Tabela 19 – Coeficientes de Transferência Interna de Massa.

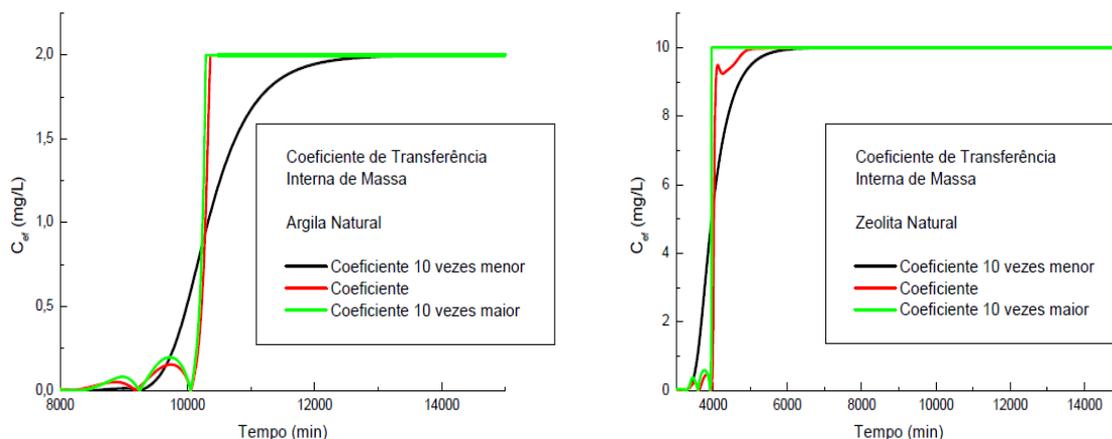
Coeficiente de Transferência de Massa, K_L (min^{-1})			
Adsorventes	700 °C	775 °C	850 °C
Argila Verde	0,002	0,003	0,006
Bauxita	0,008	0,009	0,010
Caulim	0,002	0,002	0,004
Diatomita	0,008	0,021	0,030
Paligorsquita	0,002	0,003	0,007
Zeolita Natural	0,003	0,003	0,005

Fonte: elaborada pelo autor.

Através da simulação – utilizando o modelo LDF (ver item 4.1, página 61) – é possível perceber os efeitos que a transferência de massa confere à curva de breakthrough e ao processo, por consequência.

Nos dois gráficos da Figura 25, nota-se que as três curvas de breakthrough possuem o mesmo ponto de inflexão. Também observa-se que quanto menor for o coeficiente de transferência interna de massa, maior é o efeito desse fenômeno sobre o processo. Ou seja, o processo perde a característica ideal e passa a ter um perfil de concentração mais inclinado.

Figura 25 – O efeito do coeficiente de transferência interna e massa (valor arbitrário e referência).



Fonte: elaborado pelo autor.

Faz-se a ressalva de que o processo de transferência de massa no Skimmer[®] é distinta ao de um leito fixo convencional, embora tenha se utilizado o coeficiente de transferência de massa como referência tanto para as simulações bases de estimativas do tempo de ruptura para colunas de escala piloto ou industrial quanto para possíveis otimizações dos parâmetros dos modelos implementados na modelagem computacional.

5.8. Determinação da Dispersão Axial, D_{ax}

O procedimento para determinar a dispersão axial de material quando empacotado em coluna de leito fixo está no item 2.7. A dispersão axial é parâmetro que influencia na vida útil de operação do processo de adsorção, em outras palavras quanto maior for esse parâmetro, menor será o tempo de ruptura da coluna do leito fixo.

Em termos de simulação computacional, ela é um parâmetro utilizada somente no modelo LDF (item 4.1), devido as hipóteses destacadas na seção.

Os valores desse parâmetro sempre estão dependentes das características da coluna, como a porosidade e os fenômenos de transporte de momento. Além disso, é um parâmetro independente da temperatura. A Tabela 45 resume os resultados para cada material empregado no modelo LDF de simulação no gPROMS[®].

Tabela 20 – Dispersão axial das colunas de leito fixo.

Dispersão Axial, D_{ax} (cm ² /min)	
Argila Verde	0,0256
Bauxita	0,0397
Caulim	0,0382
Diatomita	0,0427
Paligorsquita	0,0259
Zeolita Natural	0,0386

Fonte: elaborado pelo autor.

5.9. Zona de Transferência de Massa (ZTM) e Leito Fixo Útil ao Processo

O significado físico e o método de cálculo da zona de transferência de massa estão apresentados no item 2.8.2. Com os ajustes das variáveis de processo (dispersão axial e coeficiente de transferência de massa), assim como com a definição de variáveis de operação (diâmetro interno, comprimento e porosidade do leito, e vazão e concentração de alimentação do fluido) é possível simular as curvas de ruptura e estimar medidas de zona de transferência de massa, e por consequência o comprimento de leito útil para operação.

Os resultados estão apresentados como frações percentuais da coluna, pois ao escalar dimensionalmente o leito, o padrão de comprimento da ZTM será aproximadamente proporcional percentualmente desde que as variáveis de operação sejam manipuladas de modo a manter o tempo estequiométrico constante.

A Tabela 23 a seguir, mostra os resultados para cada material adsorvente baseando-se nos dois modelos explicitados neste trabalho, com duas faixas de concentração de alimentação e com as seguintes considerações: diâmetro interno de 3 cm, comprimento de 15 cm, vazão de alimentação de 0,1 L/min, definindo um tempo estequiométrico de 0,4 minutos ou 24 segundos.

Os resultados dela apontam que, independente das dimensões do leito e permanecendo com o tempo estequiométrico fixo, a Paligorsquita apresentará mais de 92% de leito útil para o fenômeno ocorrer no Modelo Equilíbrio enquanto a Diatomita apresentará quase 80% de leito útil no Modelo Linear

Drive Force. Como já é de conhecimento, quanto menor for ZTM menos material será desperdiçado – reduzindo custos de aquisição ou de purificação – durante as substituições do recheio dos leitos na condição de concentração inicial mais próxima às condições reais (menor que 10 ppm_v).

Tabela 21 – ZTM para os seis materiais adsorventes a 775 °C em concentrações de alimentação menores e maiores que 10 ppm_v em média.

Zona de Transferência de Massa (%)				
Adsorventes	Modelos			
	Modelo Equilíbrio		Linear Drive Force	
	≤ 10 ppm	≥ 10 ppm	≤ 10 ppm	≥ 10 ppm
Argila Verde	8,6	54,4	30,0	65,1
Bauxita	12,0	32,8	38,4	57,9
Caulim	15,3	46,1	28,9	85,8
Diatomita	11,6	40,5	20,8	36,1
Paligorsquita	7,4	37,7	21,3	44,8
Zeolita Natural	7,5	34,8	27,2	51,7

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 23 aponta ainda a ZTM em geral ao menos duplica quando se compara a concentração inicial de alimentação inferior e superior à barreira de 10 ppm_v para ambos os modelos. Isto só confirma que, fixando a maioria dos parâmetros (variáveis de processo, material, variáveis de processo), os modelos respondem corroborando com bibliografia.

Além disso, o tamanho da ZTM da Bauxita diminuiu na temperatura mais elevada (850 °C) ao variar apenas a temperatura. Isto indica que pode haver uma relação, digna de mais estudos, entre a ZTM e temperatura em processos de adsorção, remetendo-se novamente a discussão: caso haja relação inversamente proporcional entre ZTM e temperatura apenas somente em condições extremas de operação, a relação poderia ser explicada pela concorrência ou colaboração dos tipos de adsorção? Essa é apenas um objeto possível de estudo, porque é natural que a ZTM responda especificamente ao coeficiente de transferência de massa. Os resultados de K_L a 850 °C foram os maiores, o que nos diz a ZTM se locomoverá em menos tempo já que a transferência de sal ocorre mais rápida entre as fases. Porém, estes dois parâmetros (temperatura e K_L) não estão diretamente associados com o

tamanho da ZTM.

Foi mencionado há alguns parágrafos sobre condições reais de operação. Durante o estudo, foi feito um *benchmarking* de dados com o Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES) para simulação do processo em leitos de escala piloto empregando cada um dos 6 materiais adsorvente, no intuito de construir dados de referência a serem comprovados experimentalmente no futuro. Portanto, foram selecionados dois modelos de leitos fixos de escala piloto e hipotetizado um leito em escala industrial para efeitos estimativos de tempo de operação. Em comum, os três casos apresentam concentração de 2 ppm_v e 775 °C (condições muito próximas às reais), porosidade do leito de 0,4 e com vazão de aproximadamente 90,5 L/min:

- AdColumn-R1: 8,9 cm de diâmetro, 176,5 cm de comprimento e 3 segundos;
- AdColumn-R2: 11,4 cm de diâmetro, 212 cm de comprimento e 6 segundos;
- Leito hipotético: 120 cm de diâmetro, 600 cm de comprimento e 30 minutos de tempo de residência (ou 1800 s).

Tabela 22 – Leito Fixo AdColumn-R1: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.

Adsorvente	Tempo de Ruptura (min) - ME	Tempo de Ruptura (min) - LDF
Argila Verde	809	643
Bauxita	1046	621
Caulim	821	727
Diatomita	350	345
Paligorsquita	1468	1150
Zeolita Natural	1451	1025
Bauxita (850 °C)	807	721

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 23 – Leito Fixo AdColumn-R2: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.

Adsorvente	Tempo de Ruptura (min) - ME	Tempo de Ruptura (min)- LDF
Argila Verde	1595	1267
Bauxita	2062	1224
Caulim	1618	1473
Diatomita	690	680
Paligorsquita	2894	2267
Zeolita Natural	2860	2019
Bauxita (850°C)	1591	1421

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 24 – Leito Fixo em escala industrial hipotético: temperatura 775 °C, porosidade de 0,4 e com 2 ppm na alimentação.

Adsorvente	Tempo de Ruptura (dias) - ME	Tempo de Ruptura (dias) - LDF
Argila Verde	348	277
Bauxita	450	267
Caulim	353	321
Diatomita	151	148
Paligorsquita	631	495
Zeolita Natural	624	441

Fonte: elaborado pelo autor.

As Tabelas 24, 25 e 26 condensam os resultados de tempo de operação apresentando os tempos simulados para o Modelo de Equilíbrio instantâneo e para o Modelo Linear Drive Force (resultados entre parênteses nas tabelas). Estabeleceu-se como ponto de ruptura da coluna (o *break point*) o tempo em que a concentração de saída da coluna correspondia a 5% da concentração na alimentação.

5.10. Análise de viabilidade econômica

Esta seção se aterá na perspectiva mais próxima das condições realistas: condições extremas de operação onde a idealidade não está presente. Logo, os tempos optados como base são os do modelo LDF – transferência de massa interna e dispersão axial – na única hipotética (escala

industrial) do item anterior (item 5.9).

Por outro lado, tem-se uma referência otimista em analisar apenas para os materiais minerais que apresentaram melhores resultados em dada temperatura e com umidade, ou que potencialmente podem apresentar melhor custo-benefício.

Além disso, a concentração de alimentação também continua a ser 2 ppm_v de vapor de metal alcalino (sódio).

Com volume definido para cada coluna e considerando, como nas demais seções, uma porosidade de 0,4, tem-se a quantidade de material empacotado na coluna para um ciclo de operação. Conseqüentemente, obtém-se o volume de gás tratado no mesmo ciclo e o investimento financeiro em material.

Os adsorventes minerais apresentaram preço médio de mercado – depende da quantidade a ser adquirida – de R\$ 0,11/kg de Bauxita, de R\$ 2,66/kg de Paligorsquita, e de R\$ 18,00/kg de Zeolita Natural (referência do portfólio da empresa Brasil Minas, que gentilmente cedeu boa parte dos materiais estudados – lista completa além dos seis).

Tabela 25 – Quantidade de adsorvente empacotado e volume de gás tratado para uma concentração de 2 ppm_v em um ciclo de operação.

	Escala da Coluna	Planta Piloto	Planta Industrial
Paligorsquita (775 °C)	Quantidade (kg)	43	13 546
	Volume (L)	202 897	64 508 800
	Razão (L/kg)	4718,5	4762,2
Zeolita Natural (775 °C)	Quantidade (kg)	41	12 988
	Volume (L)	180 701	57 471 120
	Razão (L/kg)	4407,3	4424,9
Bauxita (850 °C)	Quantidade (kg)	49	15 374
	Volume (L)	155 104	59 034 960
	Razão (L/kg)	3165,4	3839,9

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 26 – Análise de investimento em material mineral ao longo de 5 anos.

Adsorventes	Dados	Planta Industrial
Paligorsquita (775 °C)	Nº de Cargas	3,7
	Massa Adsorvente (ton)	49,9
	Volume de Gás (milhões de L)	237,8
	Custo com Adsorvente (R\$)	132 848,54
Zeolita Natural (775 °C)	Nº de Cargas	4,1
	Massa de Adsorvente (ton)	53,8
	Volume de Gás (milhões de L)	237,8
	Custo com Adsorvente (R\$)	967 503,27
Bauxita (850 °C)	Nº de Cargas	4
	Massa de Adsorvente (ton)	61,5
	Volume de Gás (milhões de L)	236,1
	Custo com Adsorvente (R\$)	6 733,77

Fonte: elaborado pelo autor.

A partir desses valores se conclui que, em uma planta em escala piloto, os parâmetros de operacionais prevalecem sobre os parâmetros de adsorção do material do processo. Há uma ligeira vantagem entre a razão de litros de gás tratado por quilogramas de adsorvente em escala industrial.

A bauxita tratará quase o mesmo volume de gás utilizando mais material. Enquanto que o processo com Zeolita natural se utiliza menos material, e quando se emprega a Paligorsquita se obtém o maior volume de gás tratado (pois, é que possui a maior capacidade de adsorção no equilíbrio) com pouco mais de material que a Zeolita natural.

No entanto, a bauxita consegue tratar um maior volume de gás que a Zeolita Natural mesmo possuindo uma menor capacidade máxima de adsorção devido a maior quantidade de material empregado nas 4 cargas.

Ao estabelecer o foco no volume de gás tratado e no custo com adsorvente principalmente, a bauxita leva ampla vantagem no processo.

Agrega-se ao isto, o fato de que as características de adsorção da bauxita estão muito próximas nas temperaturas 775 e 850 °C para efeitos de comparação na simulação computacional dos tempos e de todos esses dados (ver seção 5.6.2).

6. CONCLUSÃO

Os resultados do FRX demonstram que os seis materiais minerais adsorventes possuem majoritariamente alumina e sílica, conforme esperado pela bibliografia. Também são importantes para confirmar que não possuem em sua composição compostos de sódio – metal alcalino de interesse nos experimentos – significativos. O único metal alcalino presente nos materiais minerais em estudo é o cálcio em forma de óxido, sendo bem relevante na composição da Paligorsquita.

Outro resultado interessante da análise FRX é a percepção de a Bauxita ser o único material testado com alumina representando mais de 50% da sua composição natural, sendo um dos materiais mais promissores entre os seis estudados.

Utilizando a composição dos materiais obtida com o FRX como referencial, as análises de MEV-EDS e de DRX, quantitativa e qualitativamente em respectivo, foram avaliadas criticamente com a percepção dos resultados antes e depois dos experimentos com fonte salina. Ambas as análises confirmam a captura do metal alcalino pelos materiais. Os resultados do MEV são pouco animadores, pois mostram um incremento mássico inferior a 10% em todos os seis materiais⁶. Já a análise de mudança de fases nos materiais no comparativo corrobora com o que já foi apresentado pela literatura: formação de fases por meio de reação química – o que ocorreu tanto em condição de atmosfera úmida como seca⁷.

Por outro lado, os resultados do ICP-OES indicam que a captura do sódio se deve basicamente a processo físico de atração entre o material adsorvente e o metal alcalino, visto que a leitura é sobre o material dessorvido. Portanto, as quatro caracterizações confirmam que processo ocorre nessas condições extremas, embora não possam ser conclusivos sobre o melhor material entre o seis. A segunda análise inclusive é sobre o tipo de adsorção com indícios não comprovados da ocorrência dos dois tipos

⁶ Enfatiza-se que tais resultados foram obtidos para os 6 materiais minerais nos experimentos do Forno Mufla.

⁷ A umidade necessária para a reação neste caso é conferida pela umidade da atmosfera ambiente no sistema do Forno Mufla durante o início dos ensaios.

concomitantemente.

Quanto à análise textural das amostras por meio de isotermas de nitrogênio antes da realização dos experimentos, pode-se afirmar que a adsorção física também ocorre devido à presença de histereses: fenômeno ocasionado principalmente pela diferença de pressão durante a condensação capilar e ao mecanismo de preenchimento e despreenchimento do poro durante o ciclo de adsorção-dessorção, e influenciado pela geometria dos poros. Assim como a ocorrência de reações químicas (quimissorção), a presença de histereses na isoterma é mais opção para justificar a irreversibilidade do processo de adsorção em tais condições.

Conclui-se também que Argila Verde, mesmo apresentando área superficial, volume total de poros e volume de microporos superiores ao da Paligorsquita, não é um material interessante após analisar os demais resultados. A possibilidade de a Zeolita Natural e de a Bauxita serem materiais promissores por essas análises foram confirmadas nos demais resultados.

Outra conclusão pode ser observada na análise textural após os experimentos: a área superficial, o volume de total de poros e de microporos foram reduzidos a zero – com exceção da Bauxita – evidenciando o preenchimento os poros durante os ensaios.

Os resultados termogravimétricos apontam a tendência de a Bauxita ser o material mais promissor por demonstrar melhor performance em mais condições experimentais empregadas (observe a Tabela 7, página 82). Argila Verde, a Zeolita Natural, Diatomita e a Paligorsquita seriam as possíveis segundas melhores opções, enquanto o Caulim estaria em último plano. Entretanto, ao criticar os resultados da termogravimetria conjuntamente com isotermas de adsorção formadas experimentalmente a 775 °C e com auxílio dos dados gerados por meio de simulação (ZTM, Leito Fixo Útil e Tempo de Operação) indicam possibilidades mais concretas para os seguintes adsorventes minerais, em sequência de prioridade: Paligorsquita, Zeolita Natural e Bauxita.

Embora a Bauxita esteja apresentada como a última opção no parágrafo anterior, a análise econômica operacional para o estudo de caso – conforme os dados explanados na Tabela 28, página 103 – exhibe a Bauxita como o adsorvente com mais potencial de mercado sendo o de menor custo para tratar

o mesmo volume e gás com mais material, mas de certo modo equivalente na ótica temporal de 5 anos – a mesma quantidade de carga em números absolutos.

Deste modo, como sugestões para trabalhos futuros e complementares temos:

- Investigar se o elevado percentual de alumina na composição da Bauxita está relacionado com seu comportamento único nas condições úmida e seca em altas temperaturas;
- Montar uma unidade experimental de leito fixo para construir curvas de ruptura experimentais de leito fixo para comparação com os resultados da simulação dos dois modelos, e assim refinar o ajuste dos parâmetros;
- Investigar se o percentual significativo de óxido de cálcio na Paligorsquita tem alguma relação com seu bom desempenho no processo;
- Confirmar relação entre quimissorção e fisissorção e a simultaneidade delas em condições críticas de temperatura;
- Realizar experimentos termogravimétricos com parâmetros mais detalhados em intervalos temporais menores a fim de avaliar a eficiência dos materiais em relação ao tempo de exposição ao fenômeno nas devidas condições de operação;
- Certificação do volume de mesoporos e macroporos dos 6 materiais para correta classificação quanto ao tipo de poro predominante;
- Montar uma unidade experimental em leito fixo dotada de dispositivo de detecção online por espectrometria de massa de alta resolução a alta pressão, para realizar experimentos de curvas de rupturas de íons em correntes gasosas a elevada temperatura, e para validar as simulações experimentalmente específicas ao estudo dos modelos dinâmicos propostos. Todavia, essa etapa está destinada para trabalhos futuros;
- Realização de ensaio textural com mesma ou outra metodologia para a Bauxita após o processo de adsorção para buscar

justificativas para a não nulidade da área superficial, volume total de poros e de microporos na Tabela 3, página 68.

REFERÊNCIAS

1. PEREIRA, E. G.; et al.; Sustainable energy: A review of gasification technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012. v. 16, n. 7, p. 4753-4762.
2. KIRKELS, A. F.; VERBONG, G. P. J.; Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011. v. 15, n. 1, p. 471-481.
3. FAAIJ, A. P. C.; Bio-energy in Europe: changing technology choices. **Energy Policy**, 2006. v. 34, n. 3, p. 322-342.
4. STEMMLER, M.; TAMBURRO, A.; MÜLLER, M.; Laboratory investigations on chemical hot gas cleaning of inorganic trace elements for the “UNIQUE” process. **Fuel**, 2013. v. 108, p. 31-36.
5. GEERLINGS, J. J. C.; et al.; Fischer–Tropsch technology — from active site to commercial process. **Applied Catalysis A: General**, 1999. v. 186, n. 1–2, p. 27-40.
6. KAEWPANHA, M.; et al.; Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass. **Fuel Processing Technology**, 2014. v. 120, p. 106-112.
7. PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS A.; Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010. v. 14, n. 9, p. 2841-2851.
8. LIU, H.; et al.; A thermodynamic study of hot syngas impurities in steel reheating furnaces – Corrosion and interaction with oxide scales. **Energy**, 2014. v. 77, p. 352-361.
9. MOUD, P.H.; et al.; Effect of gas phase alkali species on tar reforming catalyst performance: Initial characterization and method development. **Fuel**, 2015. v. 154, p. 95-106.
10. PRABHANSU, M.; et al.; A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015. v. 3, n. 2, p. 689-702.
11. DAYTON, D.C.; BELLE-OUDRY, D.; NORDIN, A.; Effect of Coal Minerals on Chlorine and Alkali Metals Released during Biomass/Coal Cofiring. **Energy & Fuels**, 1999. v. 13, n. 6, p. 1203-1211.
12. TRAN, K.-Q.; et al.; On the application of surface ionization detector for the study of alkali capture by kaolin in a fixed bed reactor. **Fuel**, 2004. v. 83, n. 7–8, p. 807-812.
13. DAVIS, B. H.; Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, 2002. v. 71, n. 3–4, p. 249-300.
14. BORG, O.; et al.; Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer-Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition. **Journal of Catalysis**, 2011. v. 279, n. 1, p. 163-173.
15. PRAPAN, K. T. V.; TSUTSUMI, A.; Catalytic effects of potassium on lignin steam gasification with γ -Al₂O₃ as a bed material. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2008. v. 25, n. 4, p. 6.
16. LI, J.; et al.; Effects of alkali on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch

- synthesis: CO chemisorptions study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2015. v. 396: p. 174-180.
17. LONG, J.; et al.; Release characteristics of alkali and alkaline earth metallic species during biomass pyrolysis and steam gasification process. **Bioresource Technology**, 2012. v. 116, p. 278-284.
 18. TRAN, K.-Q.; et al.; A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector. **Fuel**, 2005. v. 84, n. 2–3, p. 169-175.
 19. ERBEL, C.; et al.; Continuous in situ measurements of alkali species in the gasification of biomass. **Proceedings of the Combustion Institute**, 2013. v. 34, n. 2, p. 2331-2338.
 20. SALO, K.; MOJTAHEDI, W.; Fate of alkali and trace metals in biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, 1998. v. 15, n. 3, p. 263-267.
 21. UBEROI, M.; PUNJAK, W. A.; SHADMAN, F.; The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents. **Progress in Energy and Combustion Science**, 1990. v. 16, n. 4, p. 205-211.
 22. TURN, S.Q.; KINOSHITA, C.M.; ISHIMURA, D.M.; Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching. **Biomass and Bioenergy**, 1997. v. 12, n. 4, p. 241-252.
 23. ESCOBAR, I.; et al.; Alkali removal from hot flue gas by solid sorbents in pressurized pulverized coal combustion. *Powder Technology*, 2008. v. 180, n. 1–2, p. 51-56.
 24. KYI, S.; CHADWICK, B. L.; Screening of potential mineral additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion. **Fuel**, 1999. v. 78, n. 7, p. 845-855.
 25. BARTHOLOMEW, C.H.; Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, 2001. v. 212, n. 1–2, p. 17-60.
 26. KEYVANLOO, K.; et al.; Kinetics of deactivation by carbon of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst: Effects of CO and H₂ partial pressures. **Journal of Catalysis**, 2015. v. 327, p. 33-47.
 27. LILLEBØ, A. H.; et al.; The effect of alkali and alkaline earth elements on cobalt based Fischer–Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, 2013. v. 215, p. 60-66.
 28. BECIDAN, M.; et al.; Ash related behaviour in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures. **Biomass and Bioenergy**, 2012. v. 41, p. 86-93.
 29. TSAKOUMIS, N. E.; et al.; Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**, 2010. v. 154, n. 3-4, p. 162-182.
 30. SAIB, A. M.; et al.; Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Catalysis Today**, 2010. v. 154, n. 3-4, p. 271-282.
 31. LEE, S. H. D.; et al.; SHORT COMMUNICATION Alkali-Vapor Emission from PFBC of Illinois Coals. **Combustion Science and Technology**, 1992. v. 86, n. 1-6, p. 327-336.
 32. YUDOVICH, Y. E.; KETRIS, M. P.; Chlorine in coal: A review. **International Journal of Coal Geology**, 2006. v. 67, n. 1–2, p. 127-144.
 33. ESCOBAR, I.; MÜLLER, M.; Alkali Removal at about 1400 °C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 2. Sorbents and Sorption Mechanisms. **Energy & Fuels**, 2007. v. 21, n. 2, p. 735-743.

34. LI, Y.; et al.; Adsorption of NaCl Vapor at Elevated Temperature on Mineral Adsorbents. **Energy & Fuels**, 2007. v. 21, n. 6, p. 3259-3263.
35. ZHENG, Y.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A.D.; A kinetic study of gaseous potassium capture by coal minerals in a high temperature fixed-bed reactor. **Fuel**, 2008. v. 87, n. 15–16, p. 3304-3312.
36. DOU, B.; et al.; Single and Combined Removal of HCl and Alkali Metal Vapor from High-temperature Gas by Solid Sorbents. **Energy & Fuels**, 2007. v. 21, n. 2, p. 1019-1023.
37. DOU, B.; et al.; Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal-derived gas by solid sorbents. **Fuel Processing Technology**, 2003. v. 82, n. 1, p. 51-60.
38. WOLF, K. J.; et al.; Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion. **Energy & Fuels**, 2004. v. 18, n. 6, p. 1841-1850.
39. TAKUWA, T.; NARUSE, I.; Detailed kinetic and control of alkali metal compounds during coal combustion. **Fuel Processing Technology**, 2007. v. 88, n. 11–12, p. 1029-1034.
40. TURN, S. Q.; A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle power generation applications. **Fuel and Energy Abstracts**, 1999. v. 40, n. 4, p. 274.
41. WEI, X.; SCHNELL, U.; HEIN, K. R. G.; Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. **Fuel**, 2005. v. 84, n. 7–8, p. 841-848.
42. OLIVEIRA, L. C. C.; et al.; Mineral sorbents for downstream sodium capture in biomass gasifiers. **Fuel Processing Technology**, 2015.
43. RUTHVEN, D. M.; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1984, New York: John Wiley & Sons.
44. WAINDICH, A.; MÜLLER, M.; Alkali removal at 1400 °C under gasification conditions. **Fuel**, 2014. v. 116, p. 889-893.
45. MÜLLER, M.; Integration of hot gas cleaning at temperatures above the ash melting point in IGCC. **Fuel**, 2013. 108: p. 37-41.
46. MOUNDOUNGOU, I.; et al.; Reduction of ASR expansion in concretes based on reactive chert aggregates: Effect of alkali neutralisation capacity. **Construction and Building Materials**, 2014. v. 54, p. 147-162.
47. MONKHOUSE, P.; On-line spectroscopic and spectrometric methods for the determination of metal species in industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011. v. 37, n. 2, p. 125-171.
48. SAHANA, S.; BHARADWAJ, P. K.; Detection of alkali and alkaline earth metal ions by fluorescence spectroscopy. **Inorganica Chimica Acta**, 2014. v. 417, p. 109-141.
49. WELLINGER, M.; et al.; Online elemental analysis of process gases with ICP-OES: A case study on waste wood combustion. **Waste Management**, 2012. v. 32, n. 10, p. 1843-1852.
50. BLÄSING, M.; MÜLLER, M.; Investigations on the influence of steam on the release of sodium, potassium, chlorine, and sulphur species during high temperature gasification of coal. **Fuel**, 2012. v. 94, p. 137-143.
51. PORBATZKI, D.; Freisetzung anorganischer Spezies bei der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe. **RWTH Aachen**, 2008.

52. LU, Y.; et al.; Alkali dilution of blood samples for high throughput ICP-MS analysis—comparison with acid digestion. **Clinical Biochemistry**, 2015. v. 48, n. 3, p. 140-147.
53. KRACHLER, M.; et al., Method development for the determination of alkali metals in samples from pyrochemical reprocessing using ICP-OES and comparison with sector field ICP-MS. **Microchemical Journal**, 2012. v. 105, p. 9-14.
54. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; **Adsorption by Powders & Porous Solids**. San Diego, CA: Academic Press, 1999.
55. DO, D. D.; Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering. **London: Imperial College Press**, 1998. v. 2.
56. KNAEBEL, K. S.; Adsorbent selection. **Adsorption Research Inc.**, June 2004), 1999.
57. DROWART, J.; GOLDFINGER, P.; Die Massenspektrometrie Anorganischer Systeme bei Hohen Temperaturen. **Angew. Chem.**, 1967. v. 79, p. 589.
58. LUNA, F. M. T.; **Adsorção de compostos poliaromáticos em materiais nanoporosos**, in Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química. 2007, Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
59. LIANG, J.; SCHOENAU, J.J.; Development of Resin Membranes as a Sensitive Indicator of Heavy Metal Toxicity in the Soil Environment. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 1995. v. 59, n. 2-4, p. 265-275.
60. KLEINÜBING, S. J.; **Remoção de cádmio, chumbo, e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**, in Engenharia Química. 2006, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
61. GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. 1993: PTR Prentice Hall.
62. MCCABE, W. L.; SMITH, J.; HARRIOTT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. 2005: McGraw-Hill Education.
63. HARBEM, P. W.; **The Industrial Minerals Handbook**, D. Industrial Minerals, Editor. 1995: London. p. 253.
64. SMITH, P.; The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. **Hydrometallurgy**, 2009. v. 98, n. 1–2, p. 162-176.
65. VELDE, B.; Green Clay Minerals, in Treatise on Geochemistry (Second Edition). **Elsevier**, 2014. p. 351-364.
66. ATUI, M. B.; LAZZARI, F. A.; LAZZARI, S. M. N.; Avaliação de metodologia para detecção de resíduos de terra diatomácea em grãos de trigo e farinha, in **Revista Instituto Adolfo Lutz**: São Paulo.
67. JONES, B. F.; CONKO, K. M.; **Chapter 3 - Environmental Influences on the Occurrences of Sepiolite and Palygorskite: A Brief Review**, in Developments in Clay Science, G. Emilio and S. Ariei, Editors. 2011, Elsevier. p. 69-83.
68. OLIVEIRA, A. M. B. M. D.; **Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – Estudos Cinéticos e do Equilíbrio** in Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, 2011.
69. SOLMUŞ, I.; et al.; Adsorption properties of a natural zeolite–water pair for use in adsorption cooling cycles. **Applied Energy**, 2010. v. 87, n. 6,

- p. 2062-2067.
70. RAMEZANIANPOUR, A. A.; et al.; Micro and macro level properties of natural zeolite contained concretes. **Construction and Building Materials**, 2015. v. 101, n. 1, p. 347-358.
 71. **Comunicação Técnica para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**, in CT2005-131-00. 2005. p. 279-304.
 72. **Comunicação Técnica para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**, in CT2005-134-00. 2005. p. 399-411.
 73. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; **Chapter 3 - Methodology of Adsorption at the Gas-Solid Interface**, in **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 1999, Academic Press: London. p. 51-92.
 74. HAUL, R.; GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage**, Academic Press, London 1982. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1982. v. 86, n. 10, p. 957-957.
 75. CREMASCO, M. A.; **Fundamentos de transferência de massa**. 2002: Editora da Unicamp.
 76. GUIOCHON, G.; Preparative liquid chromatography. **Journal of chromatography A**, 2002. v. 965, n. 1-2, p. 129-161.
 77. **gPROMS, User Guide, in Advanced Process Modelling and Simulation**. 2004, Process Systems Enterprise.
 78. IUPAC Recommendations. **Pure Appl. Chem.**, 1994. v. 66: p. 1739.
 79. RAURET, G.; Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, 1998. v. 46, n. 3, p. 449-455.
 80. PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C.; **Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I. Cerâmica**, 2000. v. 46, p. 76-82.
 81. NEAMAN, A; SINGER, A.; The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: a review. **Geoderma**, 2004. v. 123, n. 3, p. 297-303.
 82. GARCÍA-ROMERO, E.; BARRIOS, M. S.; BUSTILLO REVUELTA, M. A.; Characteristics of a Mg-Palygorskite in miocene tocks, Madrid Basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, 2004. v. 52, n. 4, p. 484-494.
 83. HUNT, J. C. R.; Lewis Fry Richardson and his contributions to mathematics, meteorology, and models of conflict. **Annual Review of Fluid Mechanics**, 1998. v. 30, n. 1, p. xiii-xxxvi.

ANEXOS

O artigo de Wolf K. J. [38] apresenta a seguinte equação para o cálculo da concentração dos cloretos de sódio e de potássio na atmosfera do sistema:

$$C_{NaCl} = \frac{1}{K_{NaCl}} \left([I(NaCl^+)] + [I(Na^+)] + 2 \left\{ [I(Na_2Cl^+)] \frac{\sigma(NaCl)}{\sigma(Na_2Cl_2)} \right\} \right) \quad (1)$$

$$C_{KCl} = \frac{1}{K_{KCl}} \left([I(KCl^+)] + [I(K^+)] + 2 \left\{ [I(K_2Cl^+)] \frac{\sigma(KCl)}{\sigma(K_2Cl_2)} \right\} \right) \quad (2)$$

Em que:

- K é um fator de calibração;
- Para equação (1), $\frac{\sigma(NaCl)}{\sigma(Na_2Cl_2)}$ possui um valor de 0,66 [57] que é assumido através de forças eletrostáticas na dimerização do composto de sal durante o processo de ionização das fases para cada condição de operação do experimento;
- E os termos entre colchetes são os valores de intensidades médias de corrente elétrica obtidas pela espectrometria de massa durante a etapa de isoterma dos experimentos.

A calibração é feita da seguinte forma: um experimento termogravimétrico para o sal (NaCl) com isotermas de uma hora para as temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Para cada isoterma, calculou-se a perda de massa de sal e volume de gás argônio que circulou dentro desse intervalo de tempo, e assim, calcula-se uma concentração “bruta” de NaCl na fase vapor que foi arrastado pelo gás. Ainda para cada isoterma, calcula-se a intensidade de corrente média dos íons de sal detectados pelo espectrômetro de massa. O fator de calibração K é a relação entre a intensidade de corrente total (soma das intensidades médias para cada íon) e a

concentração de NaCl calculada para cada isoterma. Portanto, conclui-se que o fator de calibração é dependente da temperatura.

Então, basta substituir os valores na equação (1) ou (2), no caso de se usar cloreto de potássio, para calcular a concentração de sal na atmosfera do sistema de cada ensaio. A seguir uma tabela alguns valores de K para uma calibração padrão desde 500 °C até 900 °C com isotermas a cada 100 °C:

Em vácuo (5 mbar)

Tempo (min)	Volume de Arg. (L)	Temperatura (°C)	Perda de Massa (mg)	Conc. de NaCl (ppmv)	Íons Total (A)	K_{NaCl} (A/ppmv)
60,00	0,60	500	0,11	0,19	3,06E-10	1,61E-09
		600	0,23	0,38	3,56E-10	9,36E-10
		700	2,42	4,04	4,18E-10	1,03E-10
		800	34,32	57,19	5,43E-10	9,49E-12
		900	141,77	236,28	1,25E-09	5,29E-12

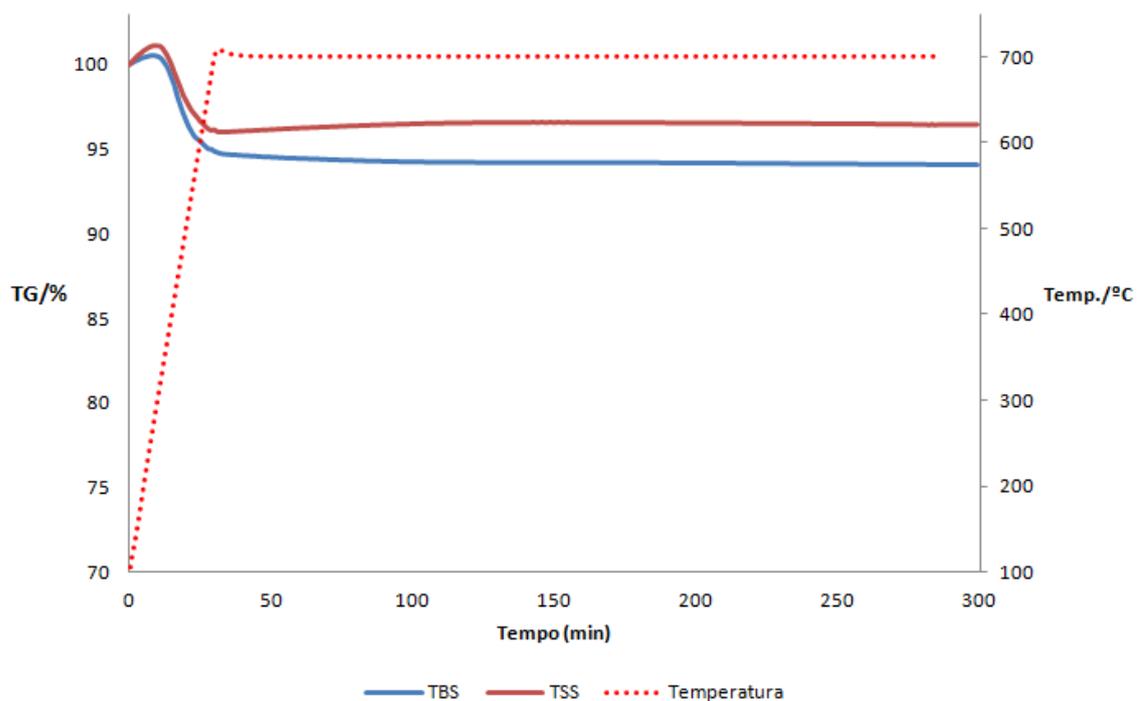
Pressão atmosférica (1 bar)

Tempo (min)	Volume de Arg. (L)	Temperatura (°C)	Perda de Massa (mg)	Conc. de NaCl (ppmv)	Íons Total (A)	K_{NaCl} (A/ppmv)
60,00	1,20	500	0,29	0,24	2,25E-12	9,28E-12
		600	0,17	0,15	2,34E-12	1,61E-11
		700	0,23	0,19	2,46E-12	1,27E-11
		800	2,21	1,85	2,68E-12	1,45E-12
		900	6,59	5,49	3,07E-12	5,59E-13

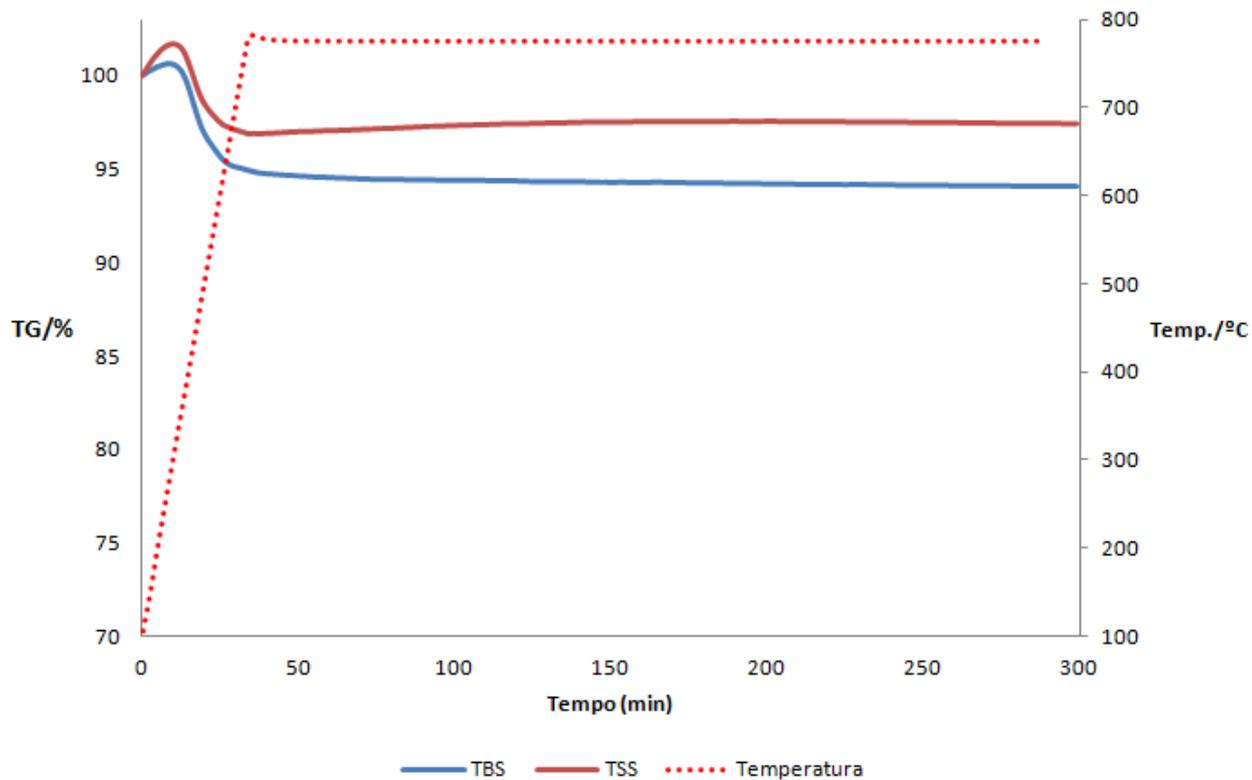
ANEXO A

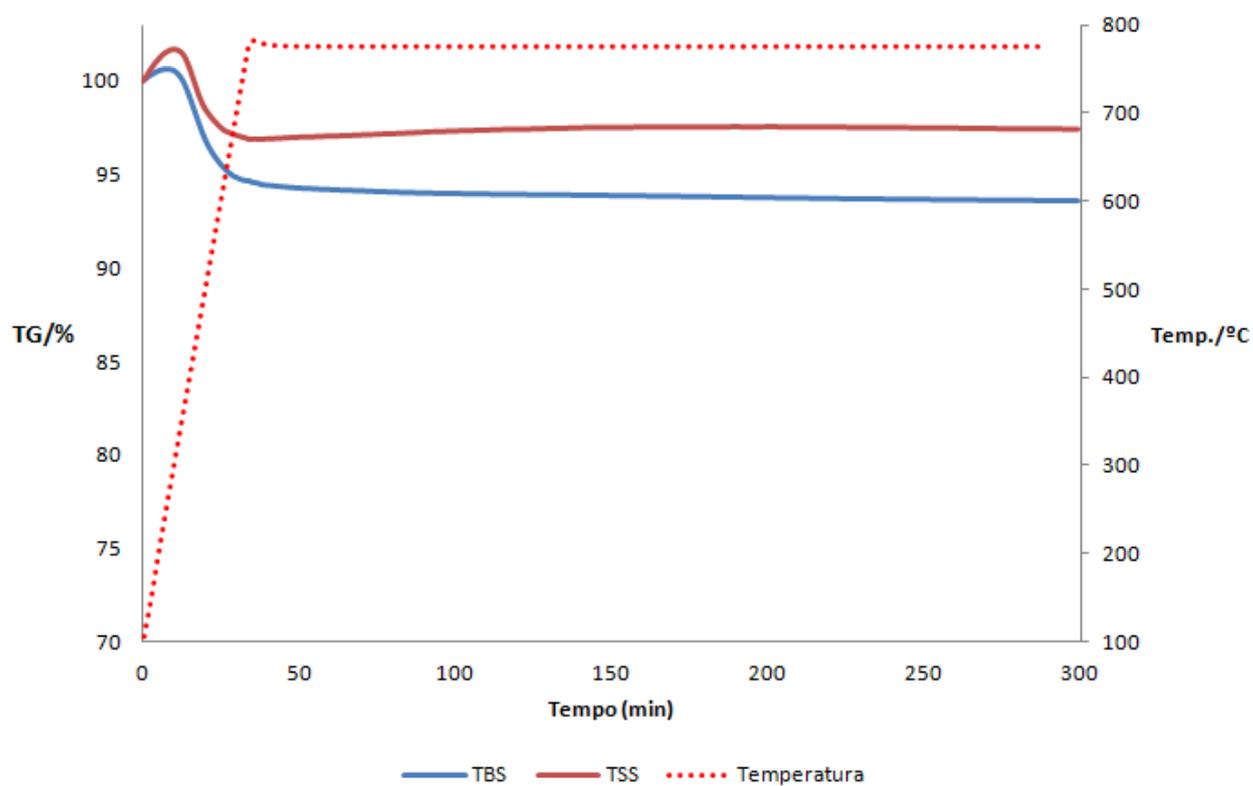
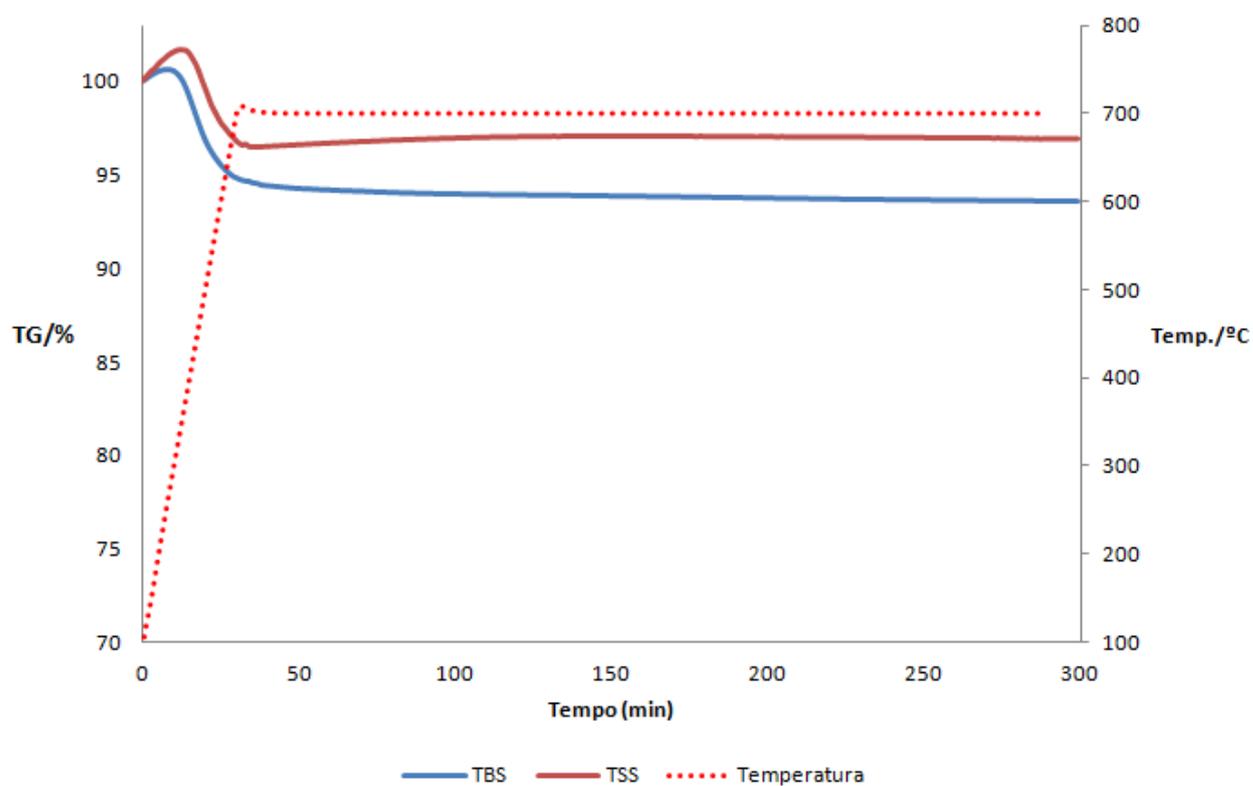
Ensaio em Atmosfera Seca

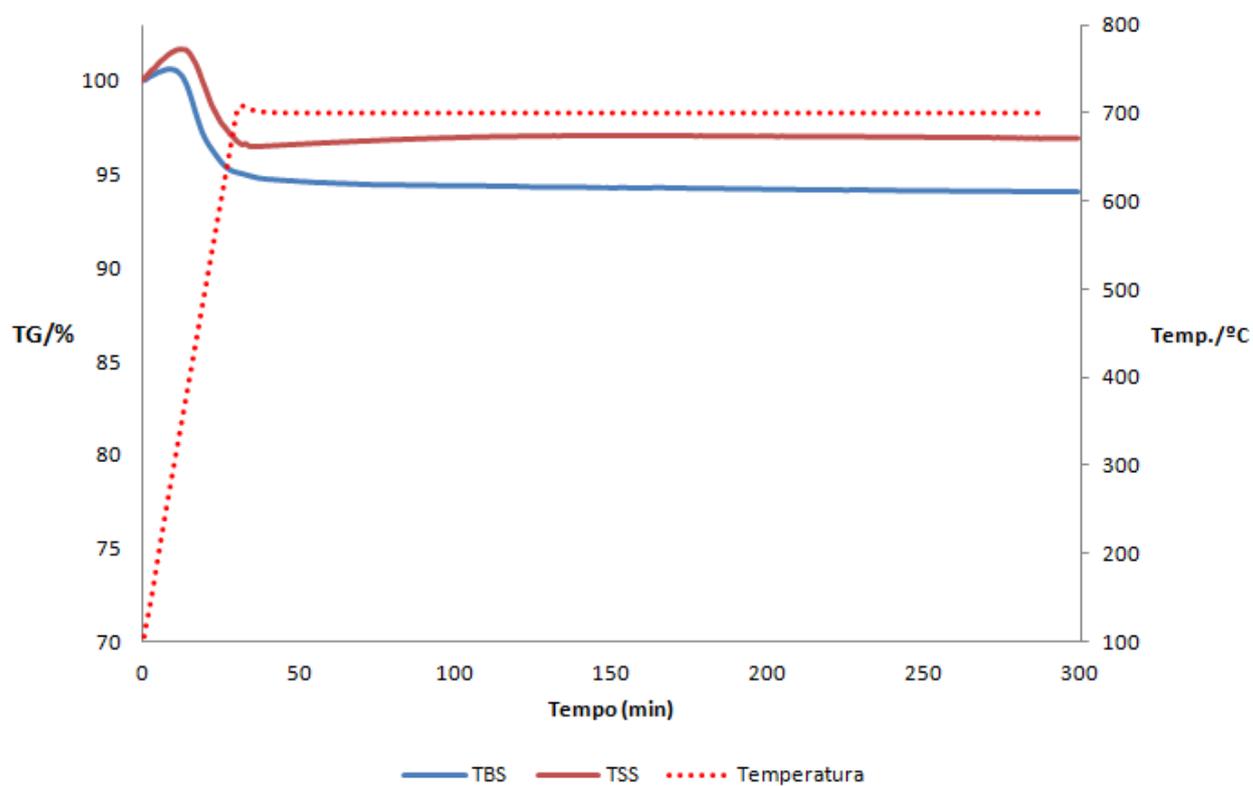
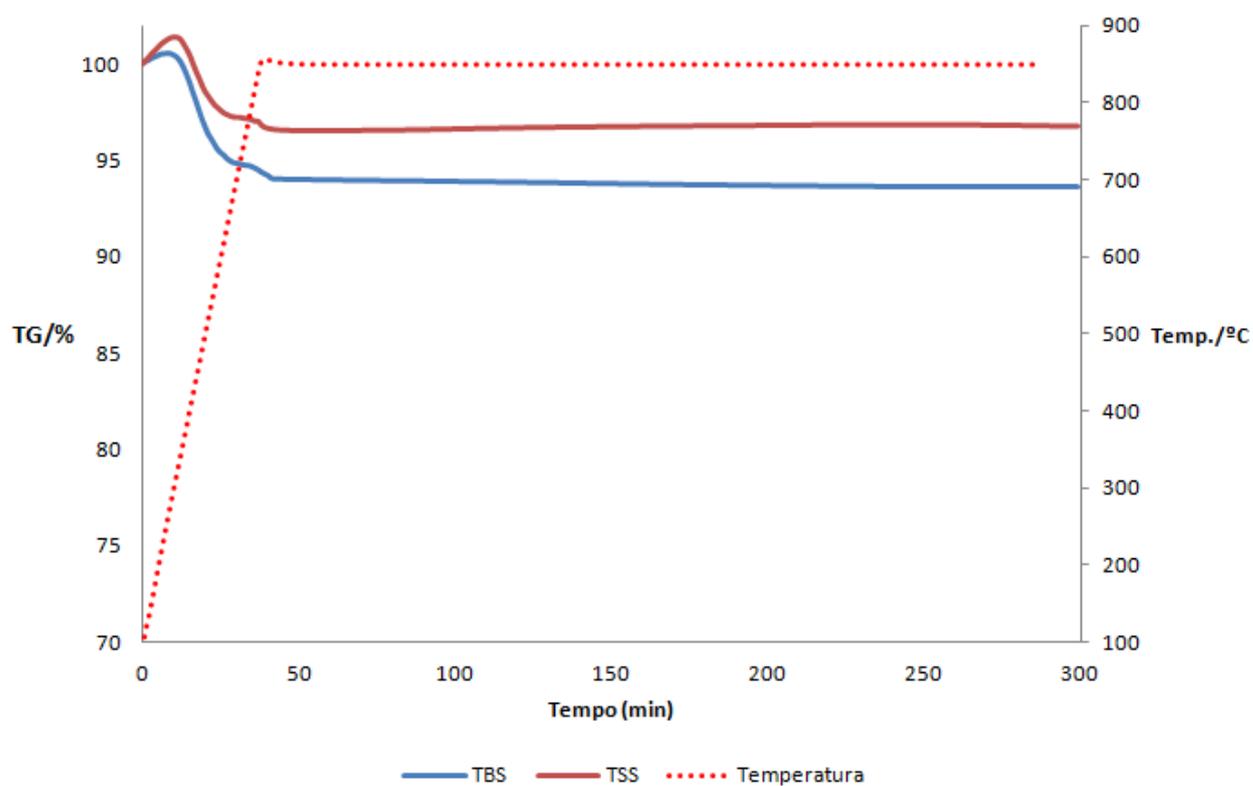
Argila Verde a 700 °C - 5 mbar

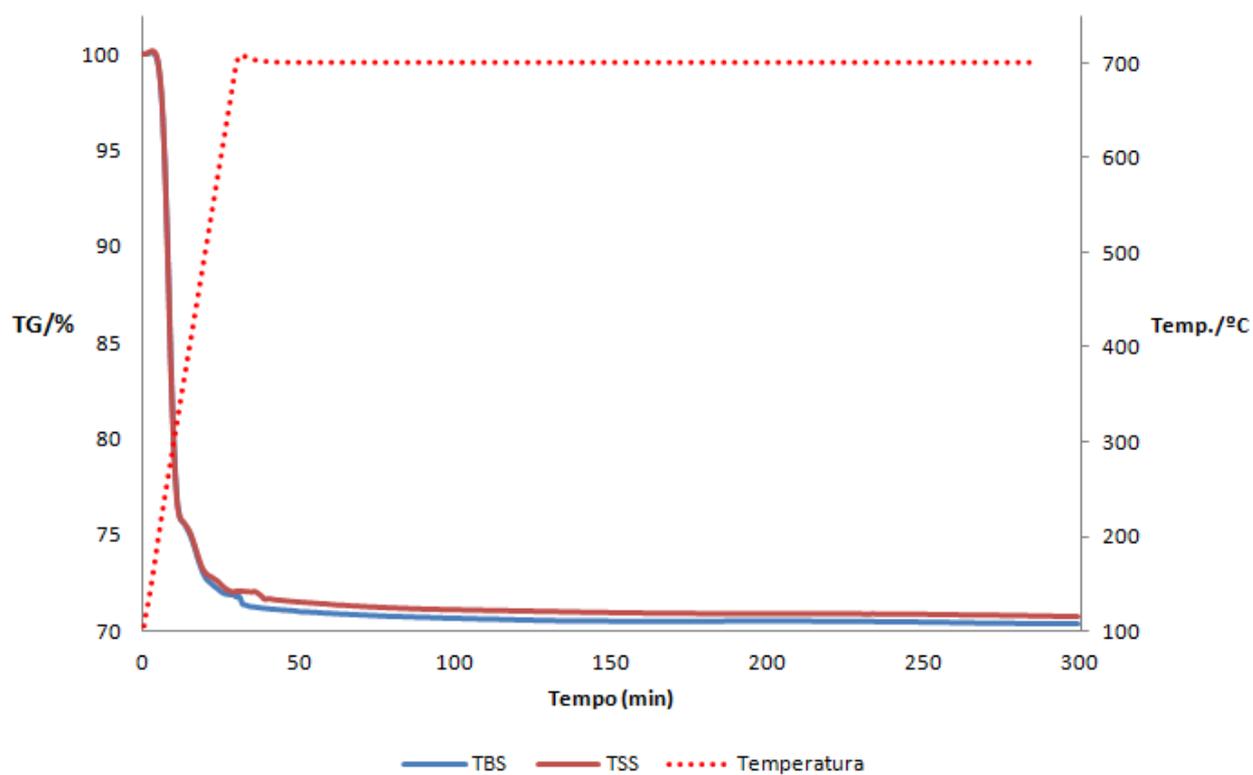
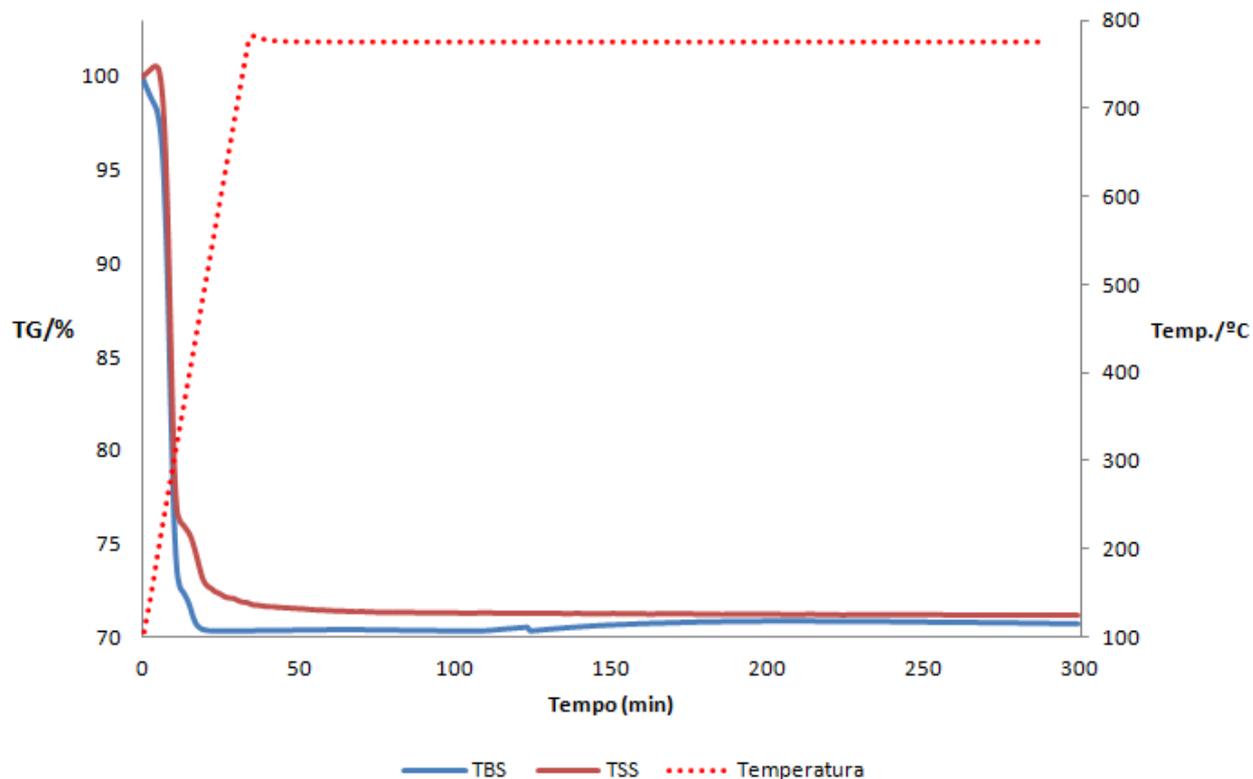


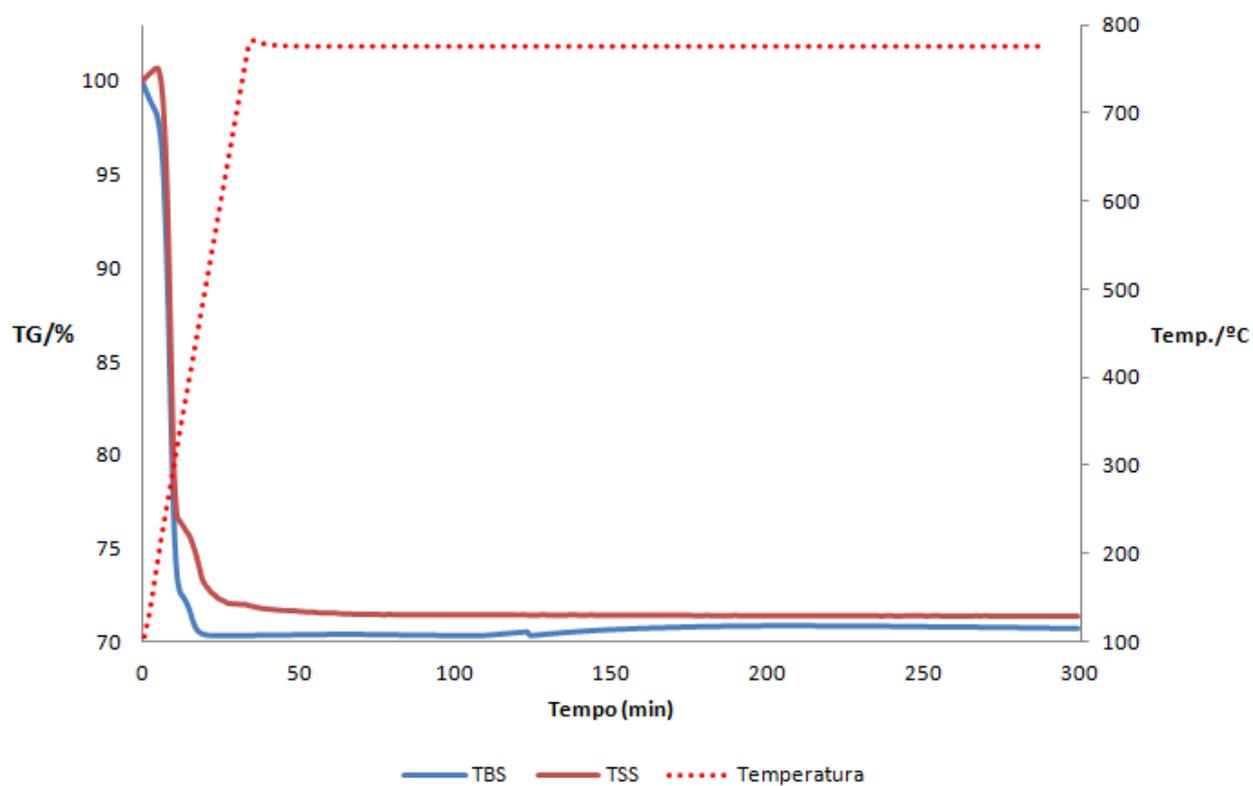
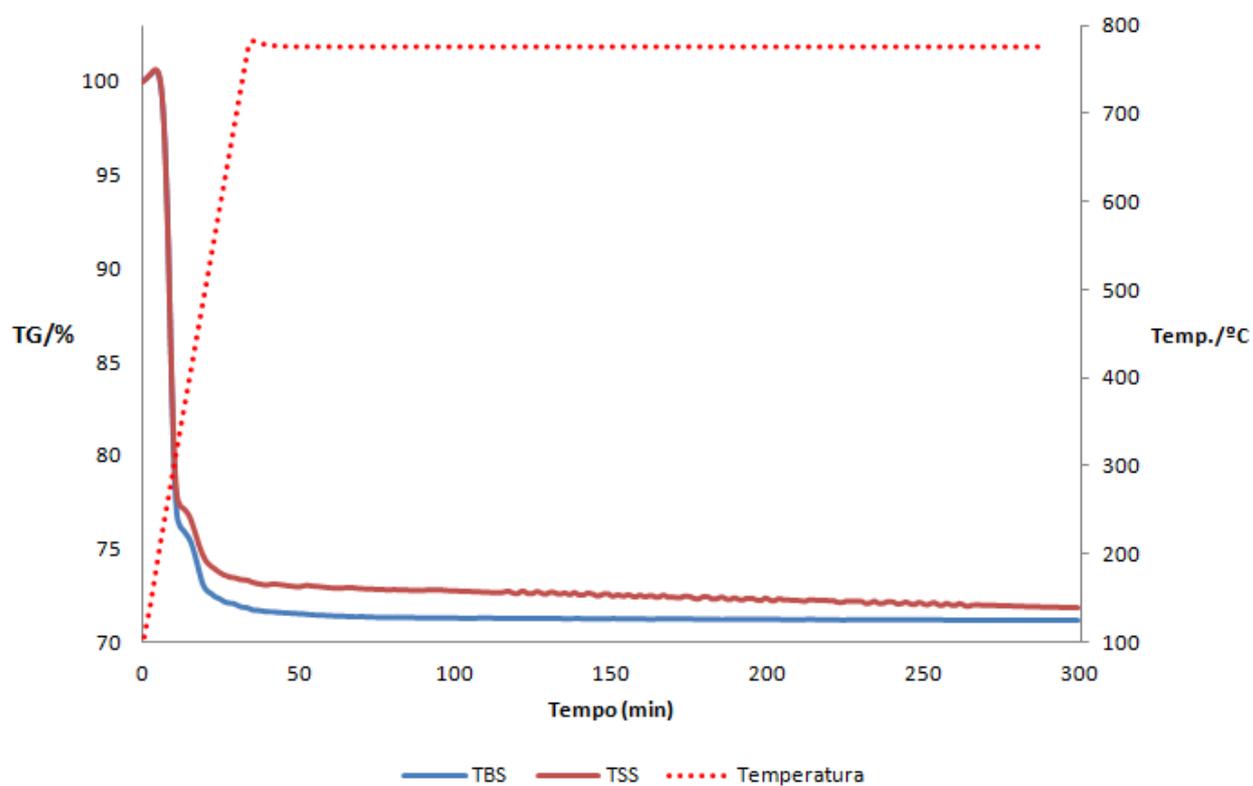
Argila Verde a 775 °C - 5 mbar (1)

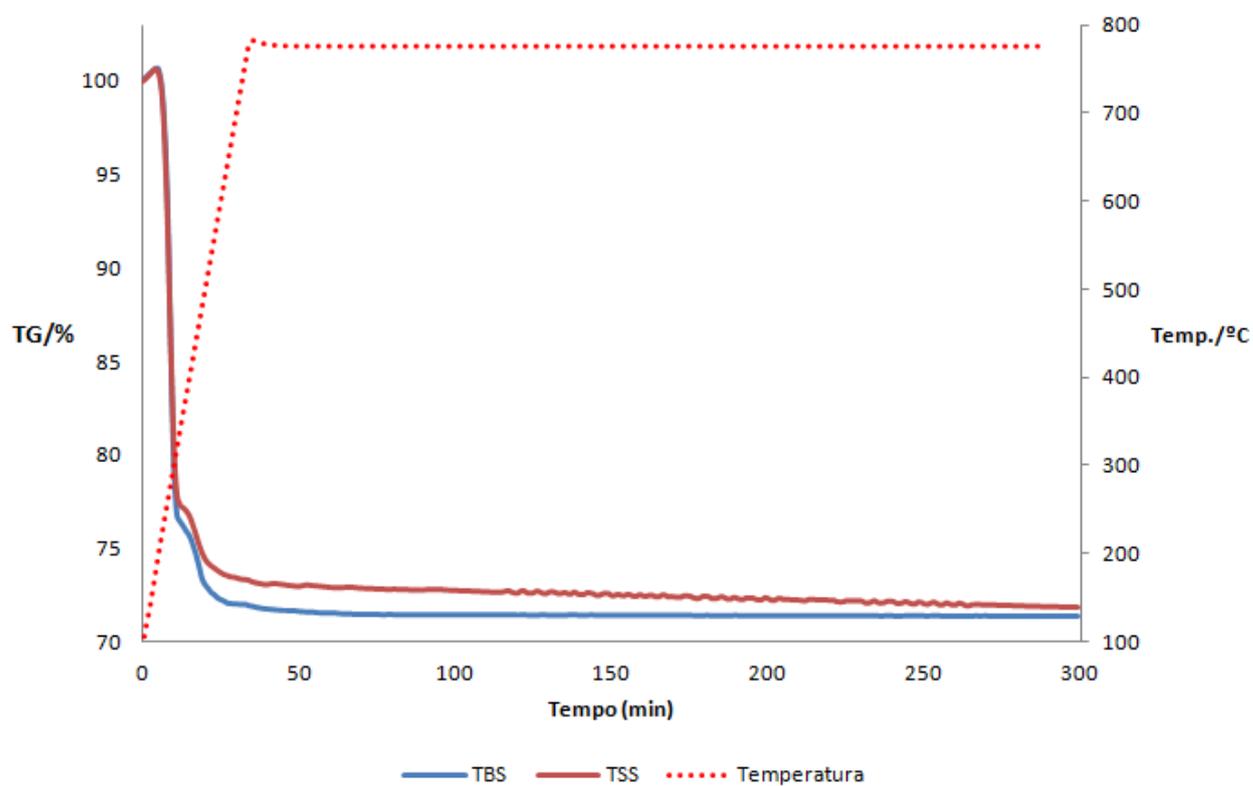
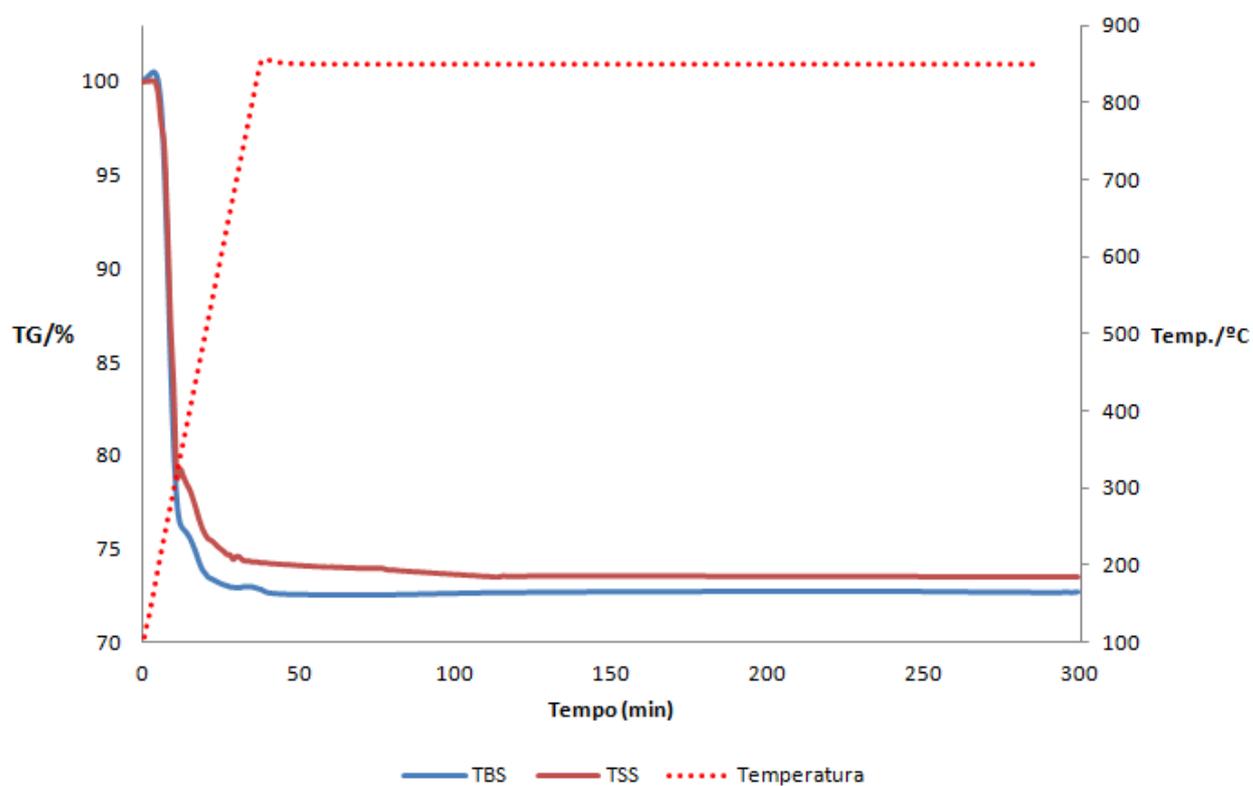


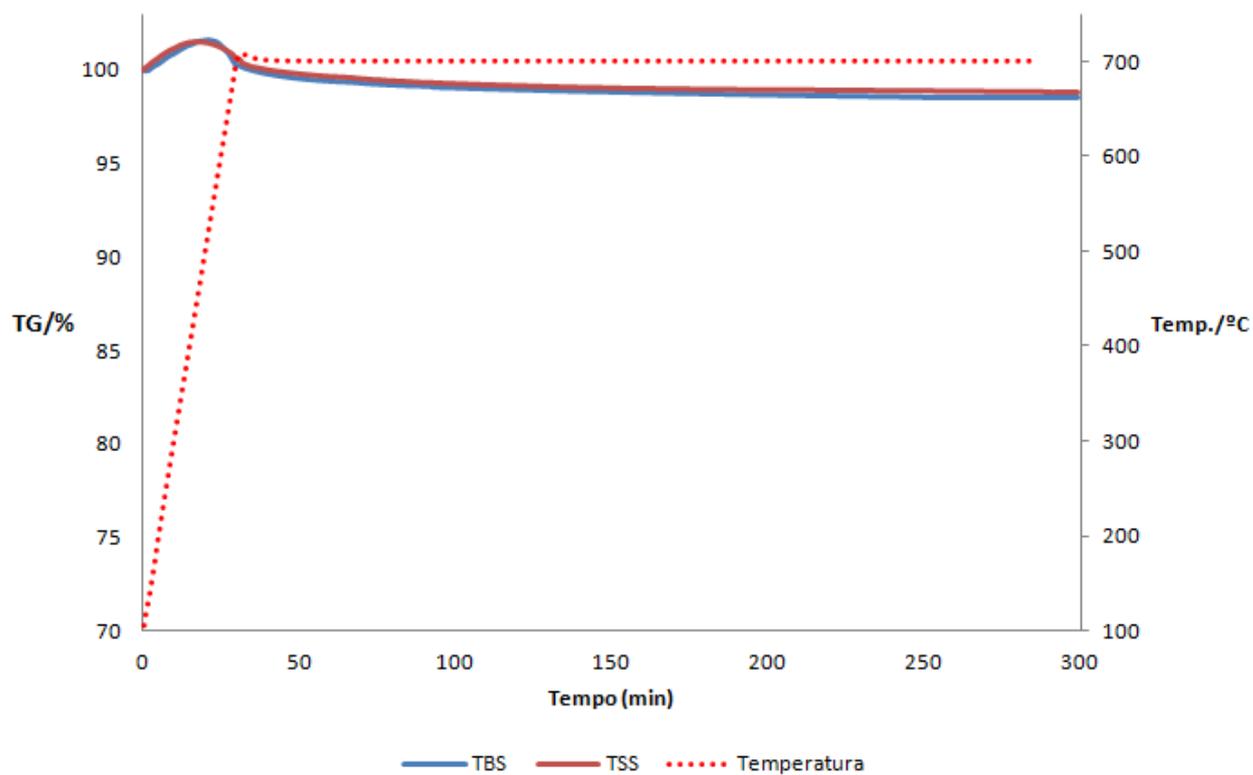
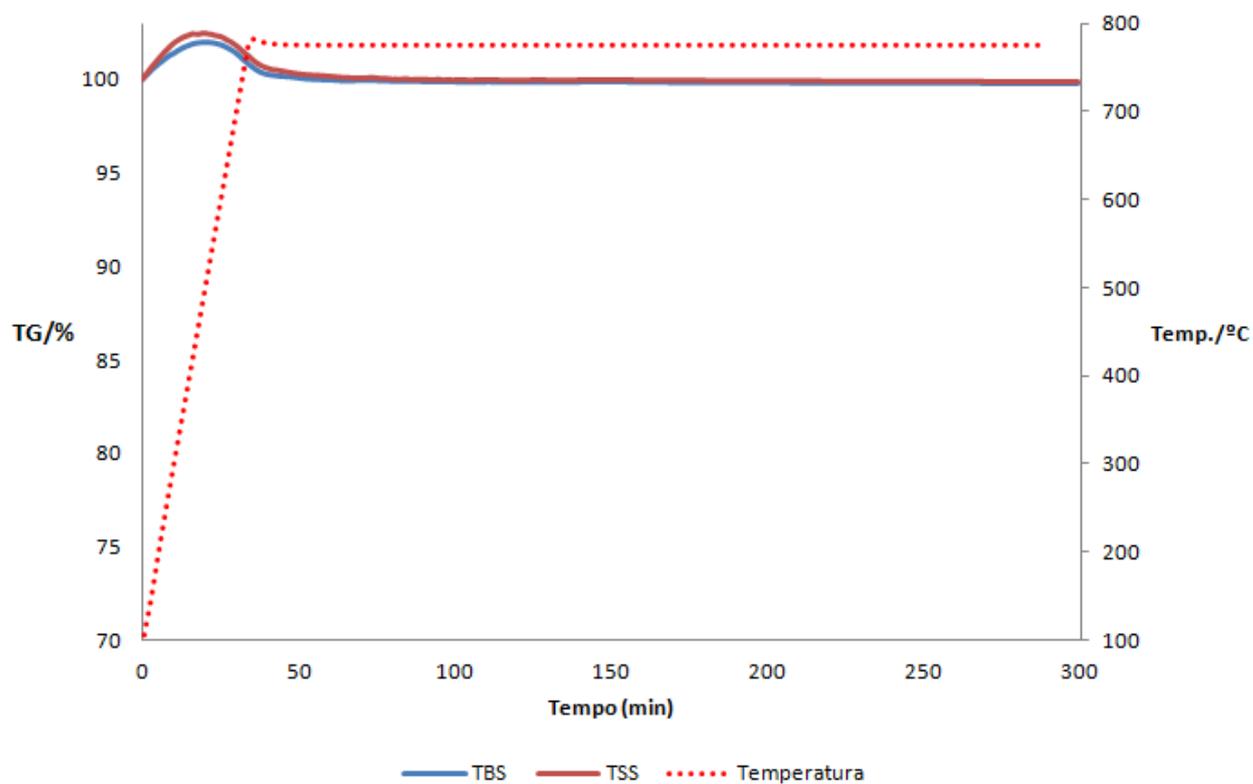
Argila Verde a 775 °C - 5 mbar (2)**Argila Verde a 775 °C - 5 mbar (3)**

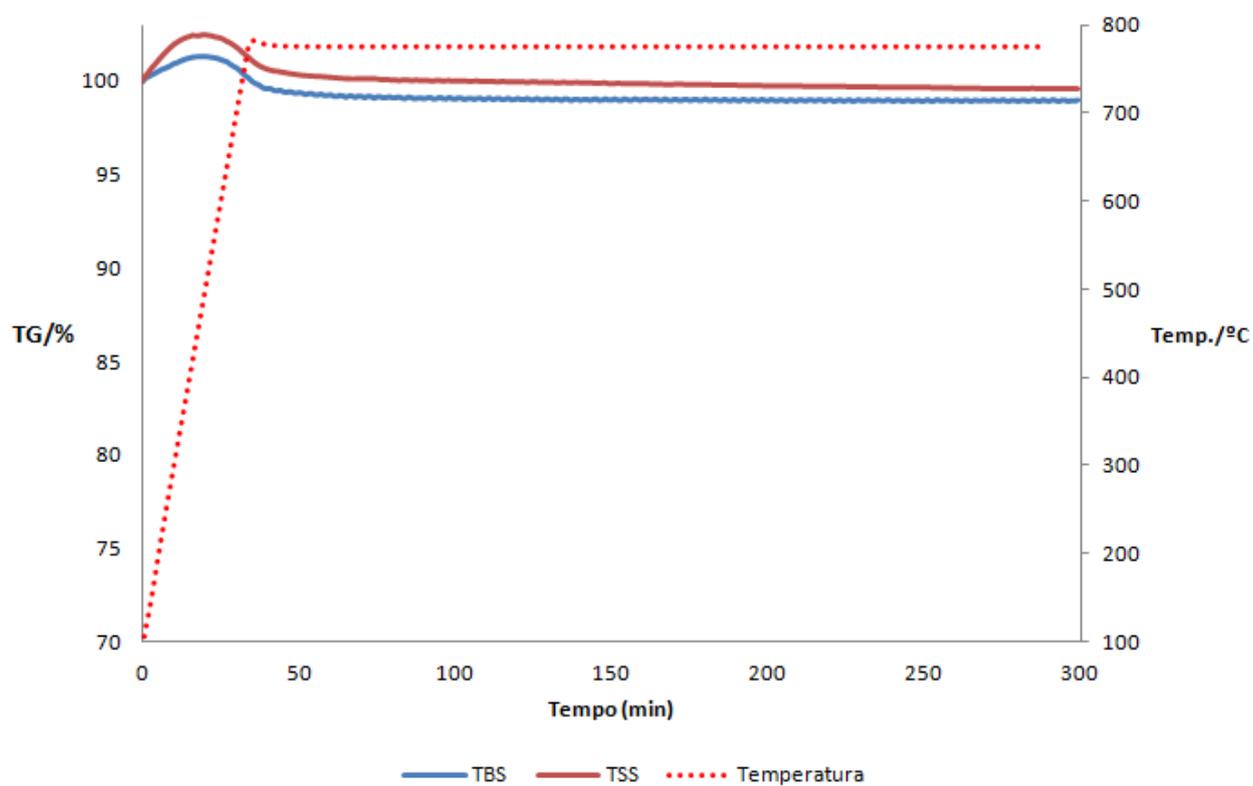
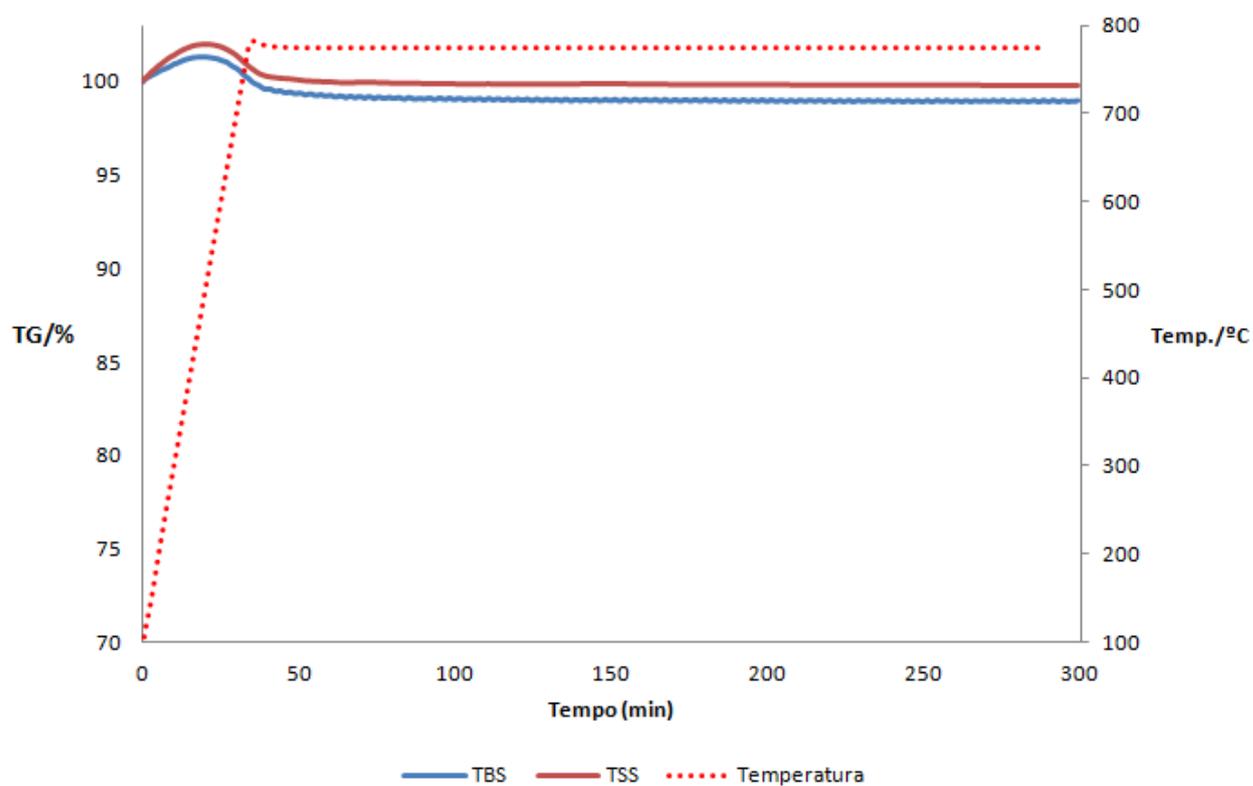
Argila Verde a 775 °C - 5 mbar (4)**Argila Verde a 850 °C - 5 mbar**

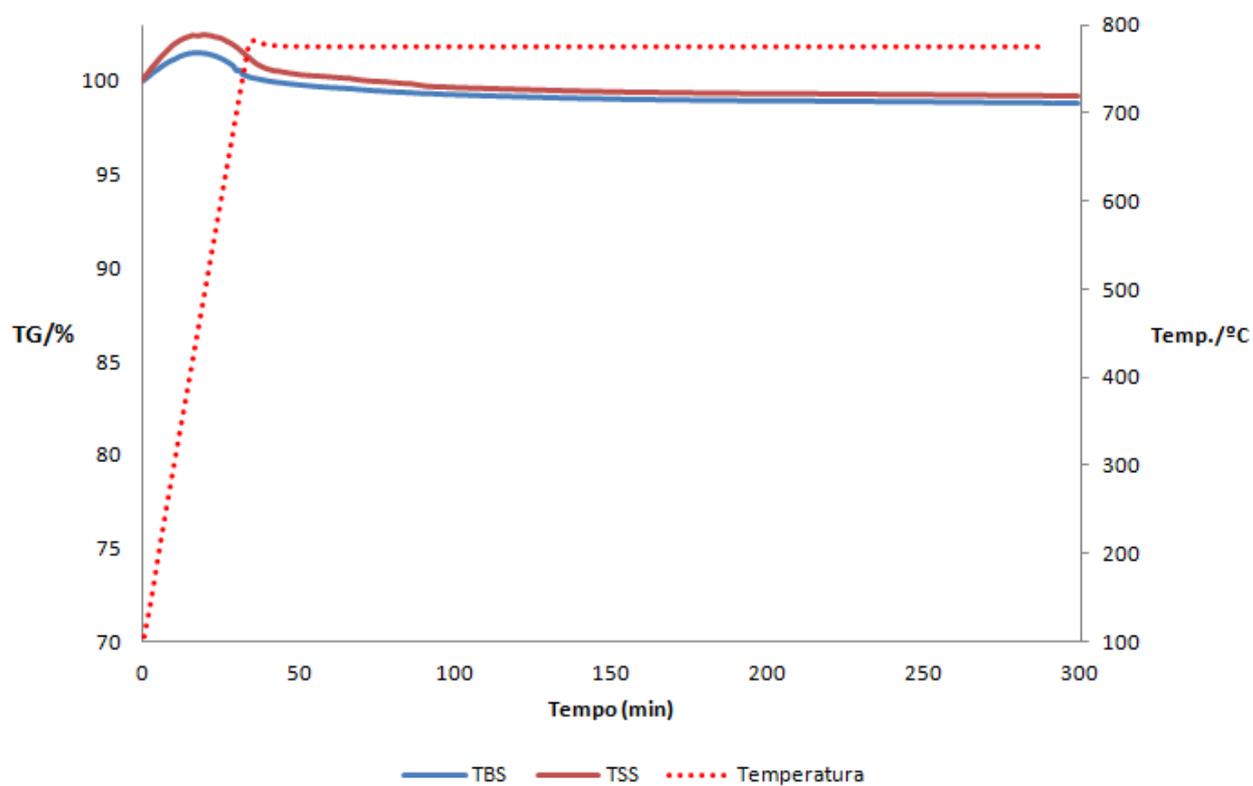
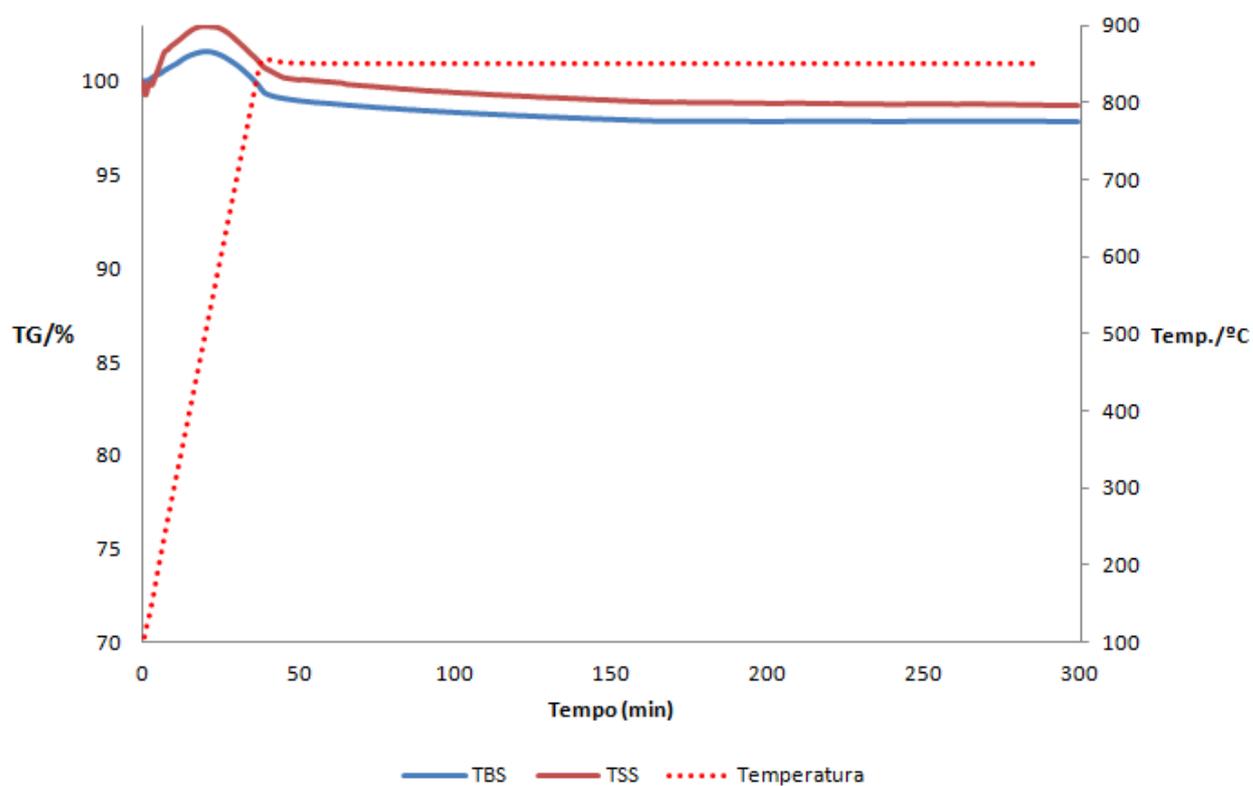
Bauxita a 700 °C - 5 mbar**Bauxita a 775 °C - 5 mbar (1)**

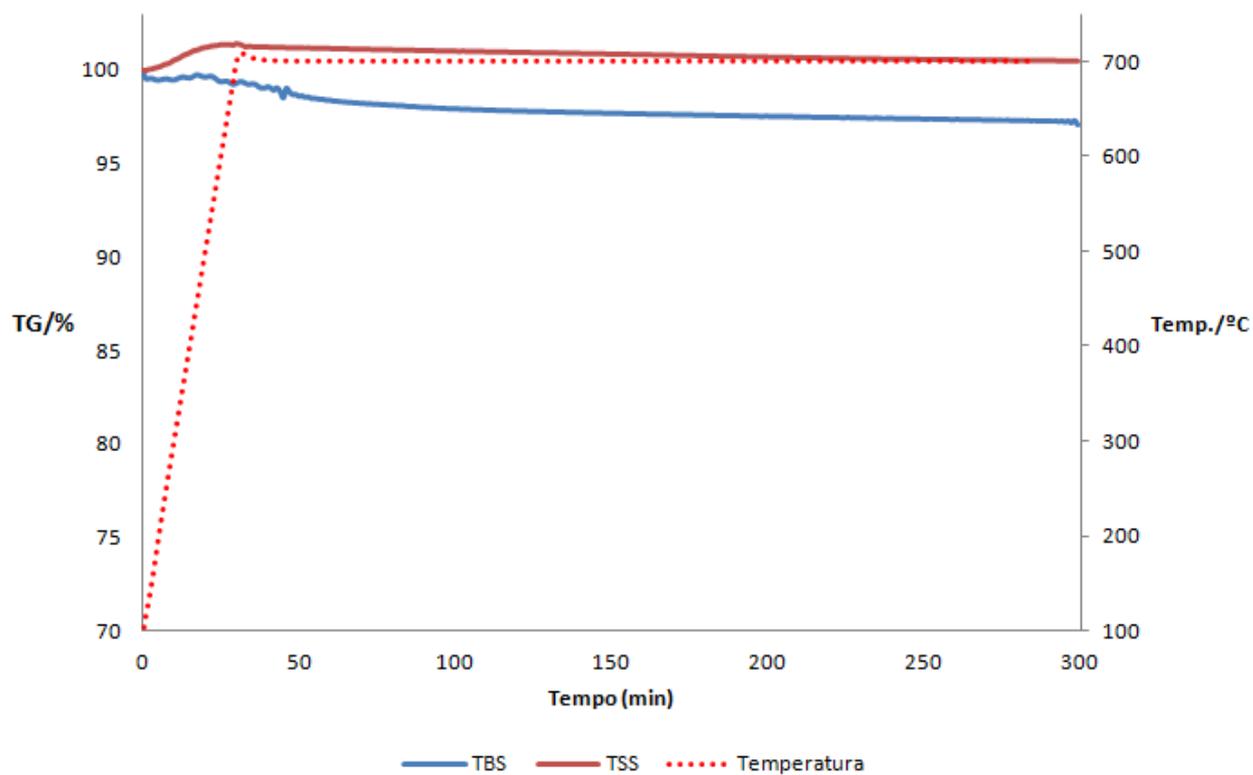
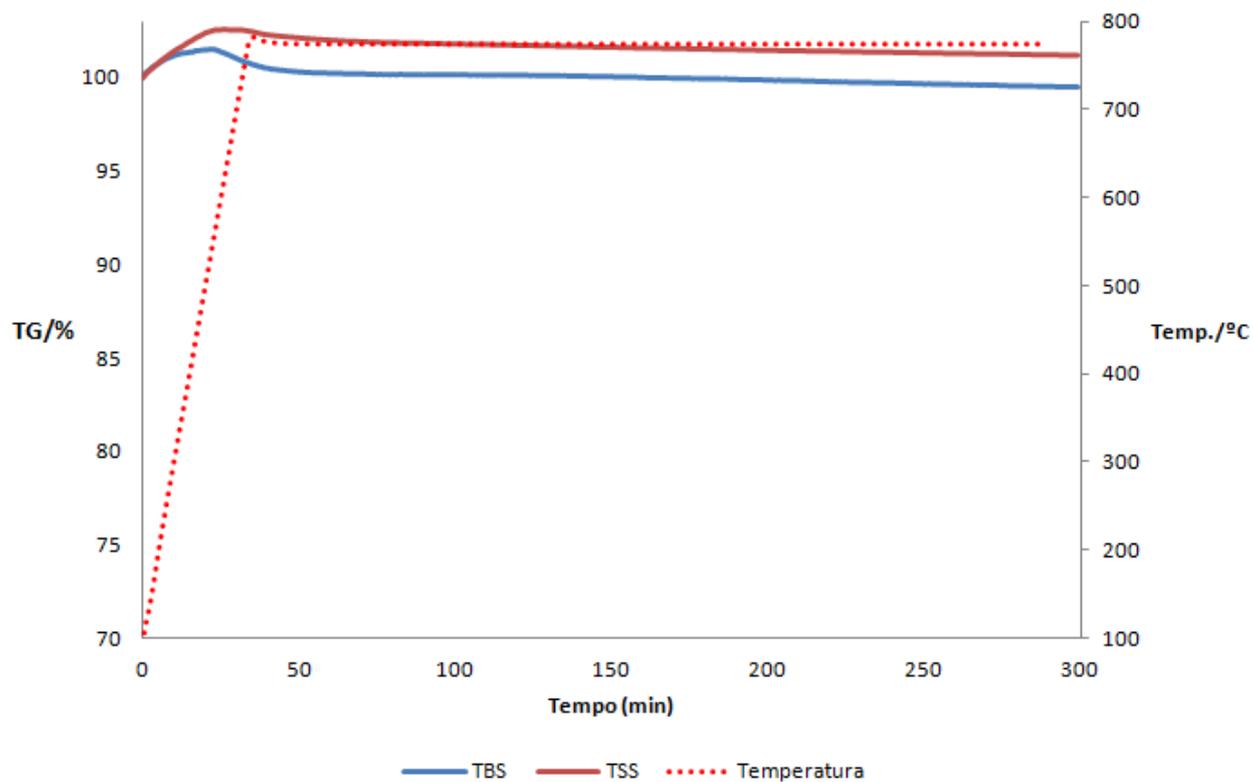
Bauxita a 775 °C - 5 mbar (2)**Bauxita a 775 °C - 5 mbar (3)**

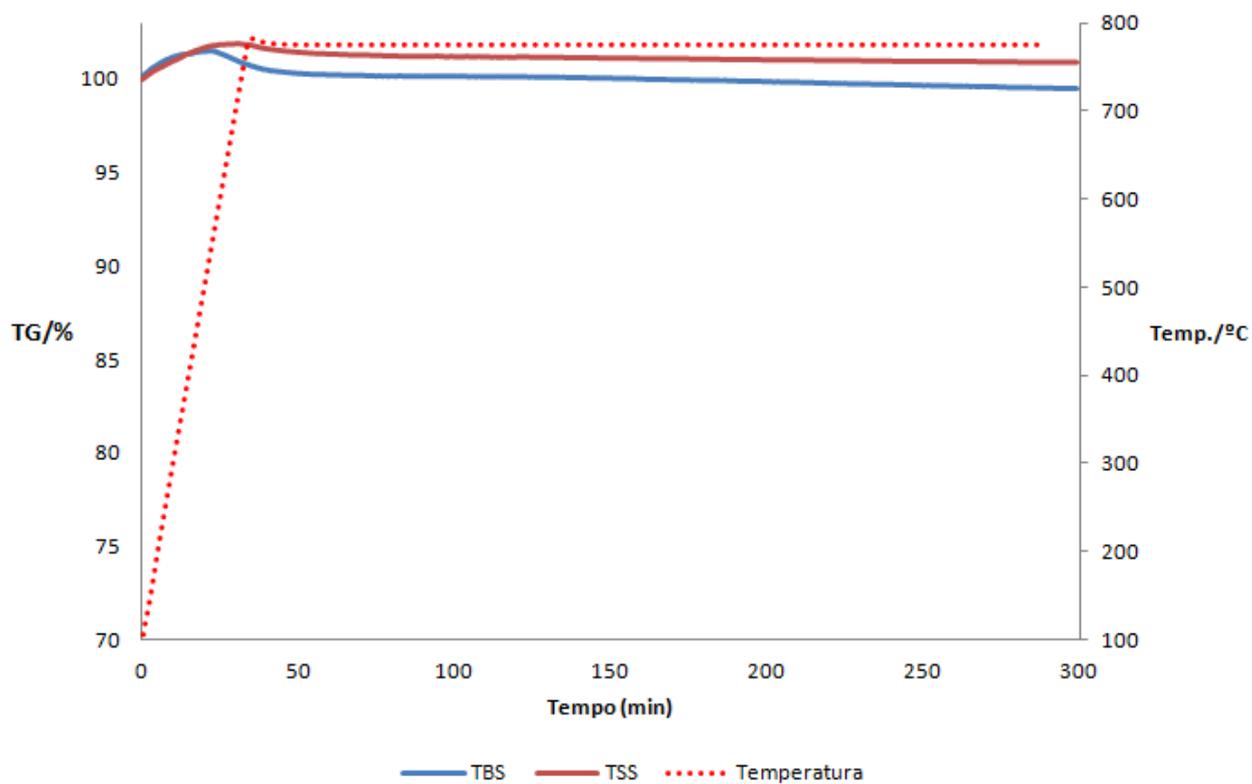
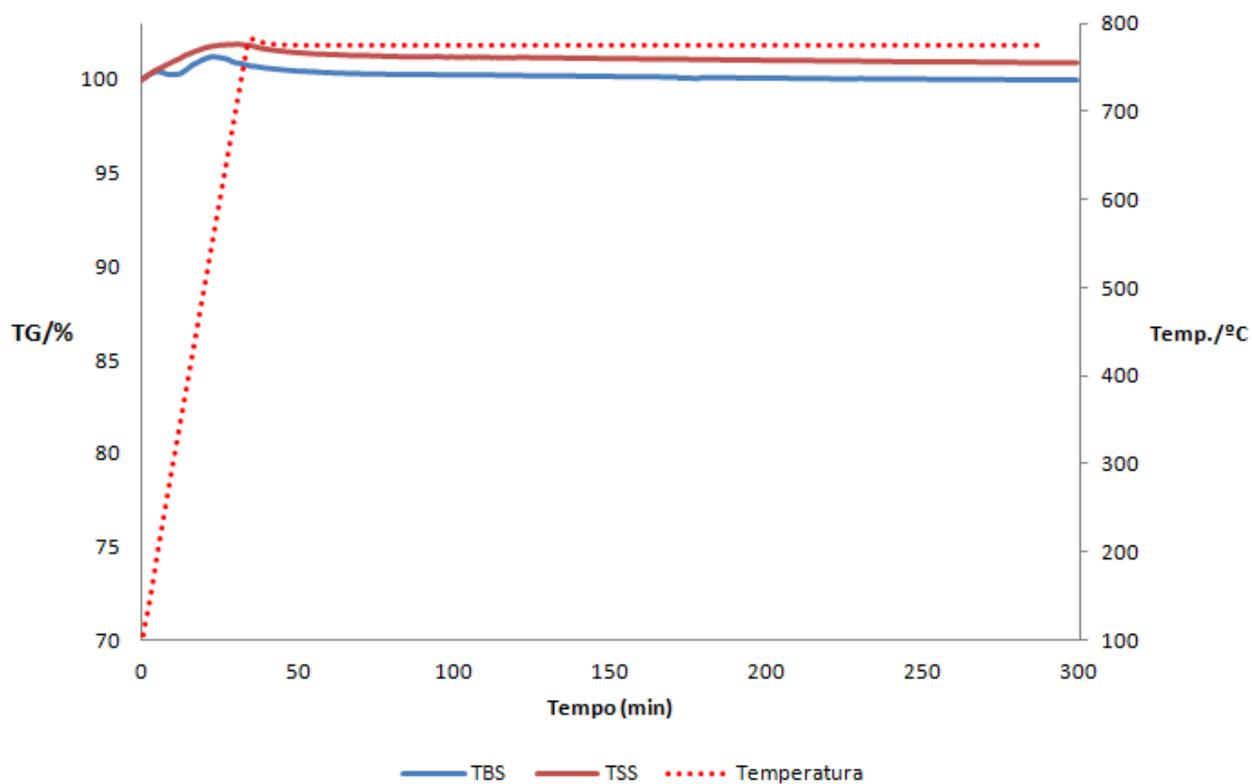
Bauxita a 775 °C - 5 mbar (4)**Bauxita a 850 °C - 5 mbar**

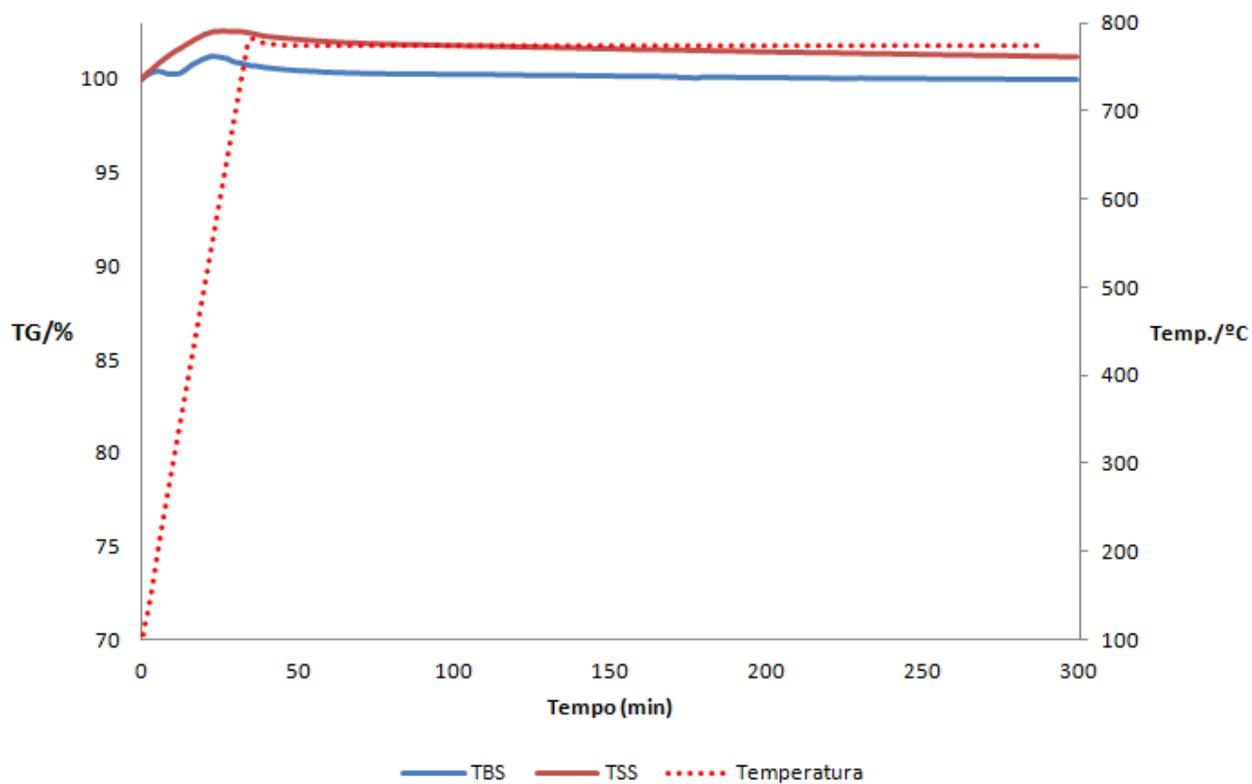
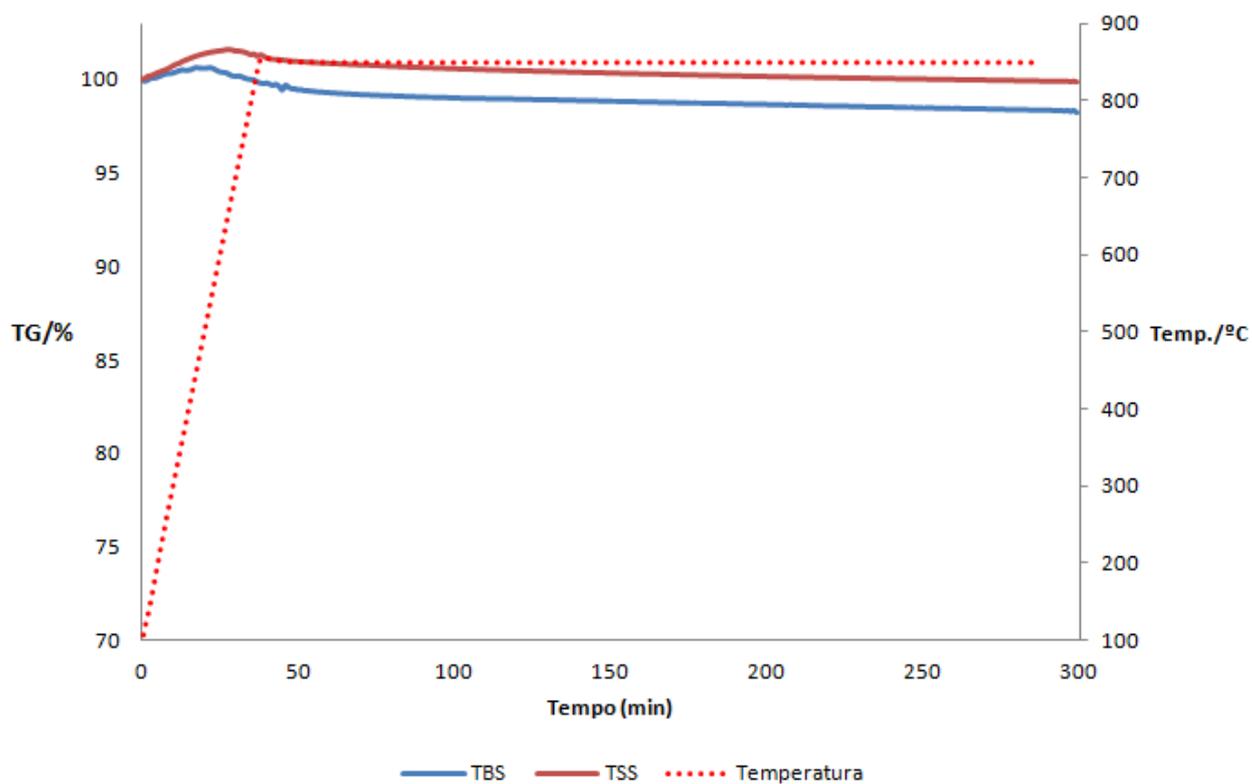
Caulim a 700 °C - 5 mbar**Caulim a 775 °C - 5 mbar (1)**

Caulim a 775 °C - 5 mbar (2)**Caulim a 775 °C - 5 mbar (3)**

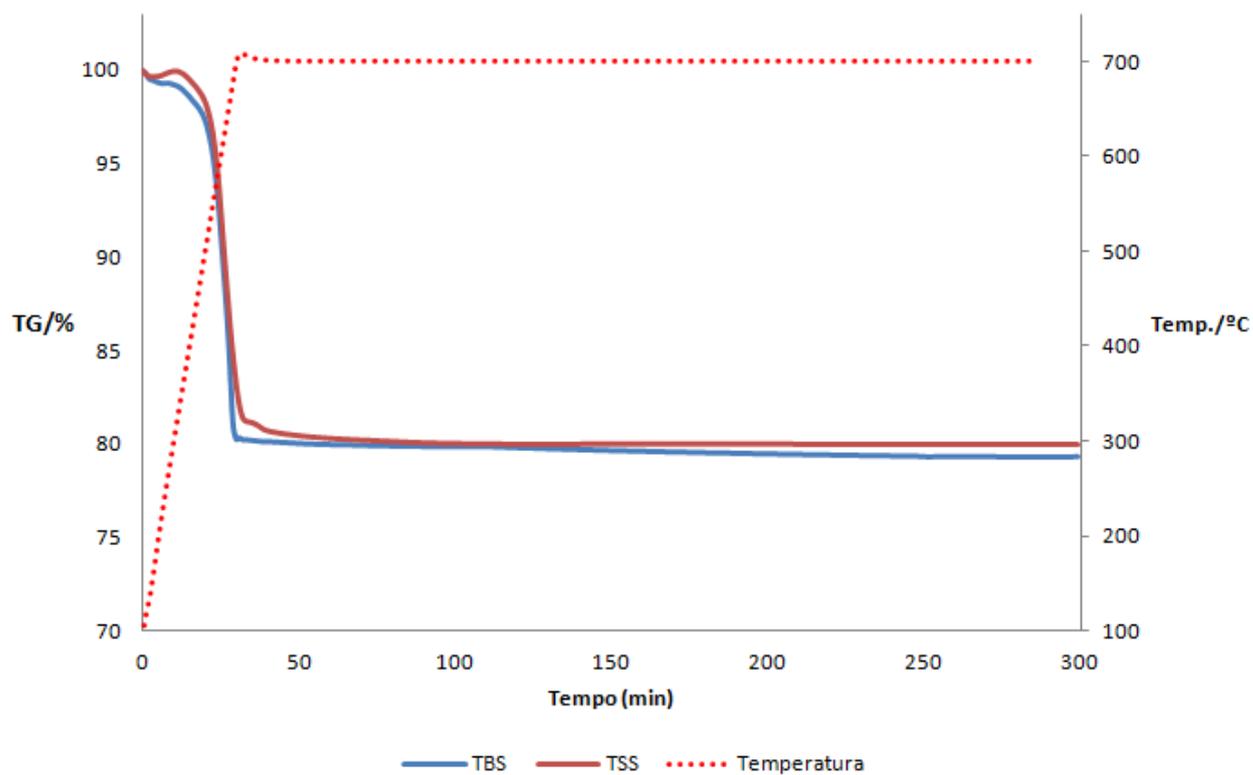
Caulim a 775 °C - 5 mbar (4)**Caulim a 850 °C - 5 mbar**

Diatomita a 700 °C - 5 mbar**Diatomita a 775 °C - 5 mbar (1)**

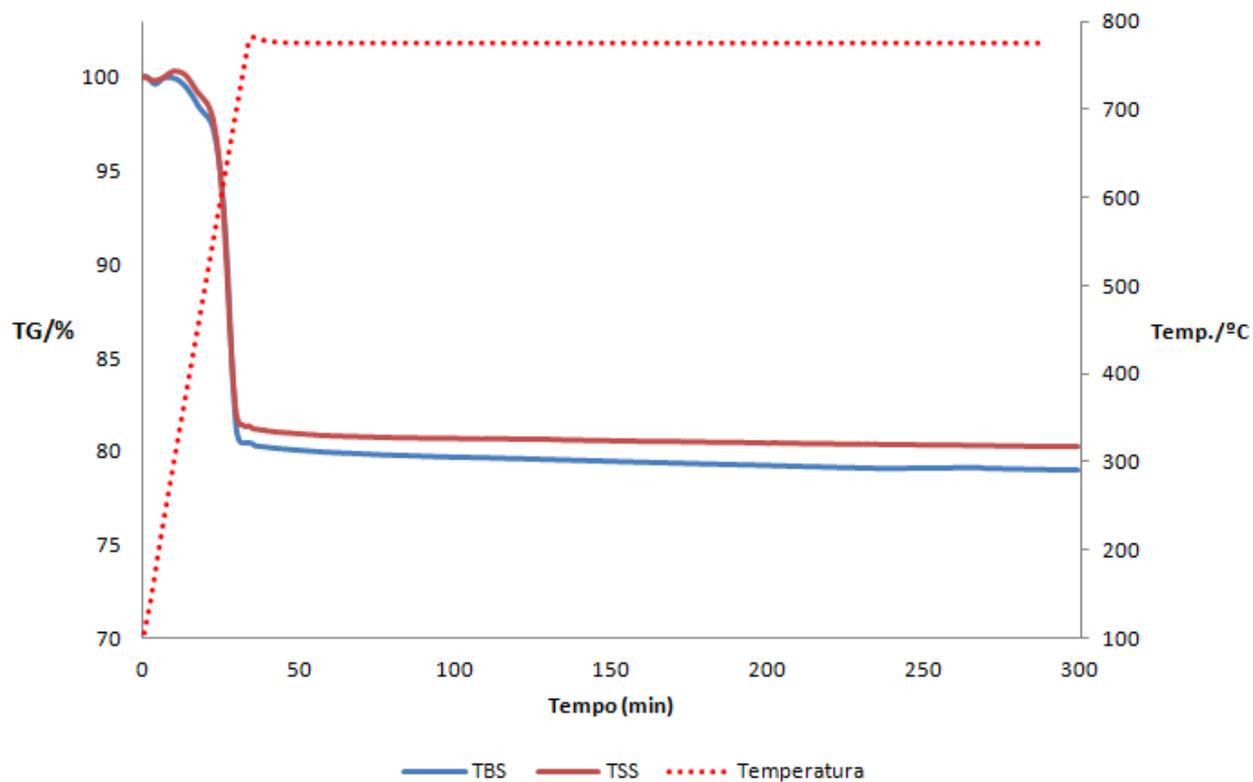
Diatomita a 775 °C - 5 mbar (2)**Diatomita a 775 °C - 5 mbar (3)**

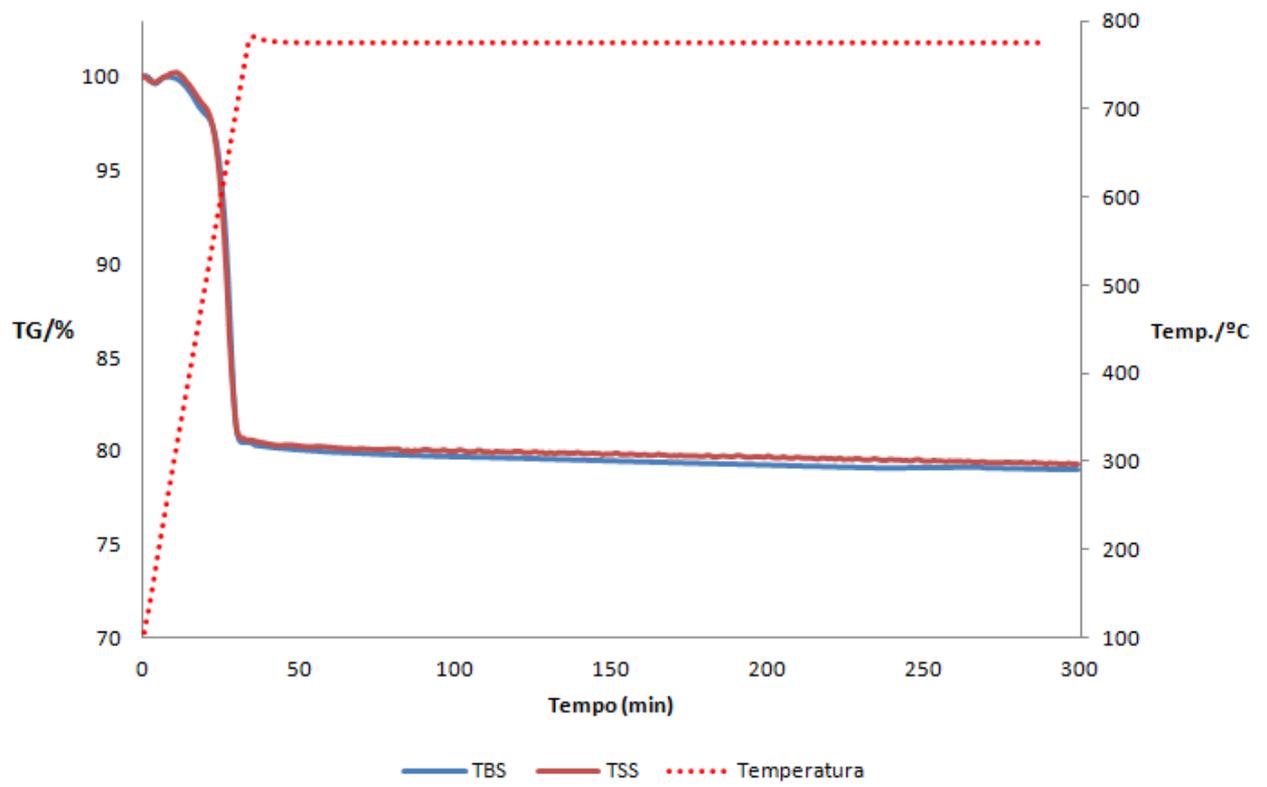
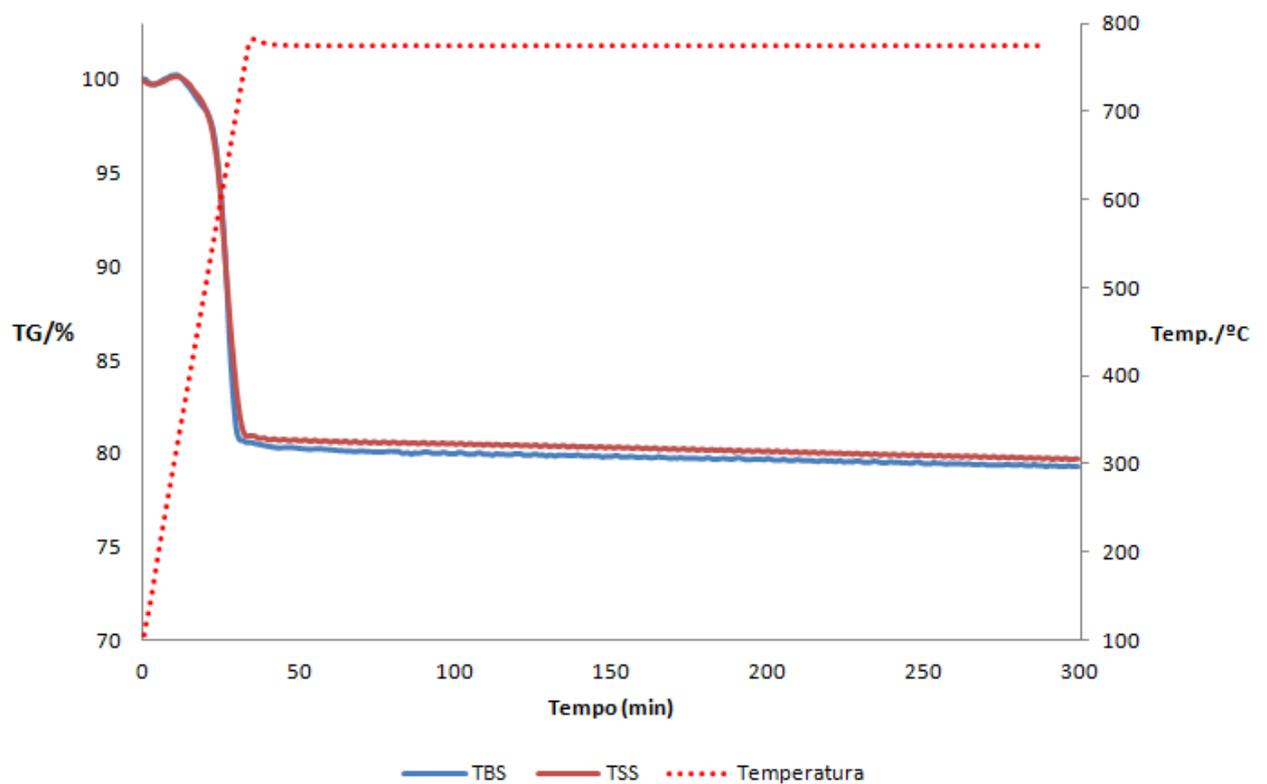
Diatomita a 775 °C - 5 mbar (4)**Diatomita a 850 °C - 5 mbar**

Paligorsquita a 700 °C - 5 mbar

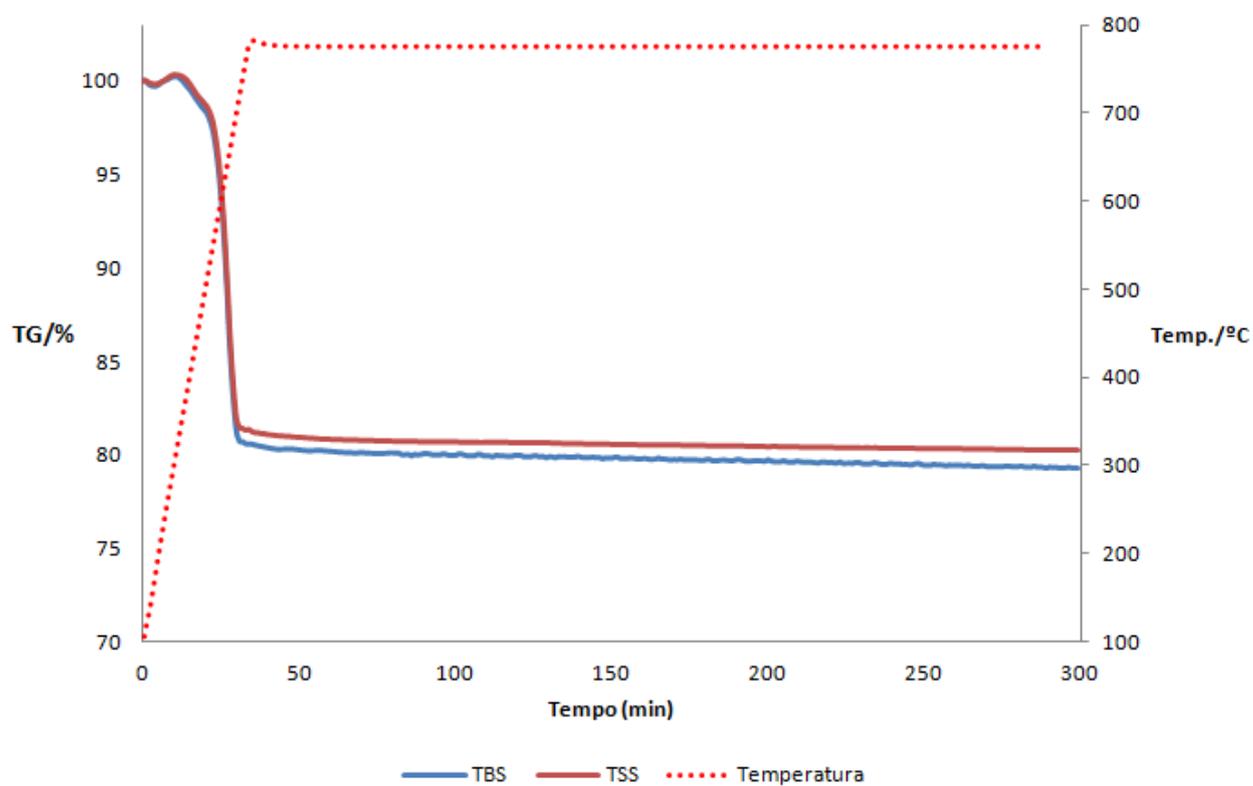


Paligorsquita a 775 °C - 5 mbar (1)

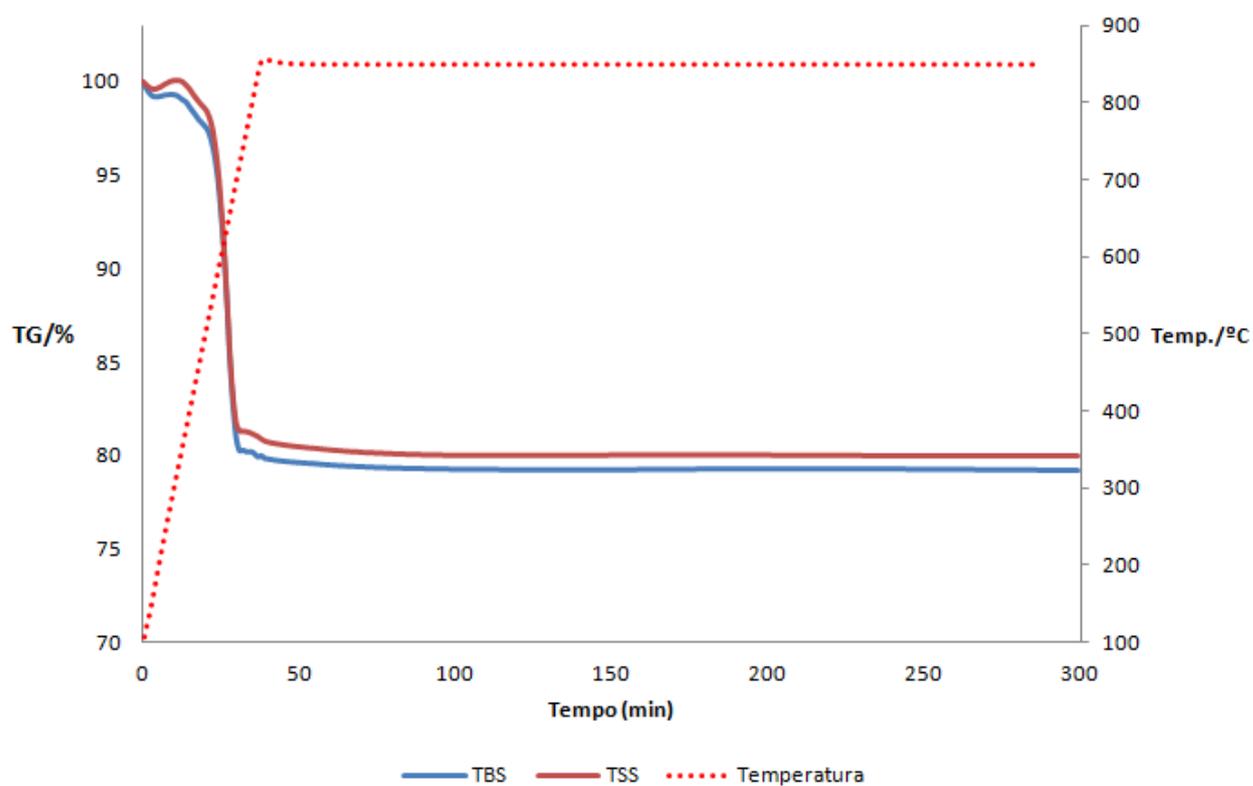


Paligorsquita a 775 °C - 5 mbar (2)**Paligorsquita a 775 °C - 5 mbar (3)**

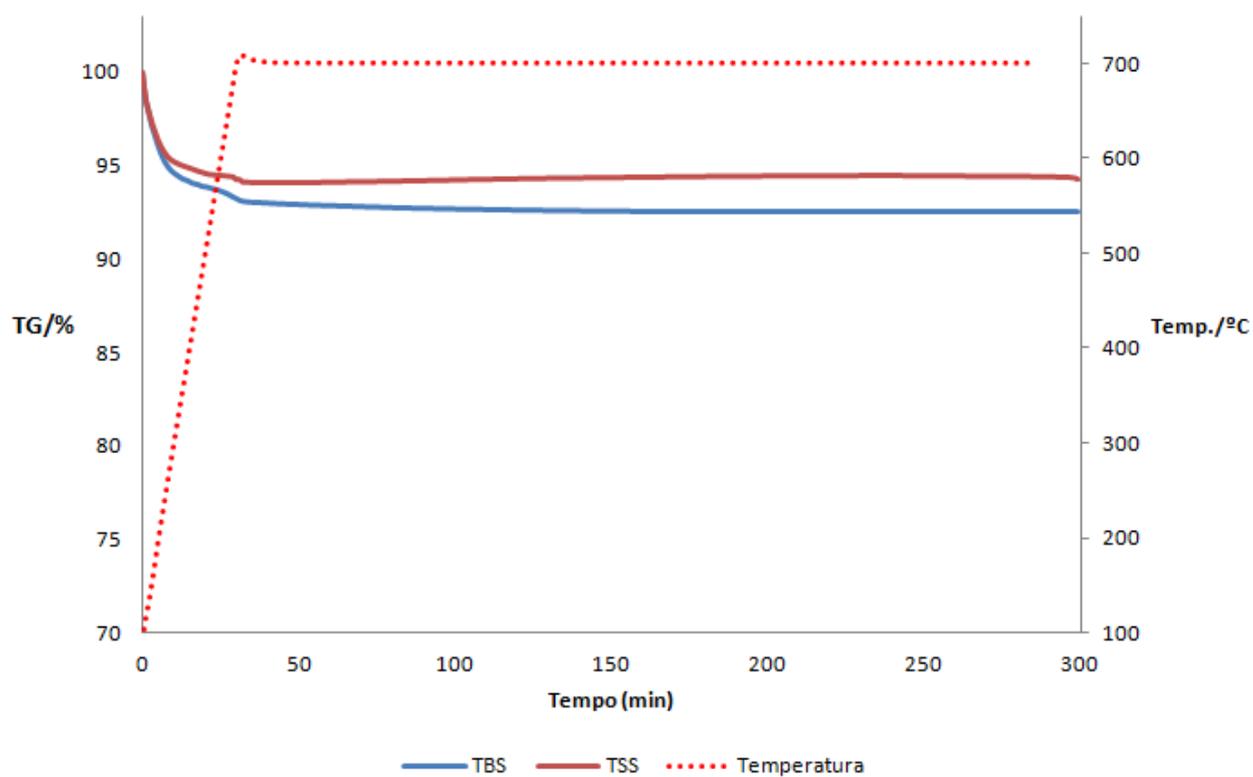
Paligorsquita a 775 °C - 5 mbar (4)



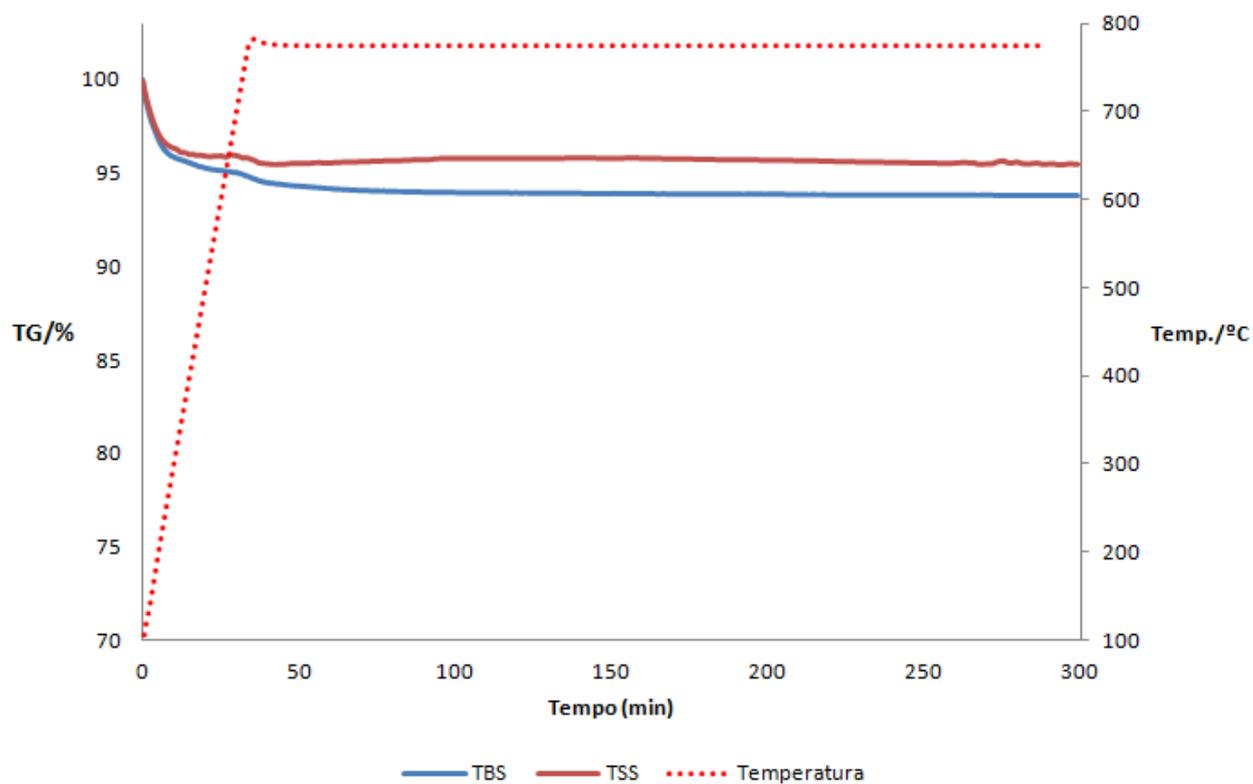
Paligorsquita a 850 °C - 5 mbar

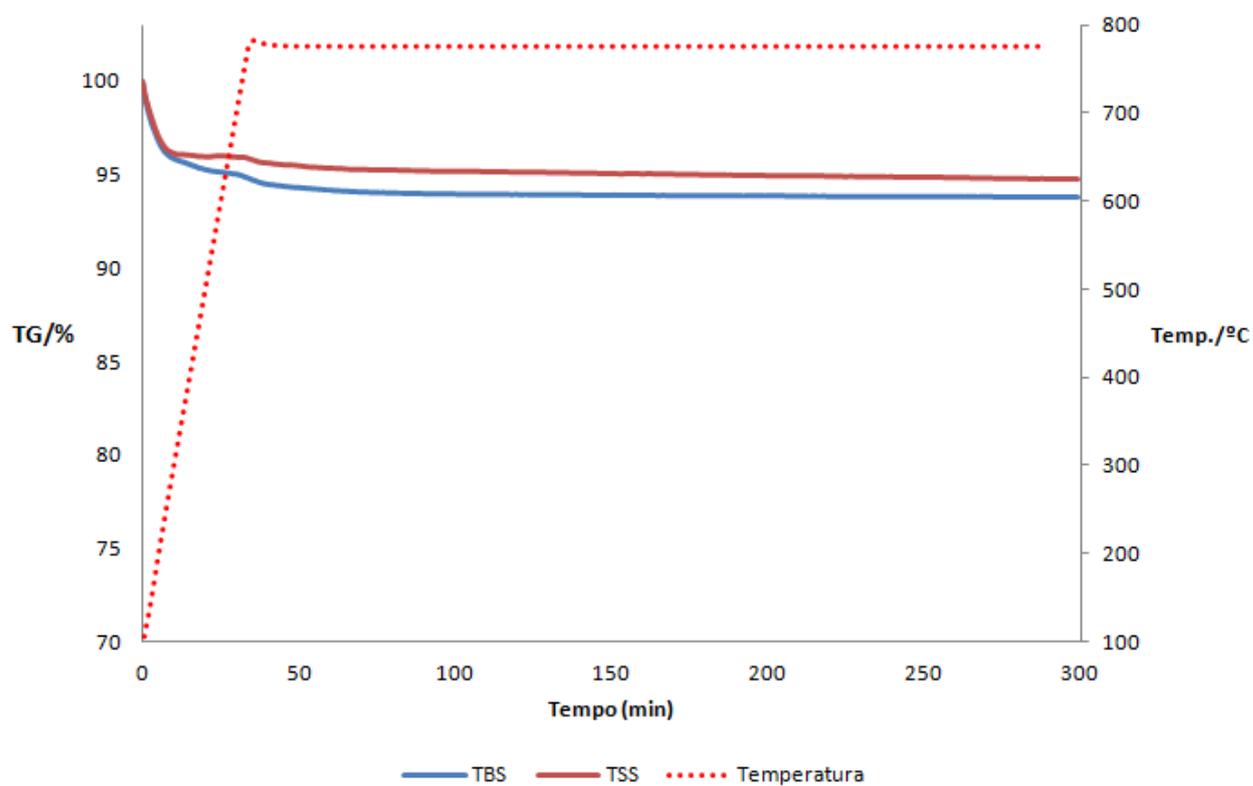
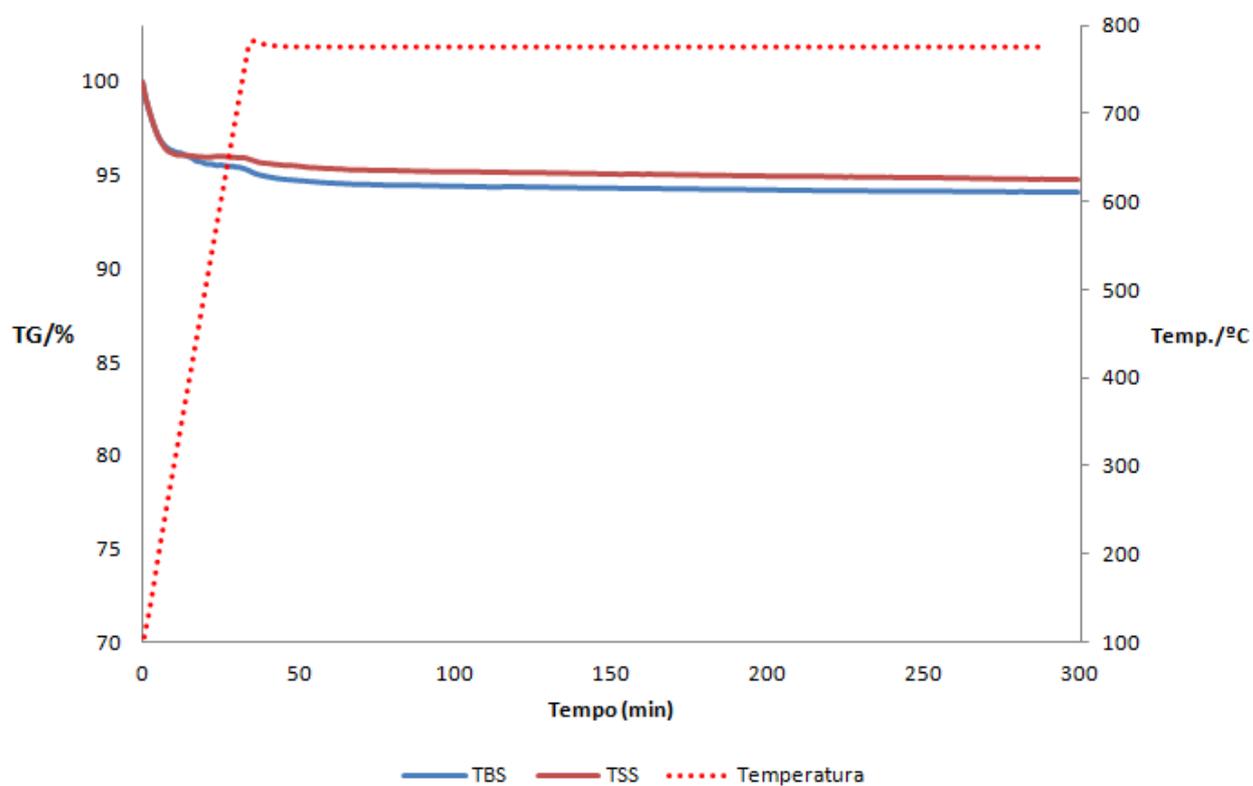


Zeolita Natural a 700 °C - 5 mbar

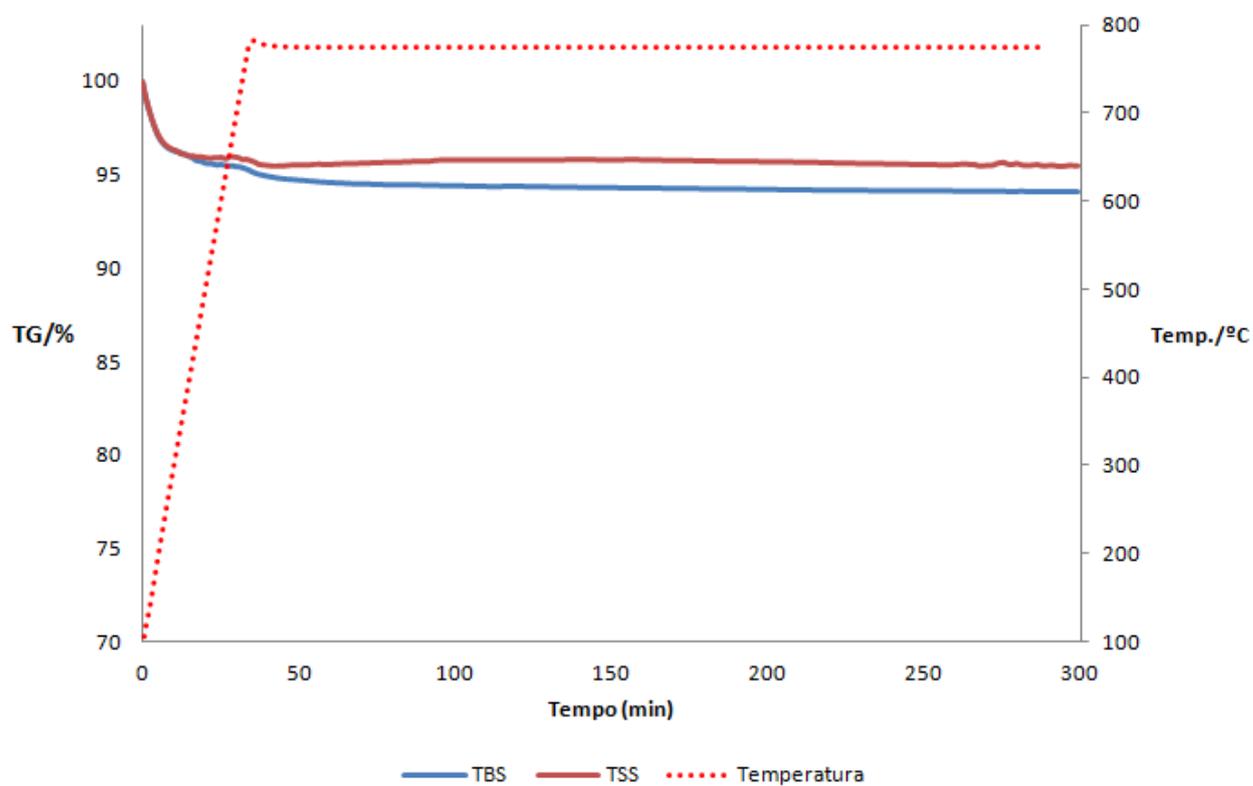


Zeolita Natural a 775 °C - 5 mbar (1)

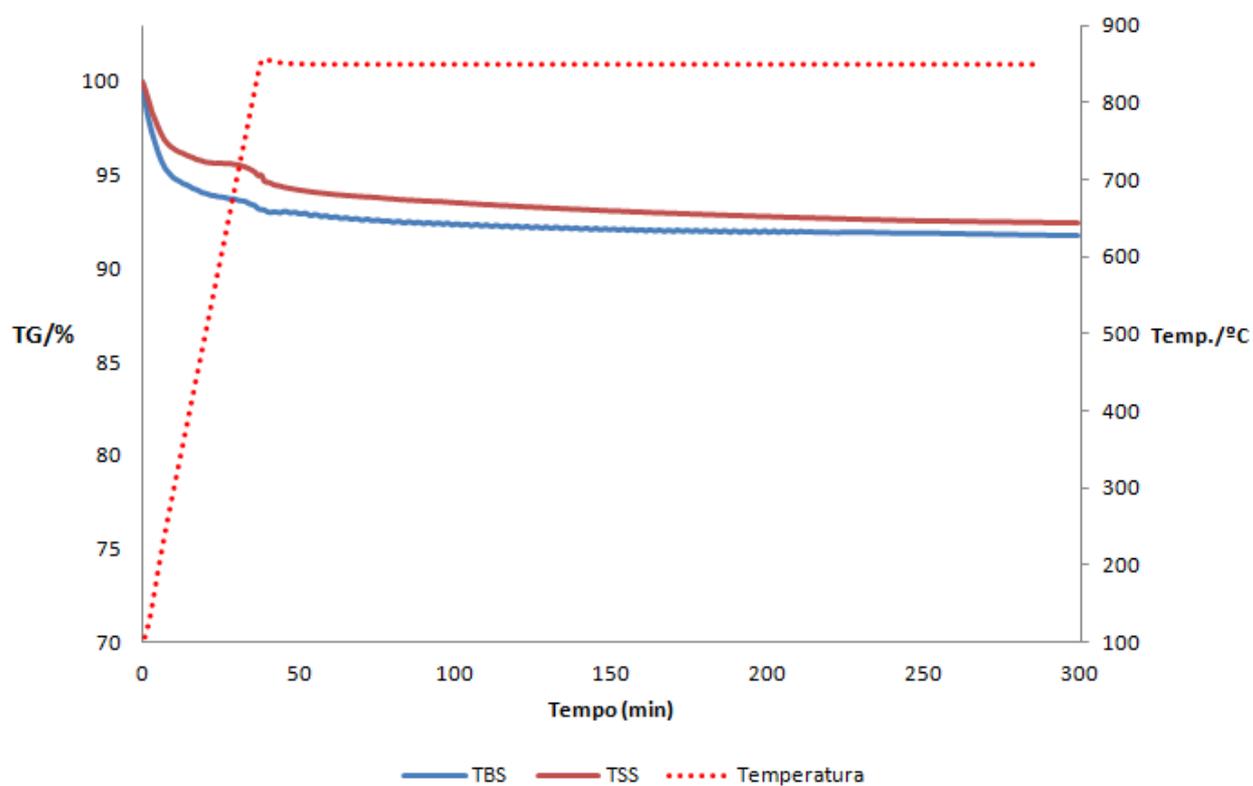


Zeolita Natural a 775 °C - 5 mbar (2)**Zeolita Natural a 775 °C - 5 mbar (3)**

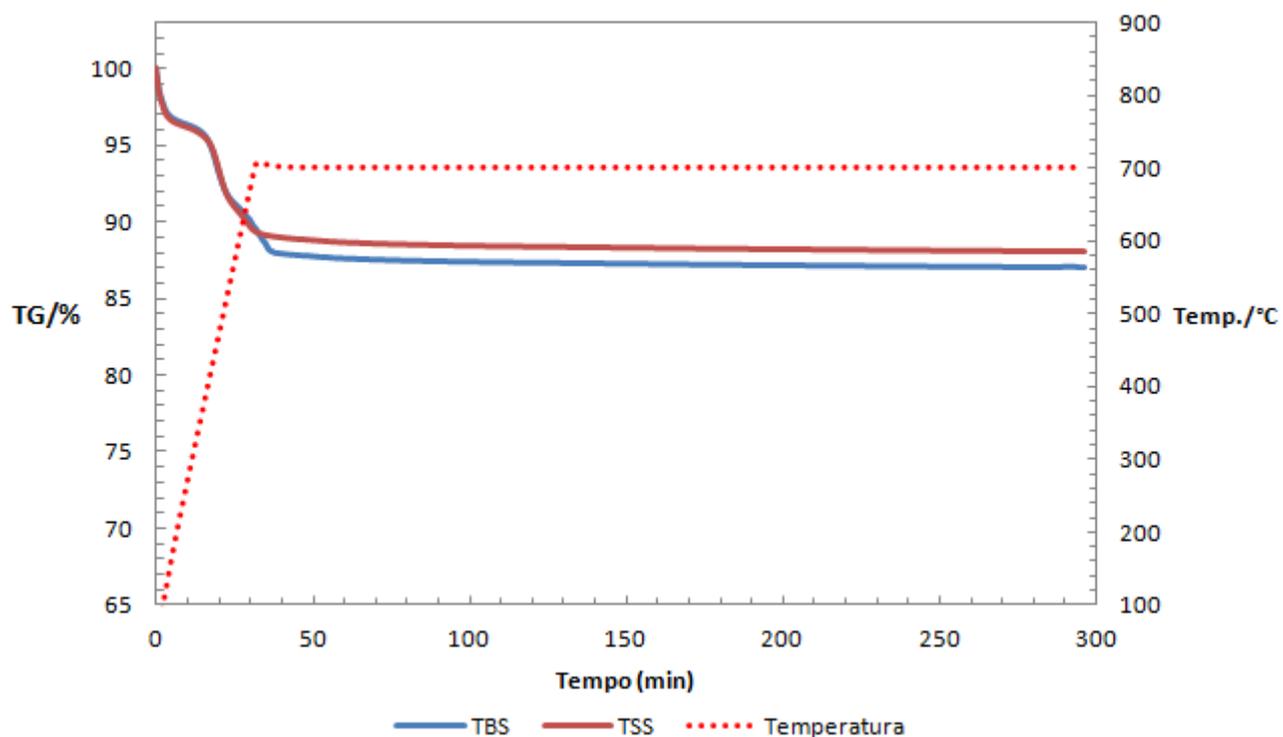
Zeolita Natural a 775 °C - 5 mbar (4)



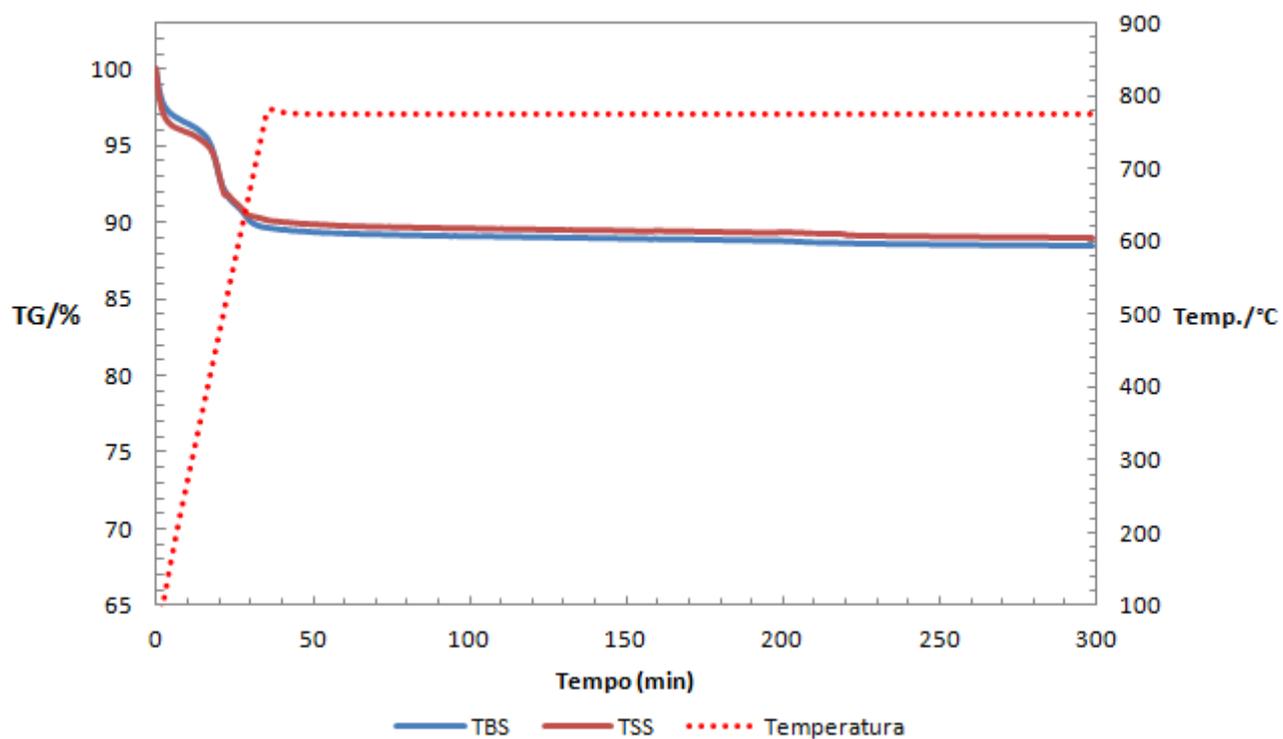
Zeolita Natural a 850 °C - 5 mbar

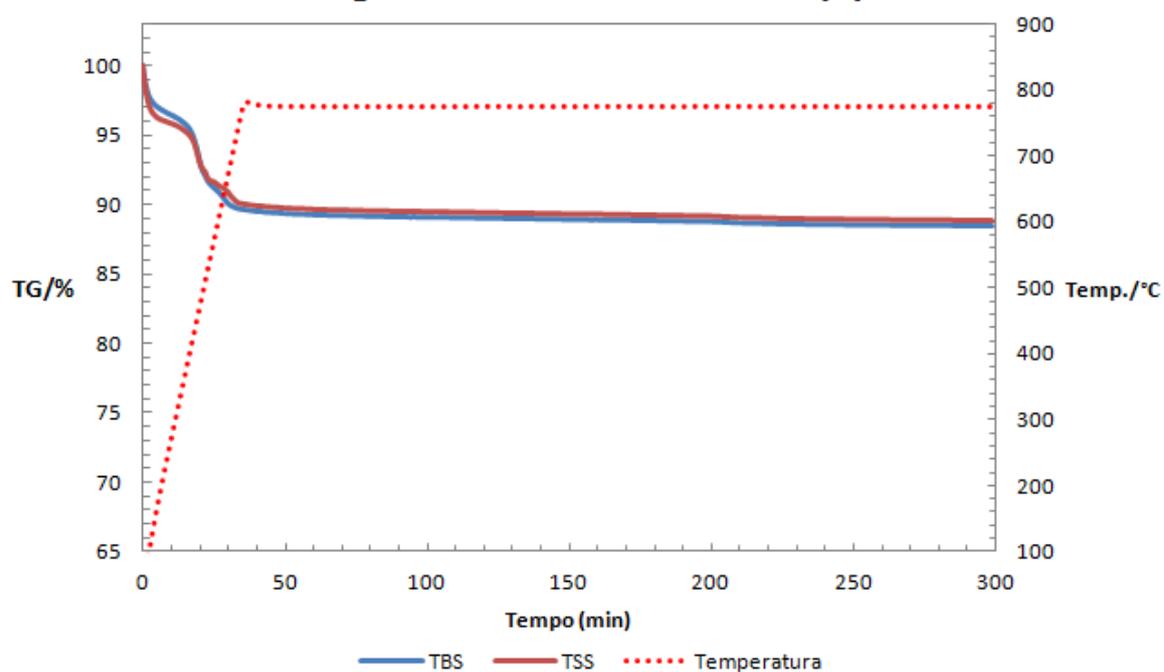
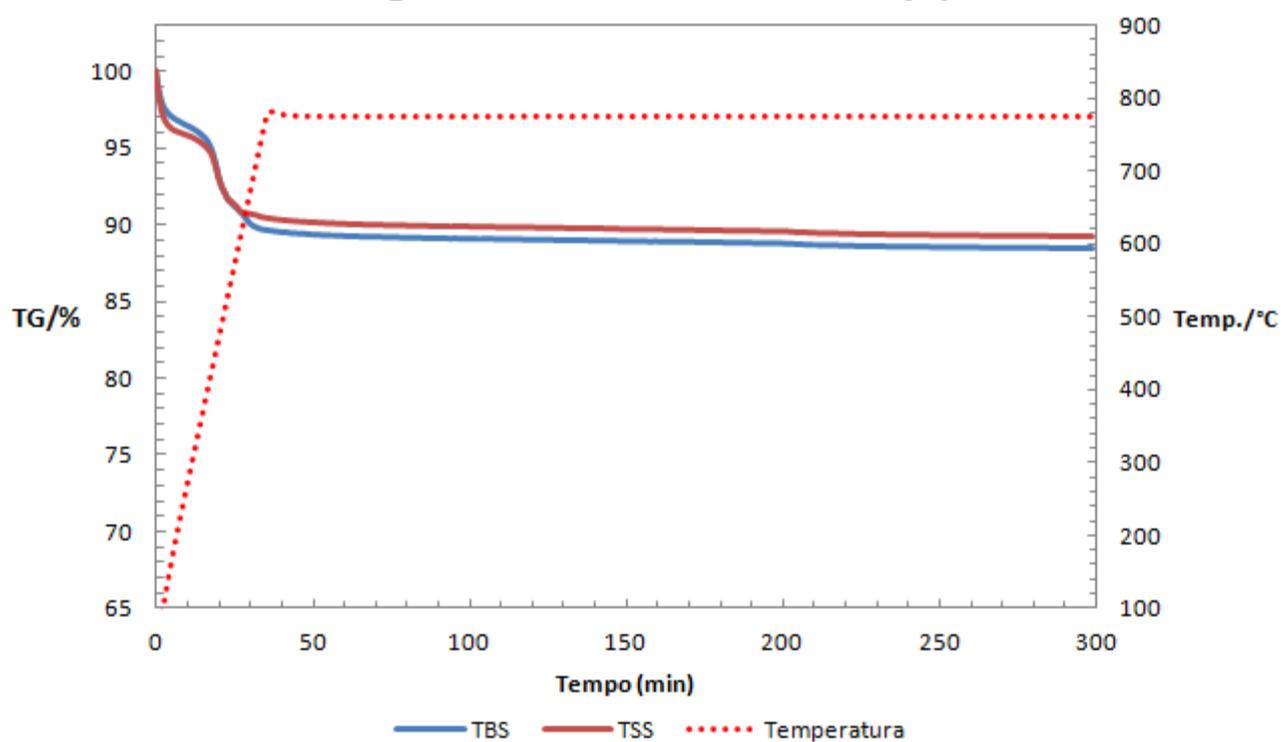


Argila Verde a 700 °C - 1 bar

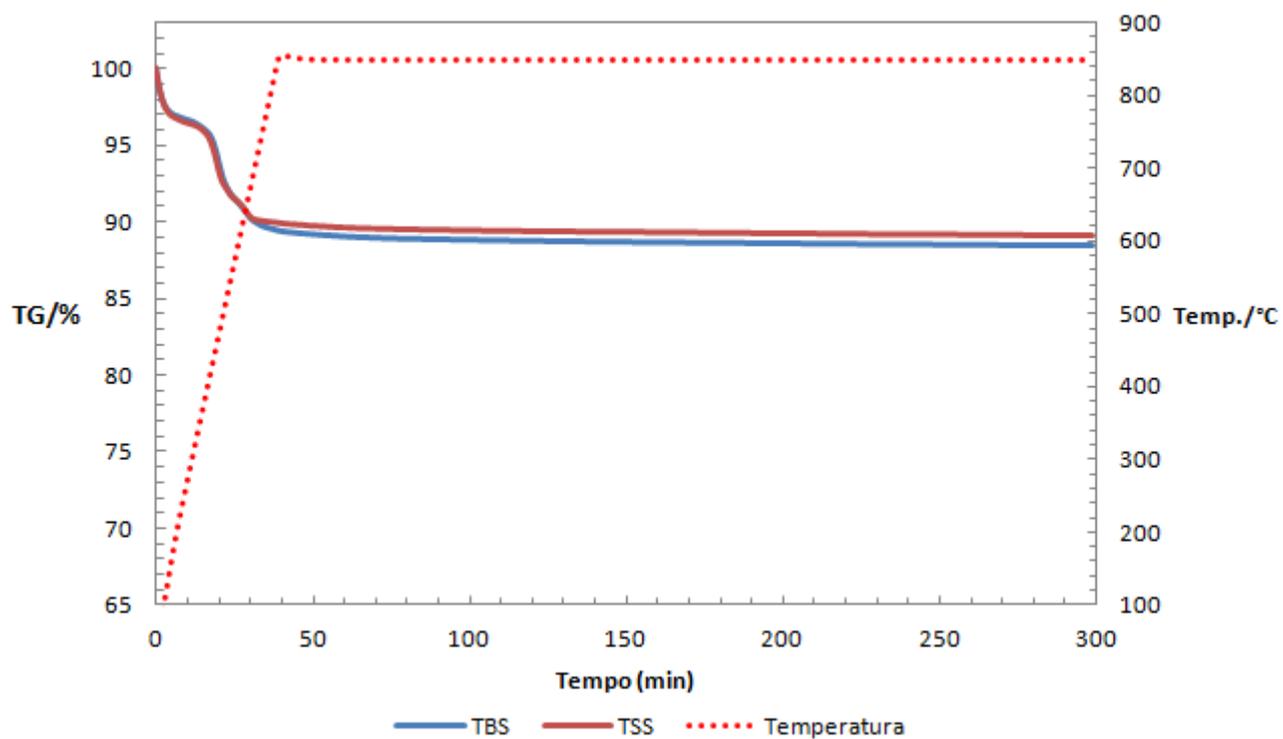


Argila Verde a 775 °C - 1 bar (1)

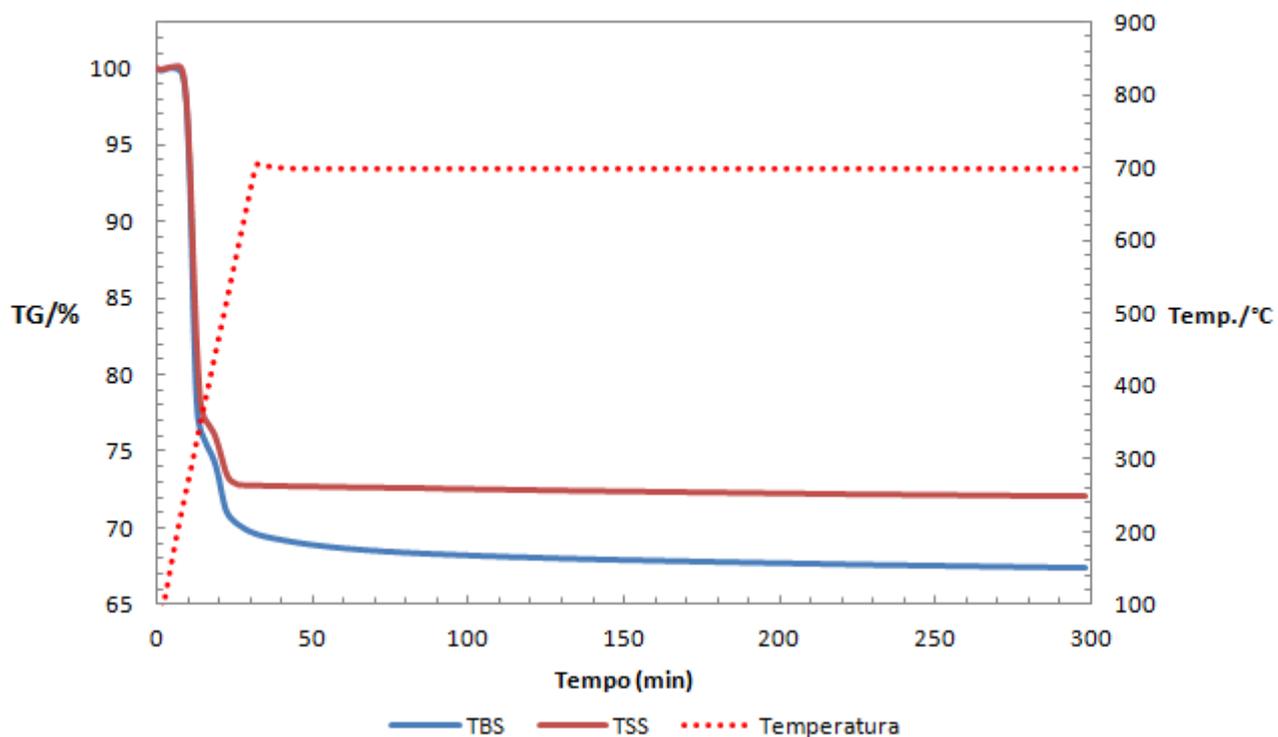


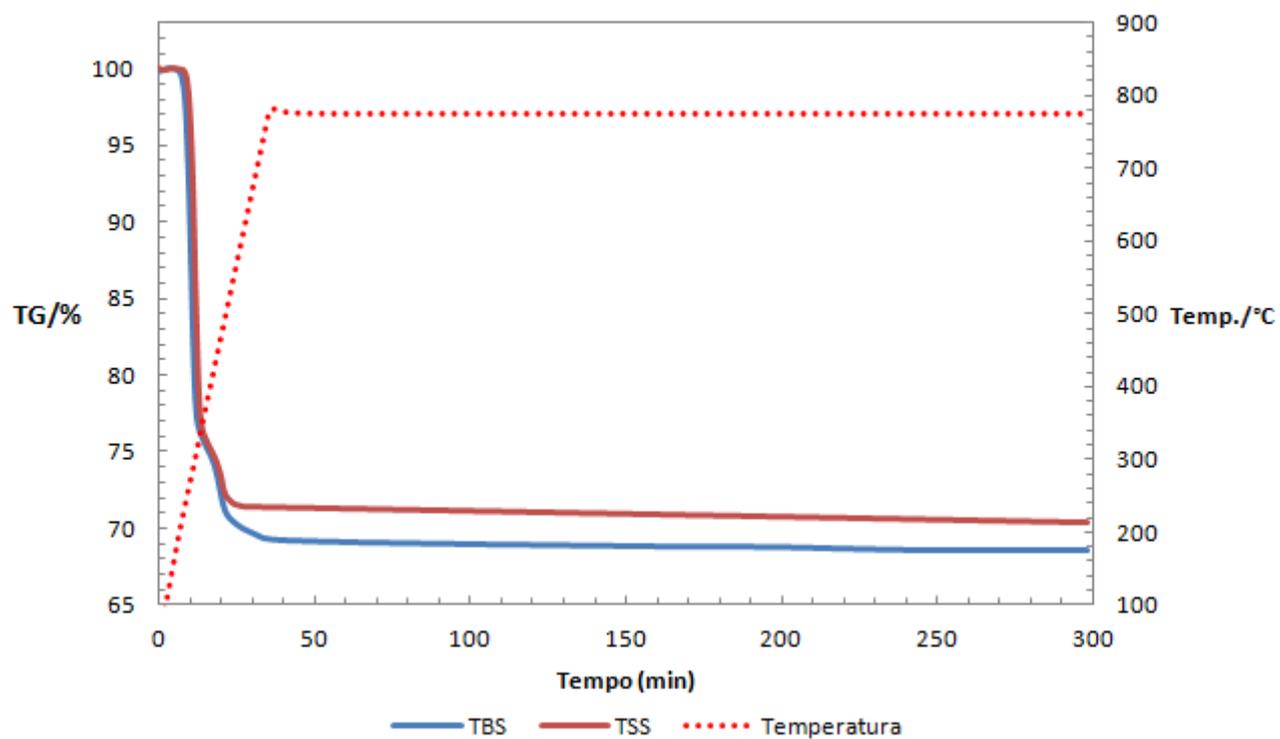
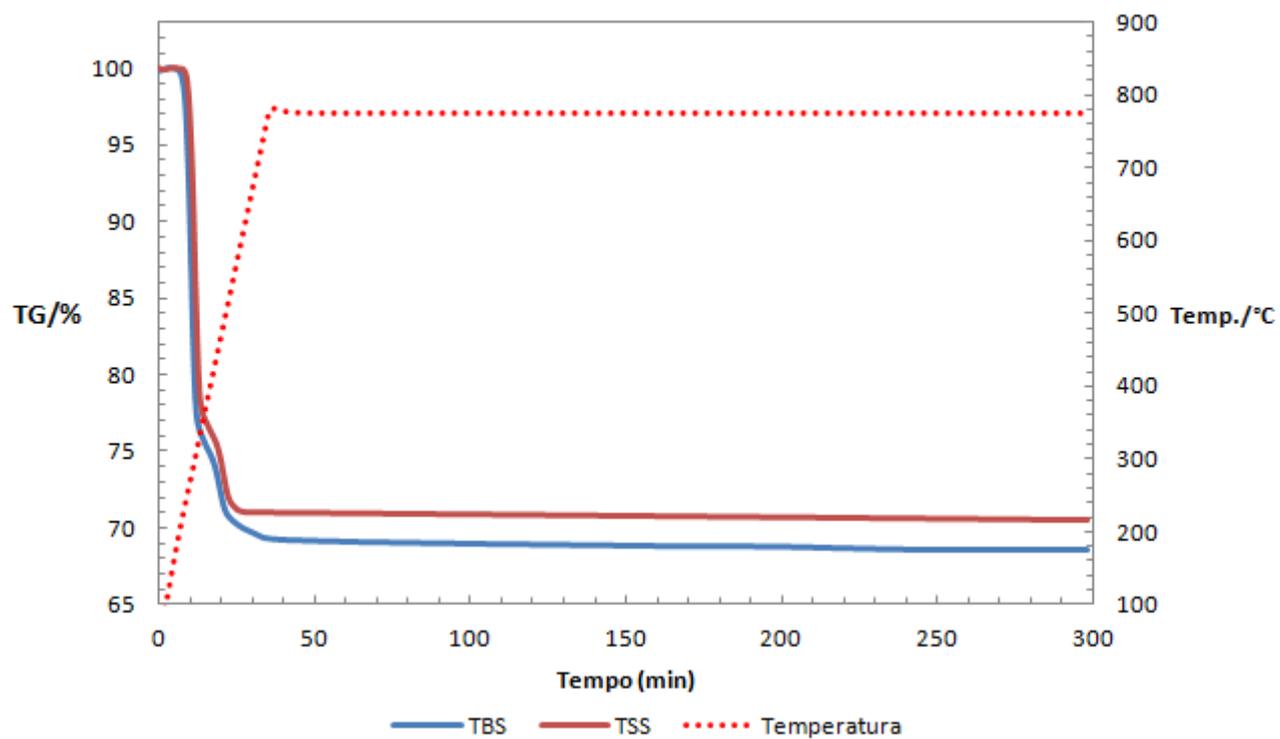
Argila Verde a 775 °C - 1 bar (2)**Argila Verde a 775 °C - 1 bar (3)**

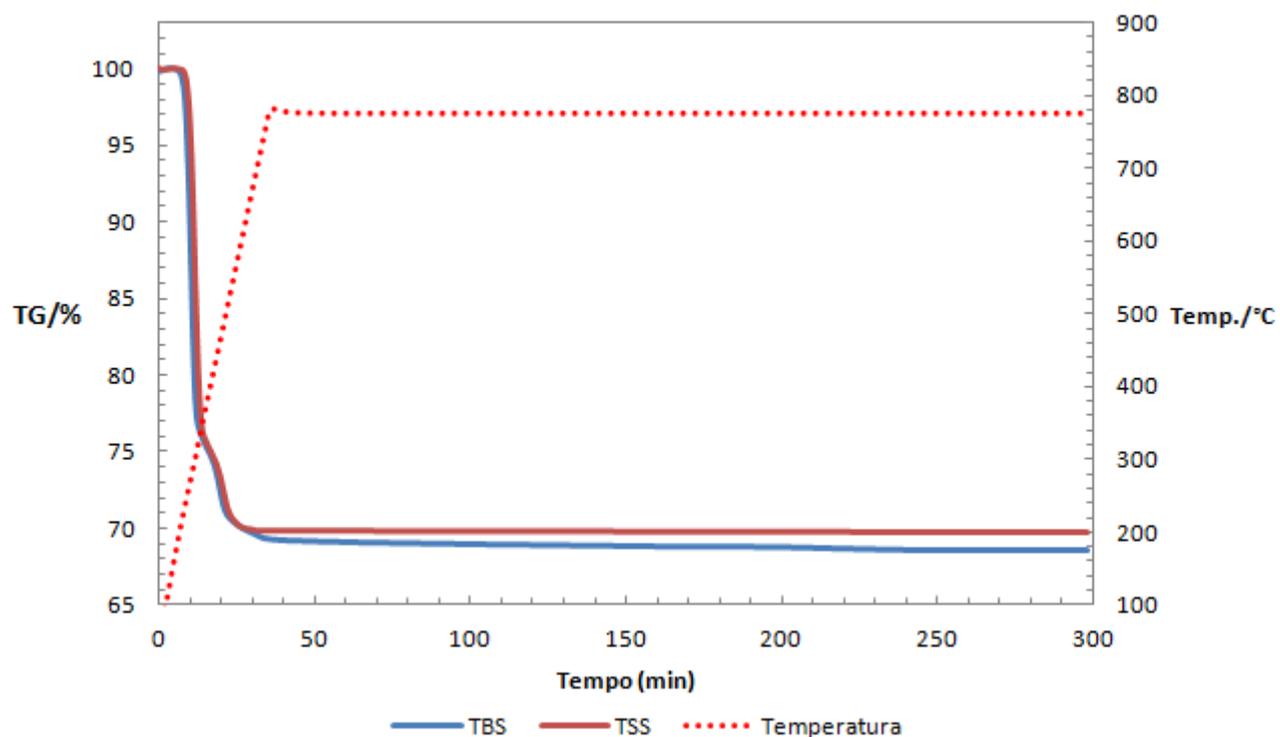
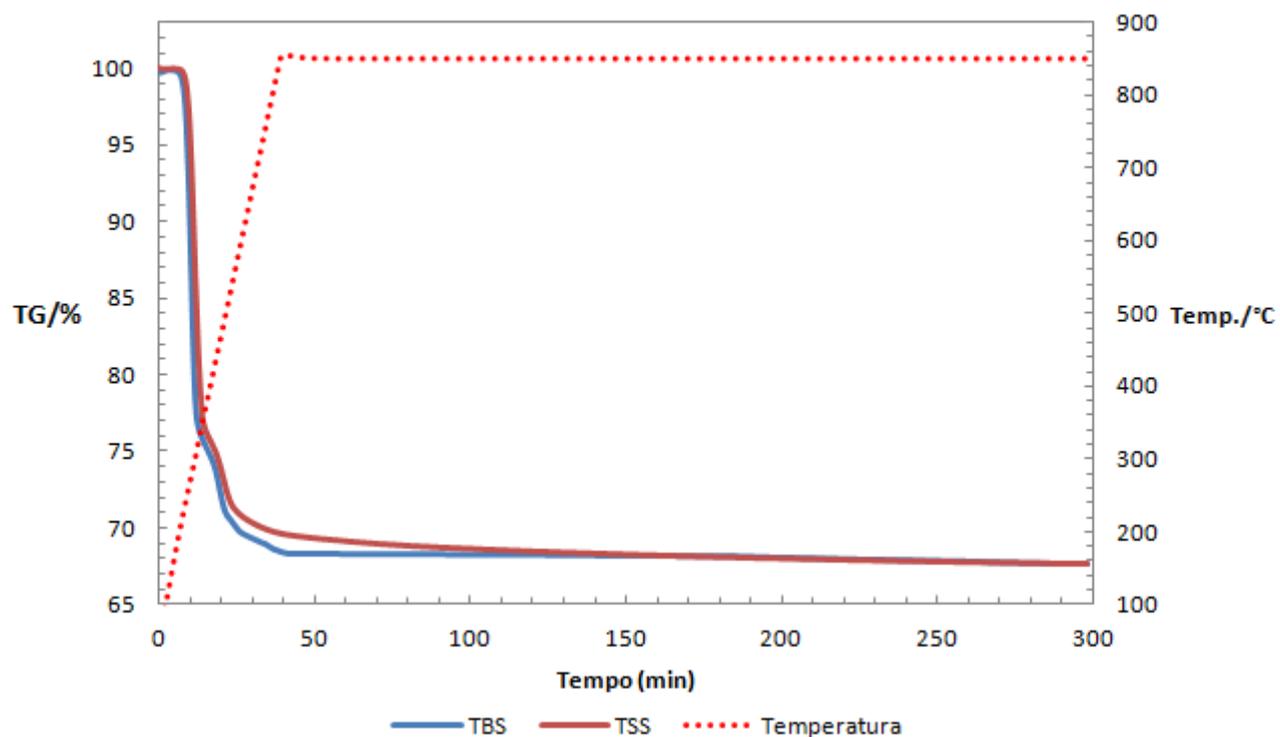
Argila Verde a 850 °C - 1 bar

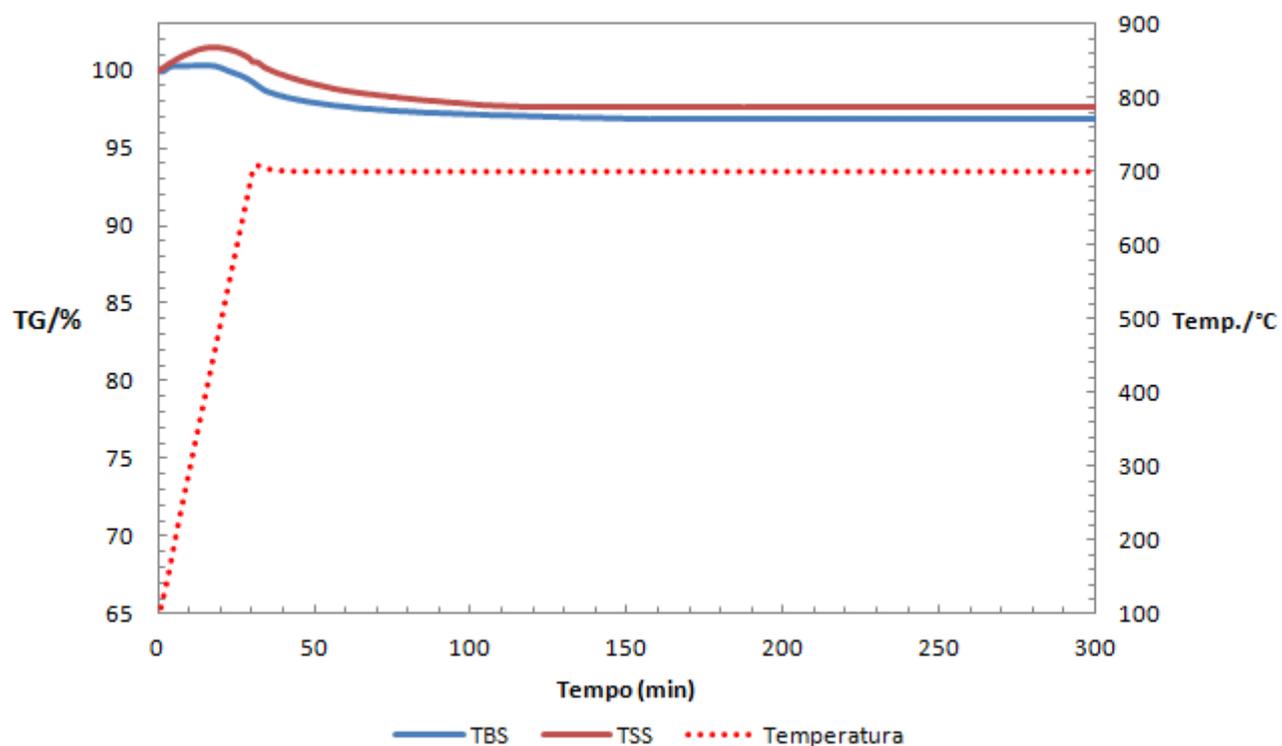
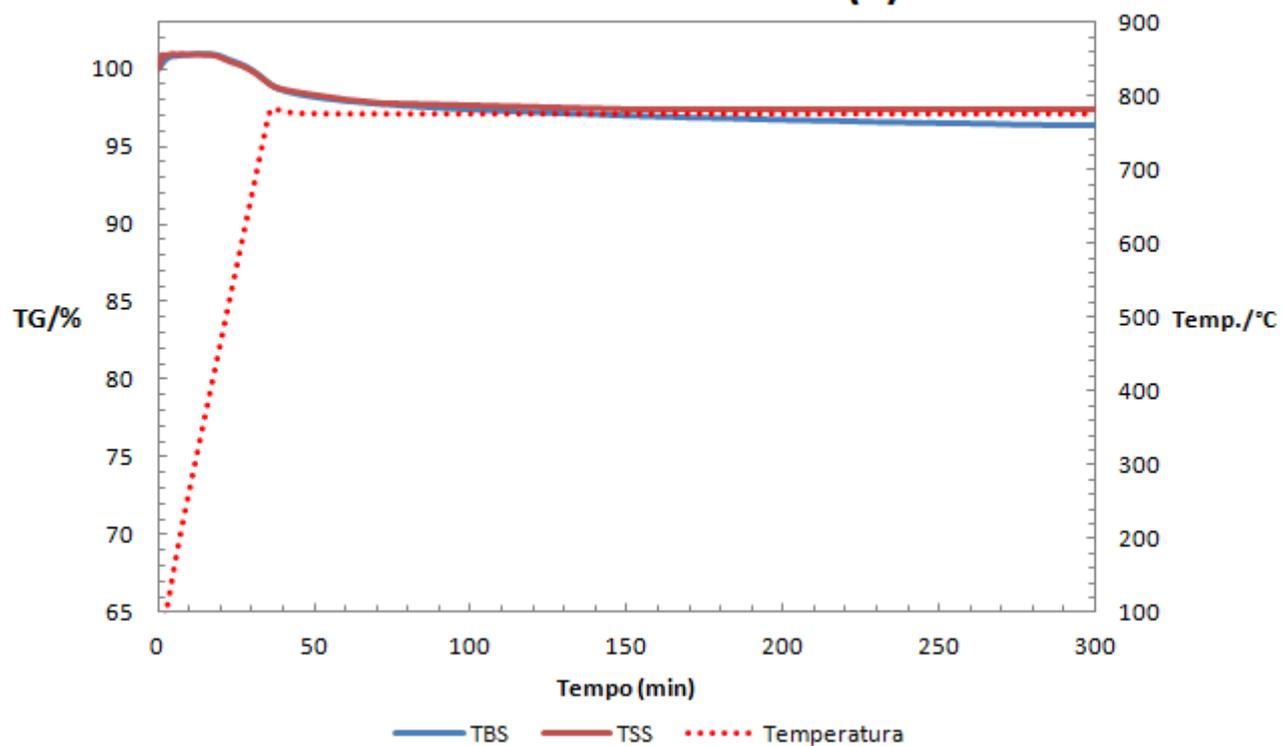


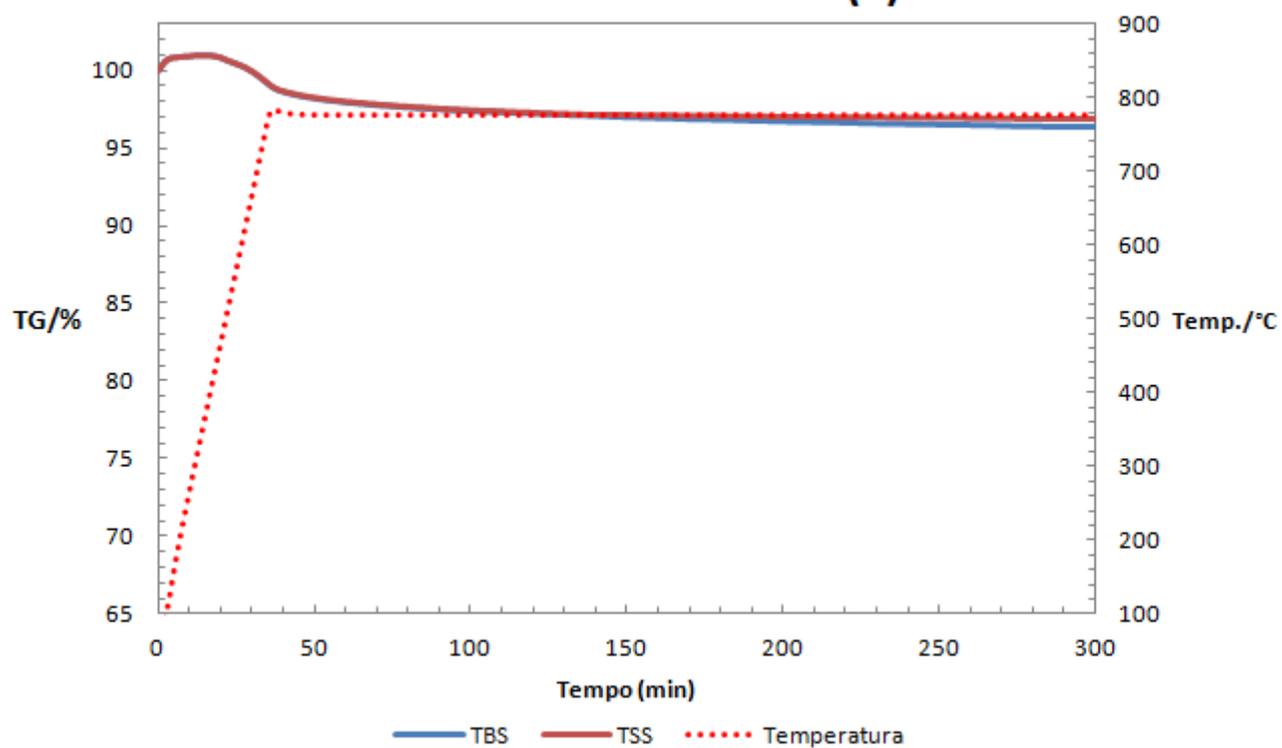
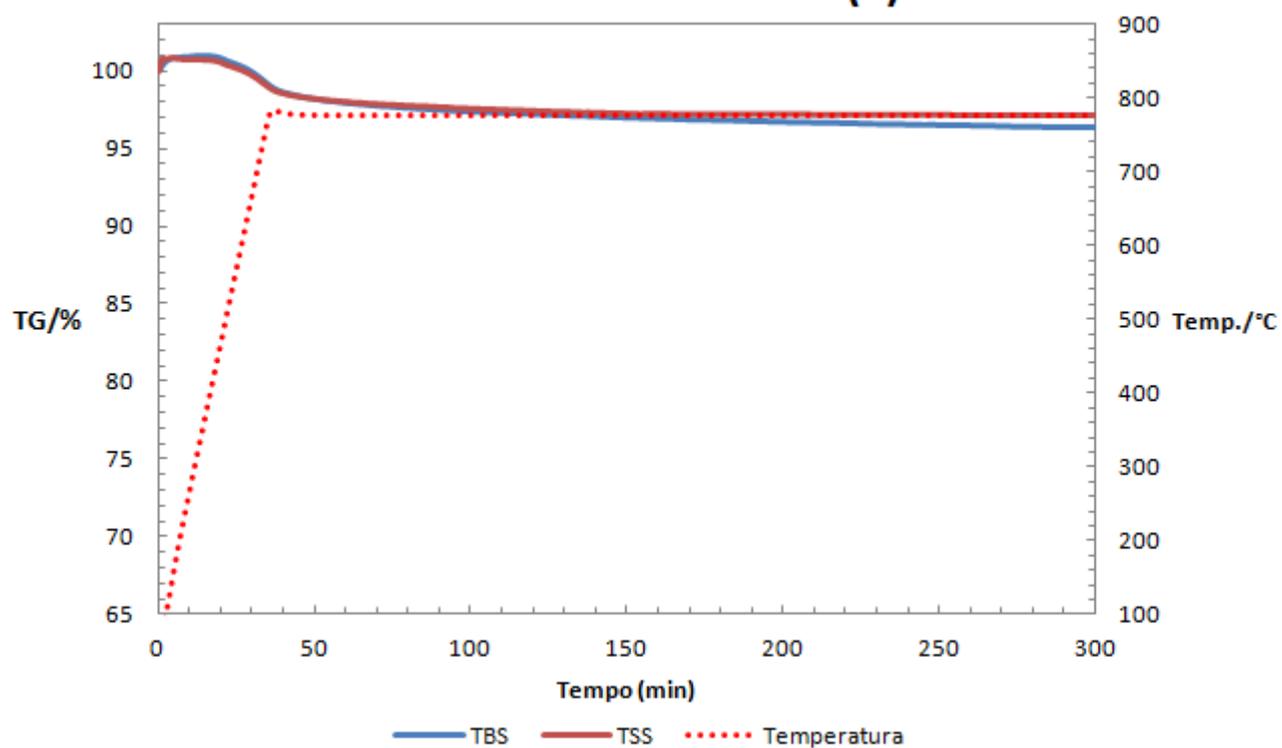
Bauxita a 700 °C - 1 bar



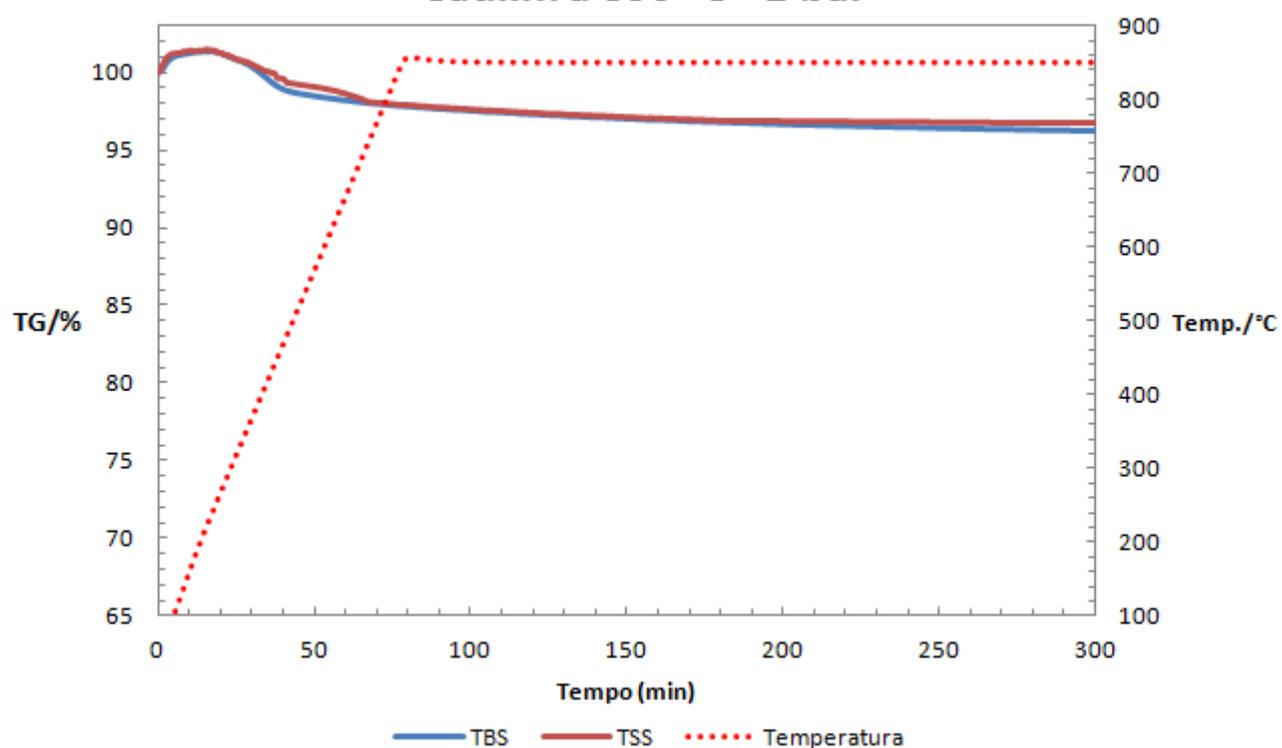
Bauxita a 775 °C - 1 bar (1)**Bauxita a 775 °C - 1 bar (2)**

Bauxita a 775 °C - 1 bar (3)**Bauxita a 850 °C - 1 bar**

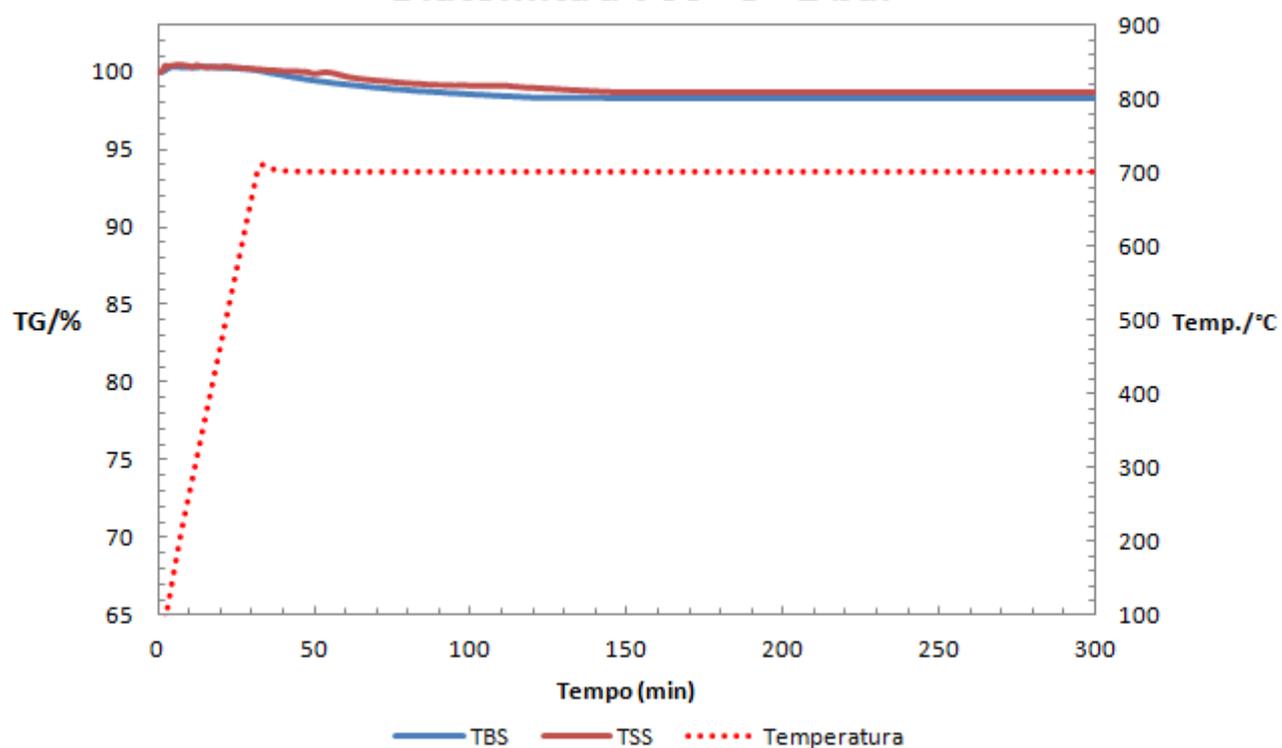
Caulim a 700 °C - 1 bar**Caulim a 775 °C - 1 bar (1)**

Caulim a 775 °C - 1 bar (2)**Caulim a 775 °C - 1 bar (3)**

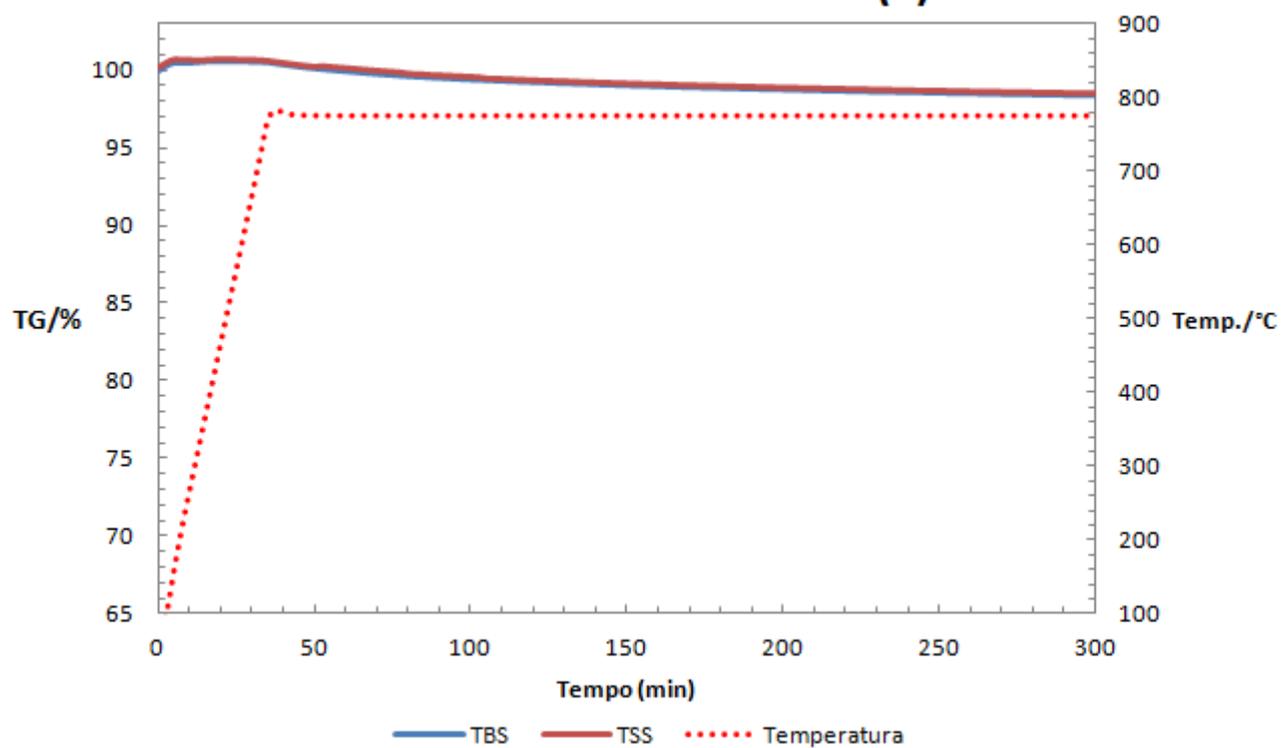
Caulim a 850 °C - 1 bar



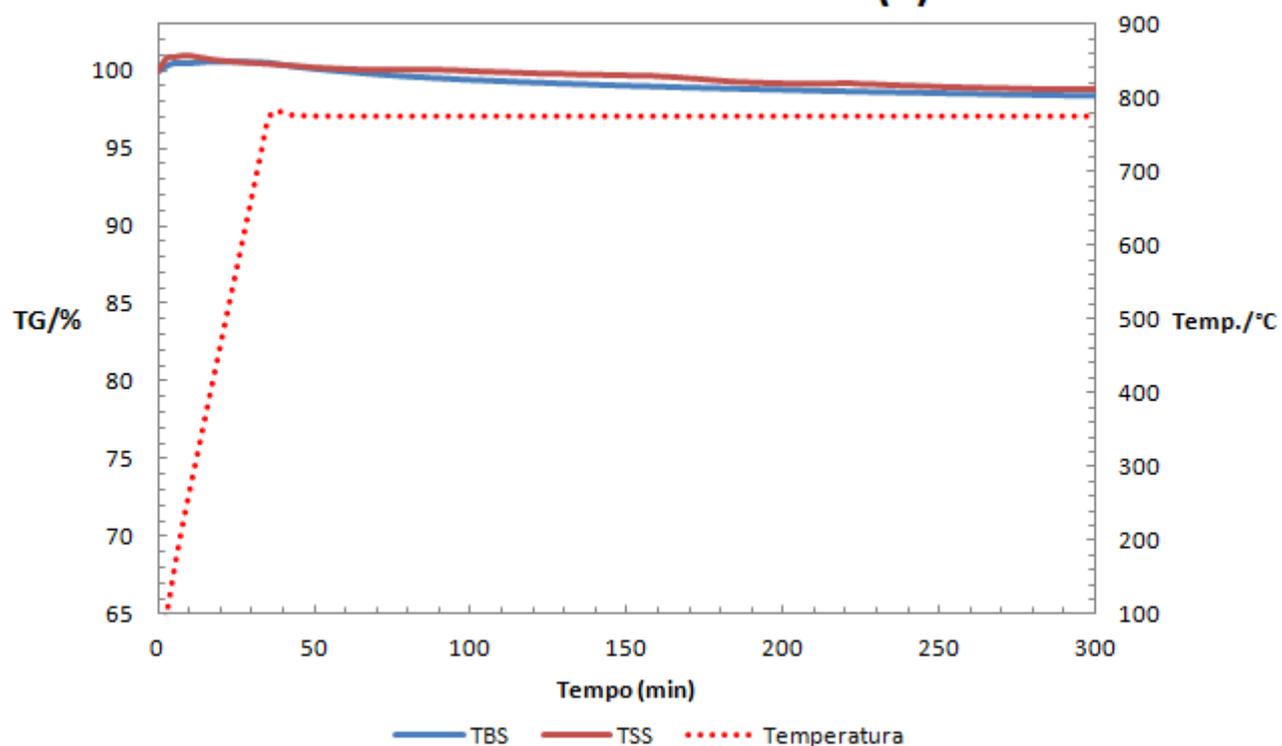
Diatomita a 700 °C - 1 bar



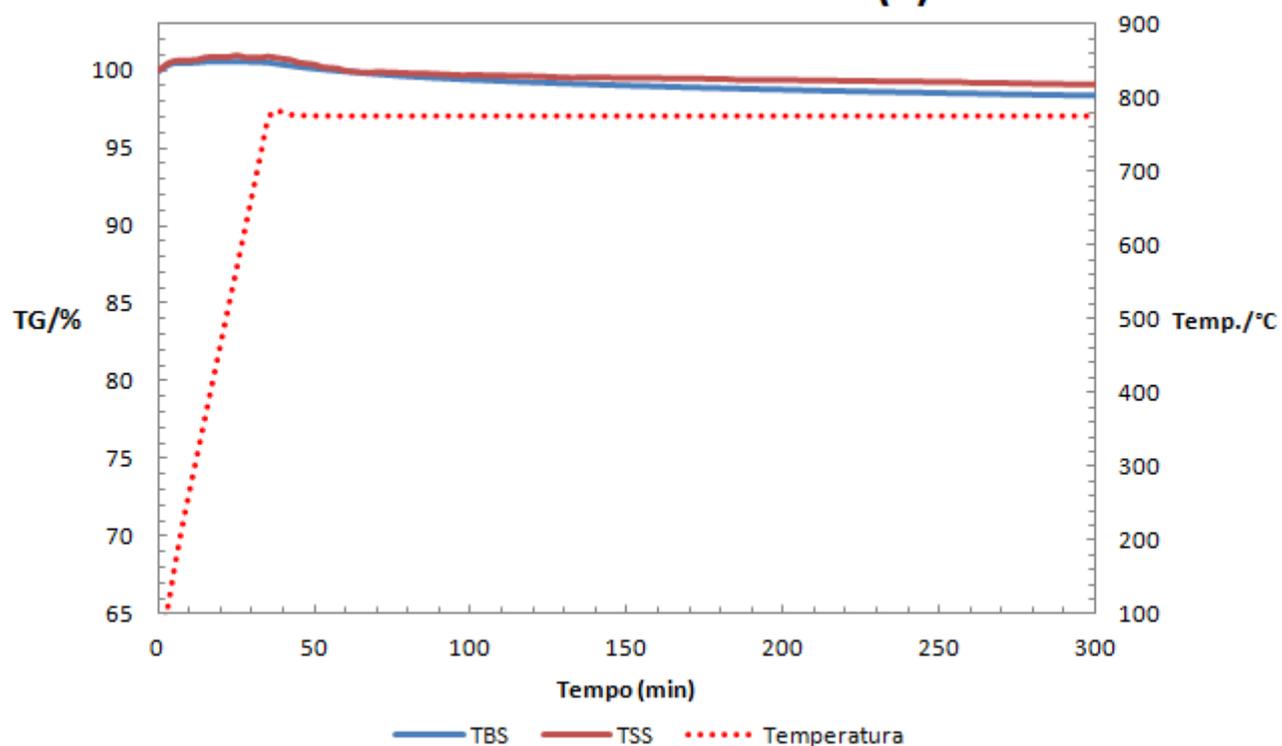
Diatomita a 775 °C - 1 bar (1)



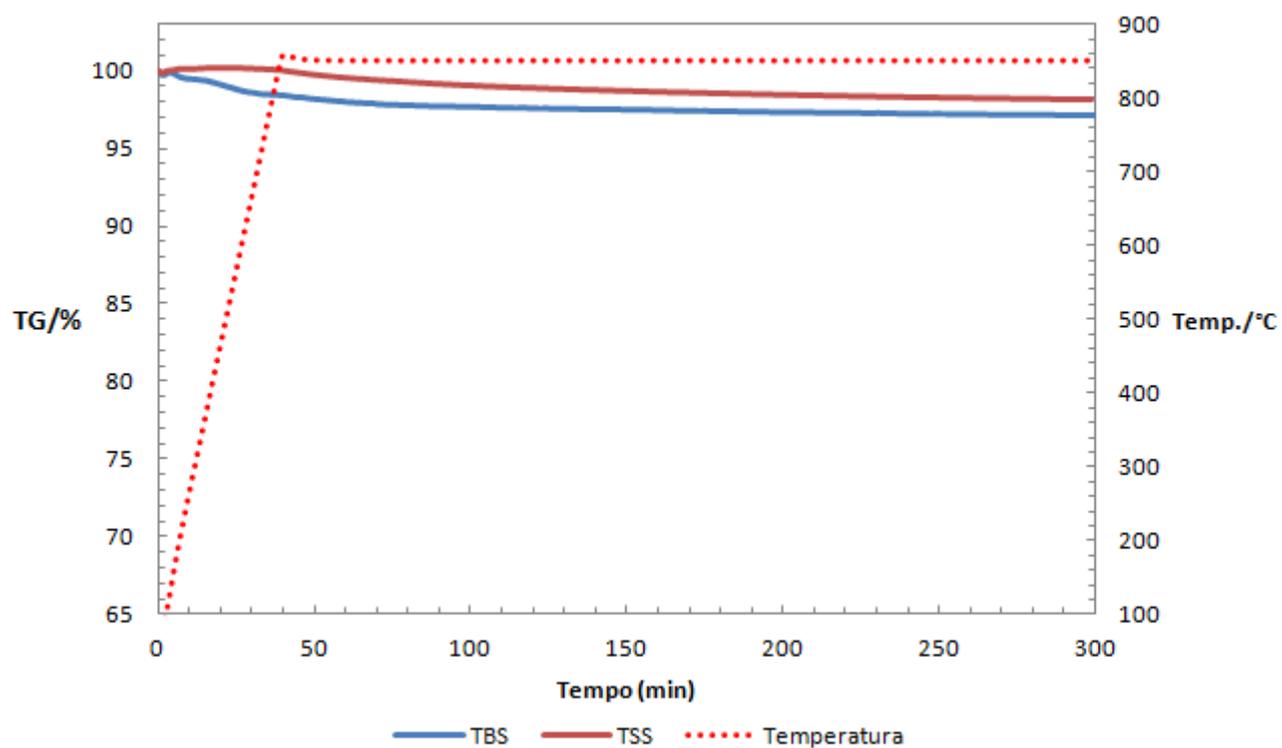
Diatomita a 775 °C - 1 bar (2)



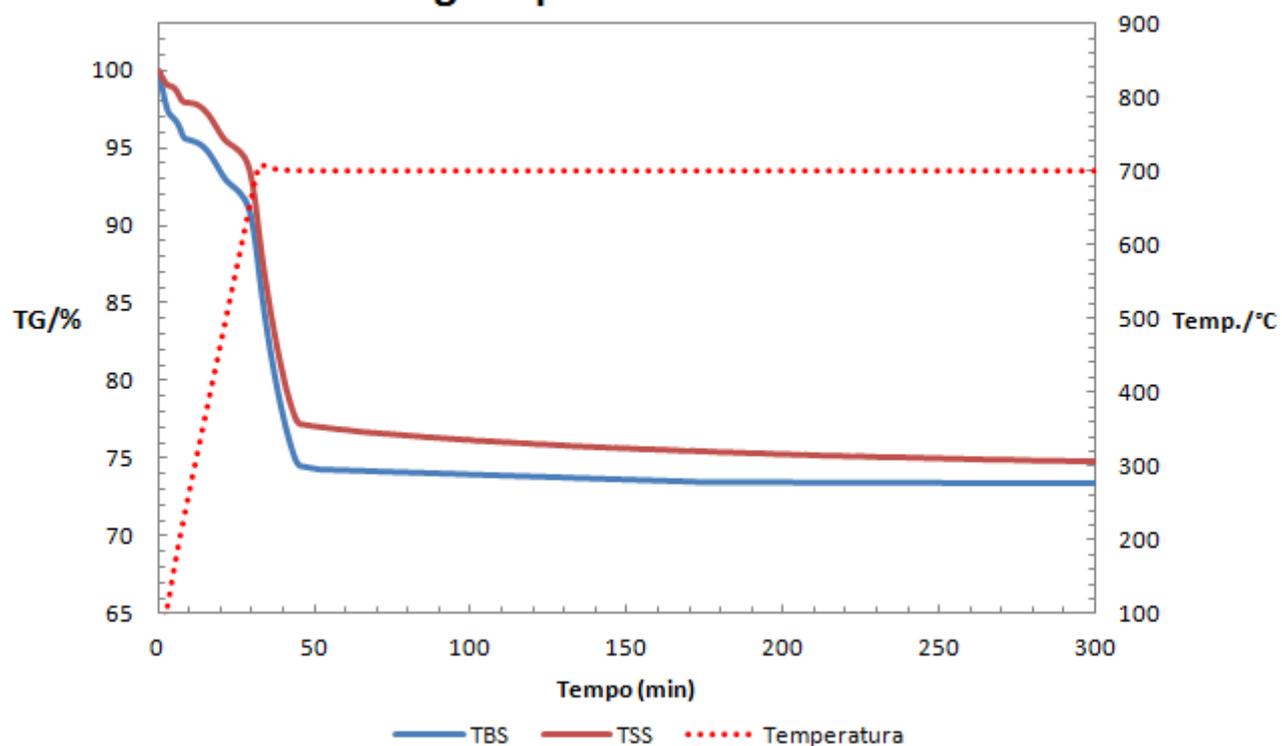
Diatomita a 775 °C - 1 bar (3)



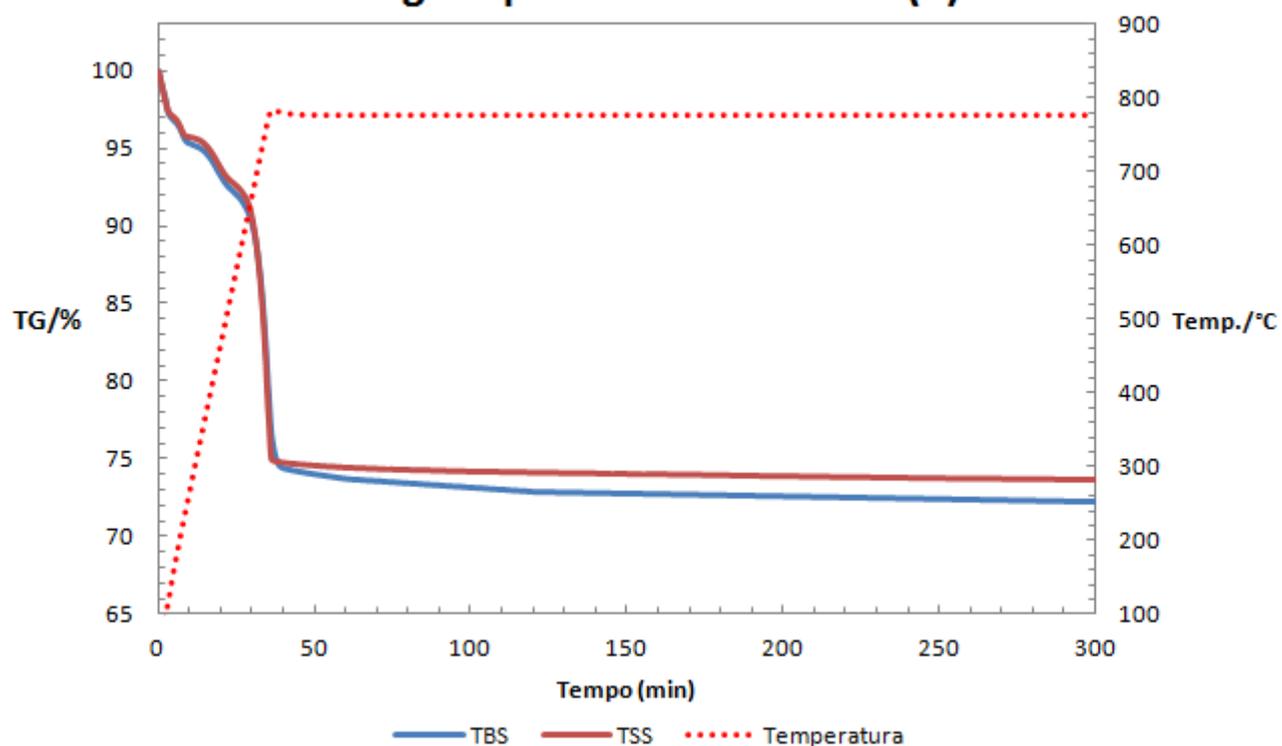
Diatomita a 850 °C - 1 bar

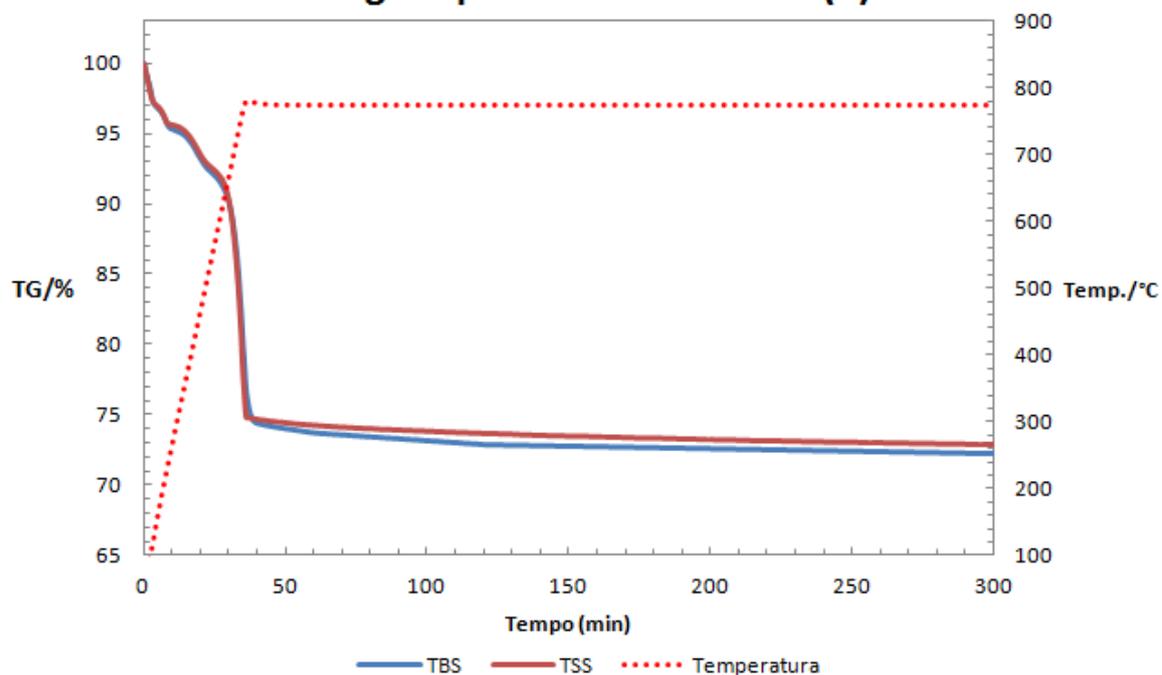
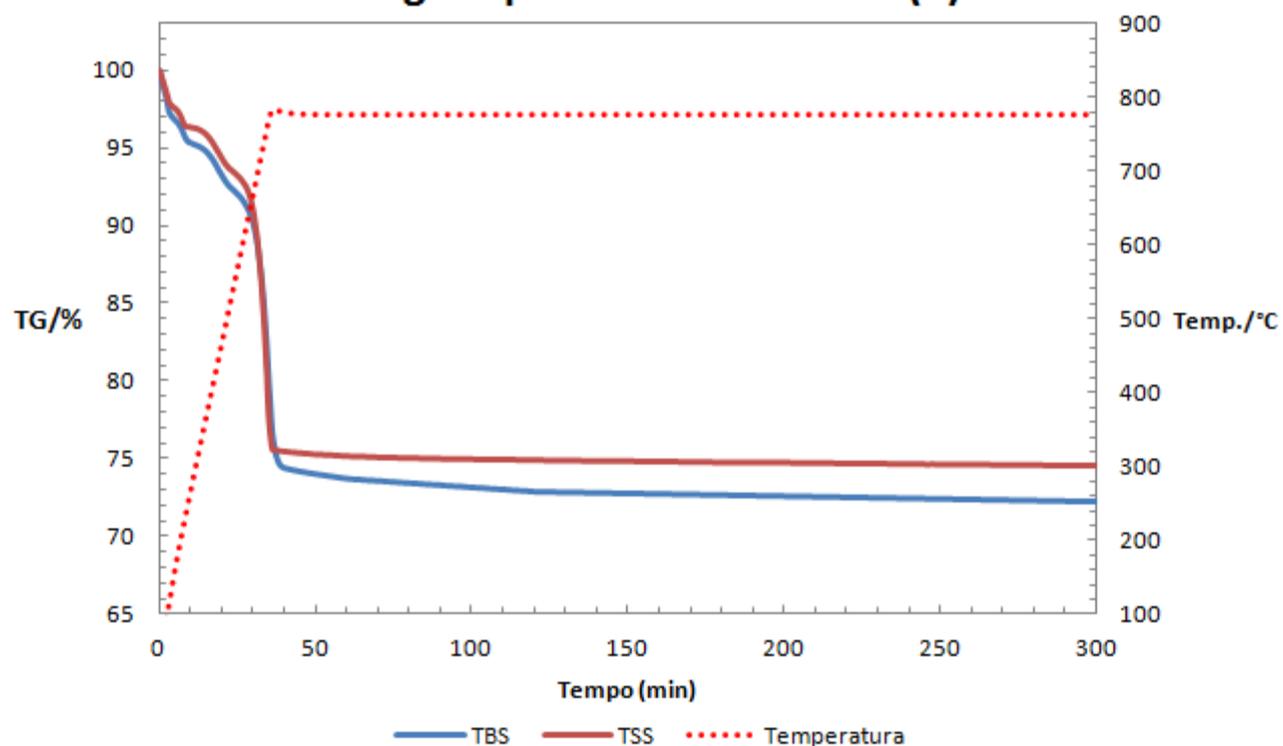


Paligorsquita a 700 °C - 1 bar

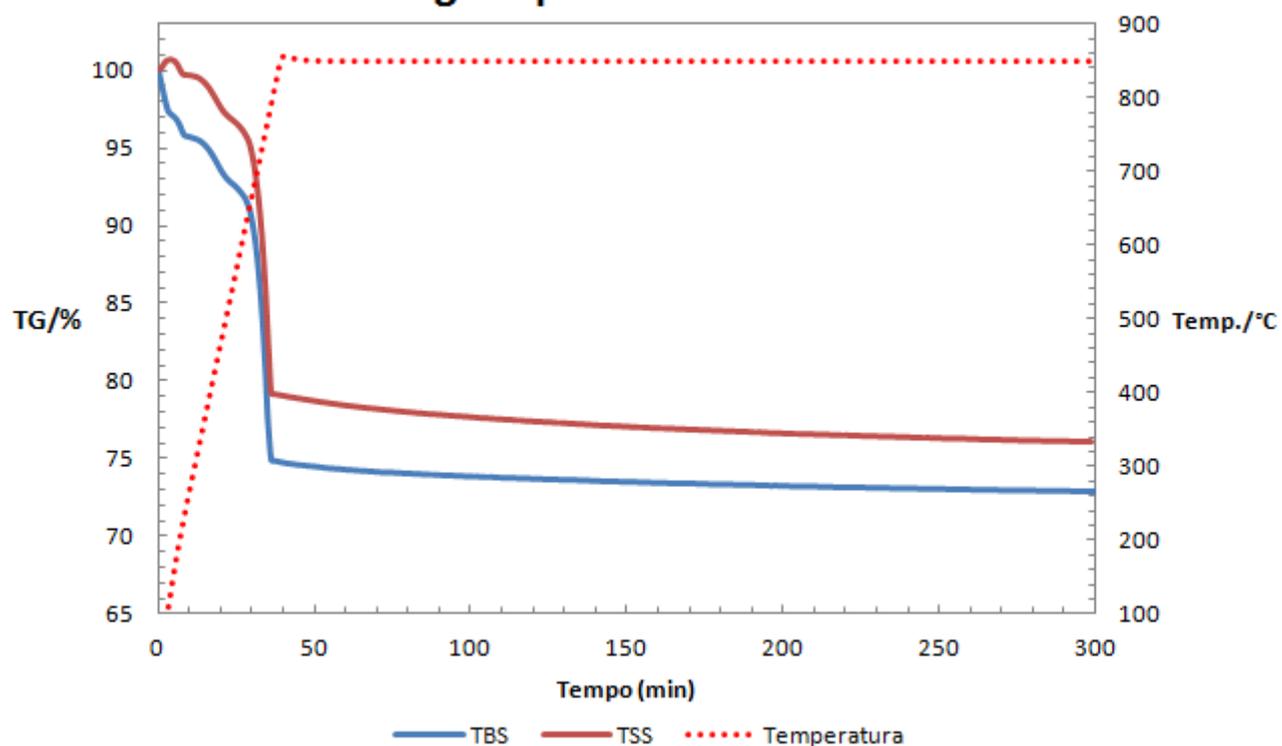


Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (1)

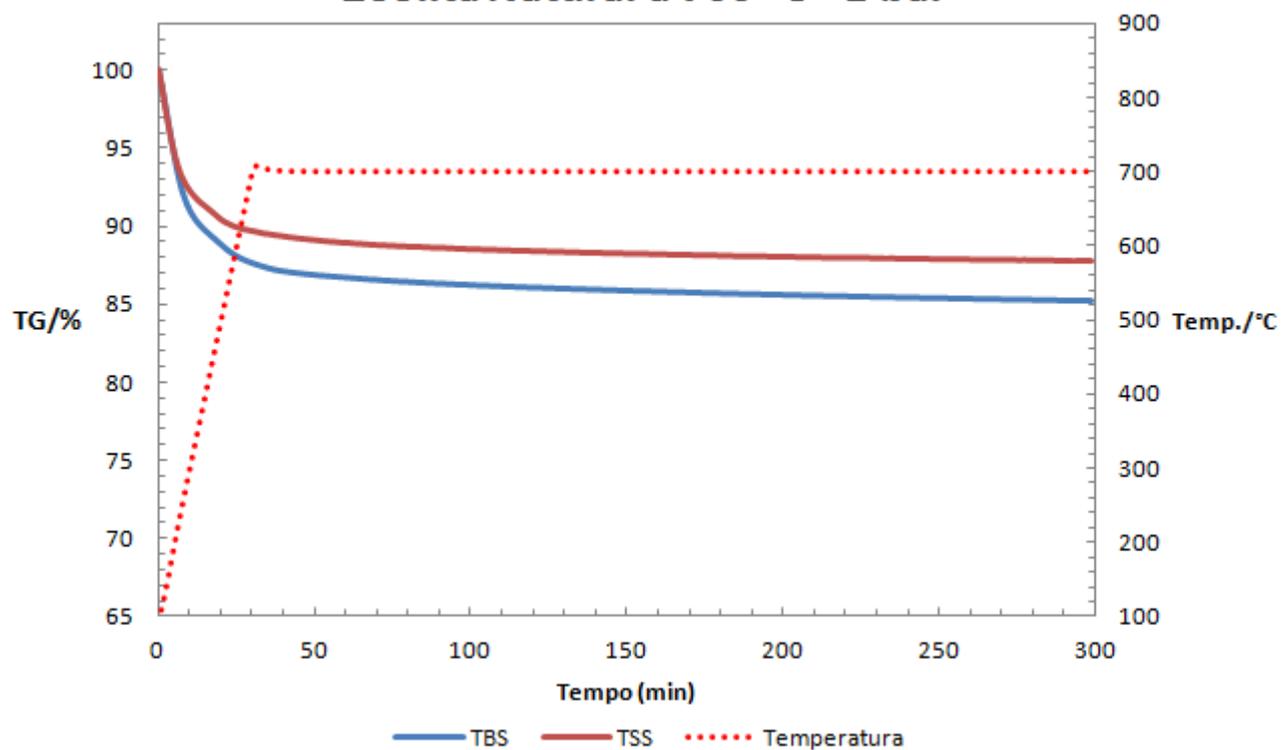


Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (2)**Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (3)**

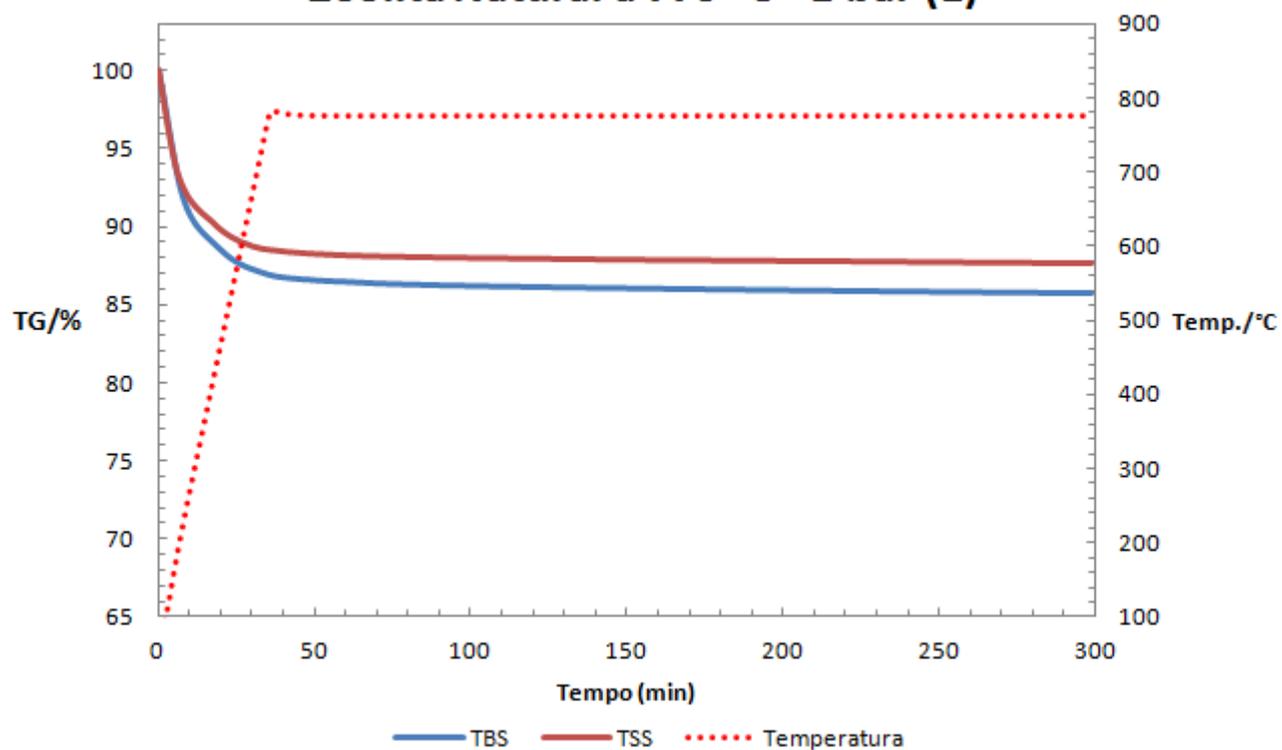
Paligorsquita a 850 °C - 1 bar



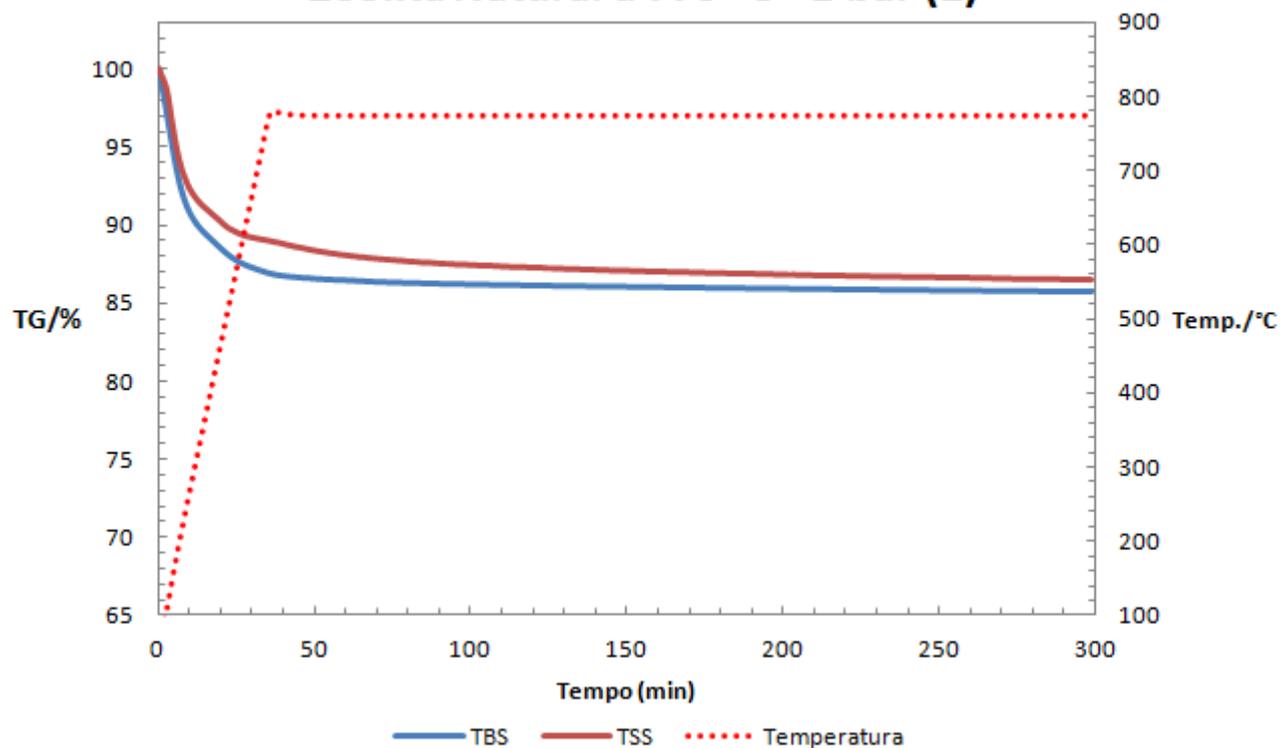
Zeolita Natural a 700 °C - 1 bar



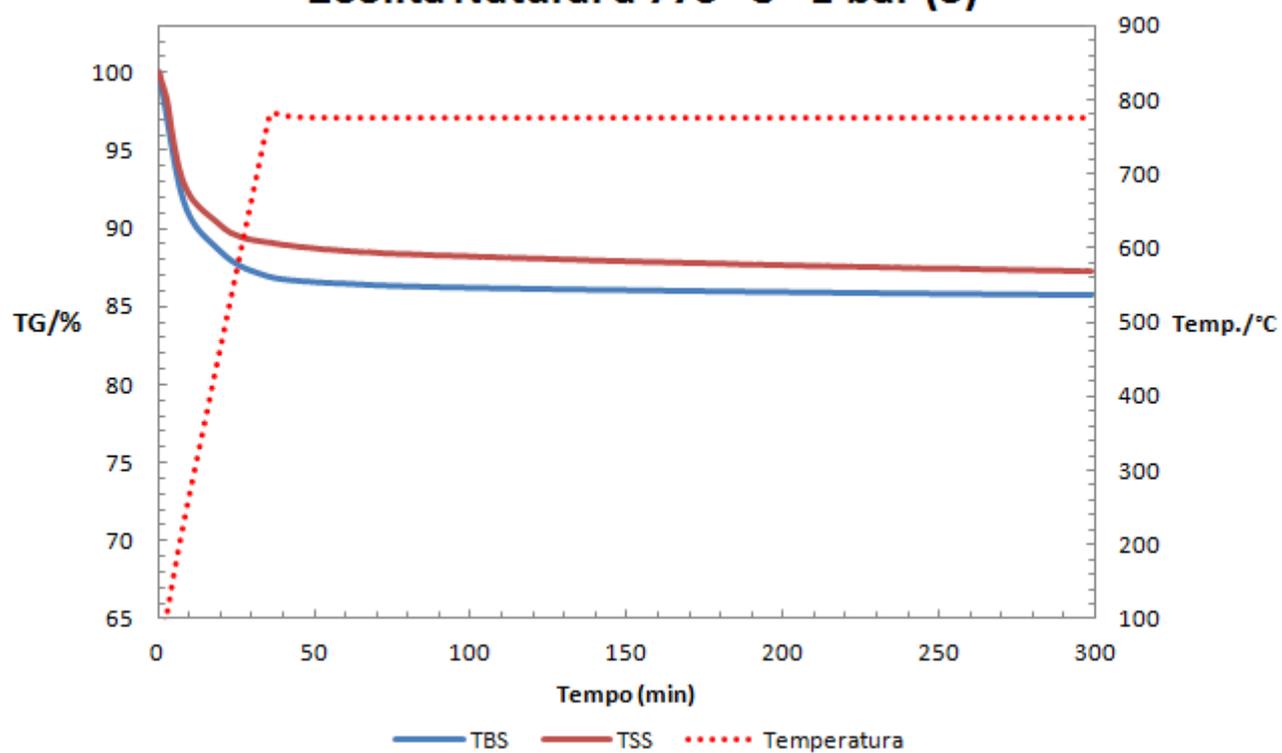
Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (1)



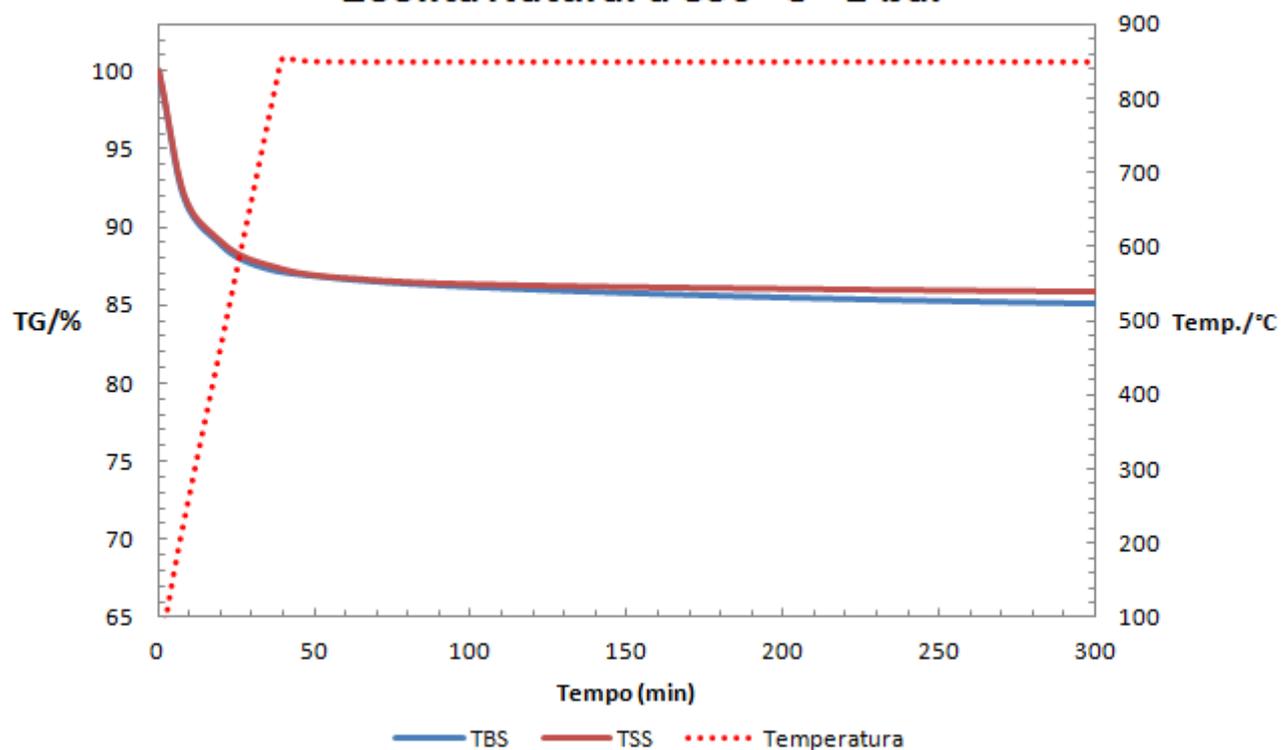
Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (2)



Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (3)

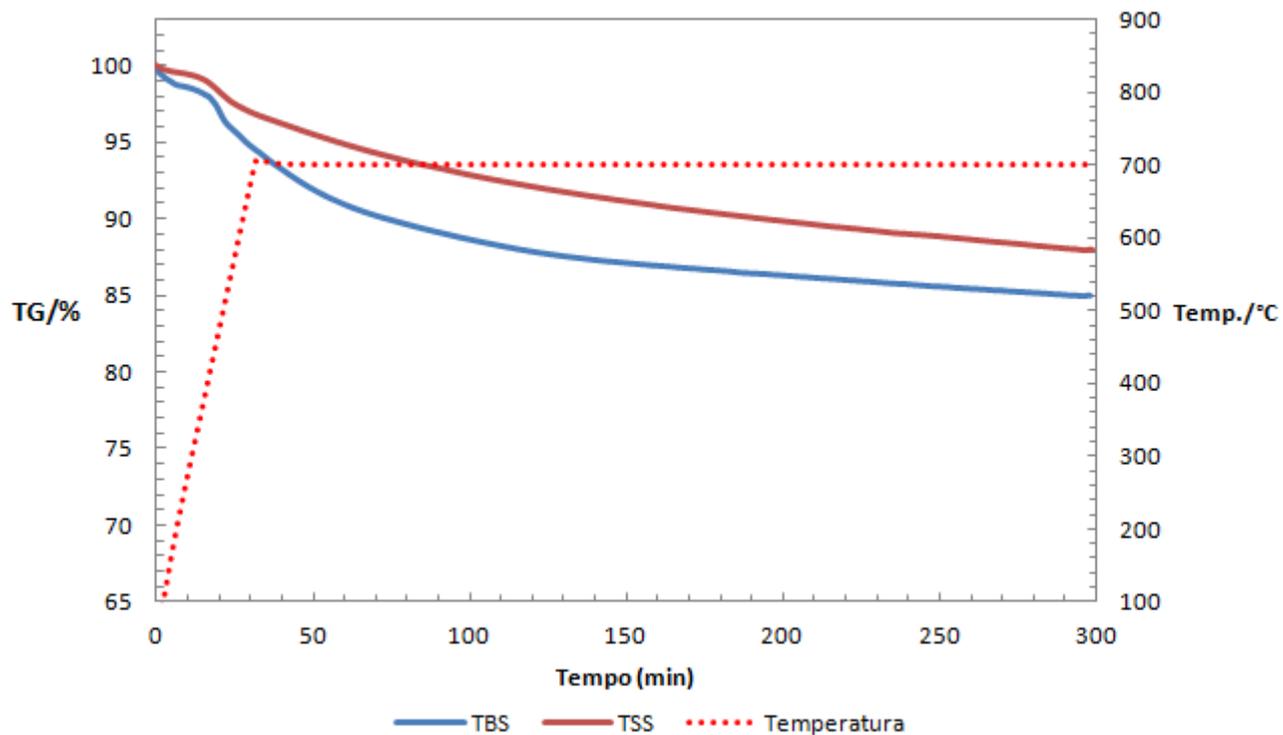


Zeolita Natural a 850 °C - 1 bar

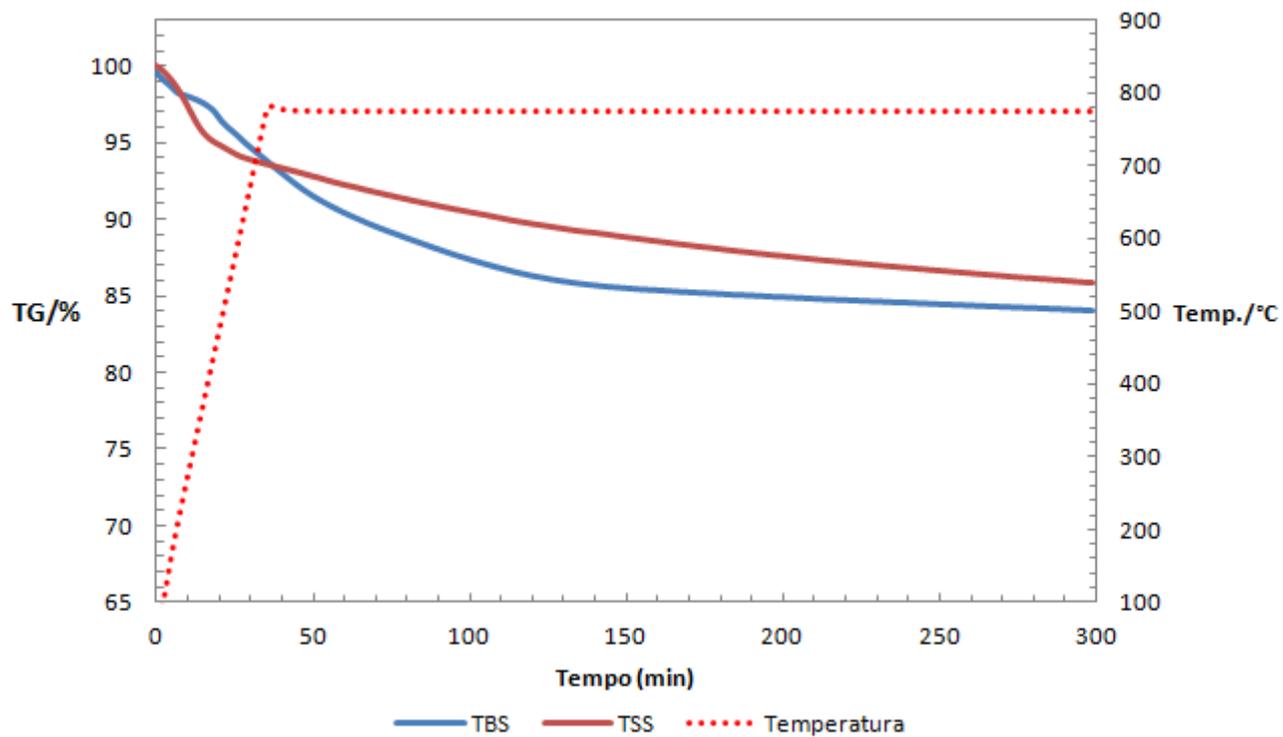


Ensaio em Atmosfera Úmida

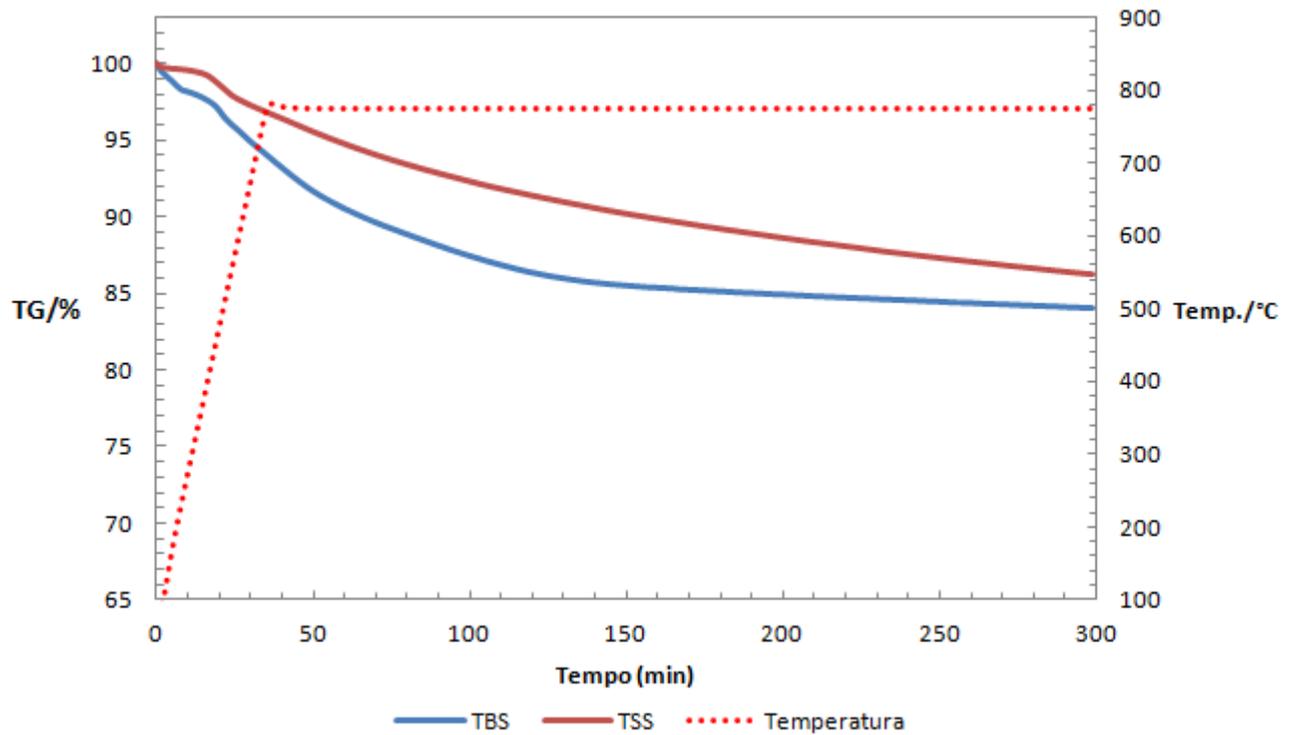
Argila Verde a 700 °C - 1 bar



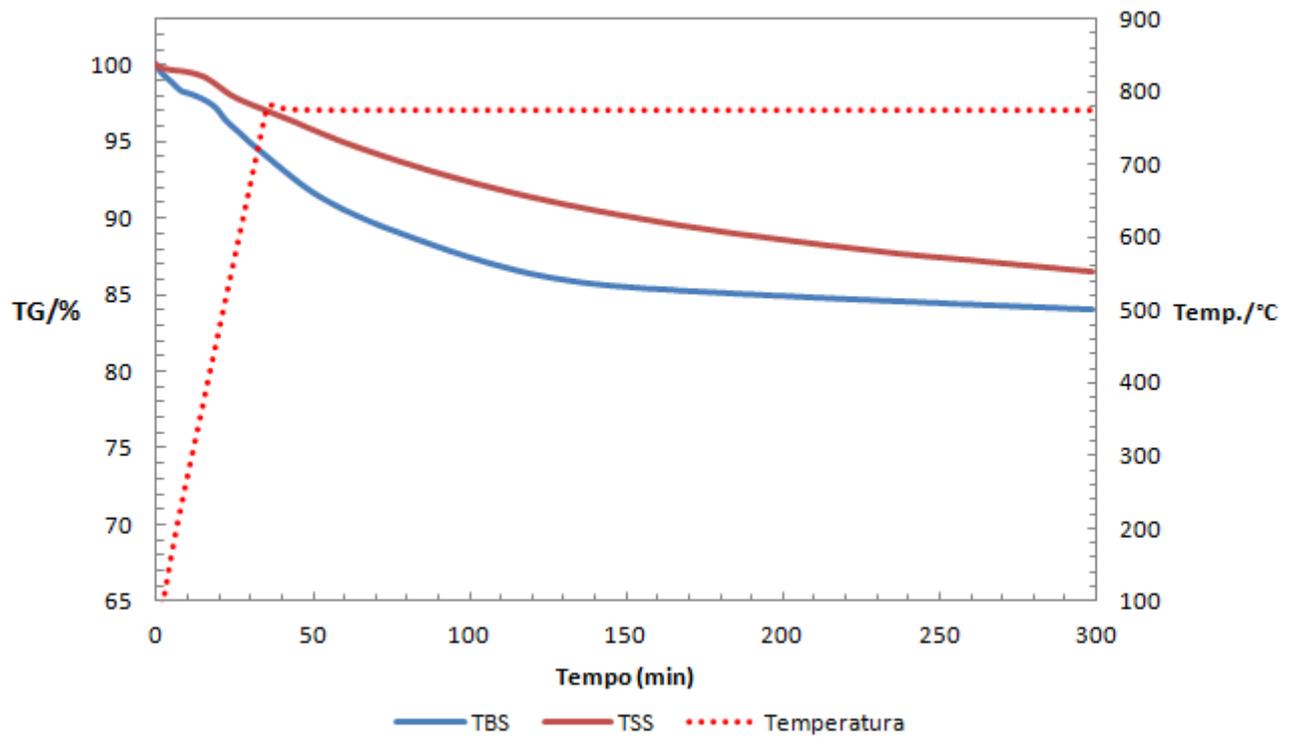
Argila Verde a 775 °C - 1 bar (1)



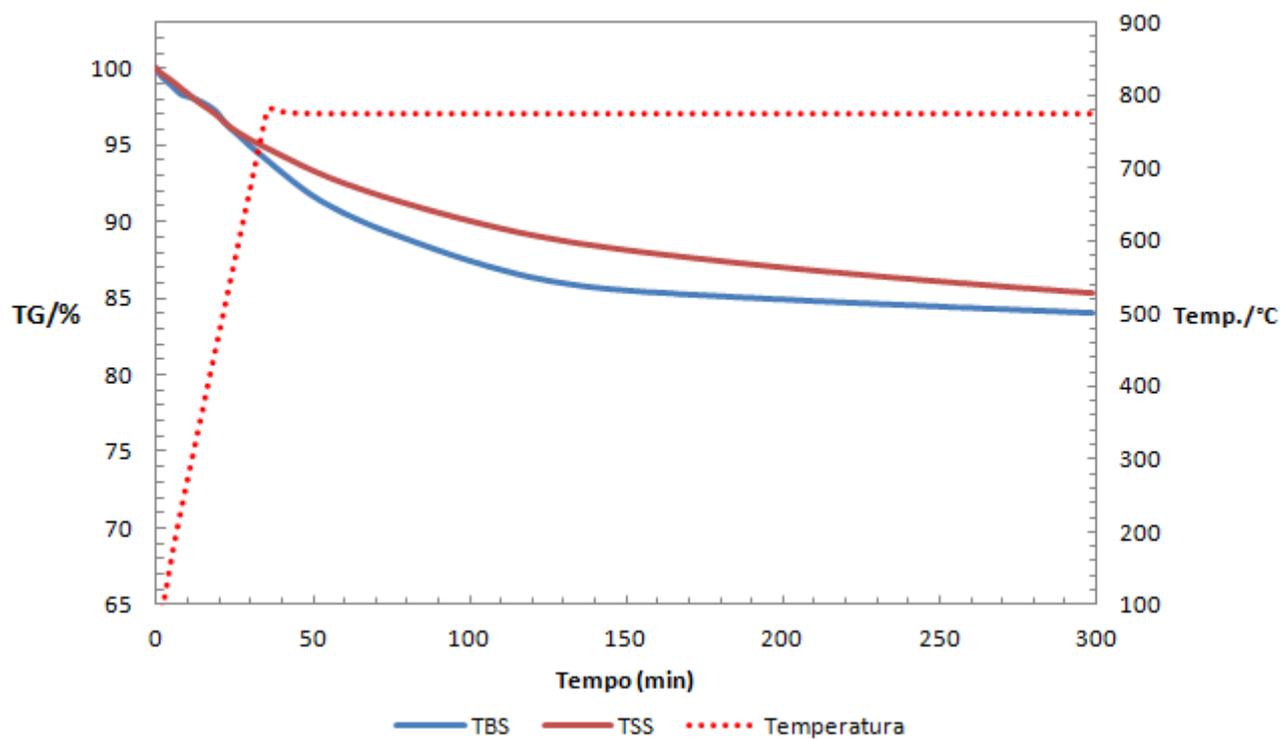
Argila Verde a 775 °C - 1 bar (2)



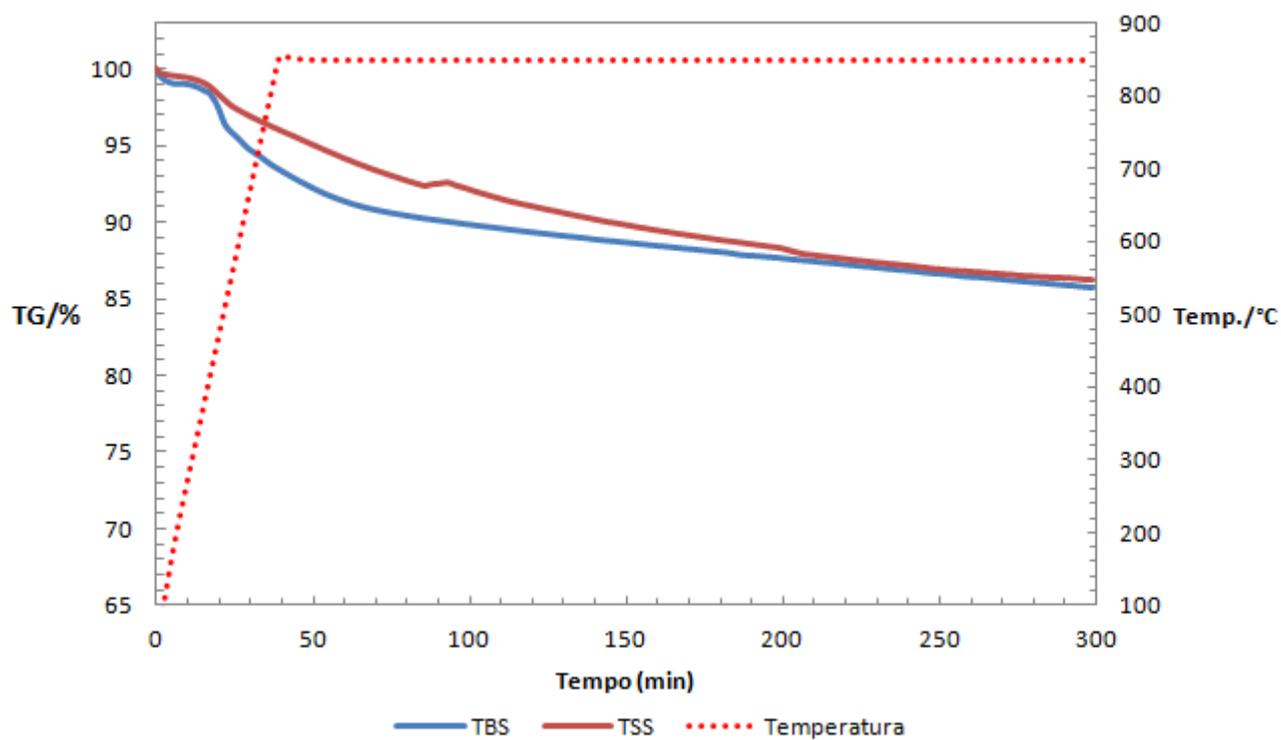
Argila Verde a 775 °C - 1 bar (3)



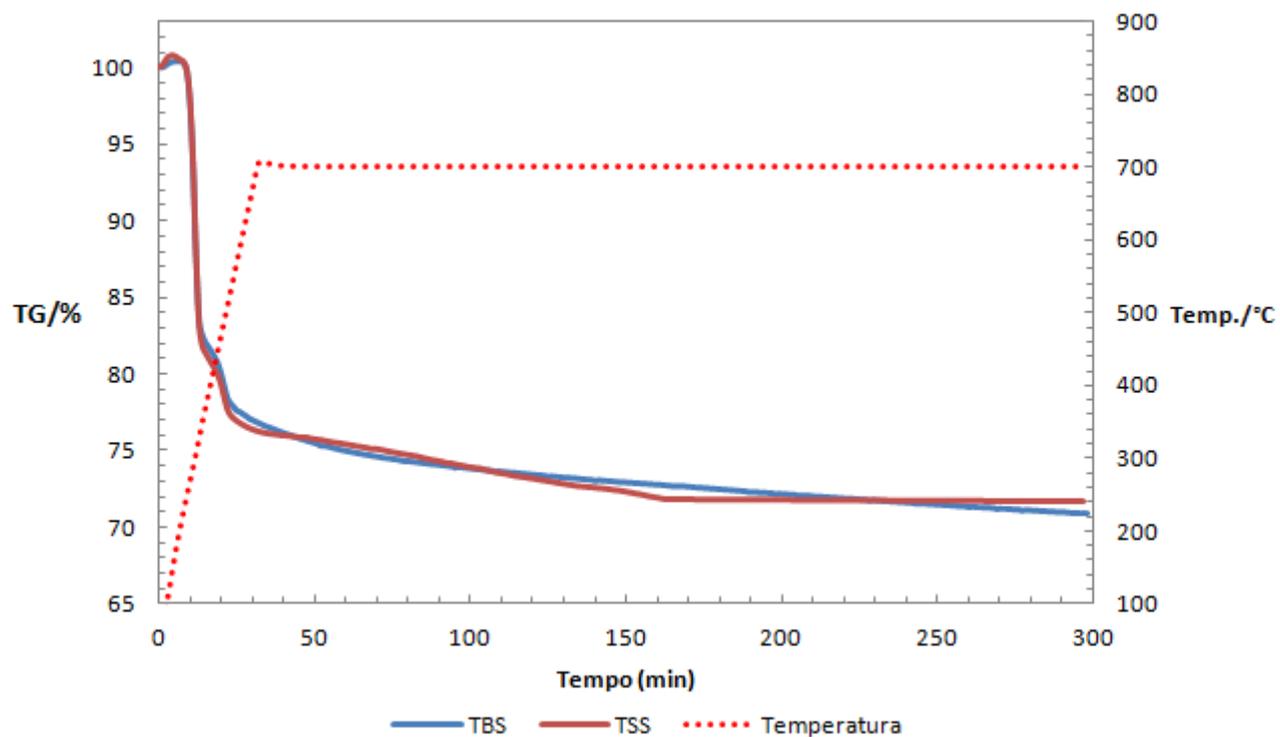
Argila Verde a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



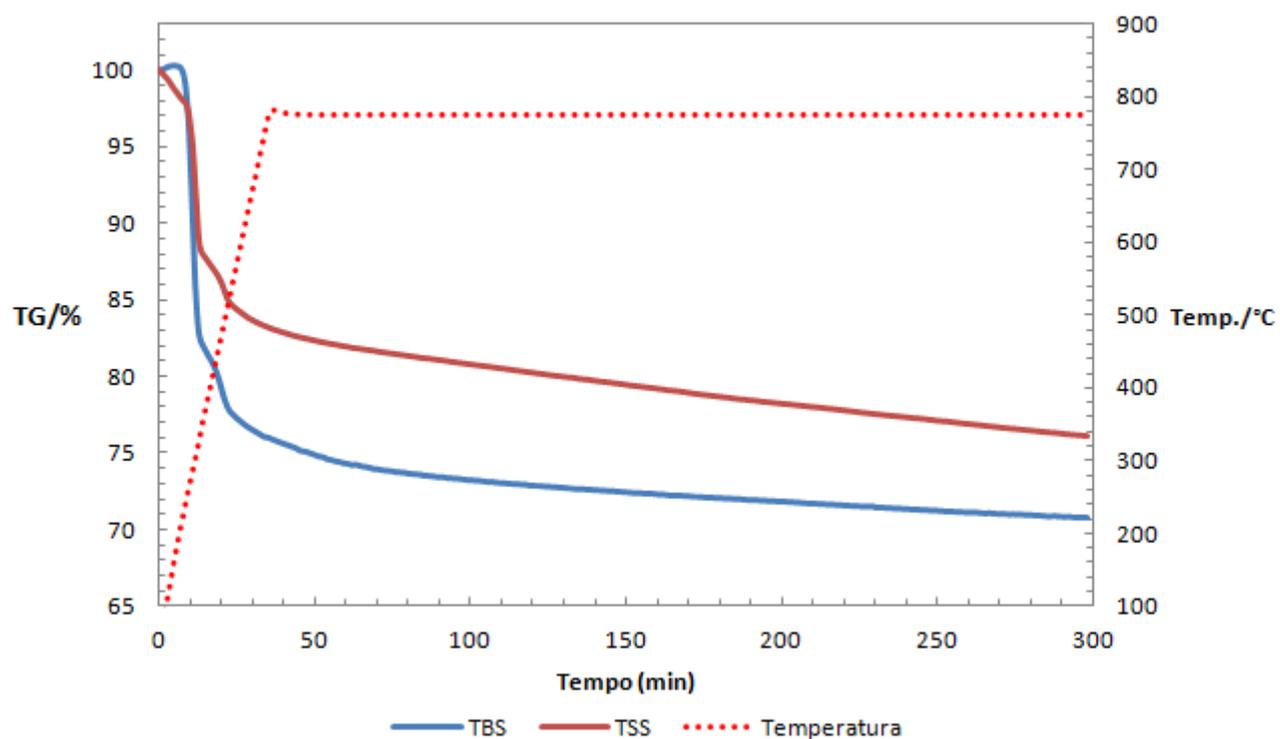
Argila Verde a 850 °C - 1 bar



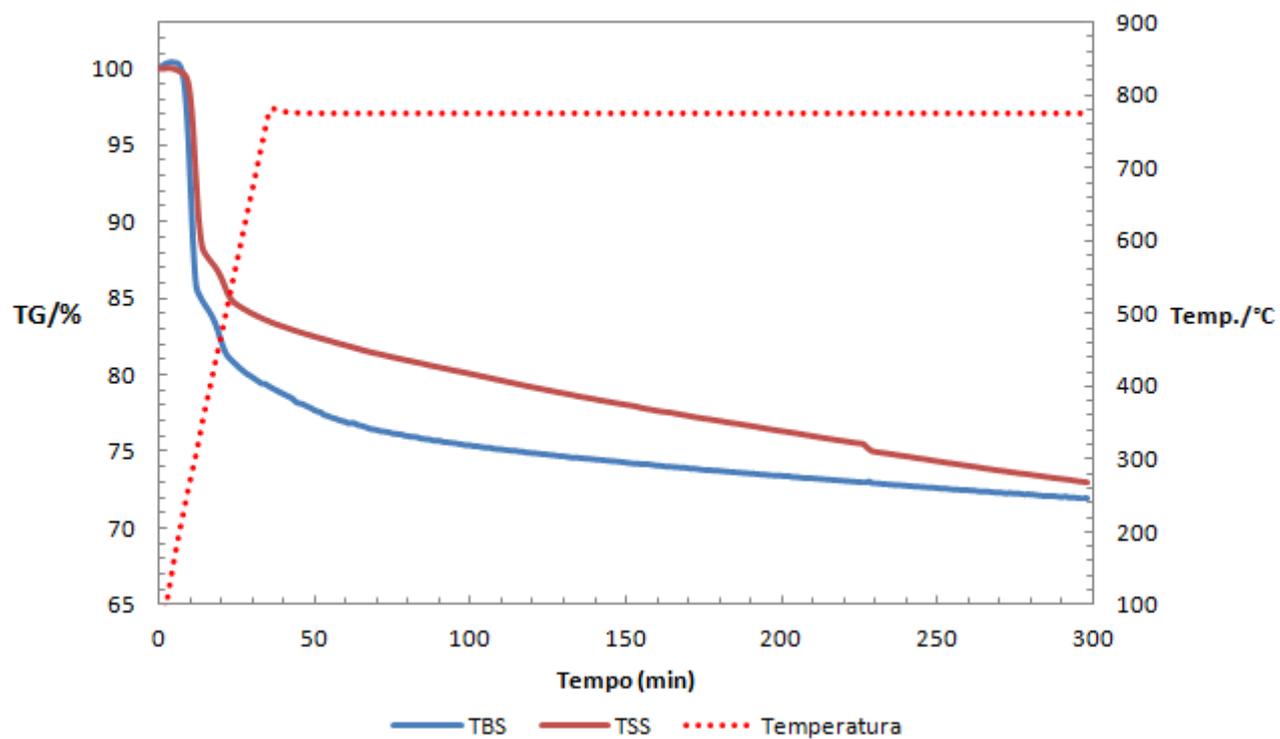
Bauxita a 700 °C - 1 bar



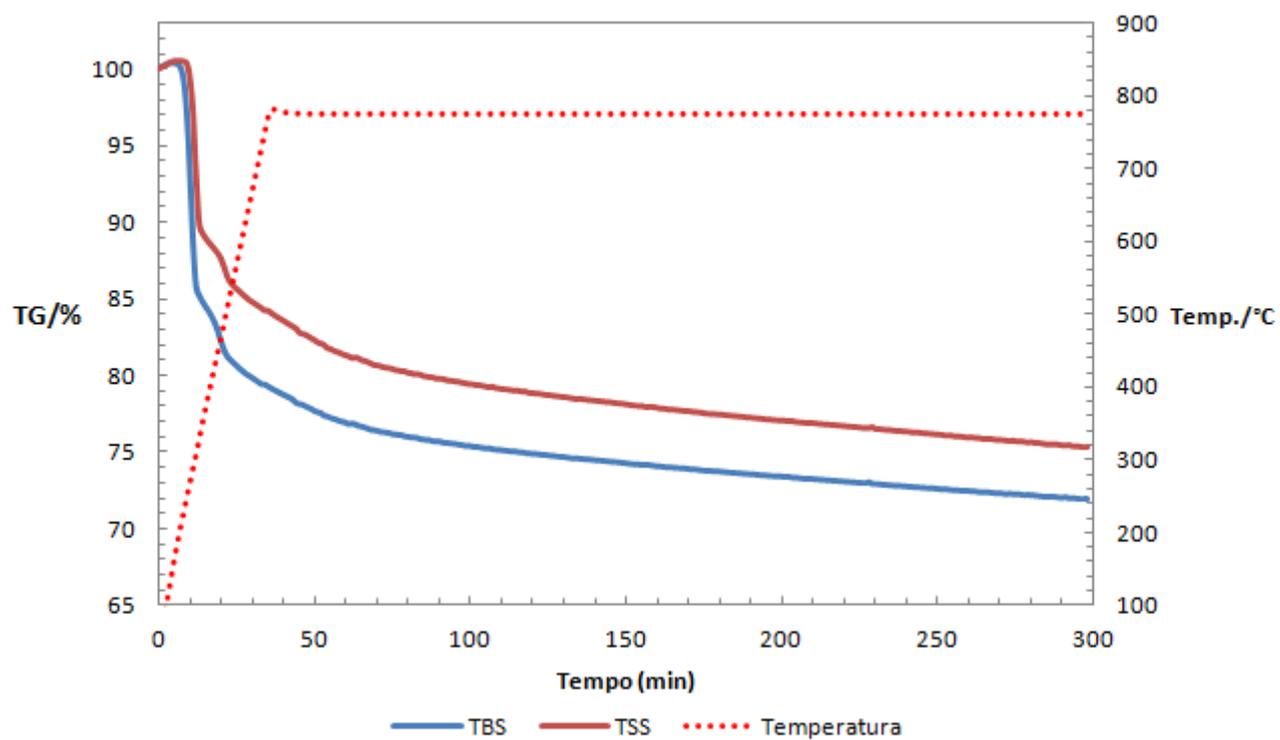
Bauxita a 775 °C - 1 bar (1)



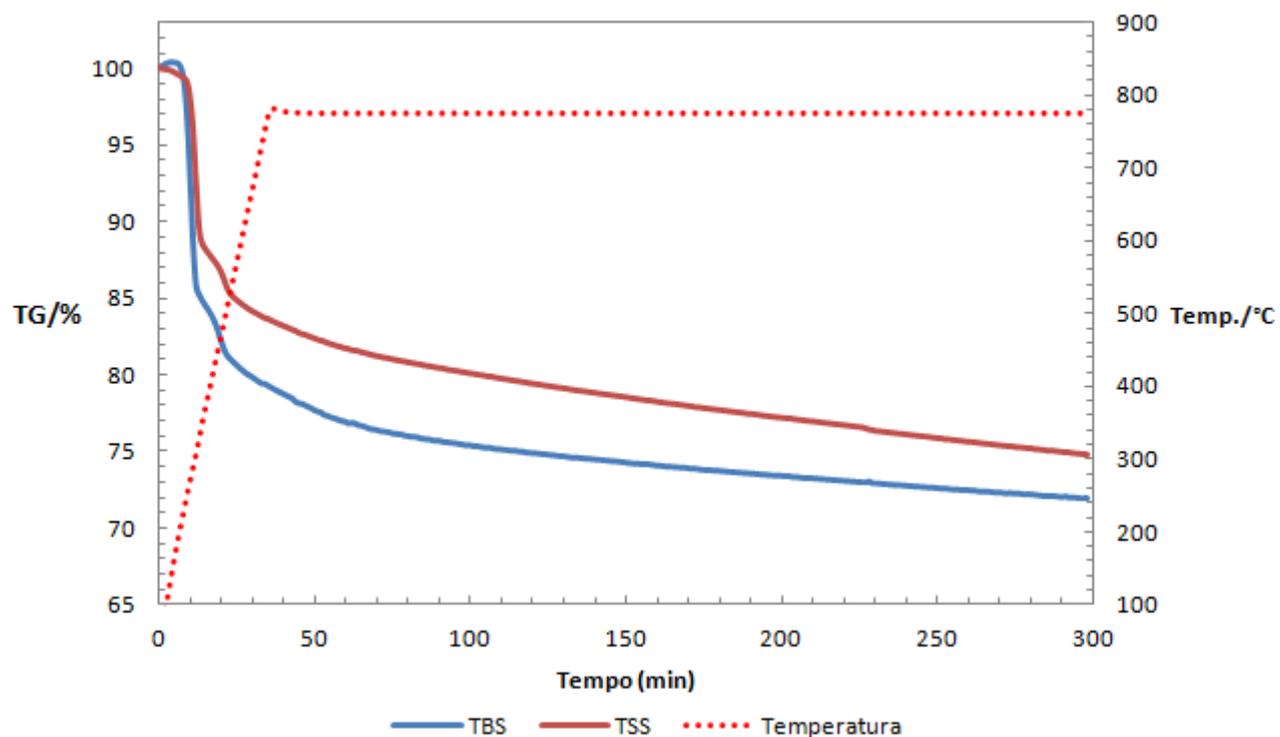
Bauxita a 775 °C - 1 bar (2)



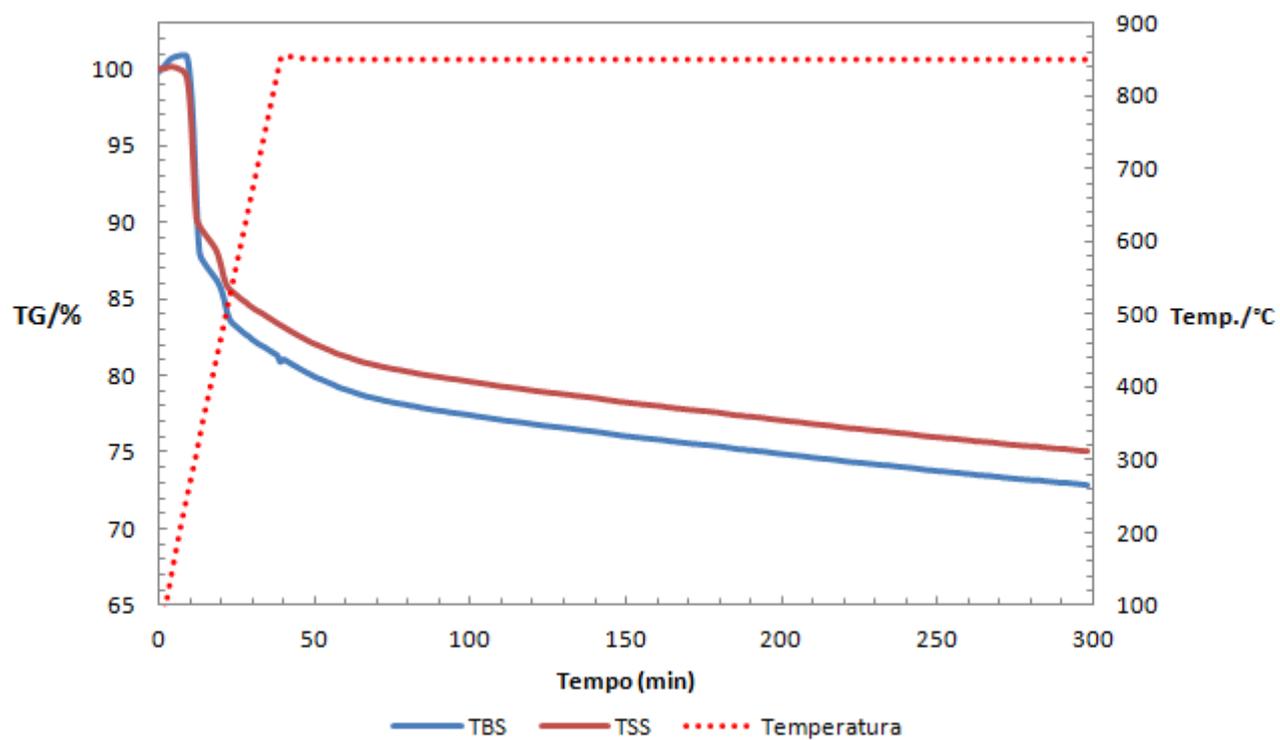
Bauxita a 775 °C - 1 bar (3)



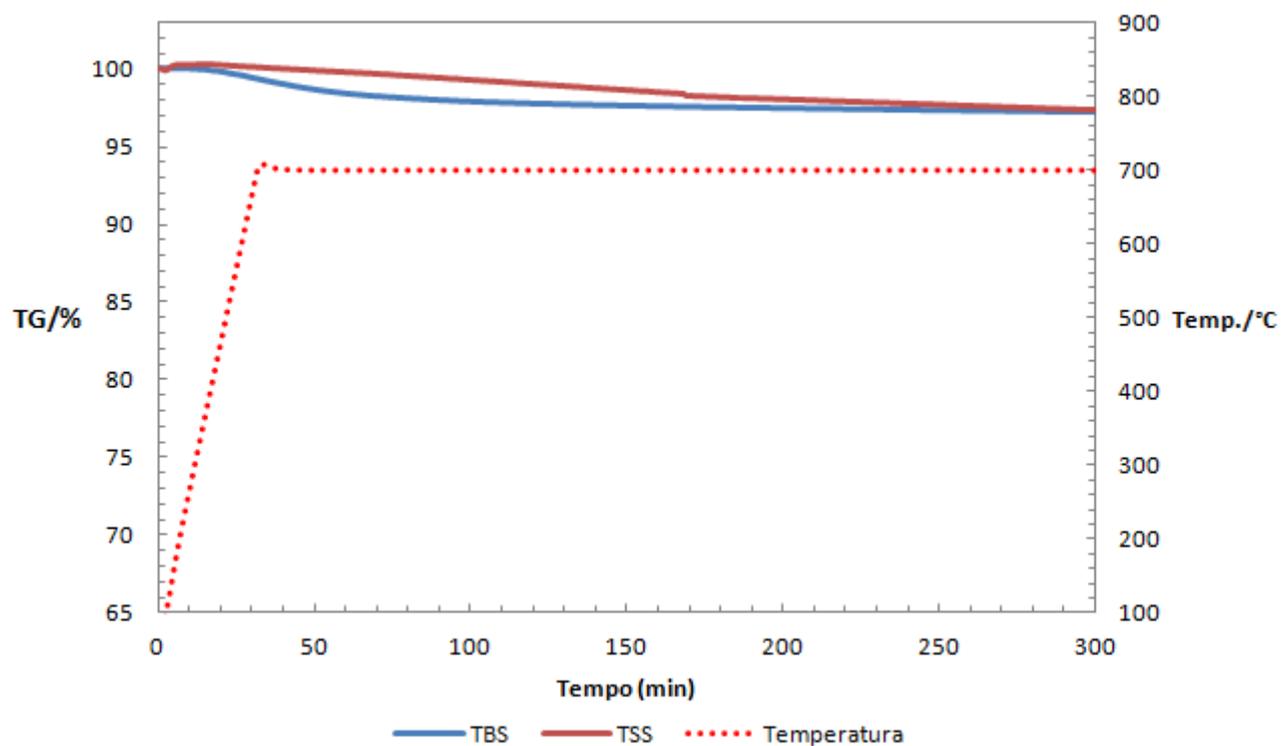
Bauxita a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



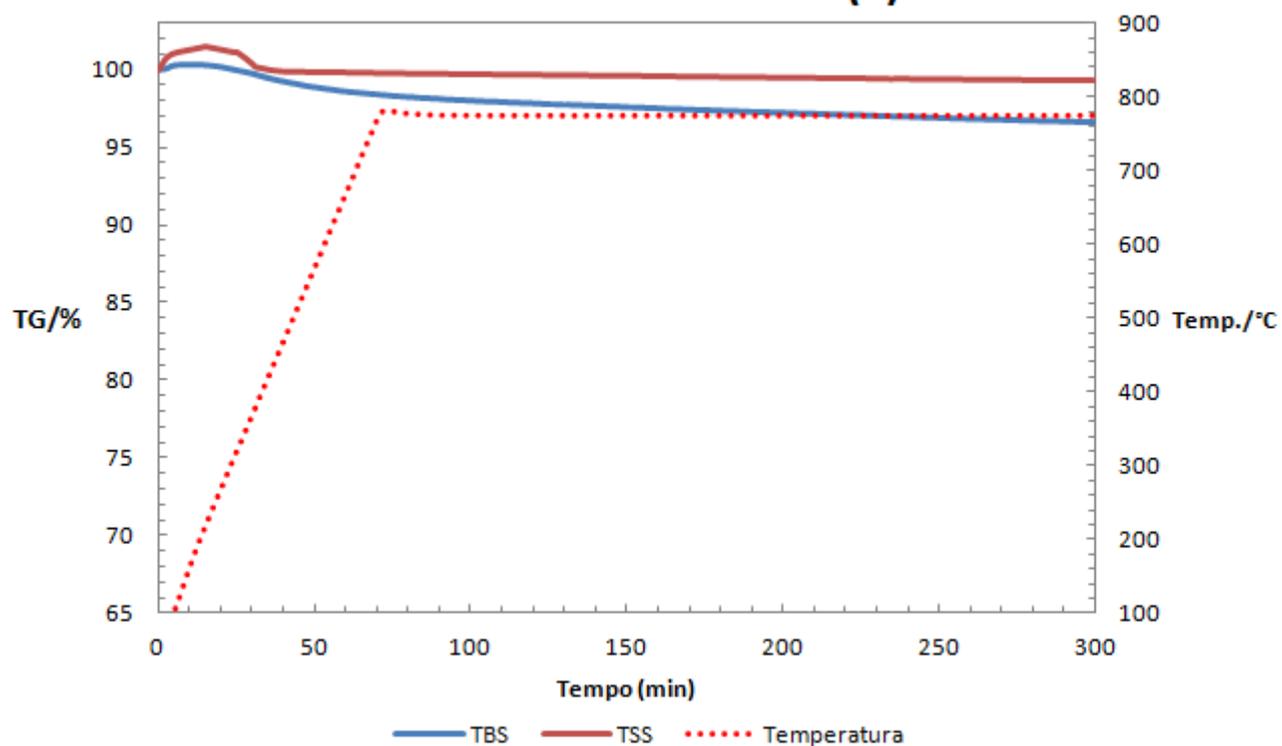
Bauxita a 850 °C - 1 bar



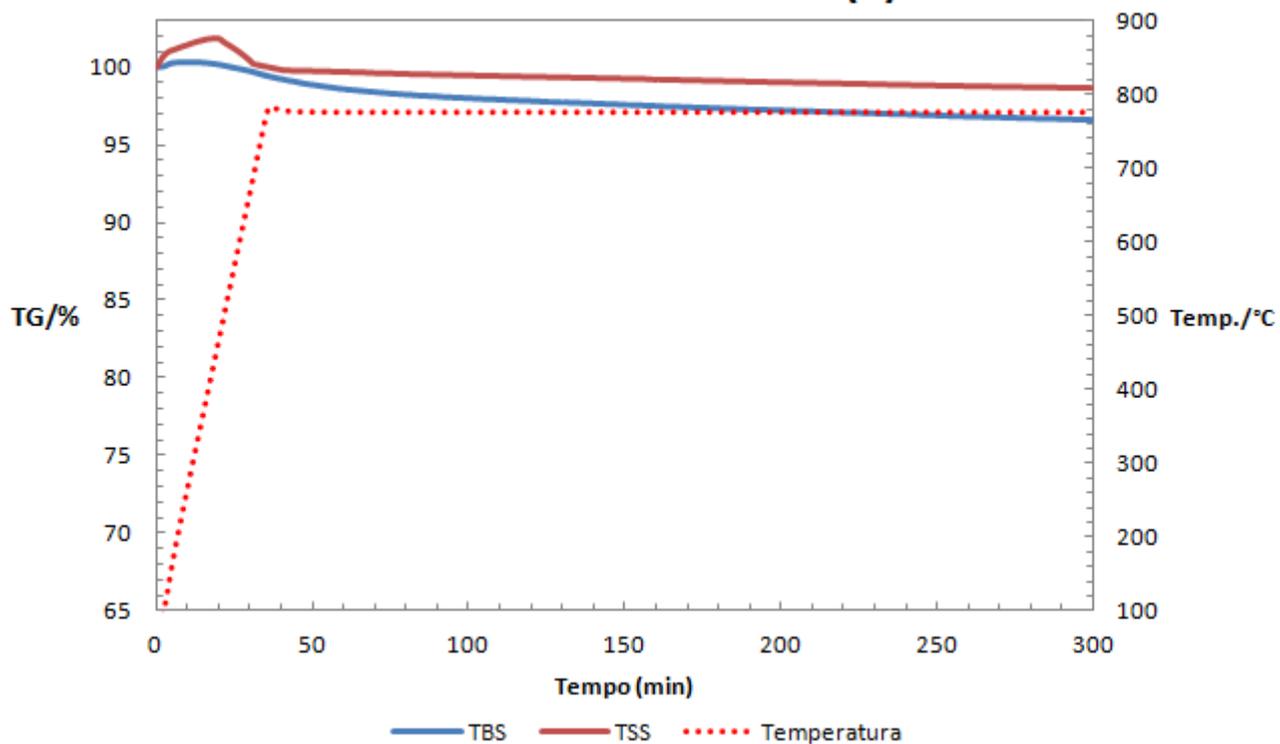
Caulim a 700 °C - 1 bar



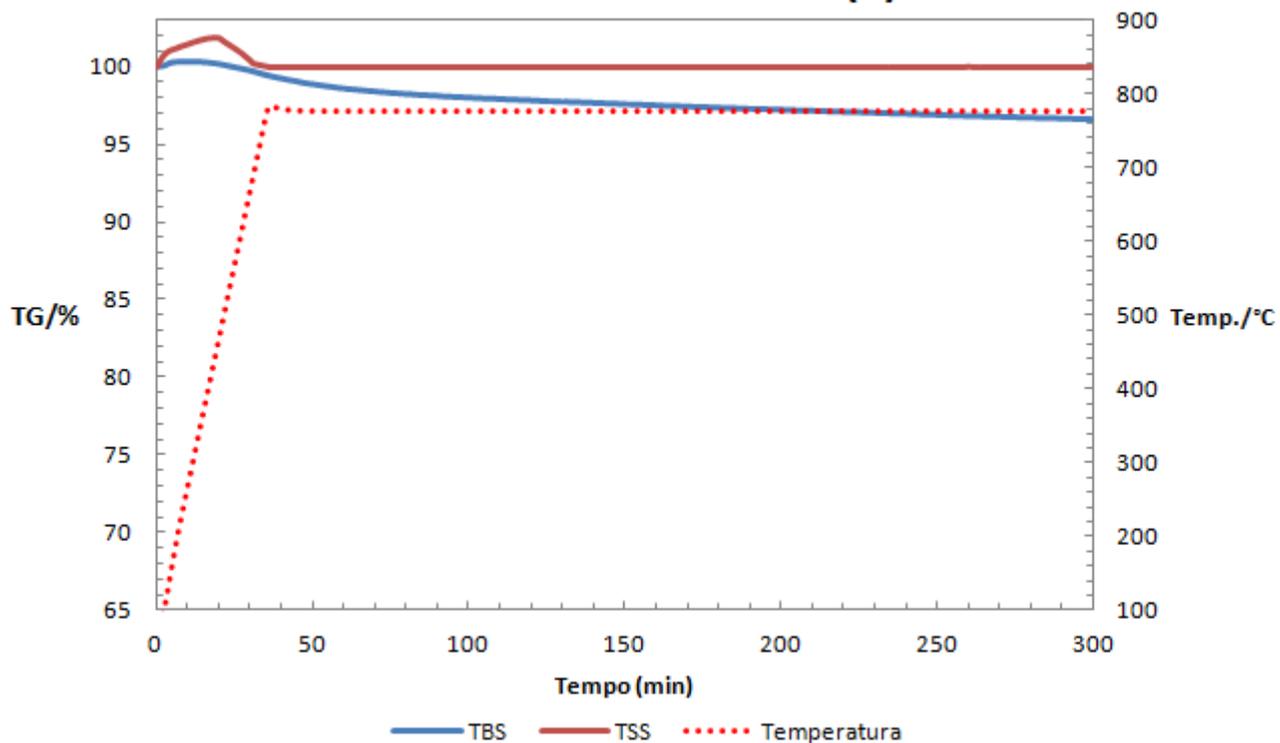
Caulim a 775 °C - 1 bar (1)



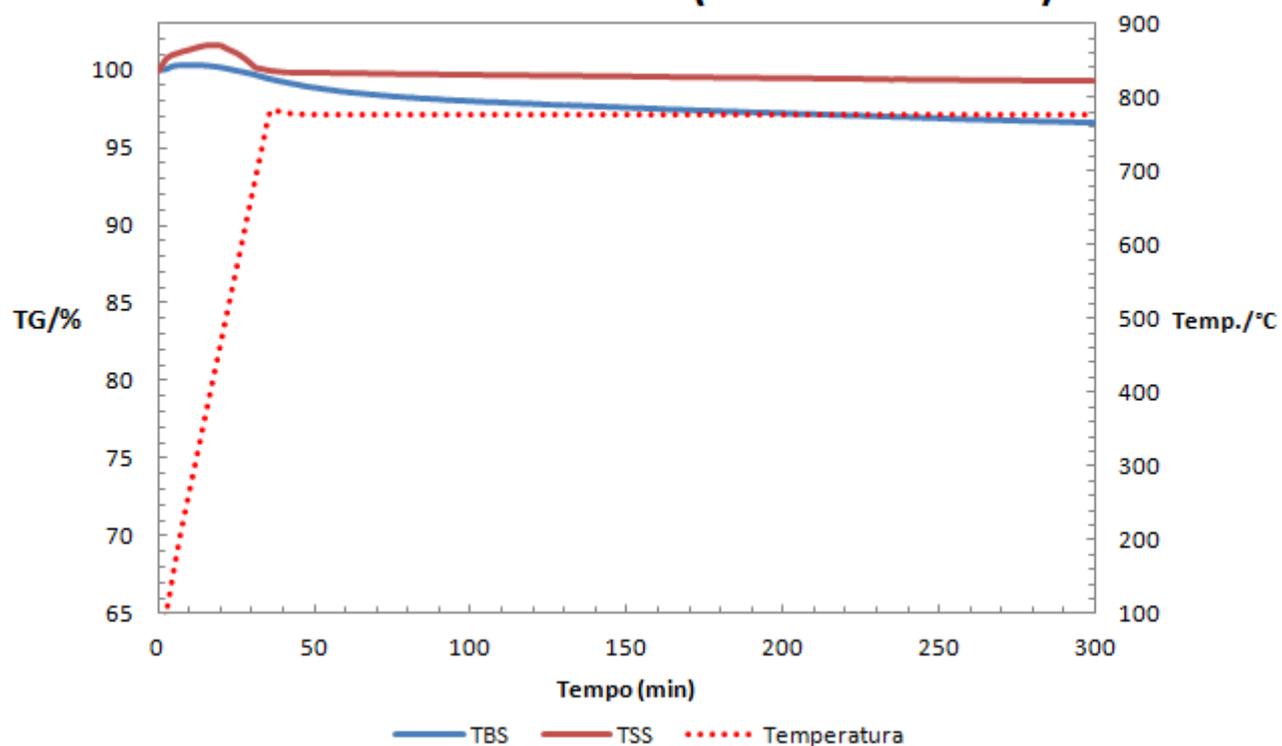
Caulim a 775 °C - 1 bar (2)



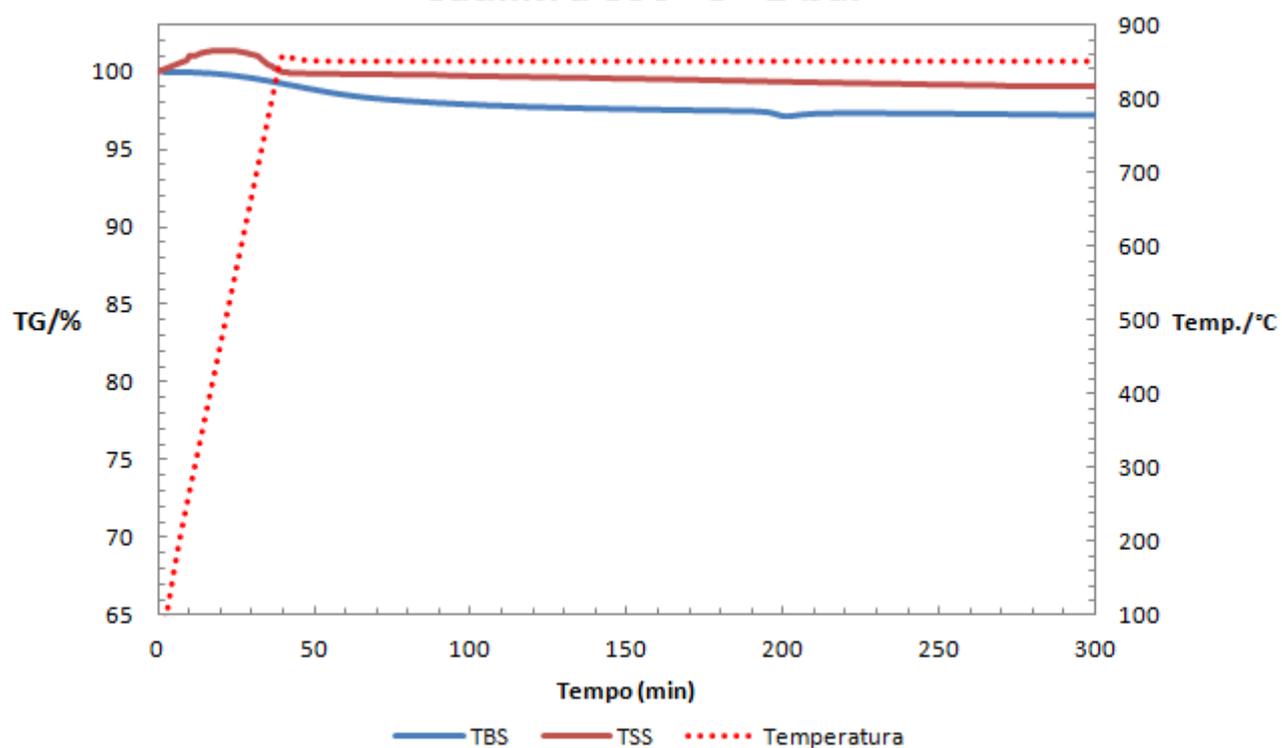
Caulim a 775 °C - 1 bar (3)



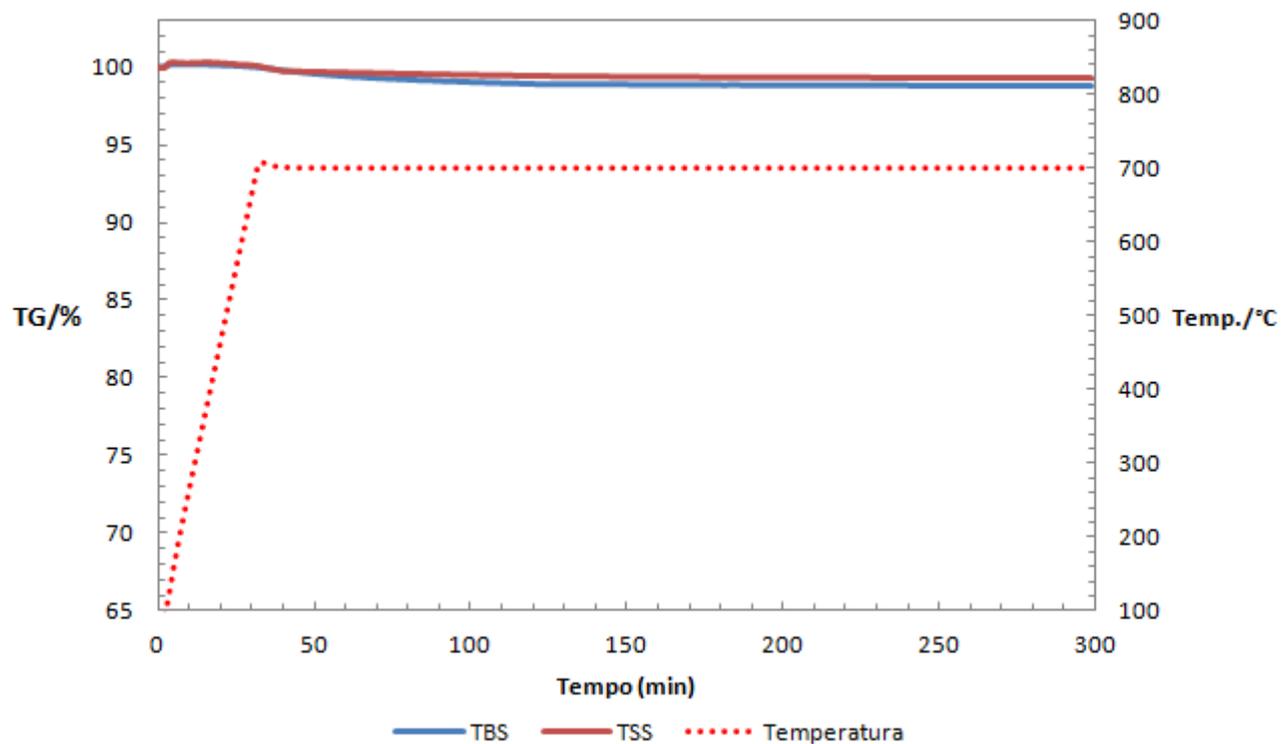
Caulim a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



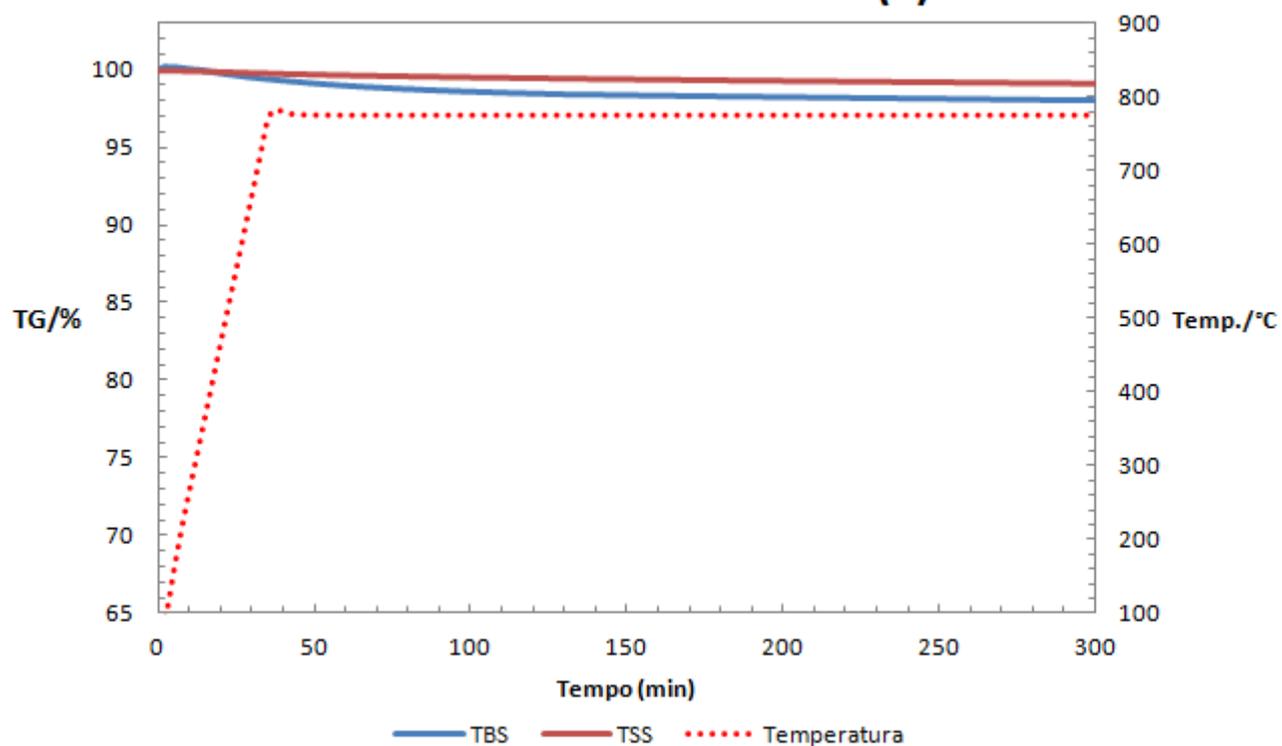
Caulim a 850 °C - 1 bar



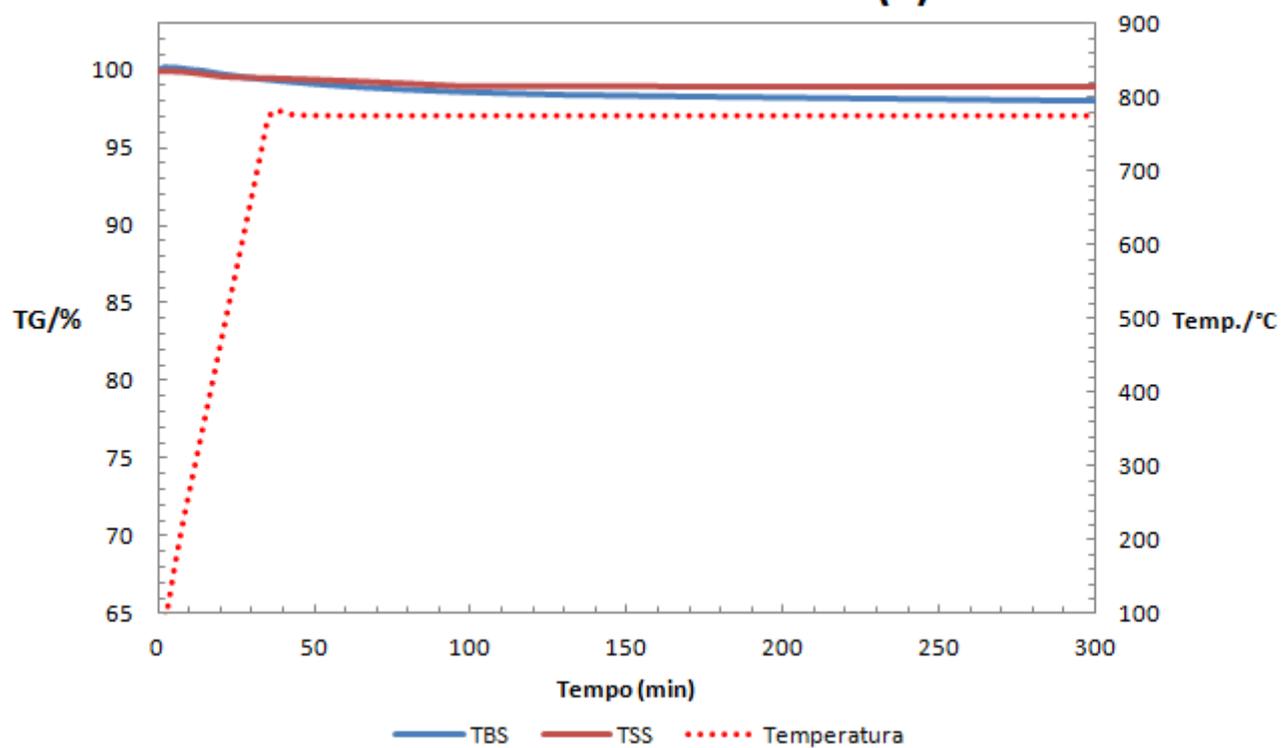
Diatomita a 700 °C - 1 bar



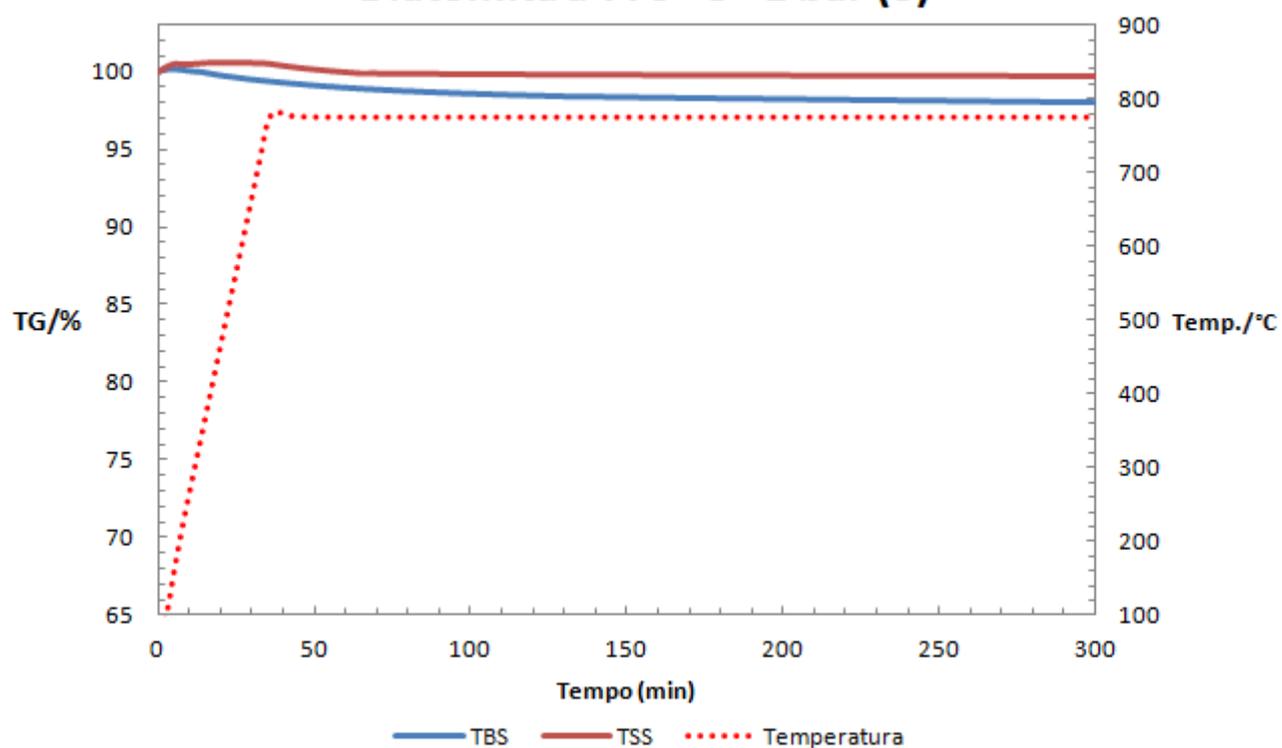
Diatomita a 775 °C - 1 bar (1)



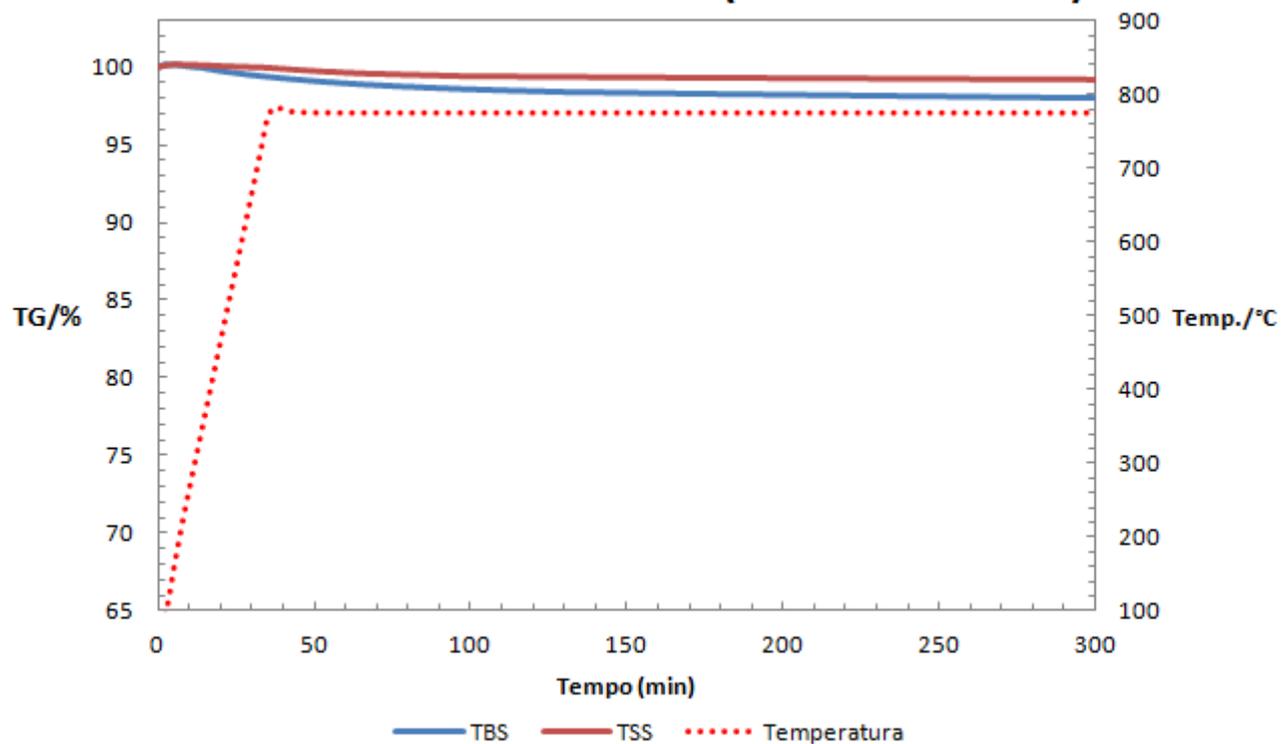
Diatomita a 775 °C - 1 bar (2)



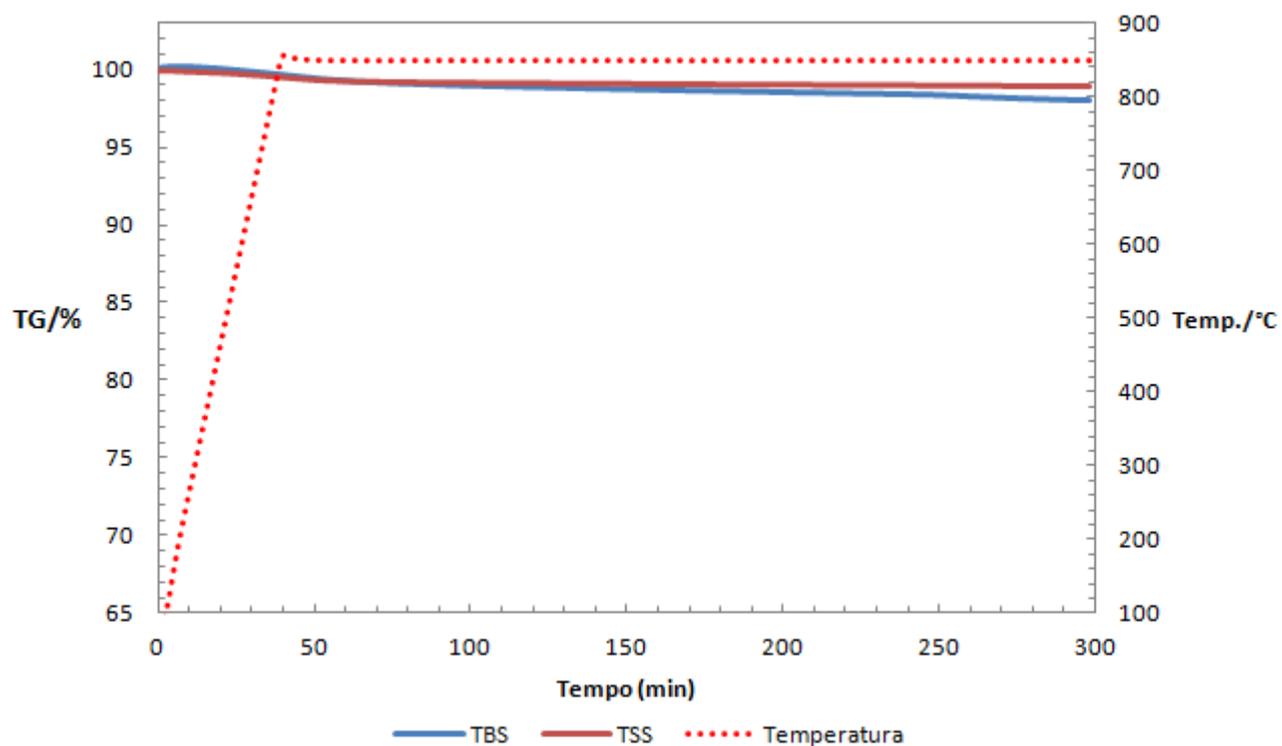
Diatomita a 775 °C - 1 bar (3)



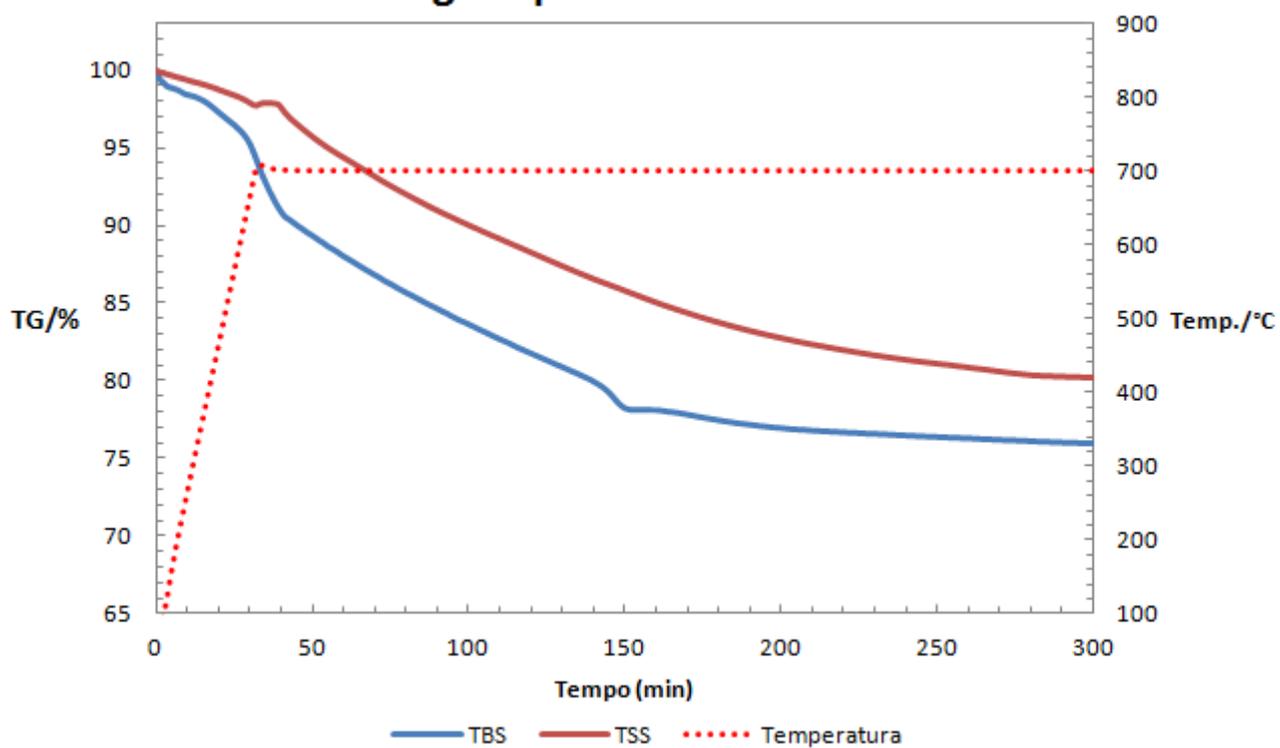
Diatomita a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



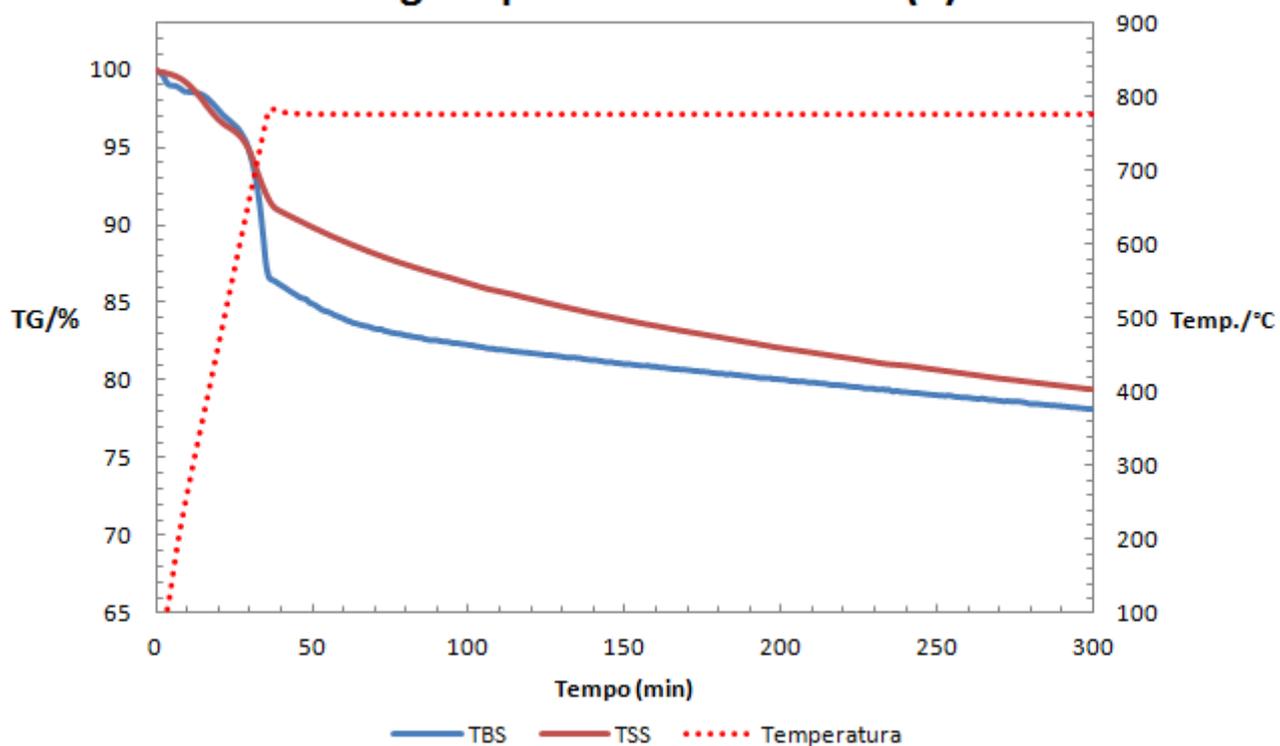
Diatomita a 850 °C - 1 bar



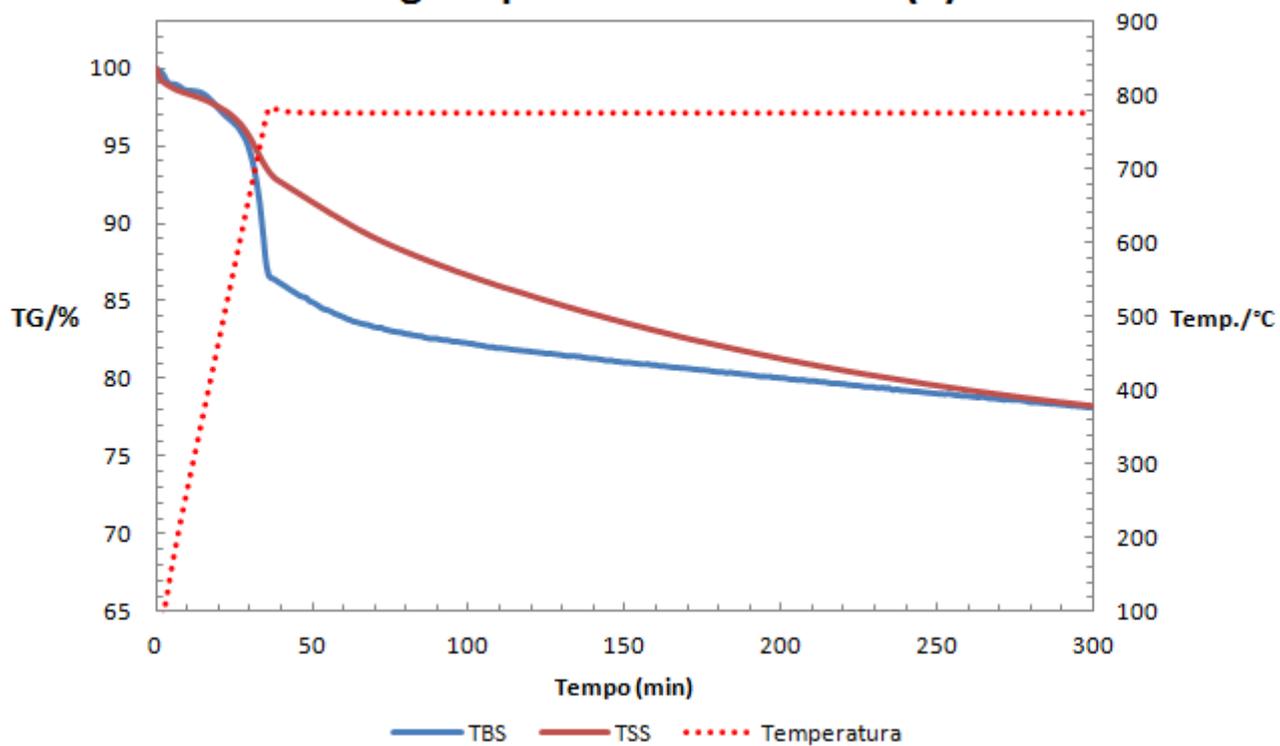
Paligorsquita a 700 °C - 1 bar



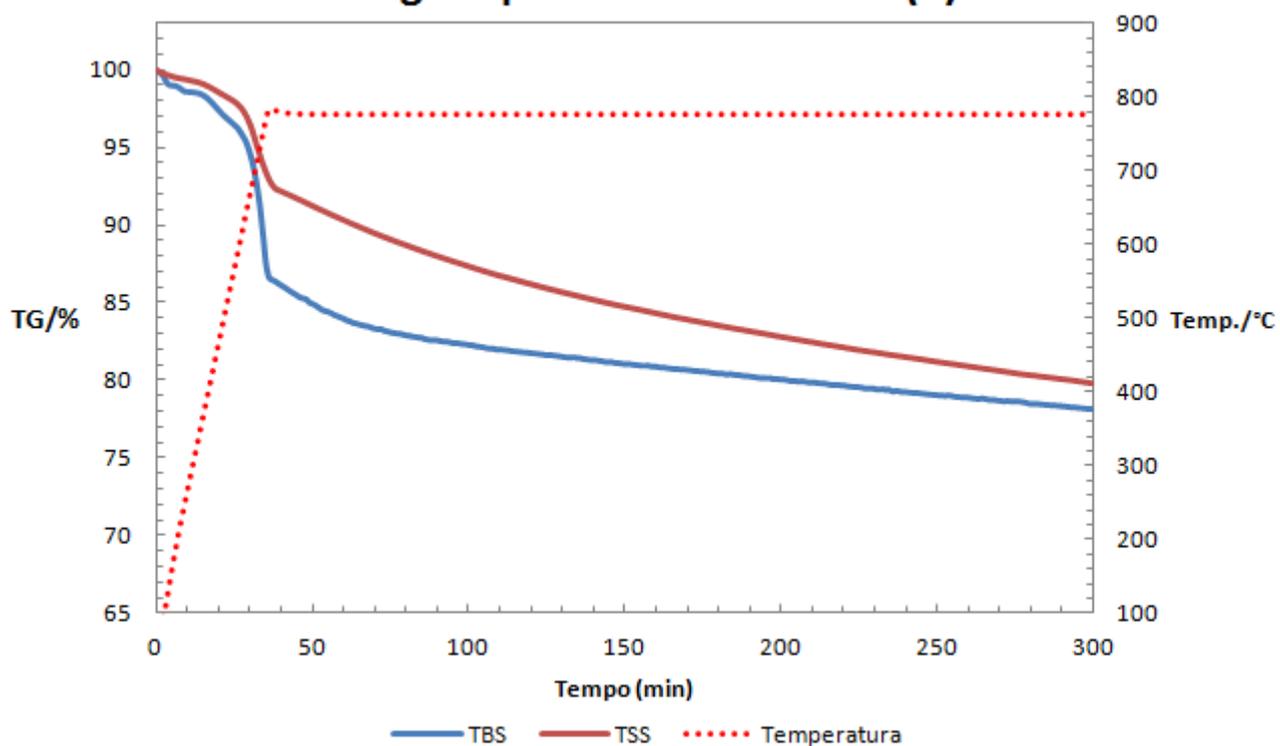
Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (1)



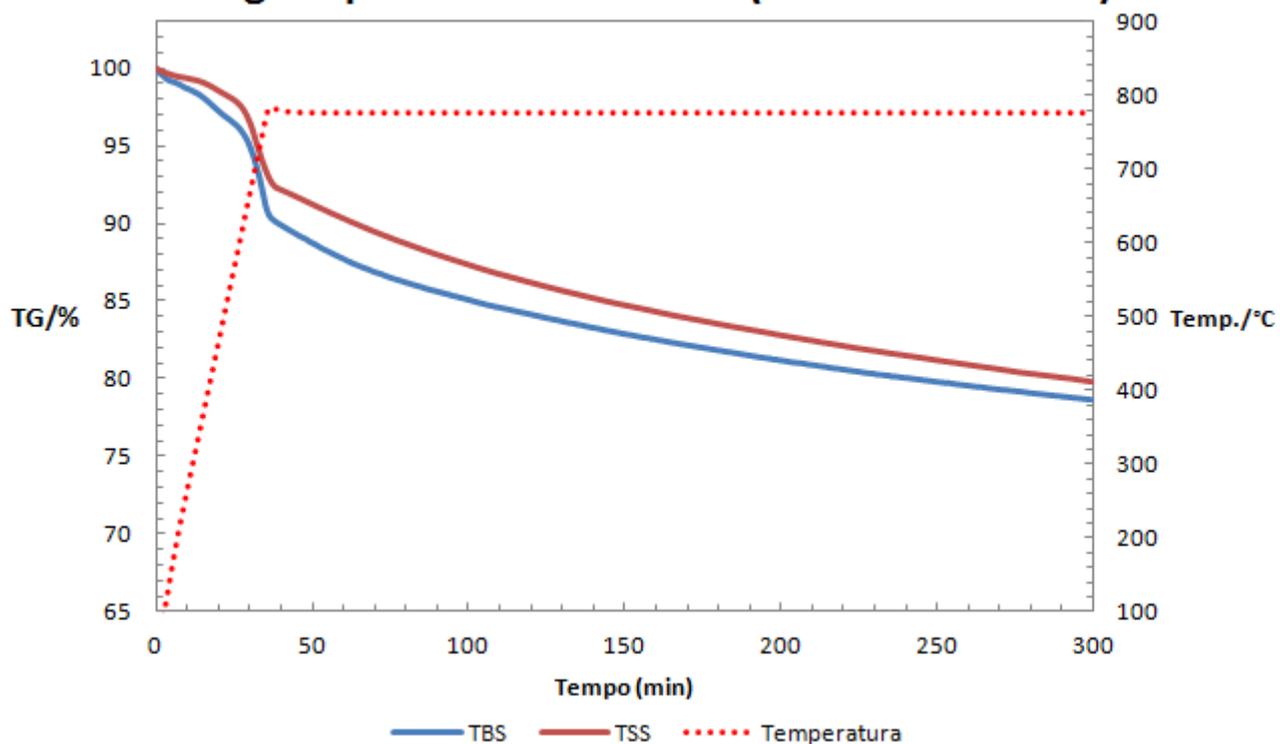
Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (2)



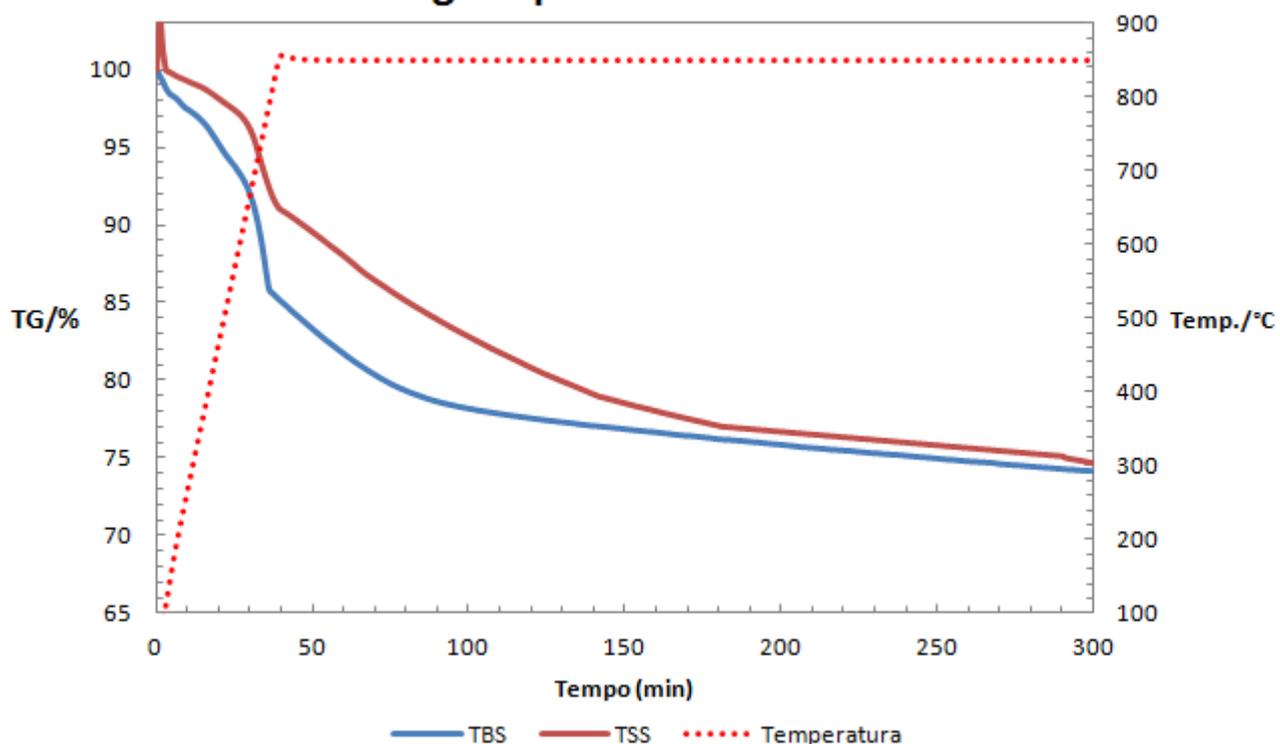
Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (3)



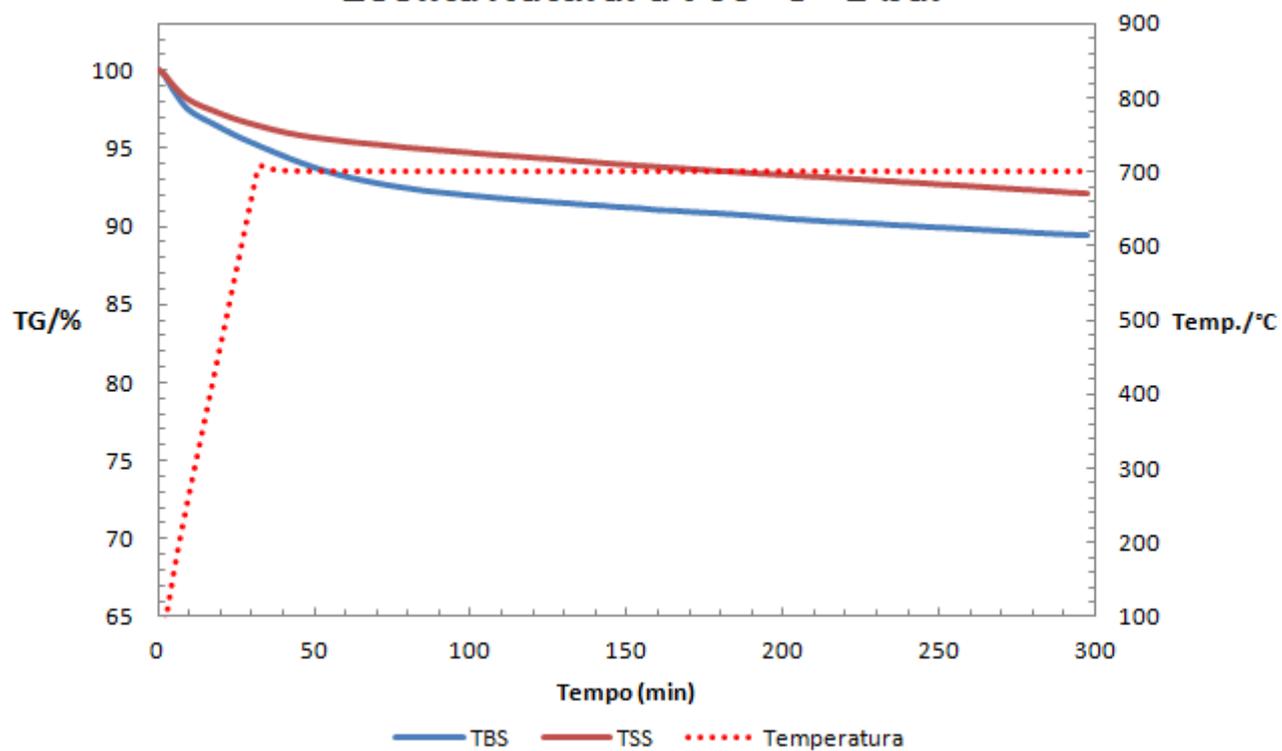
Paligorsquita a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



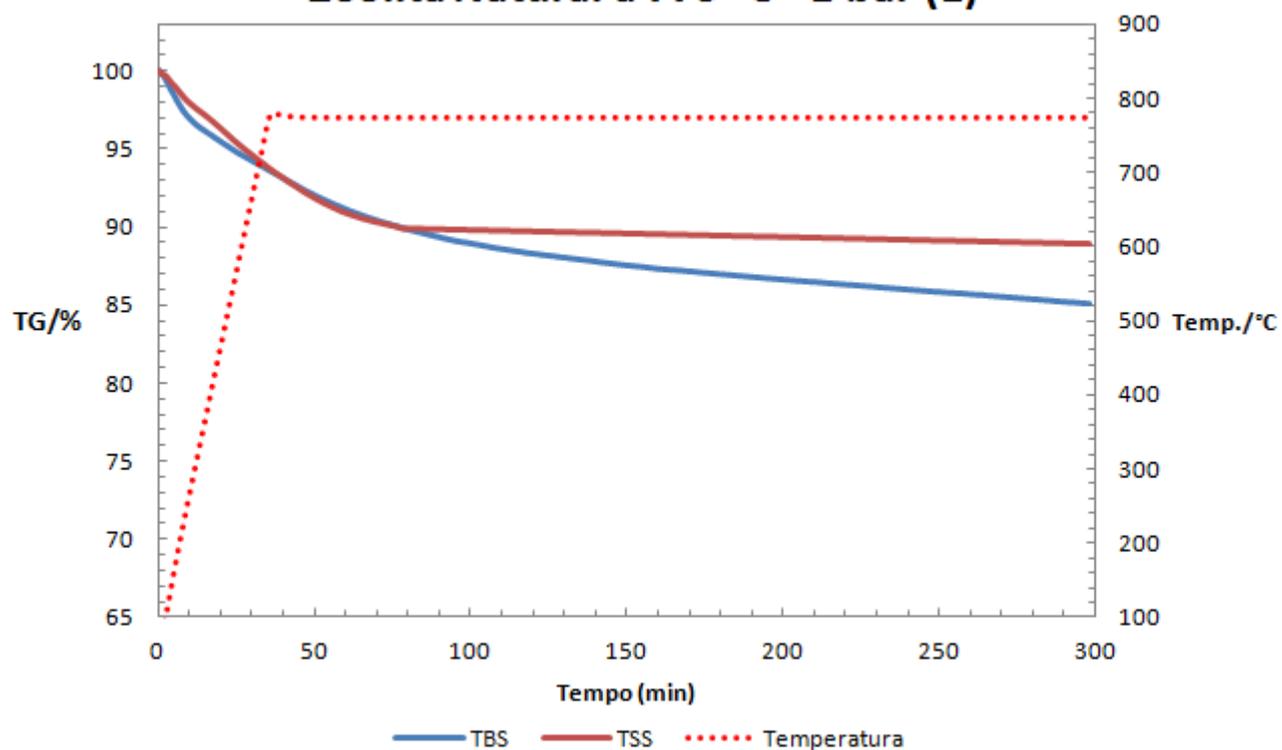
Paligorsquita a 850 °C - 1 bar



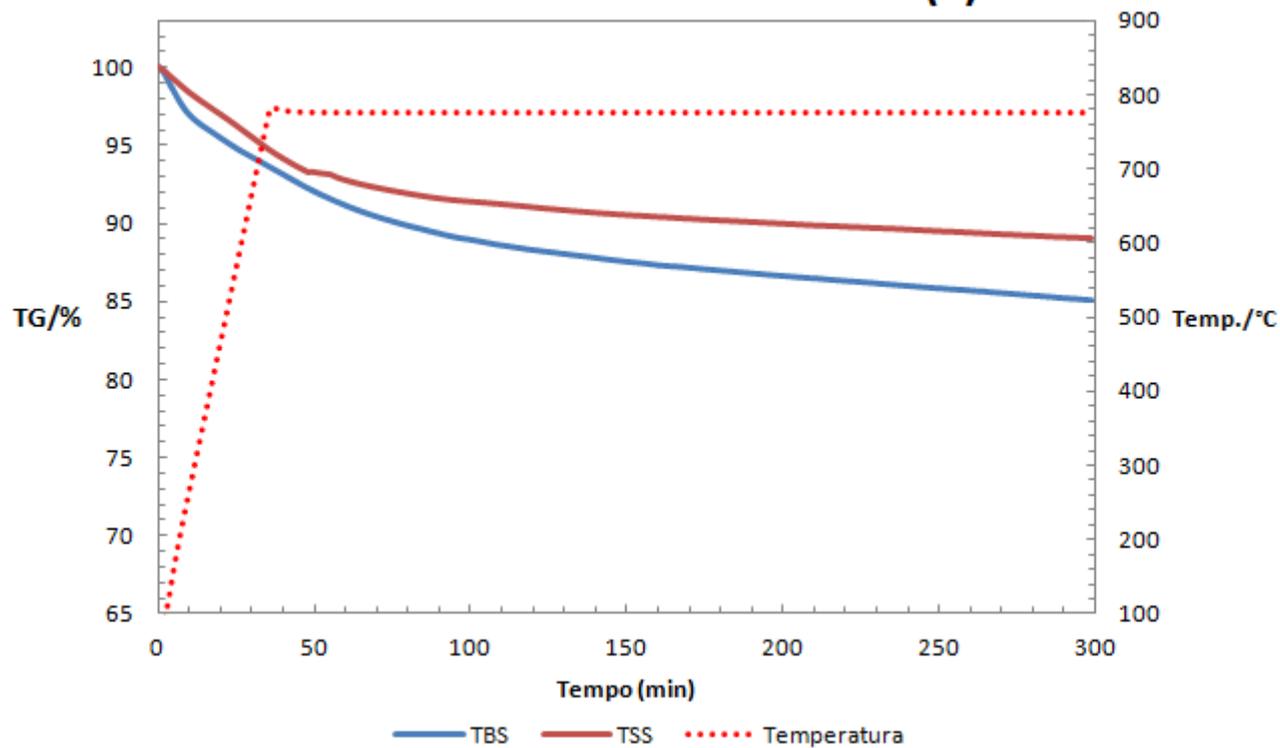
Zeolita Natural a 700 °C - 1 bar



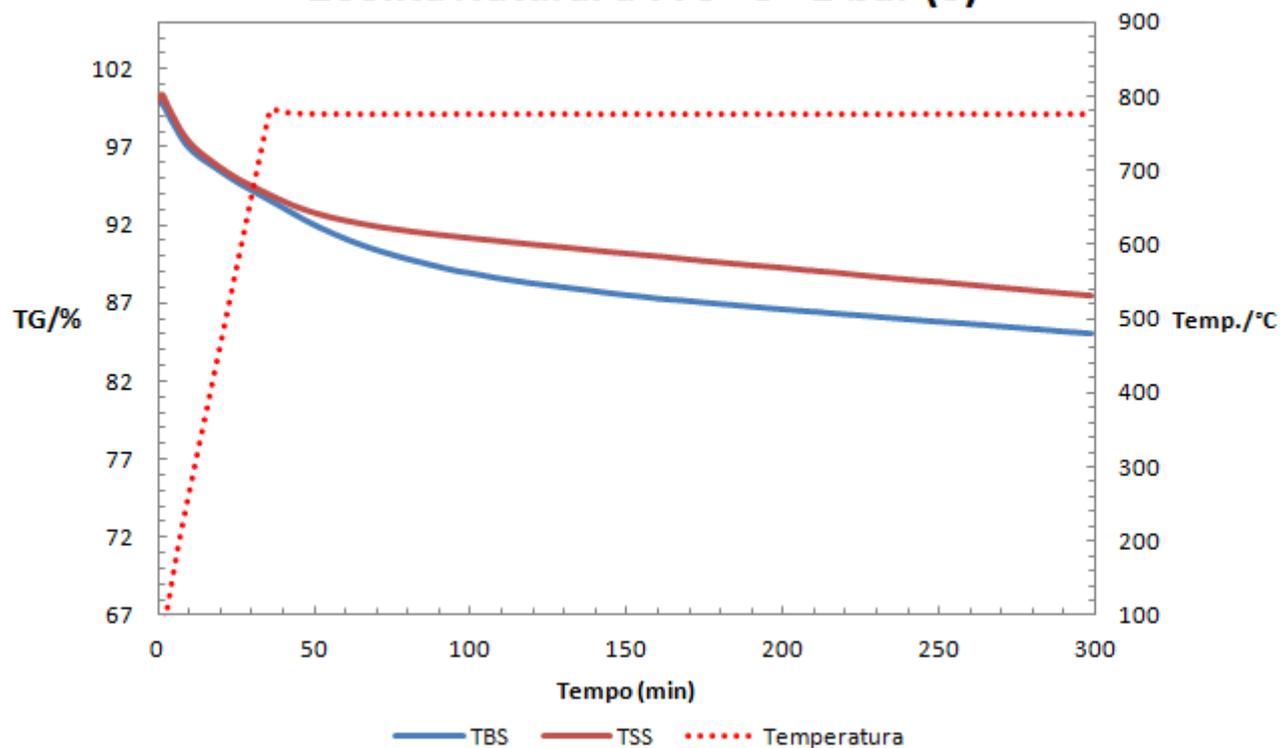
Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (1)



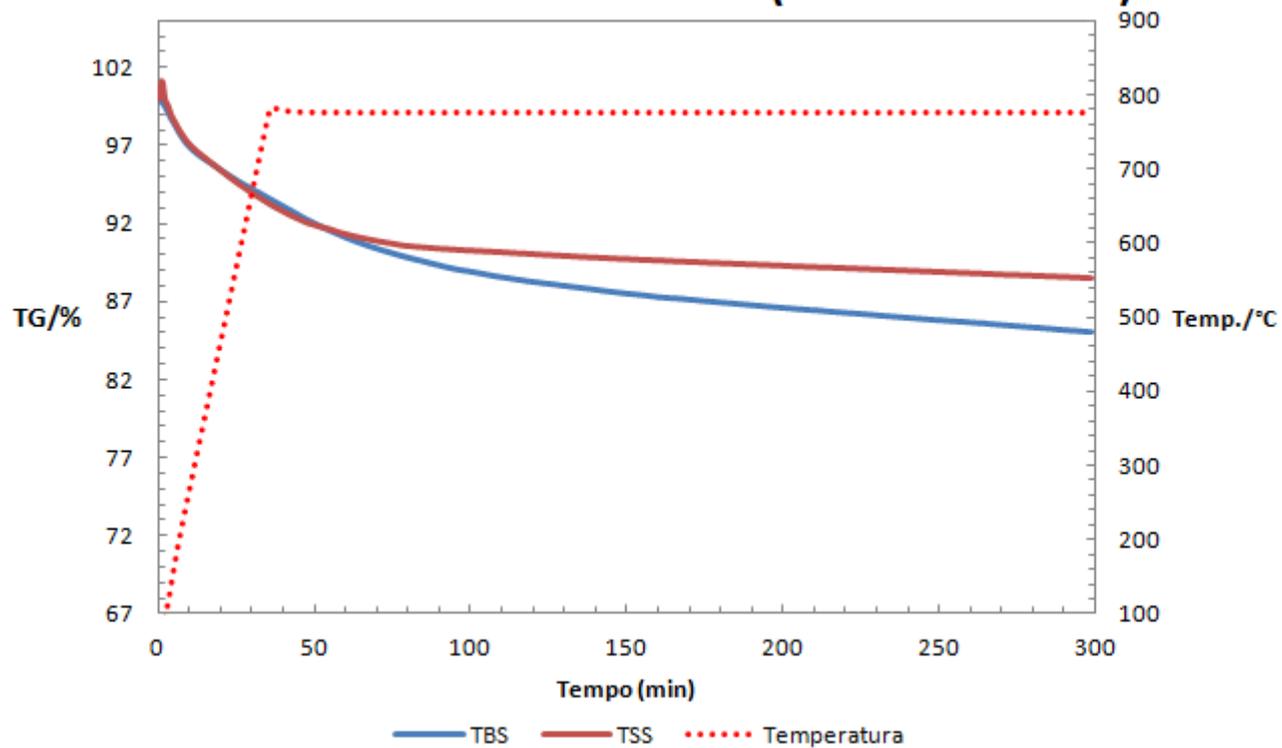
Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (2)



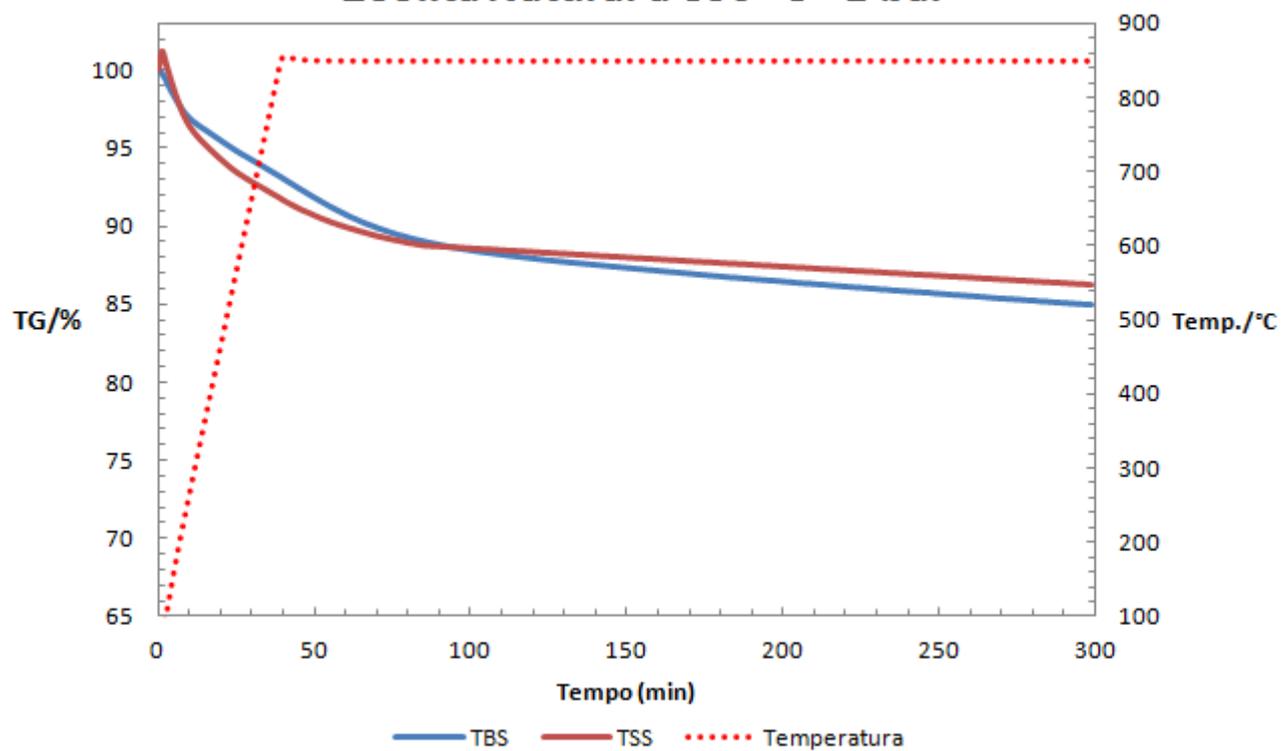
Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (3)



Zeolita Natural a 775 °C - 1 bar (25% de umidade)



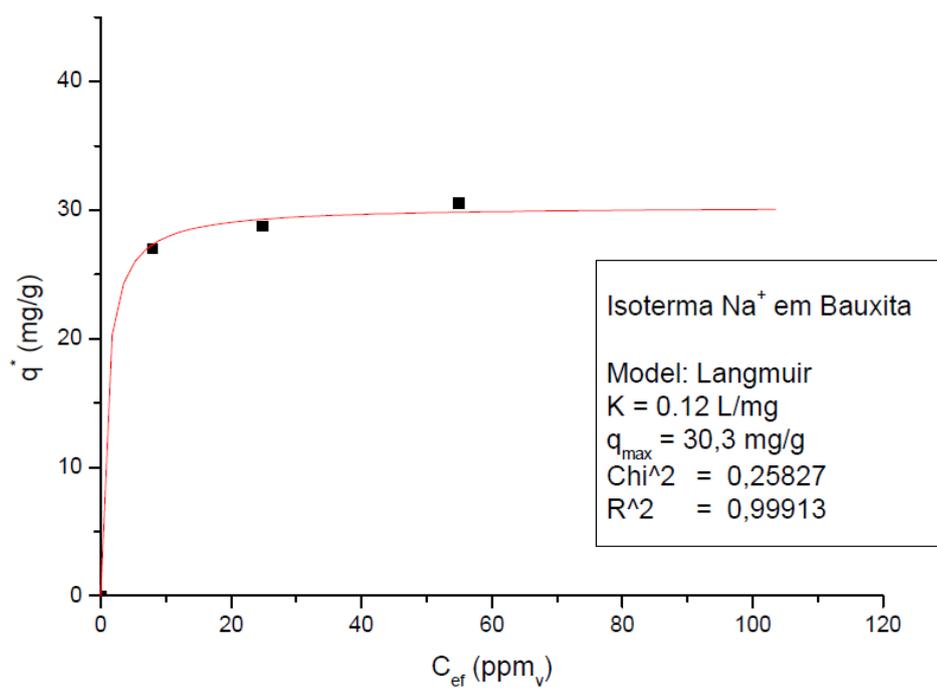
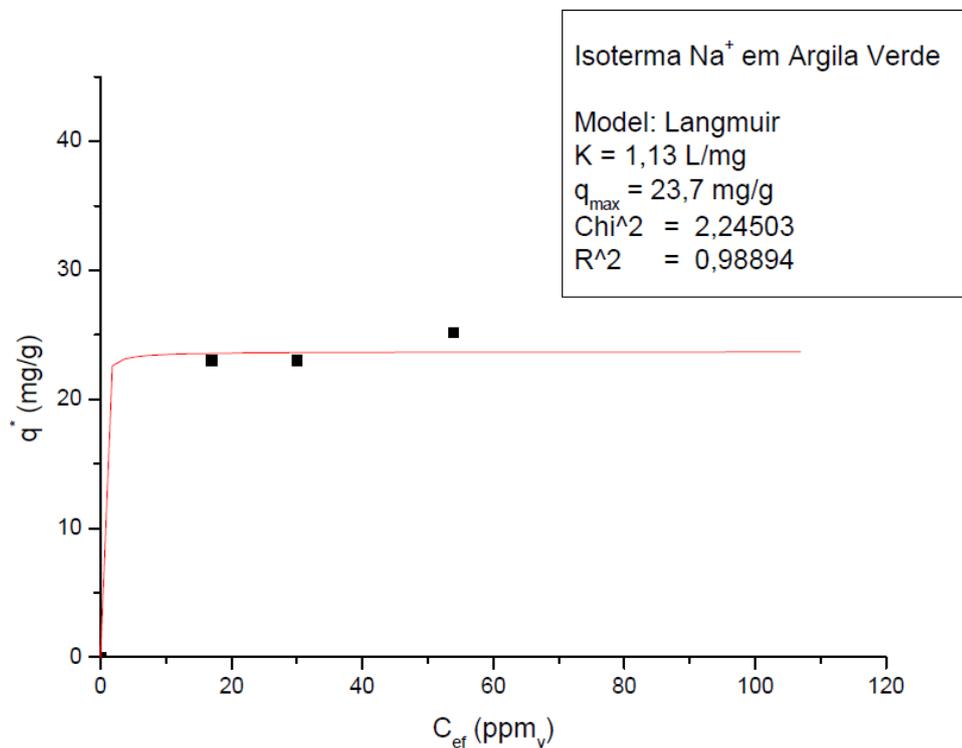
Zeolita Natural a 850 °C - 1 bar

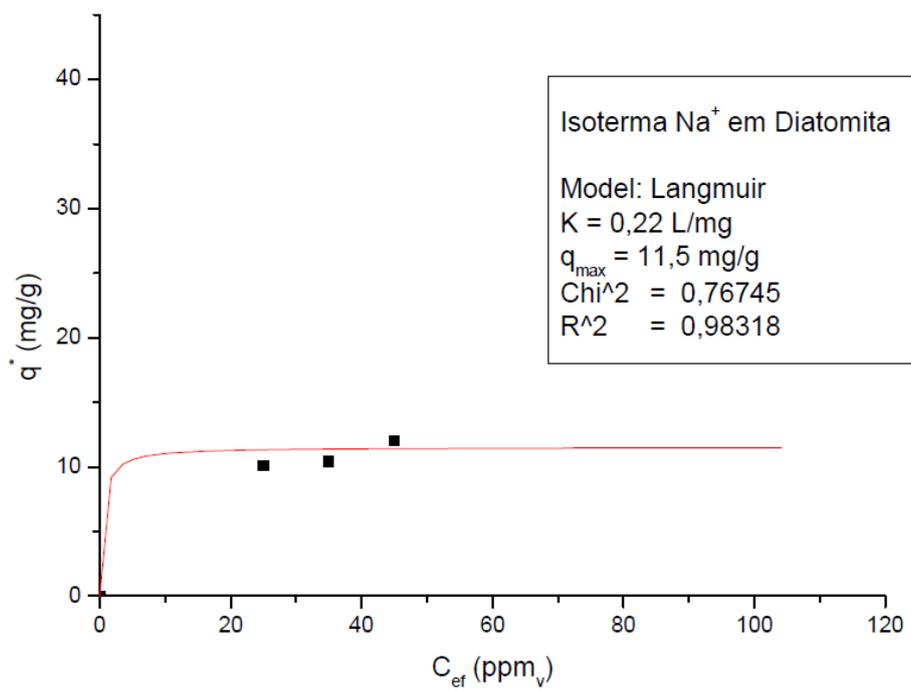
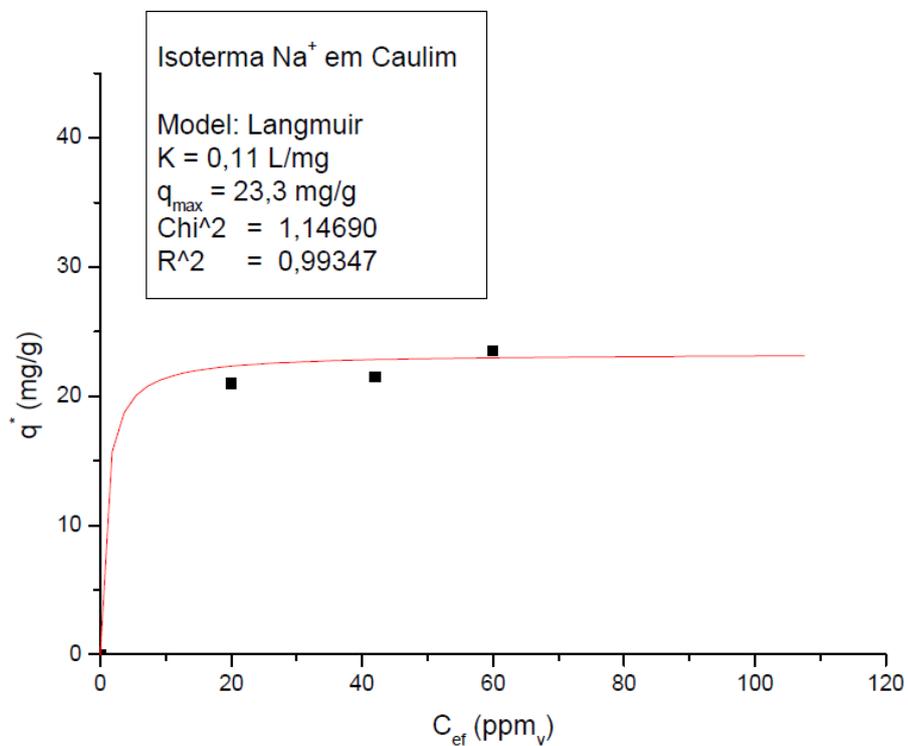


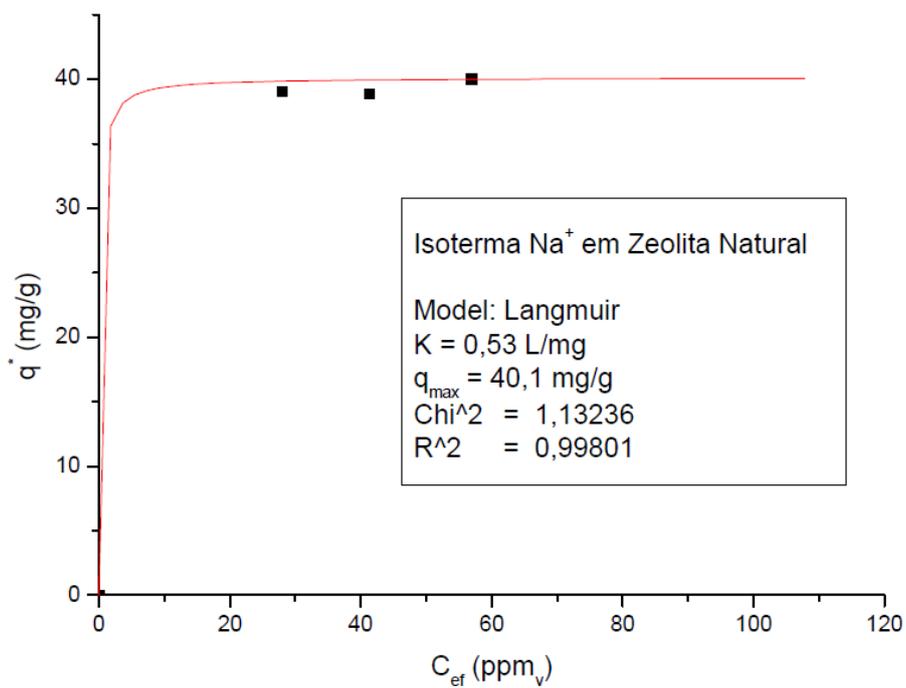
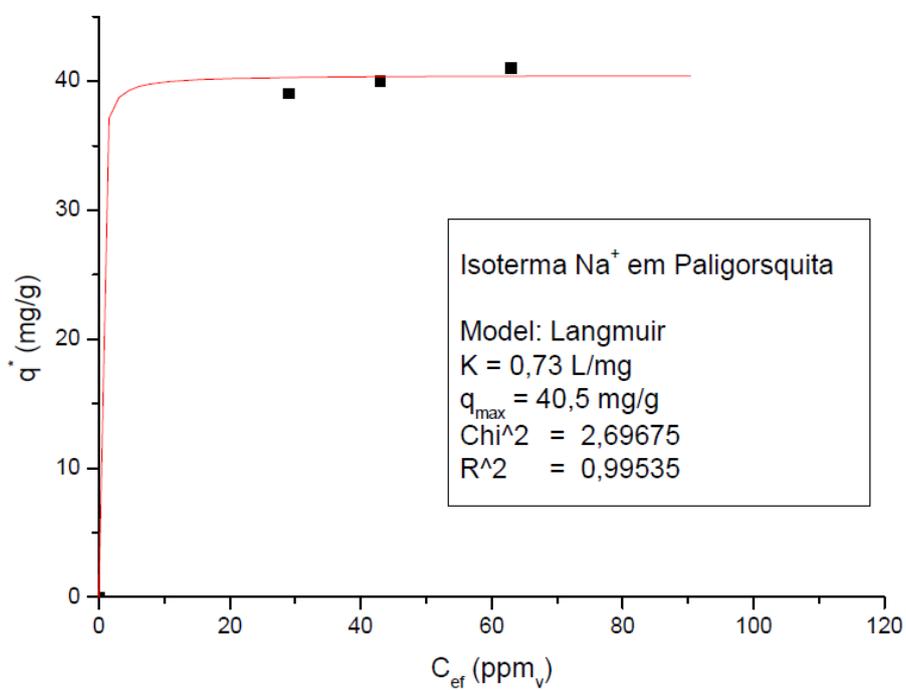
ANEXO B

Isotermas Experimentais Ajustadas, 1 bar e com umidade 775 °C

Os três pontos são experimentais.







ANEXO C**Constantes de Langmuir**

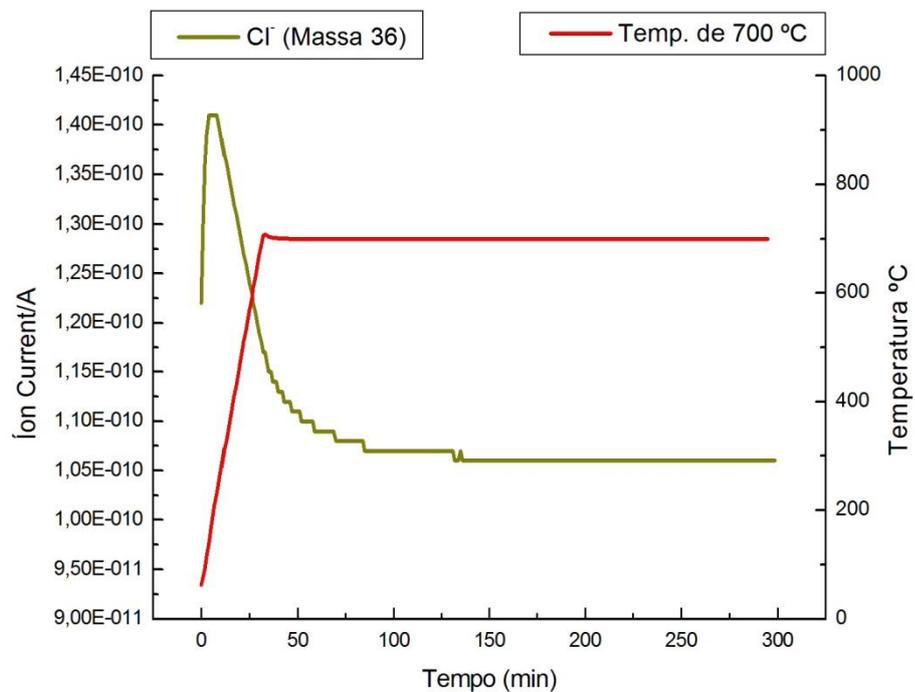
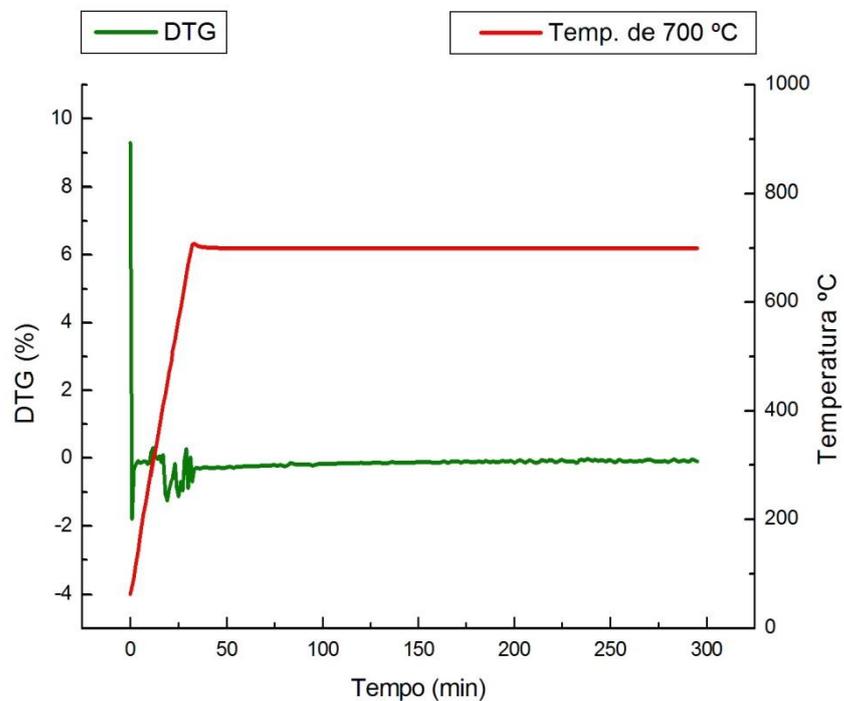
Isotermas a 775 °C.

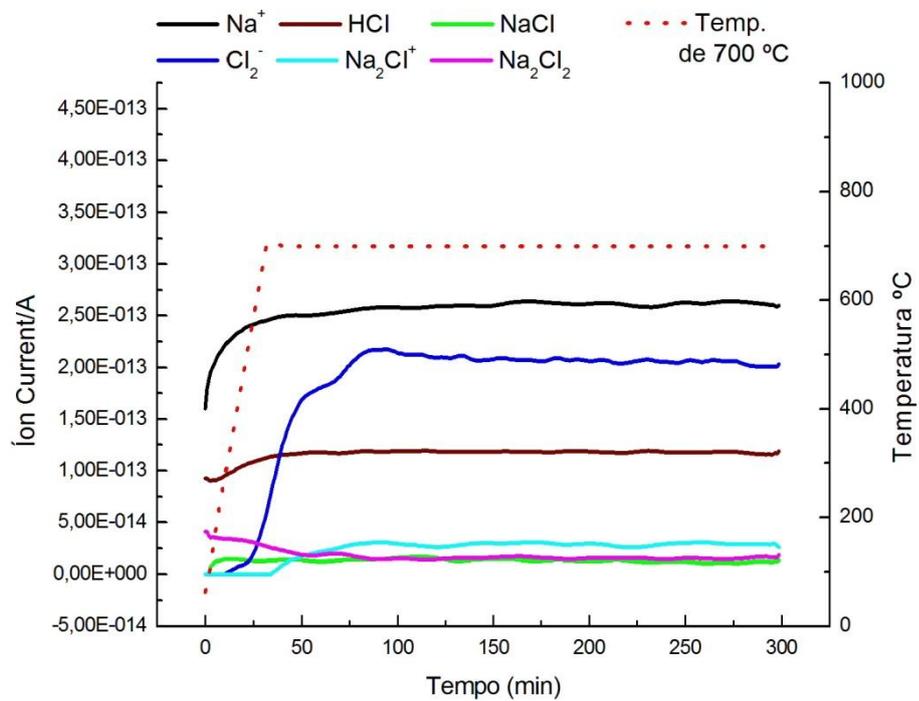
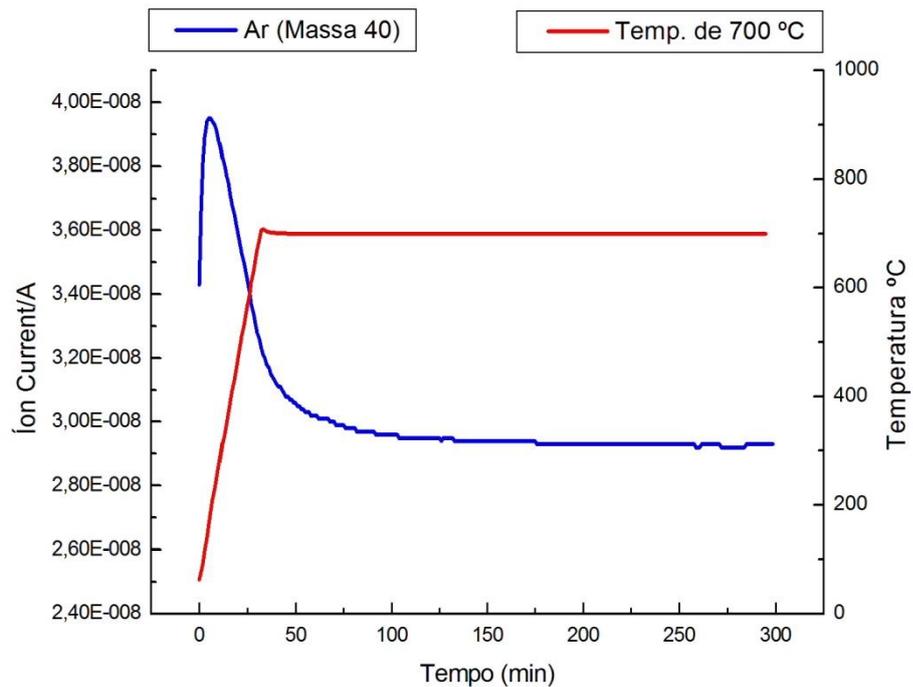
Adsorvente	b' – Função Exponencial (L/mg)	B – Constante de Langmuir (L/mg)
Argila Verde	0,28	1,13
Bauxita	0,05	0,12
Caulim	1,06	0,11
Diatomita	0,15	0,22
Paligorsquita	0,21	0,73
Zeolita Natural	0,18	0,53

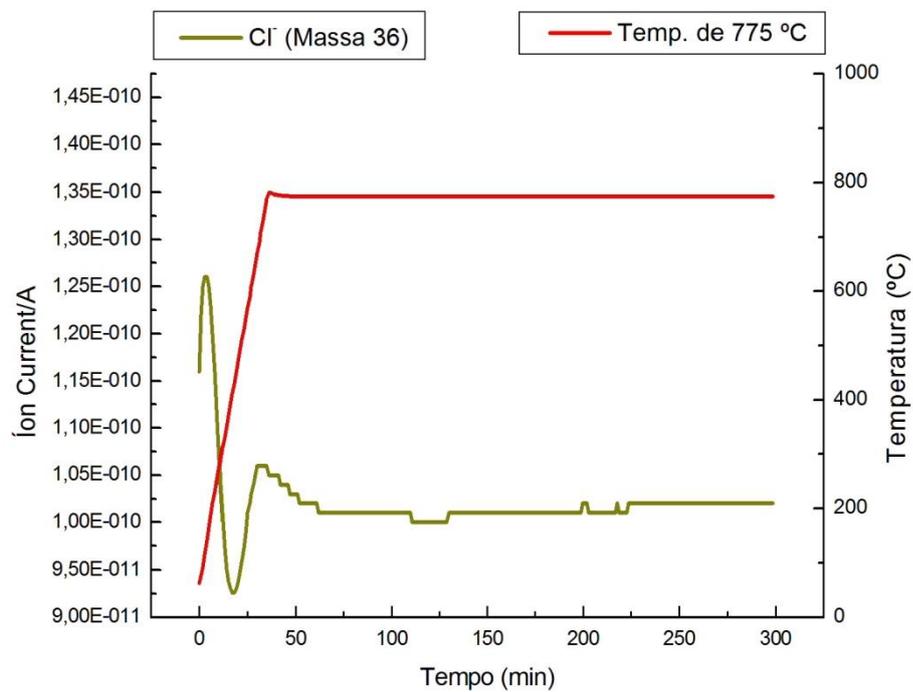
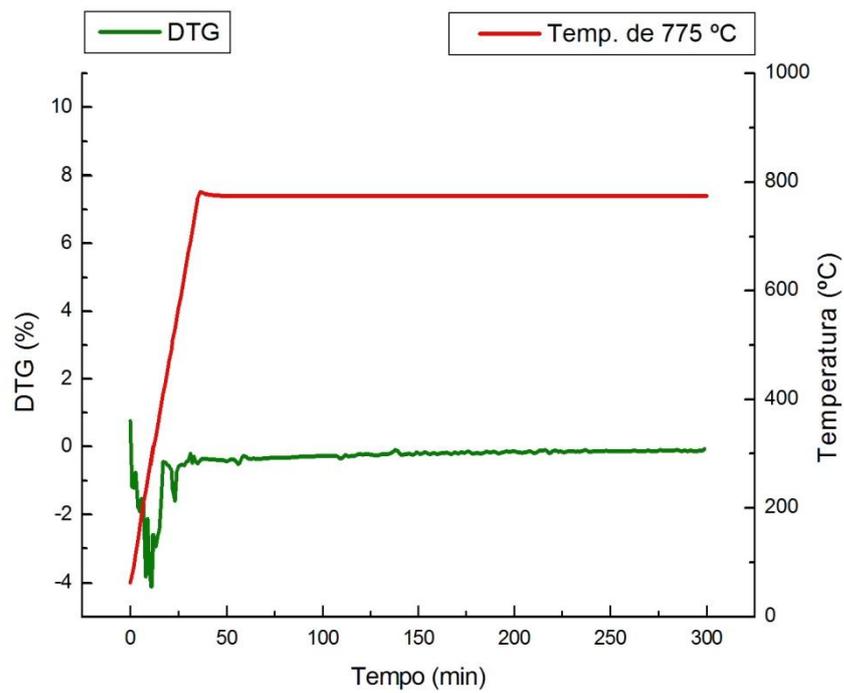
ANEXO D

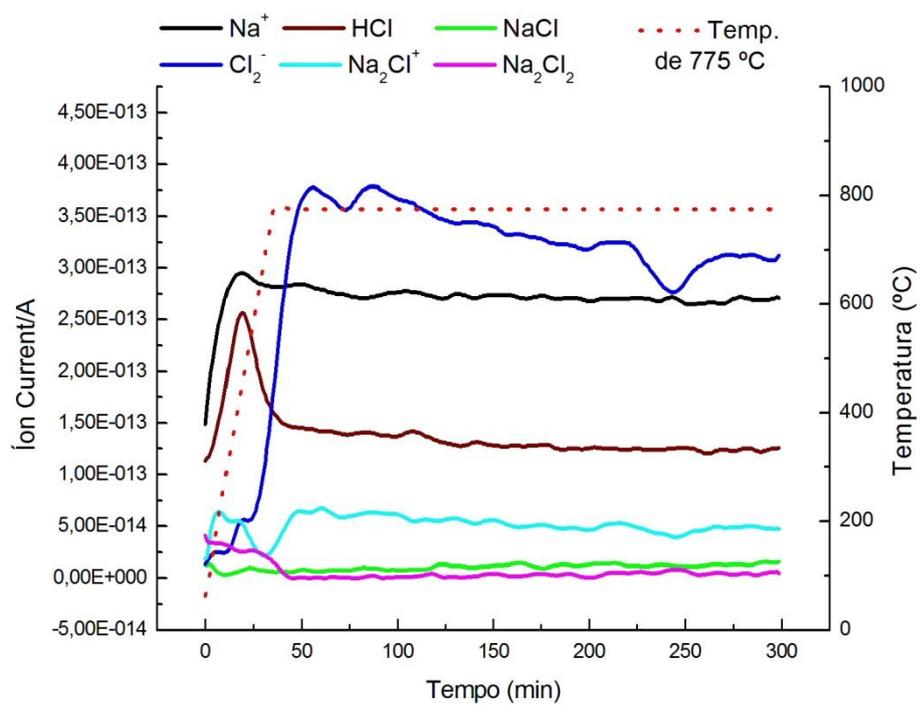
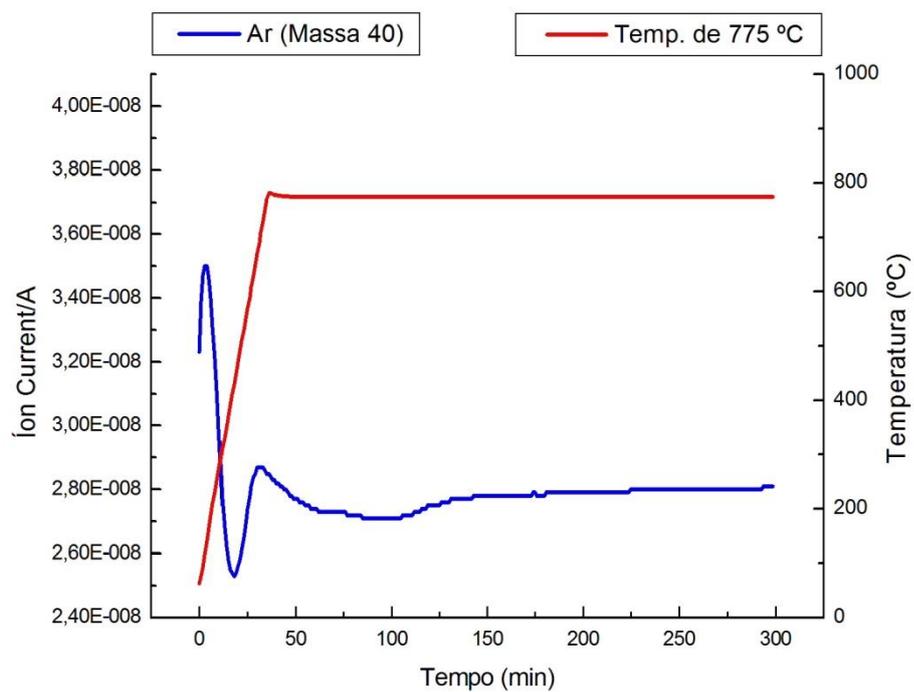
Ensaio úmidos e com sal

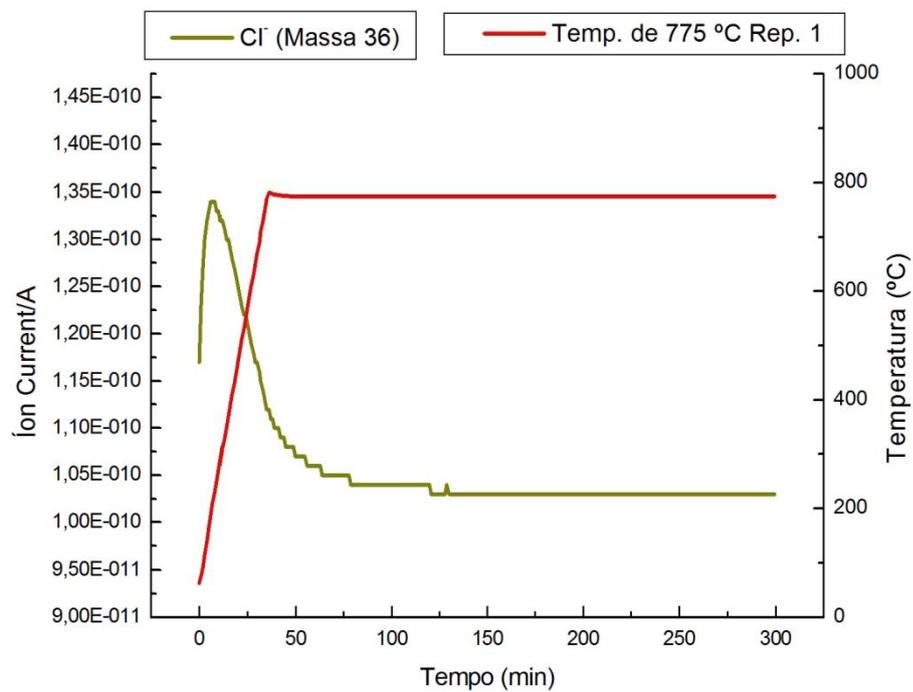
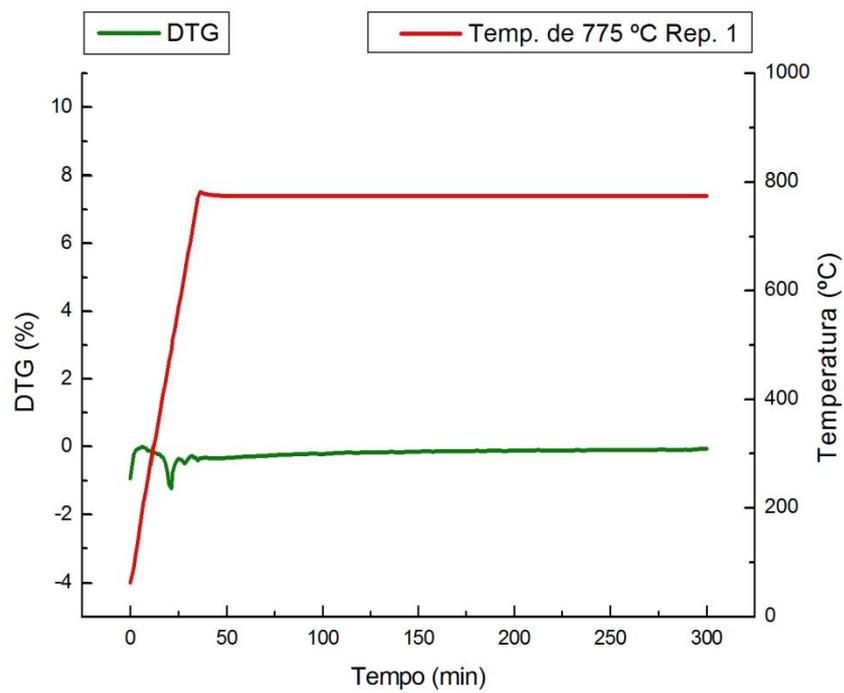
Gráficos de Argila Verde – DTG e Espectrometria de Massa.

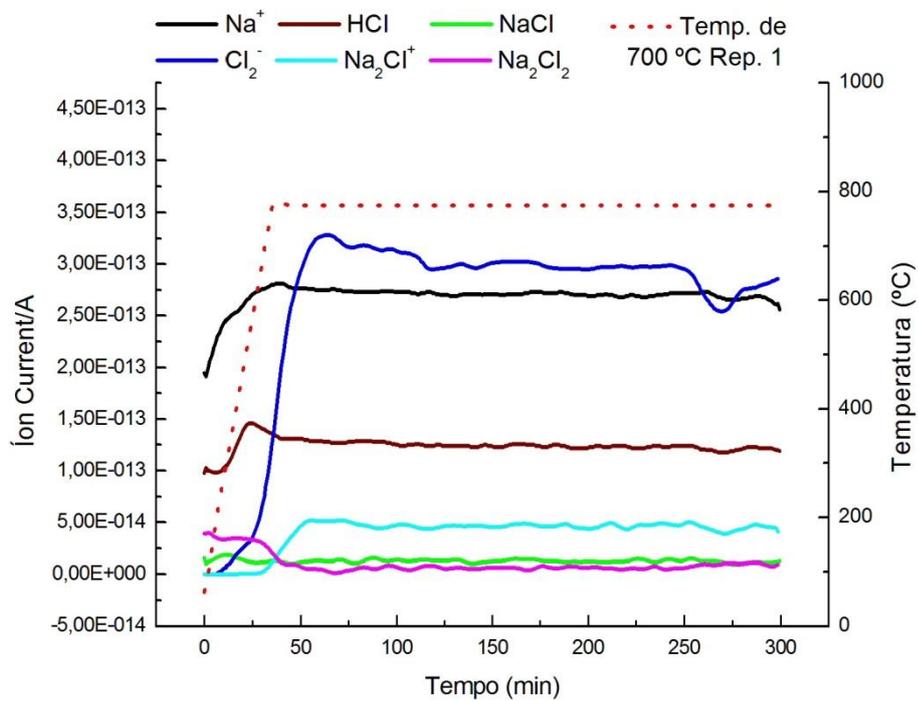
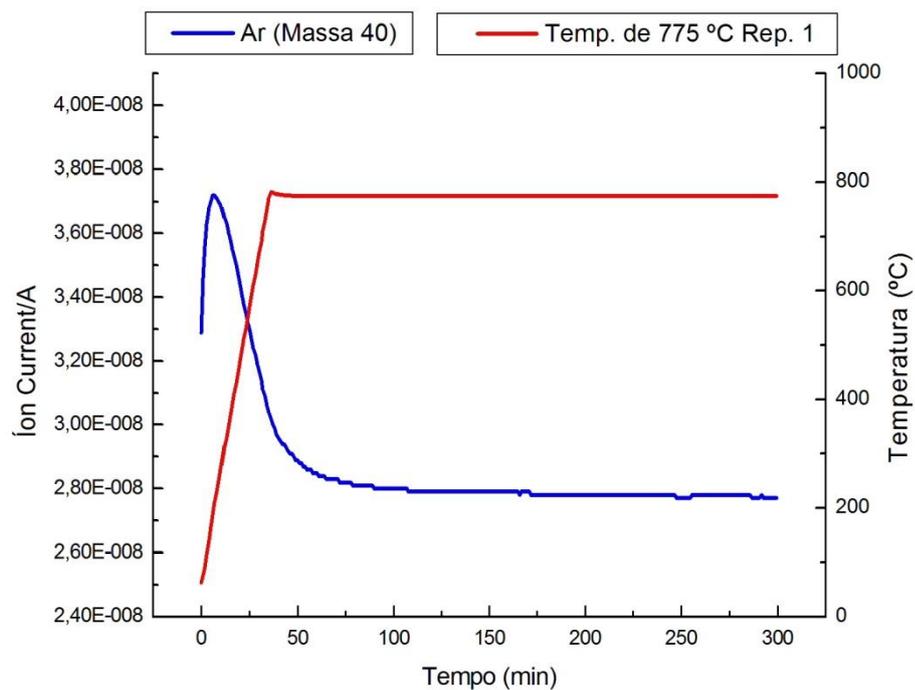


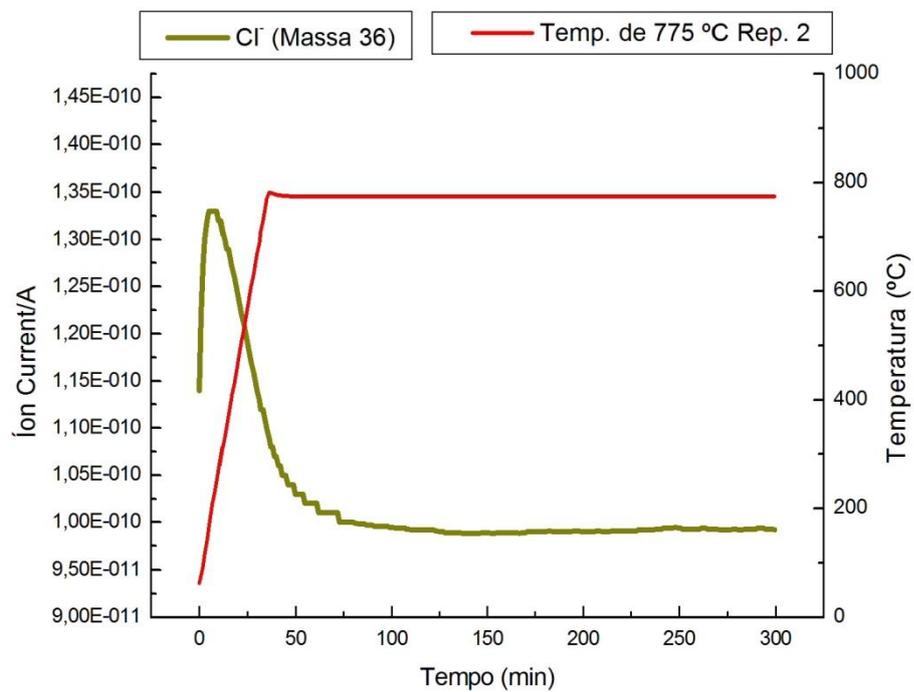
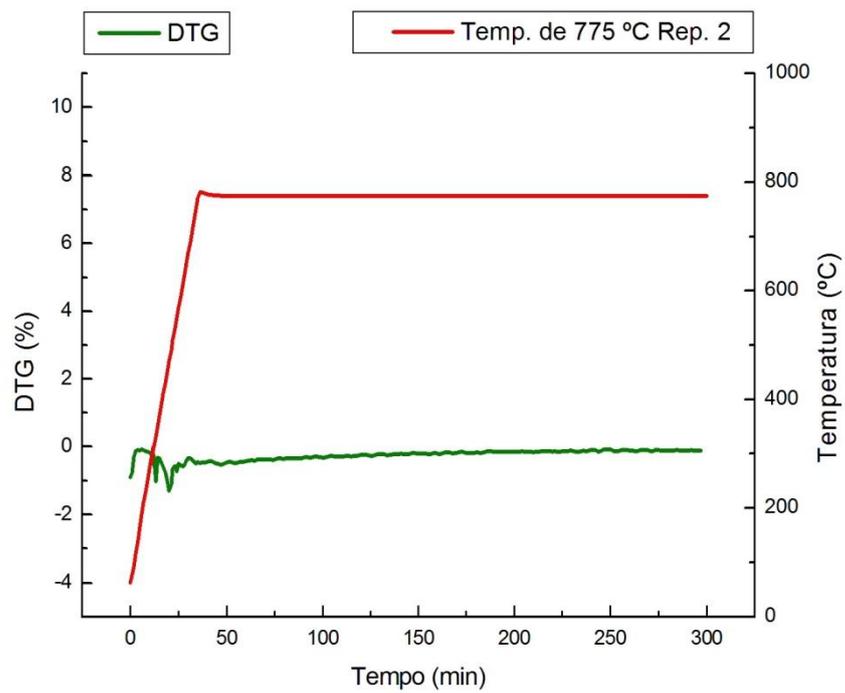


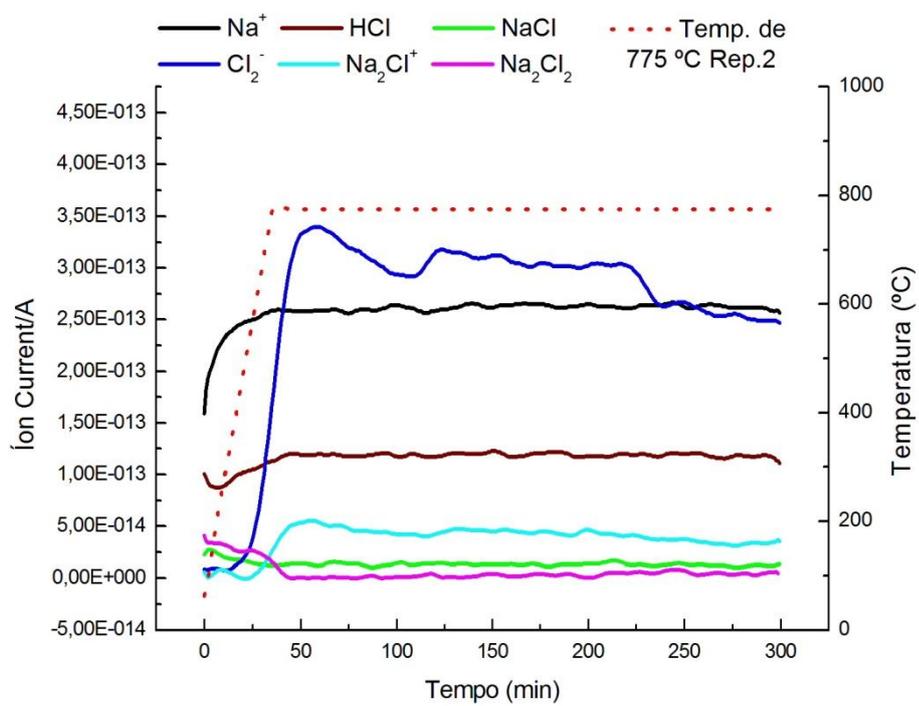
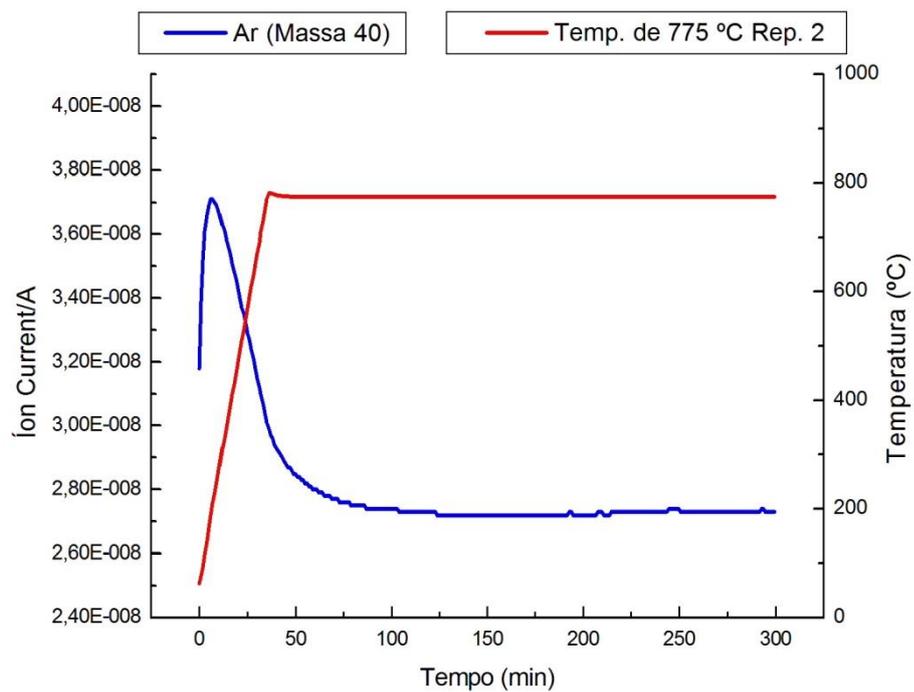


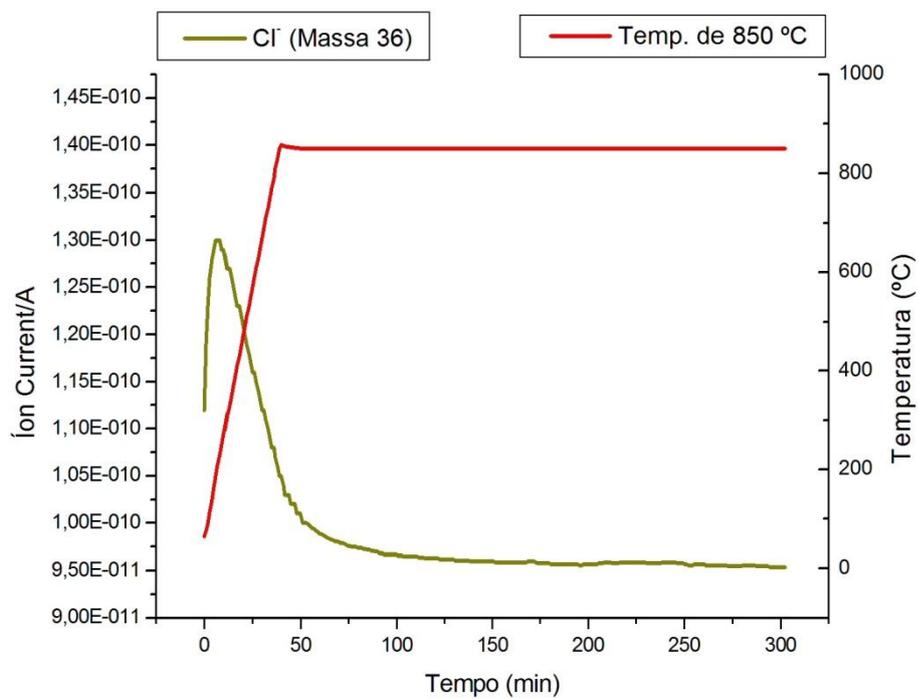
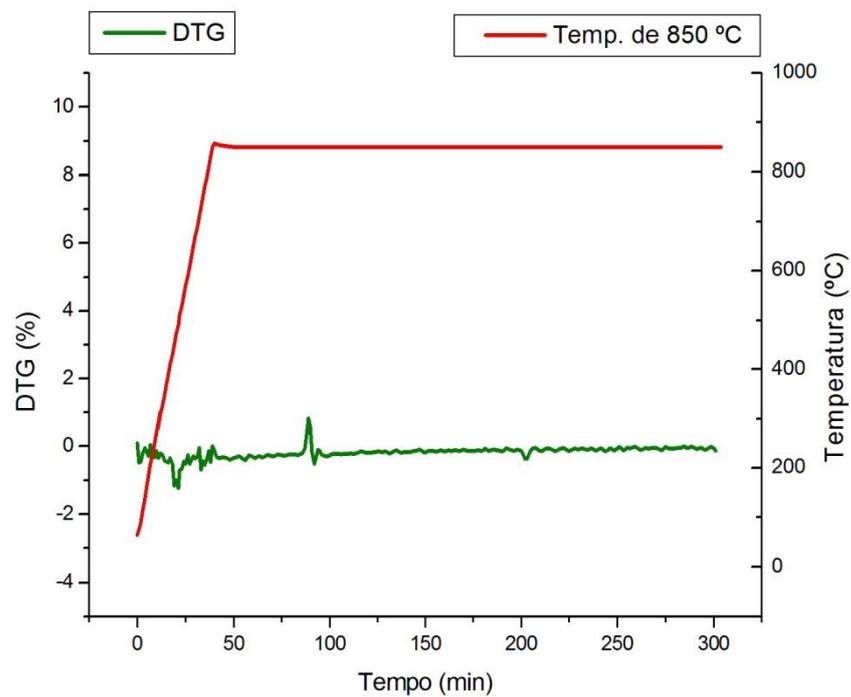


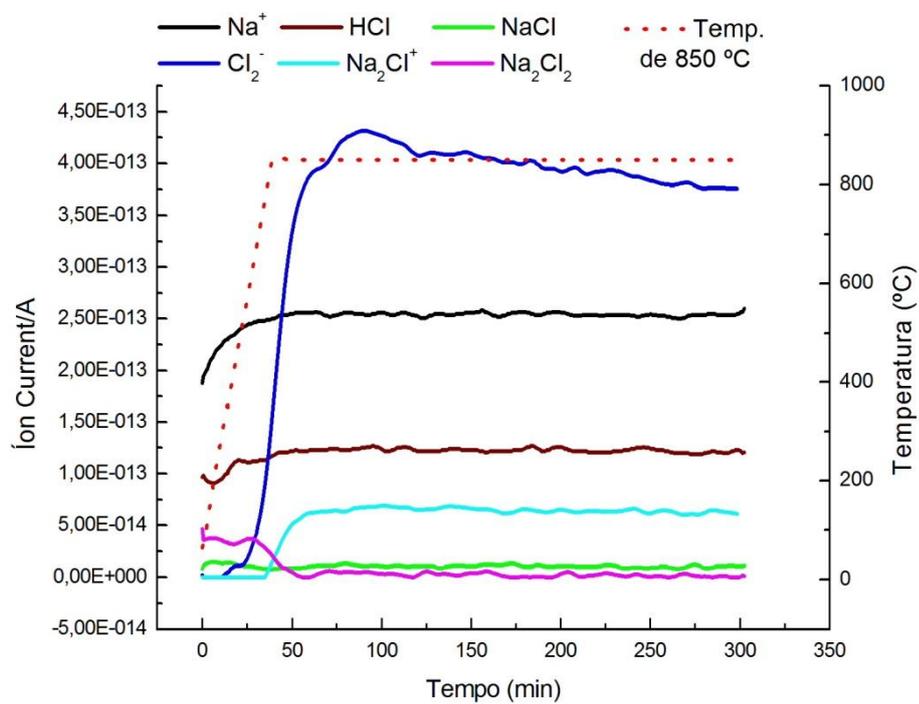
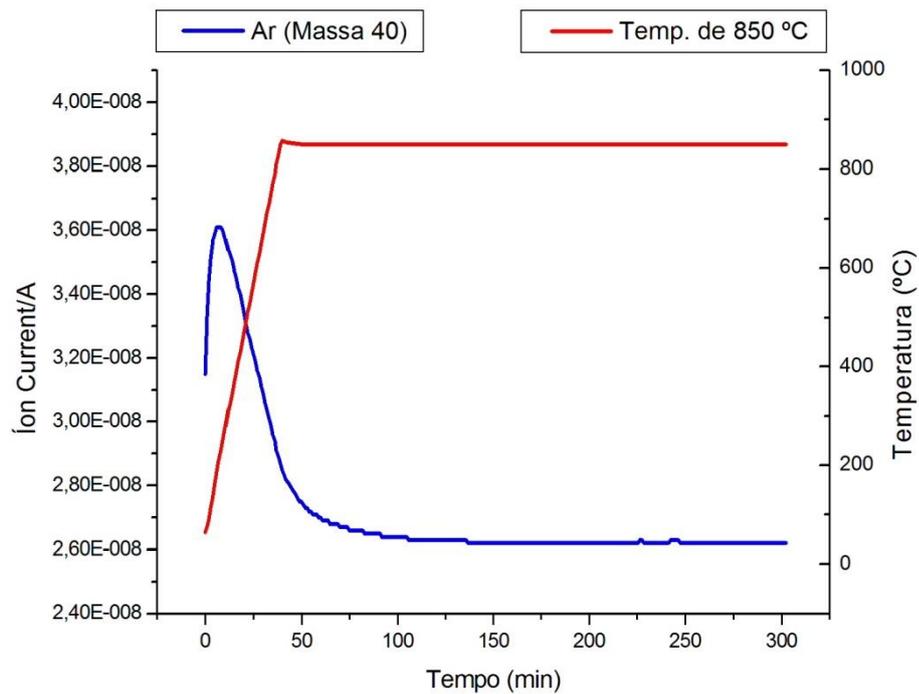




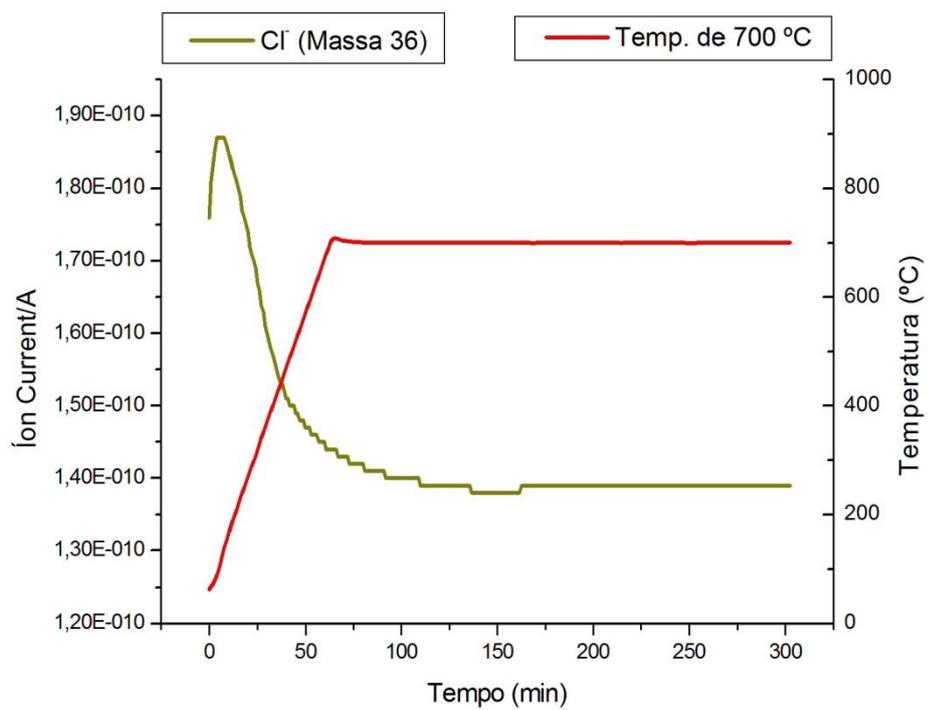
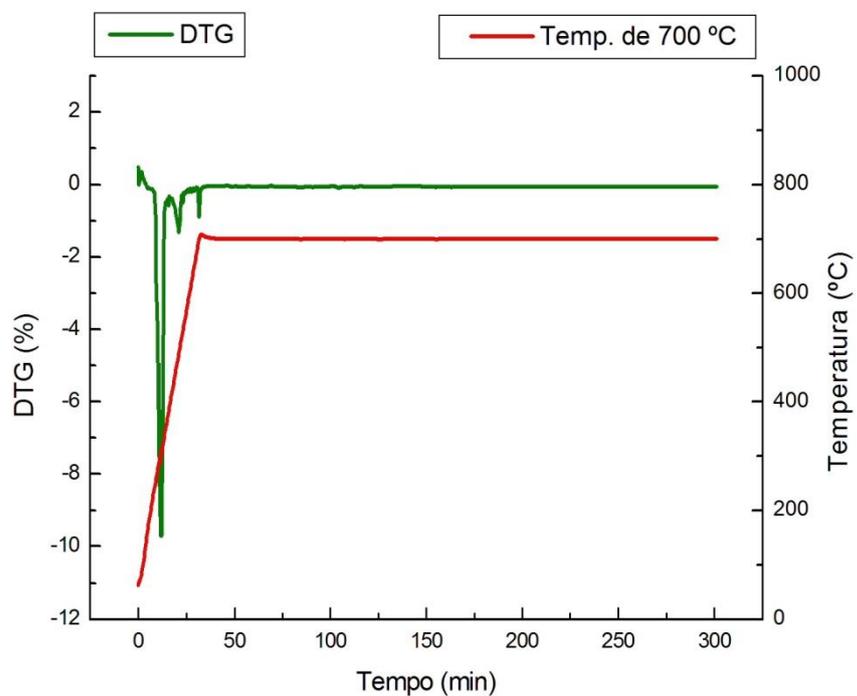


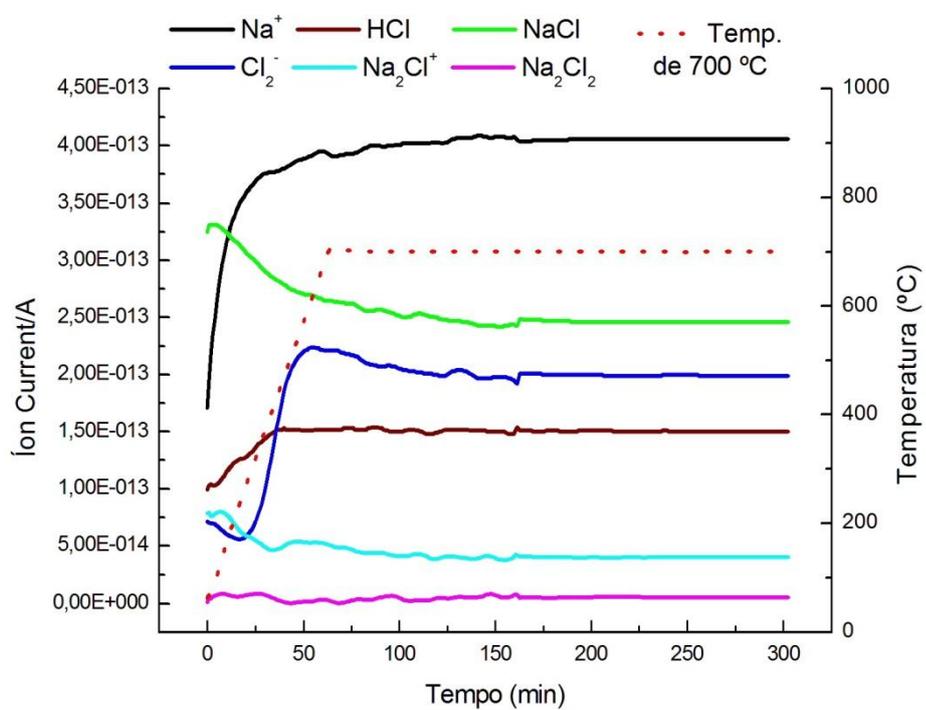
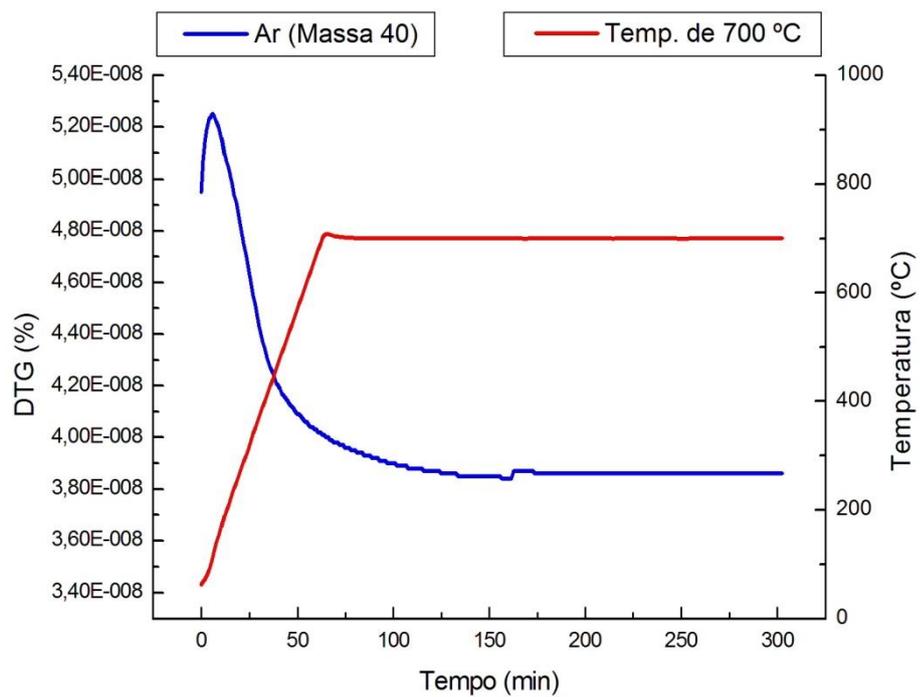


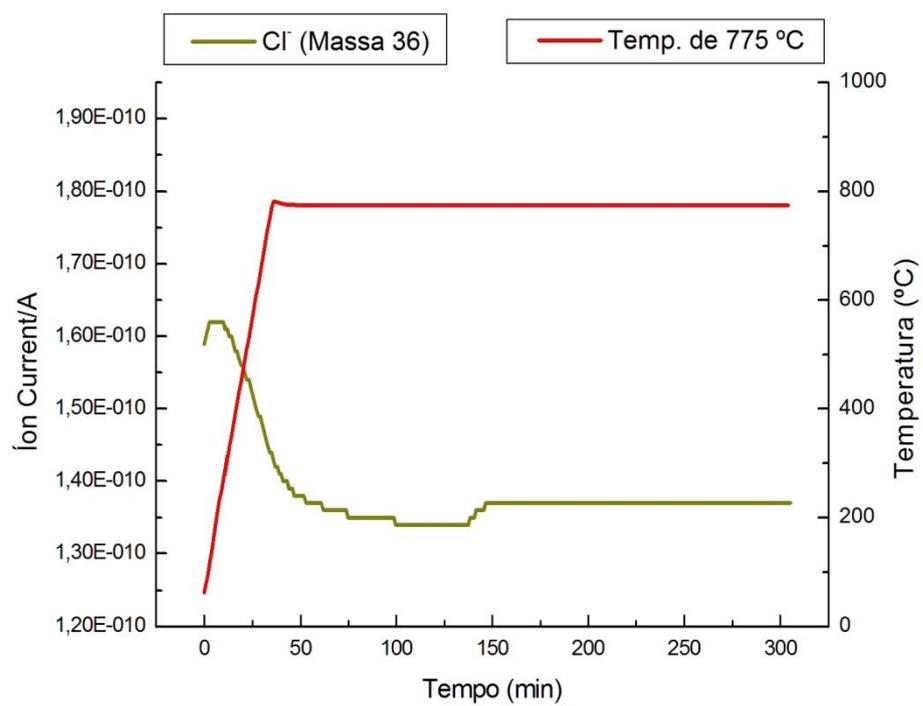
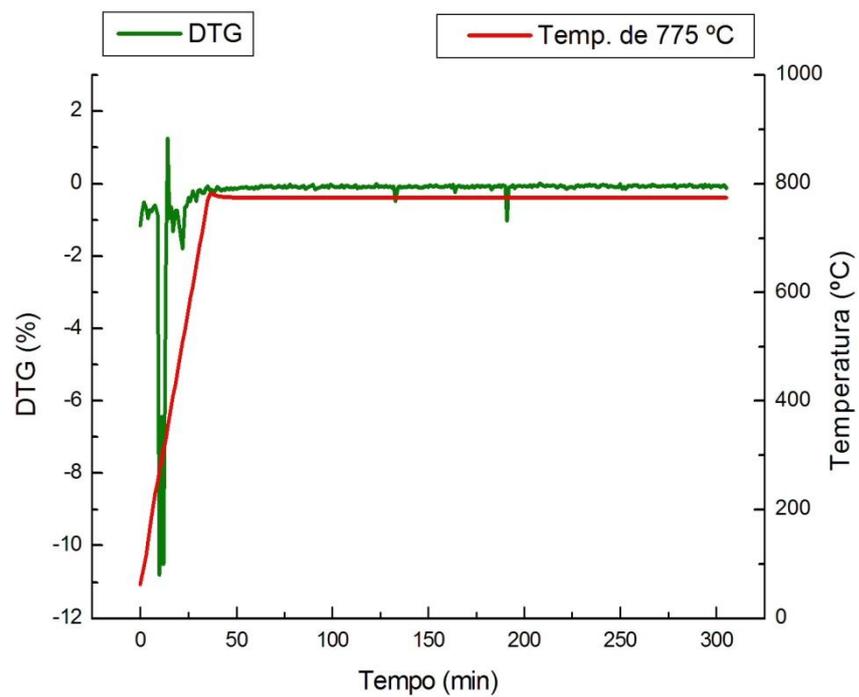


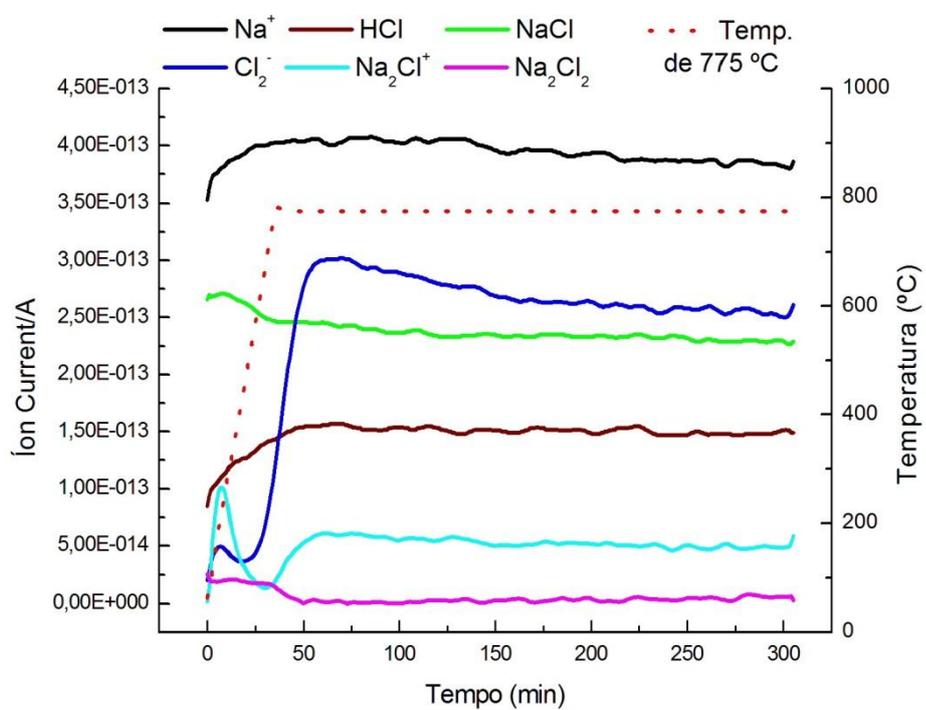
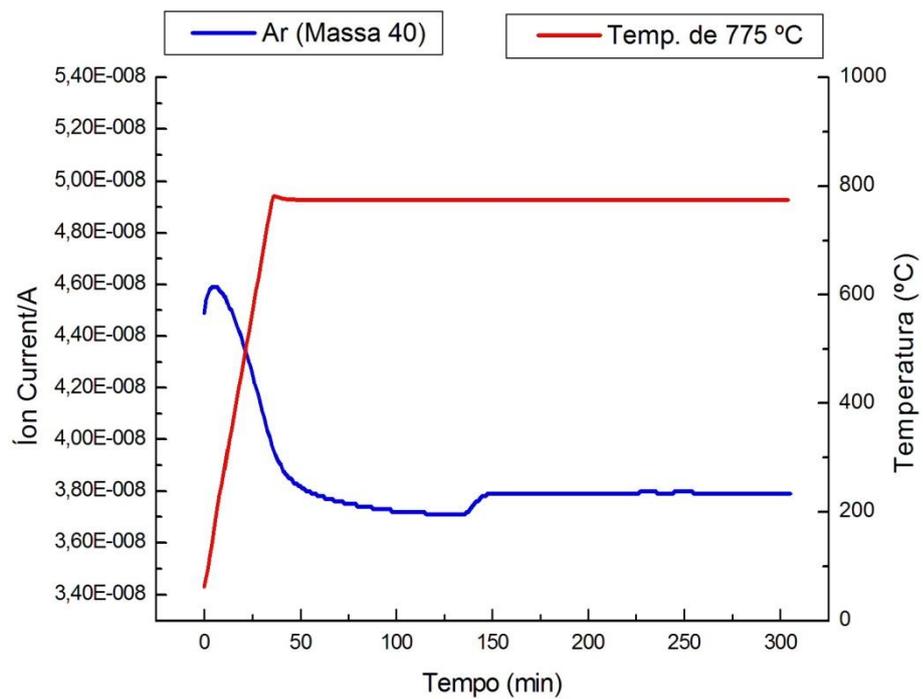


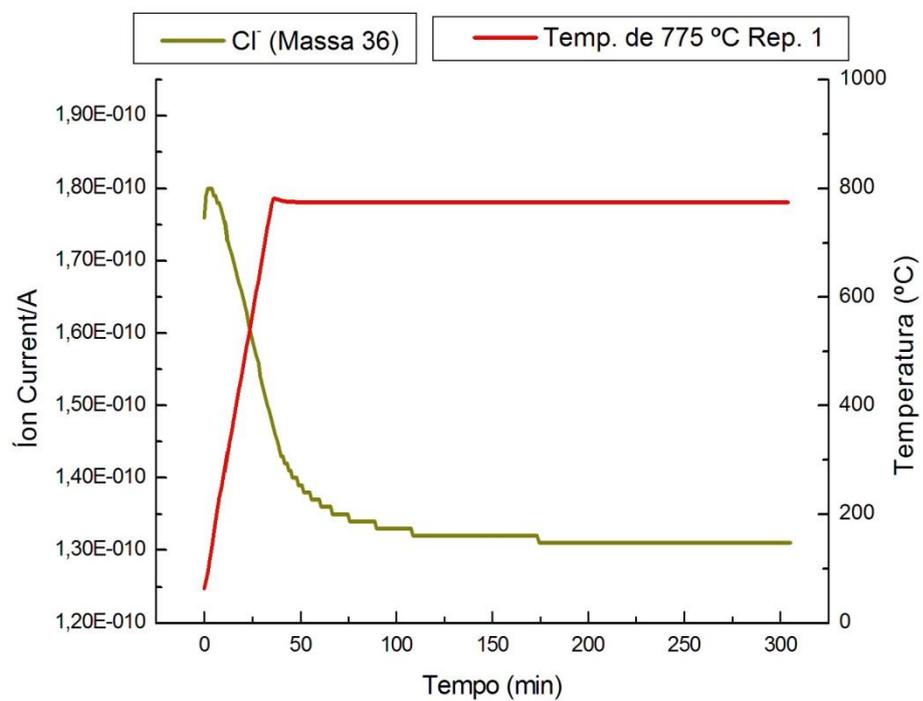
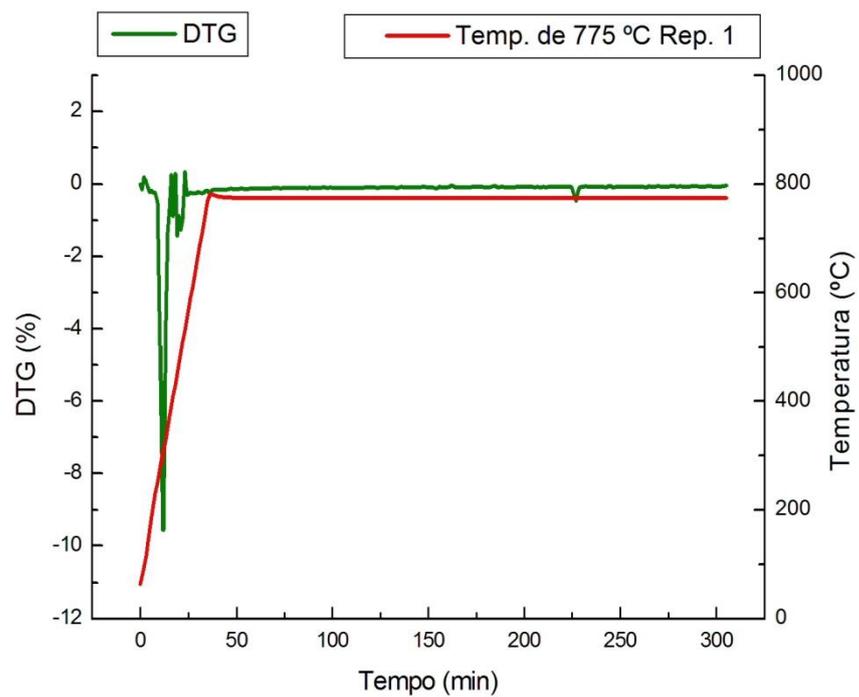
Gráficos de Bauxita – DTG e Espectrometria de Massa.

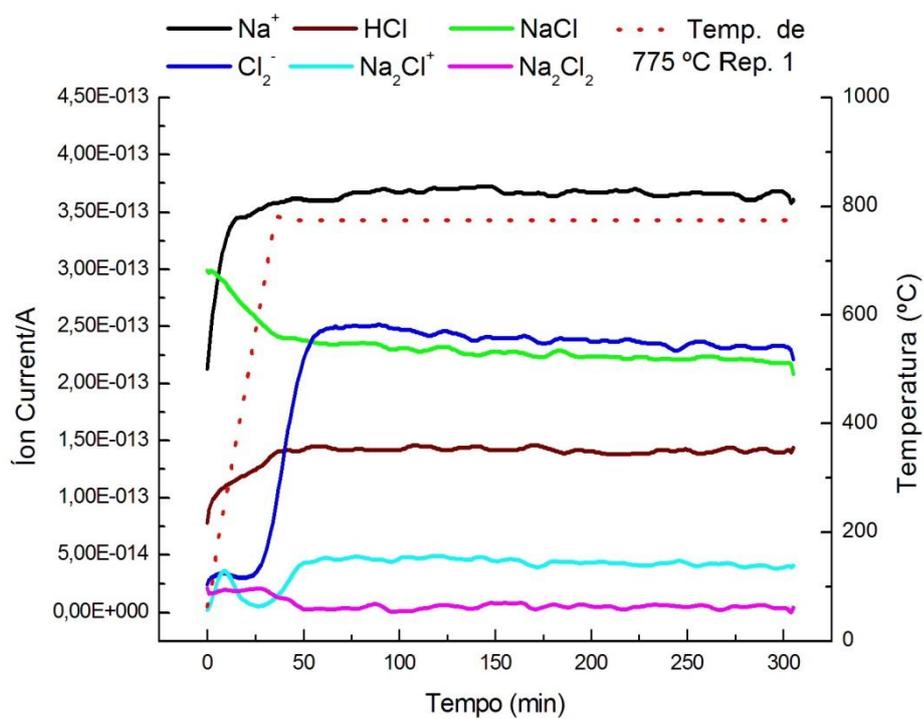
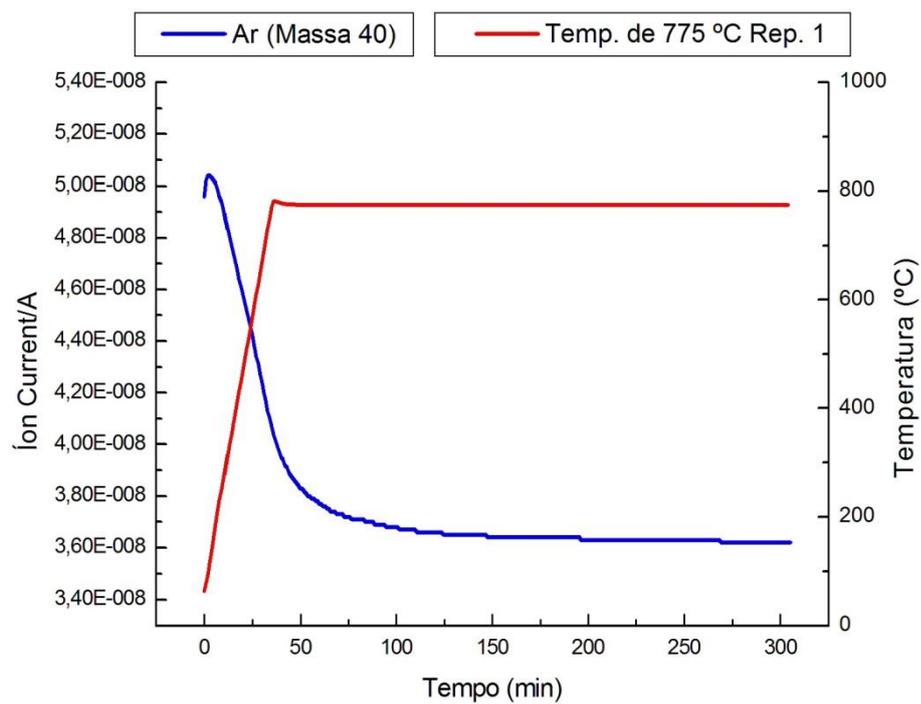


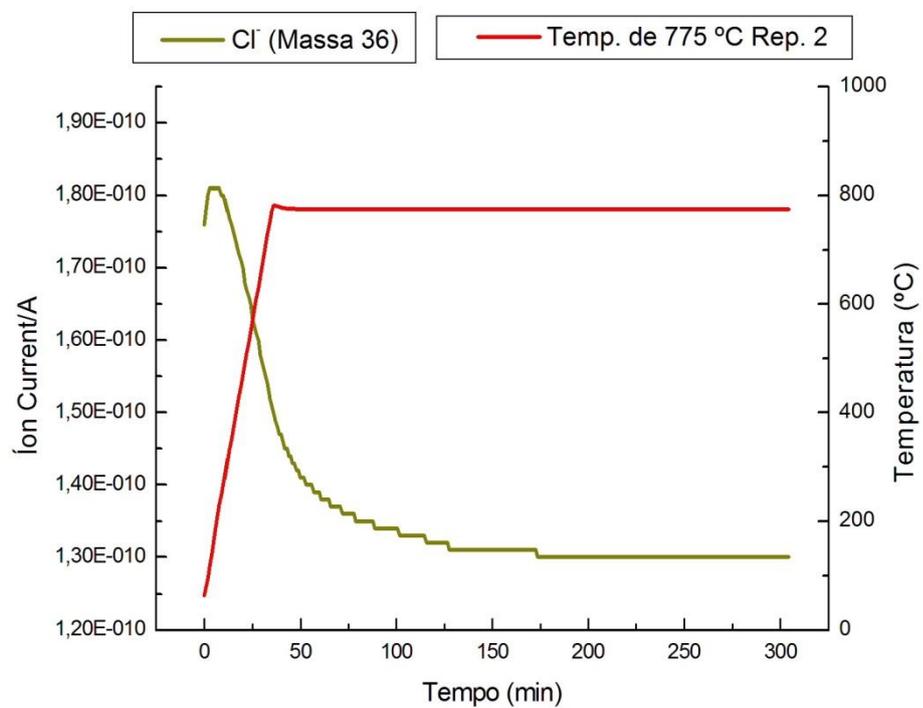
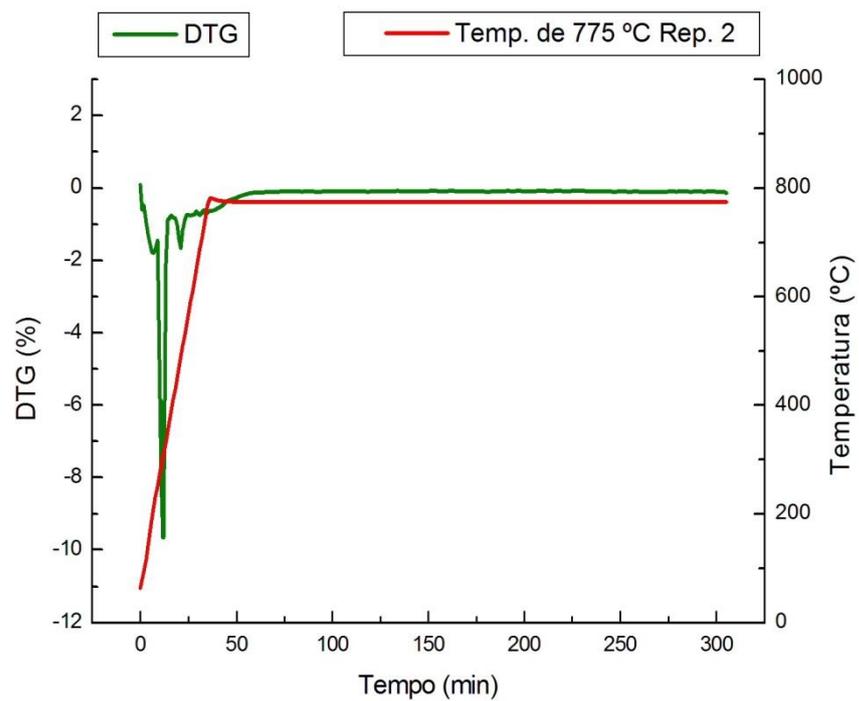


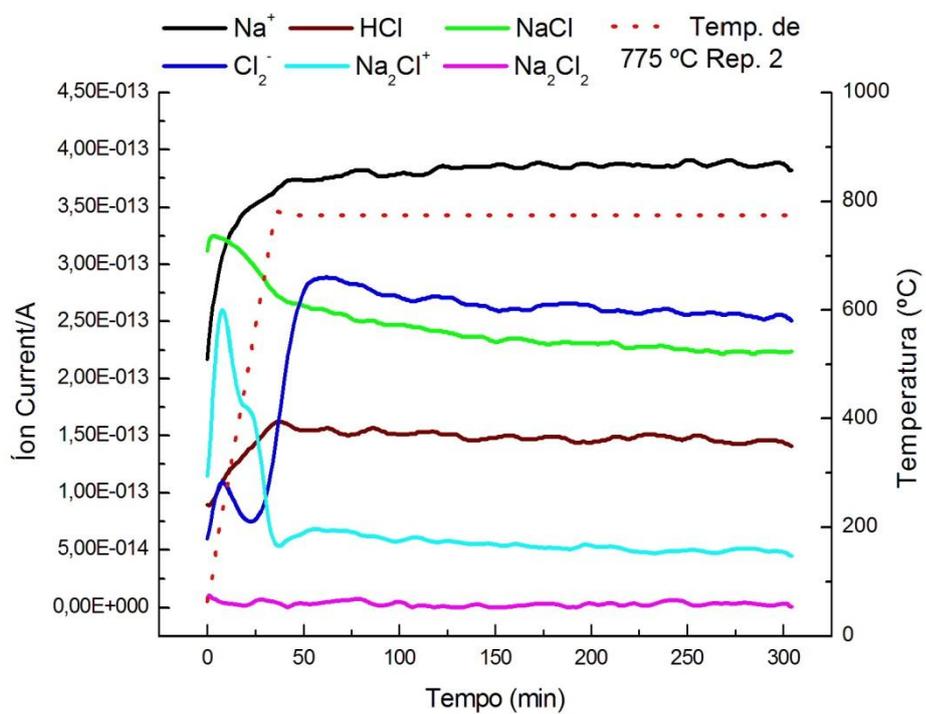
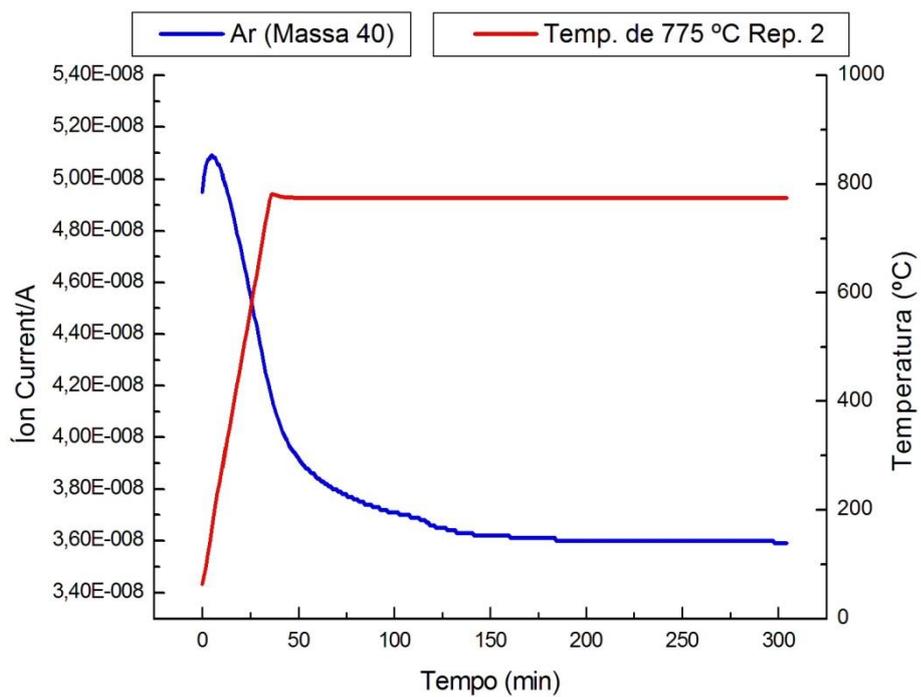


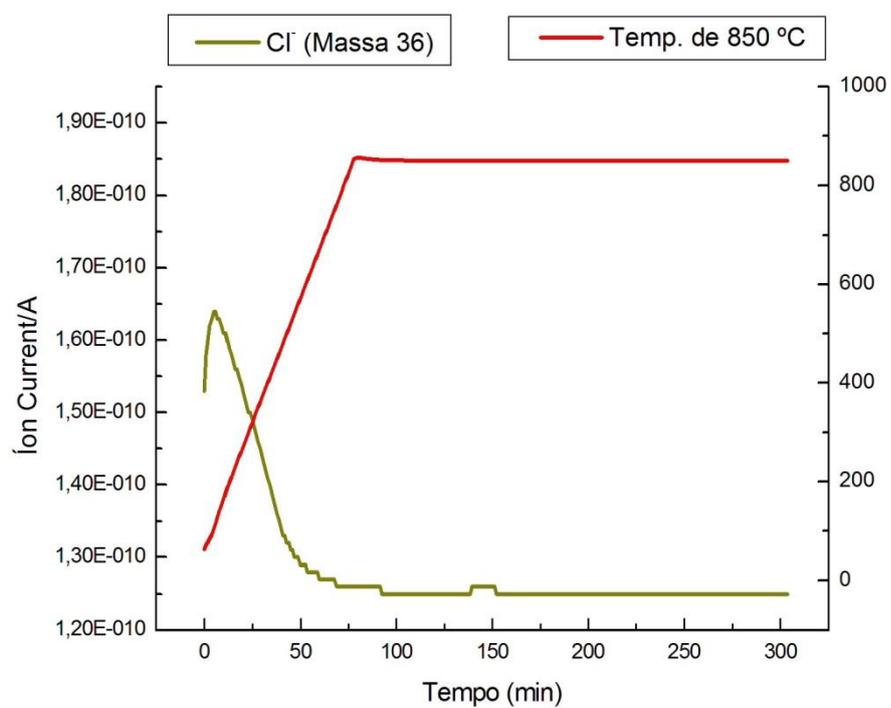
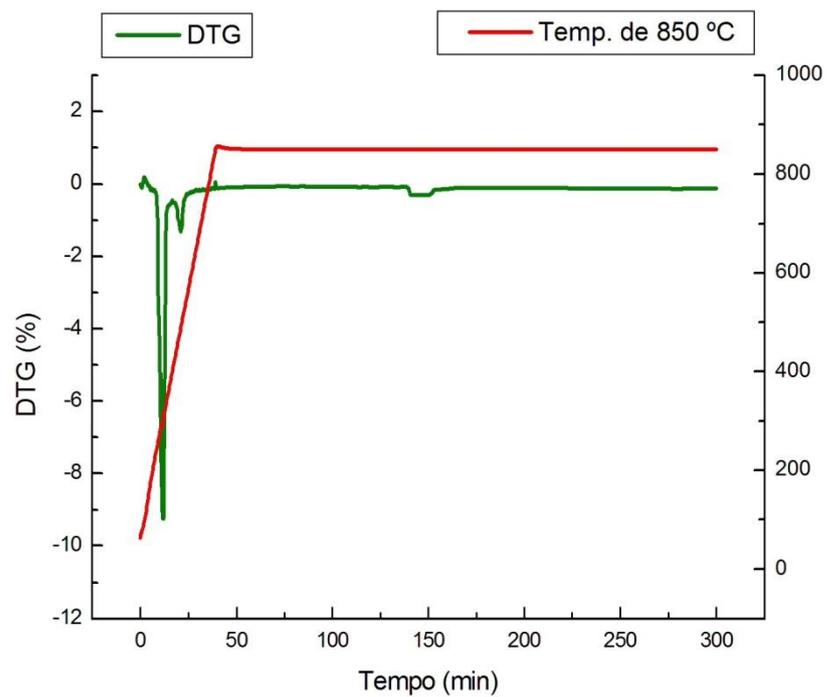


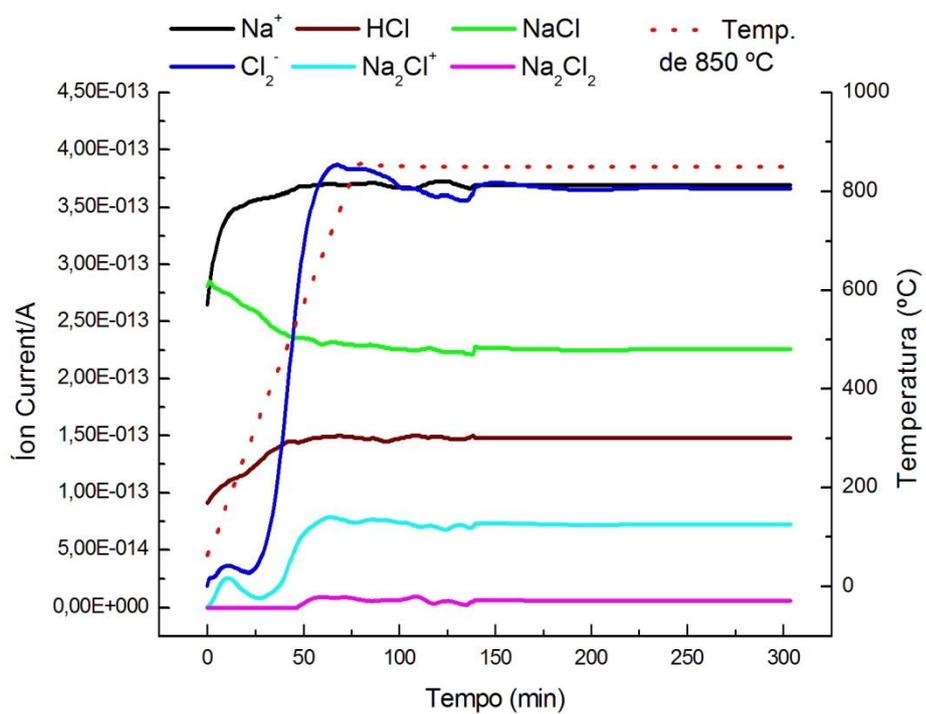
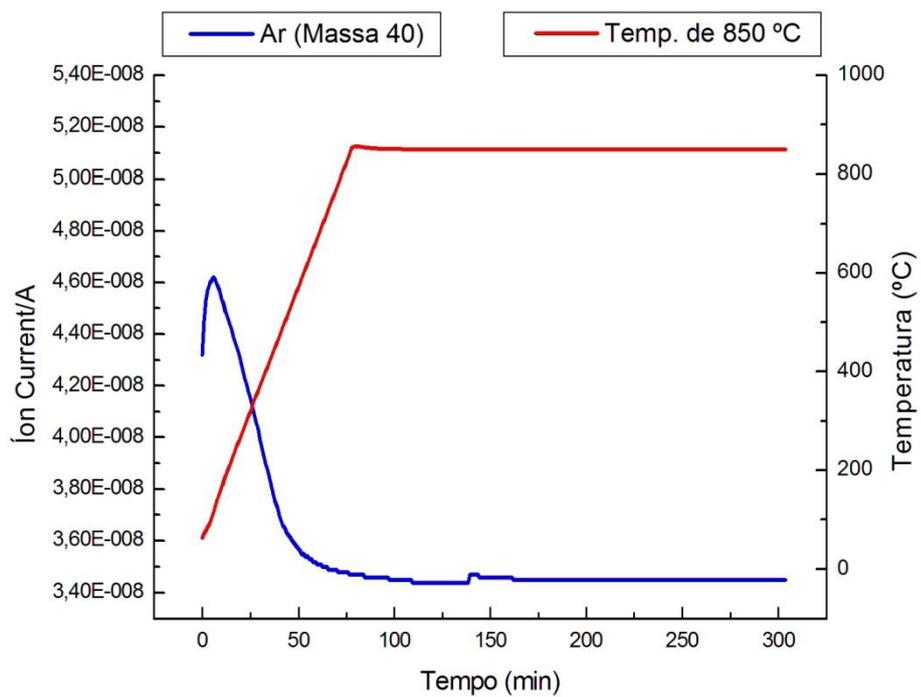




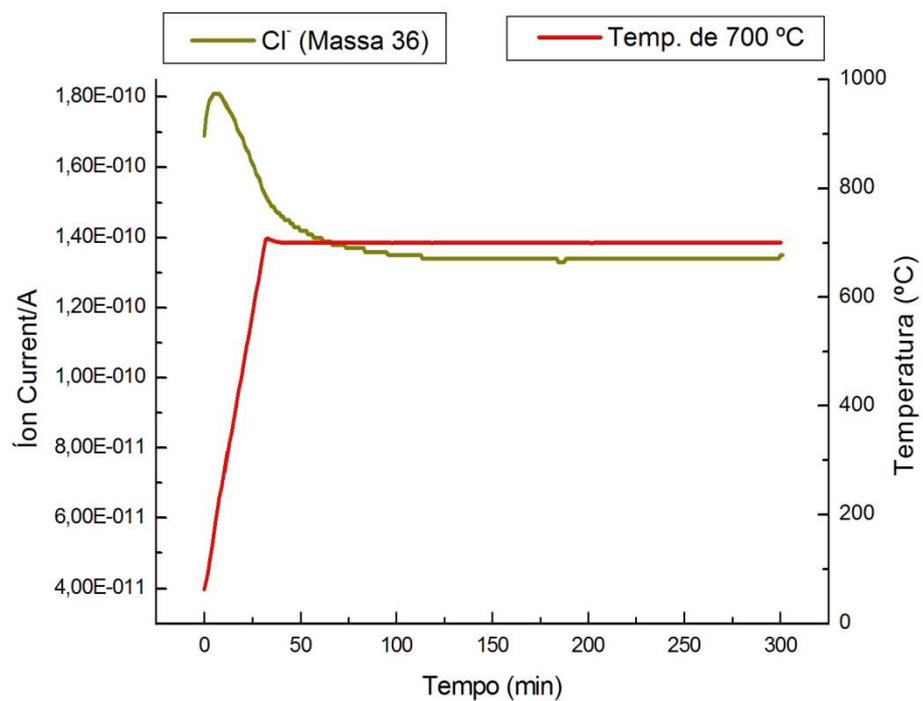
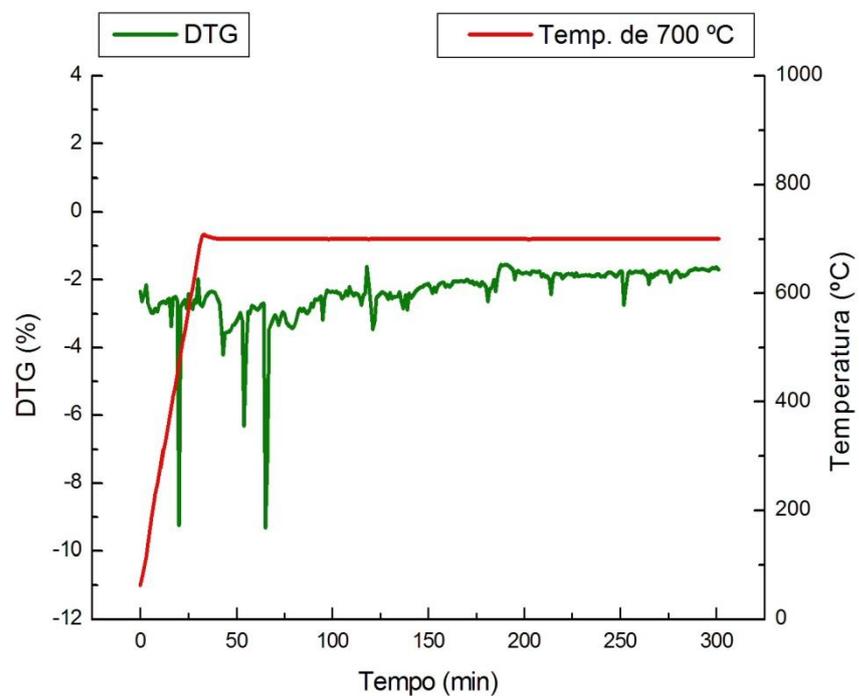


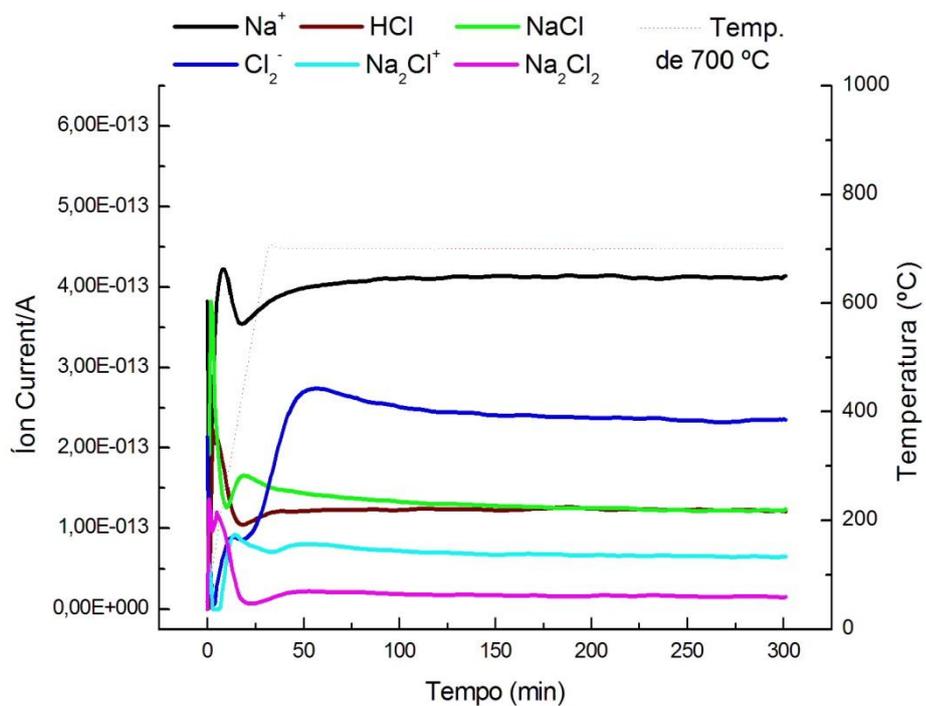
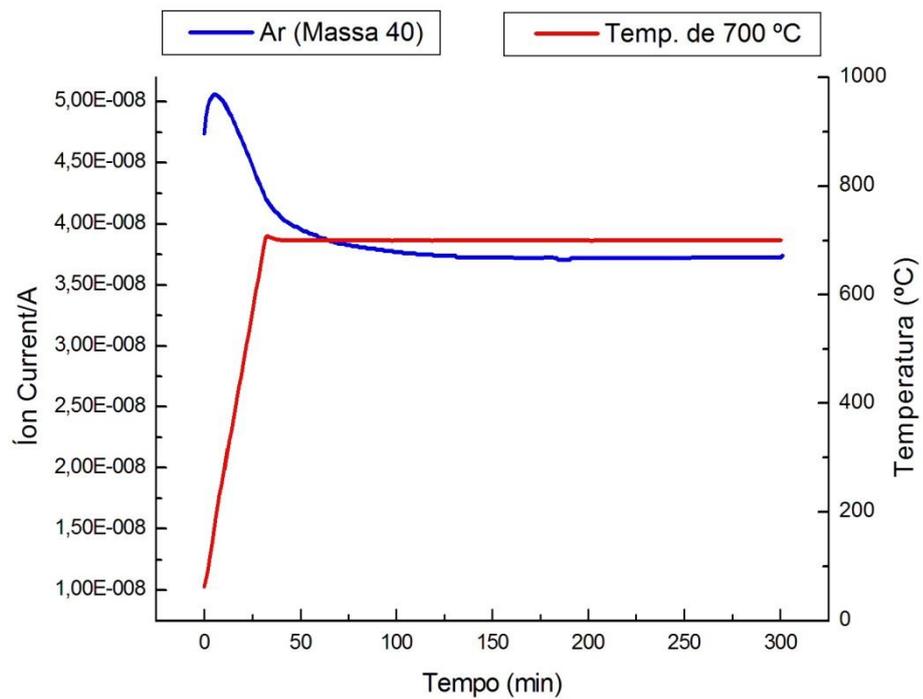


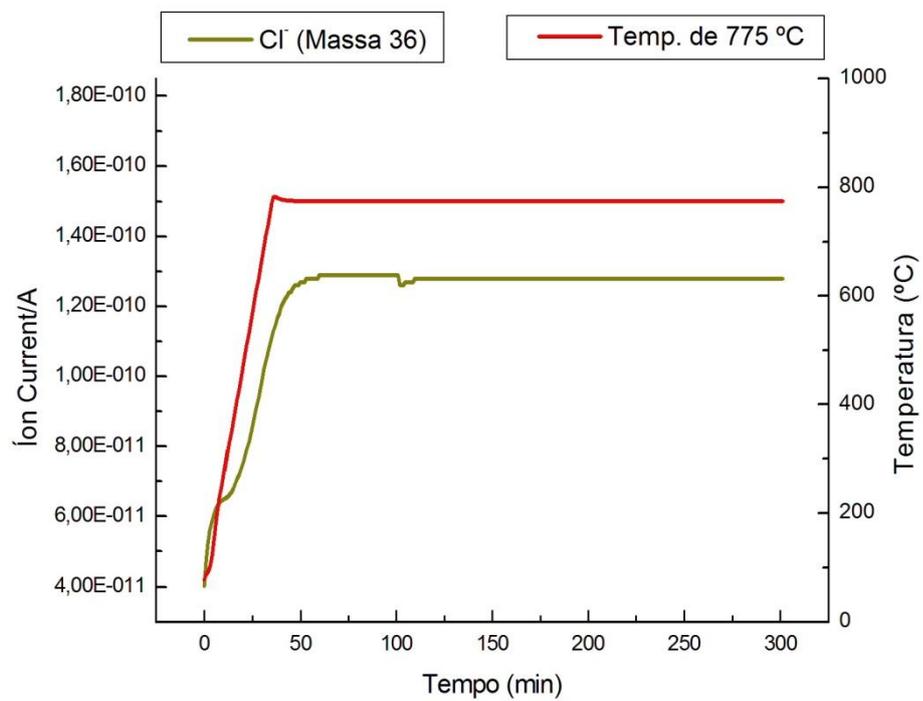
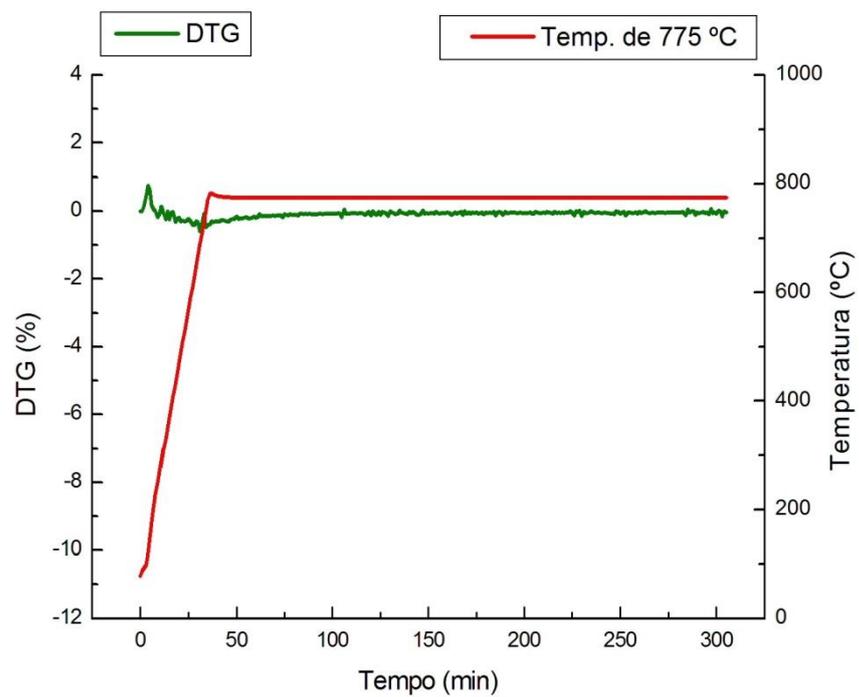


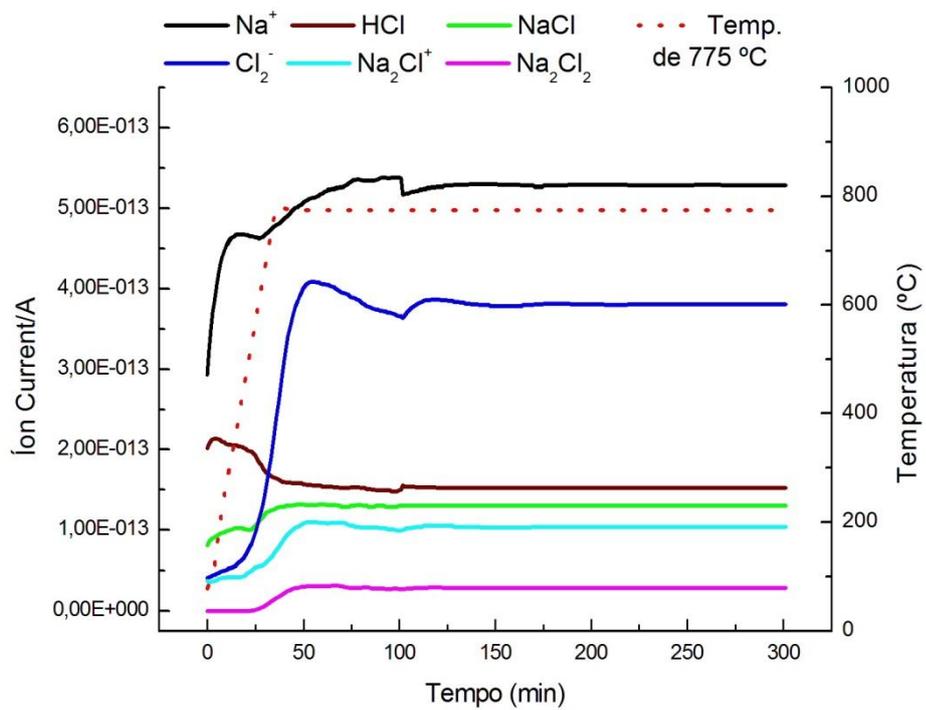
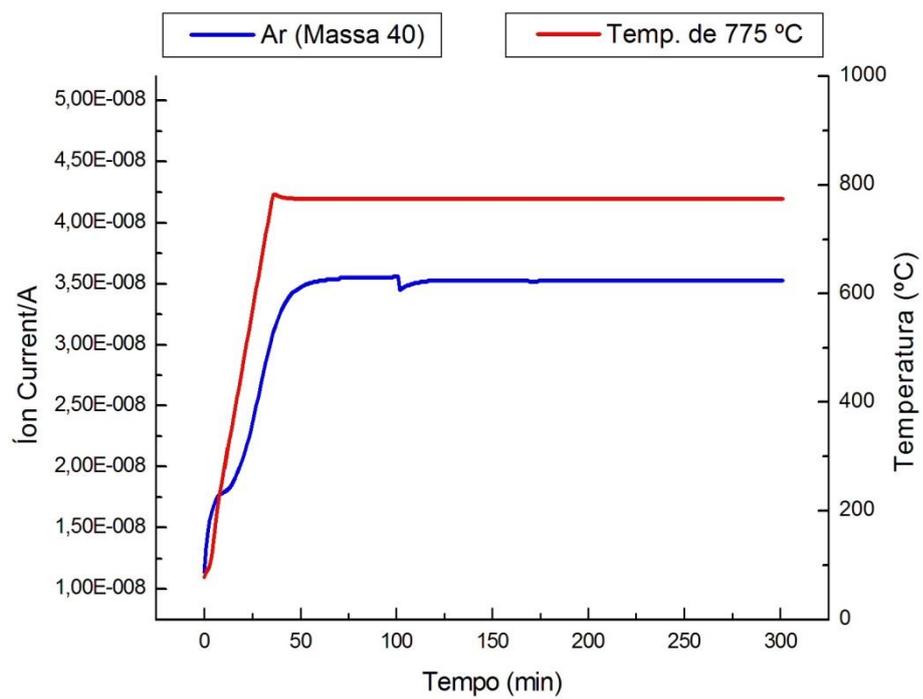


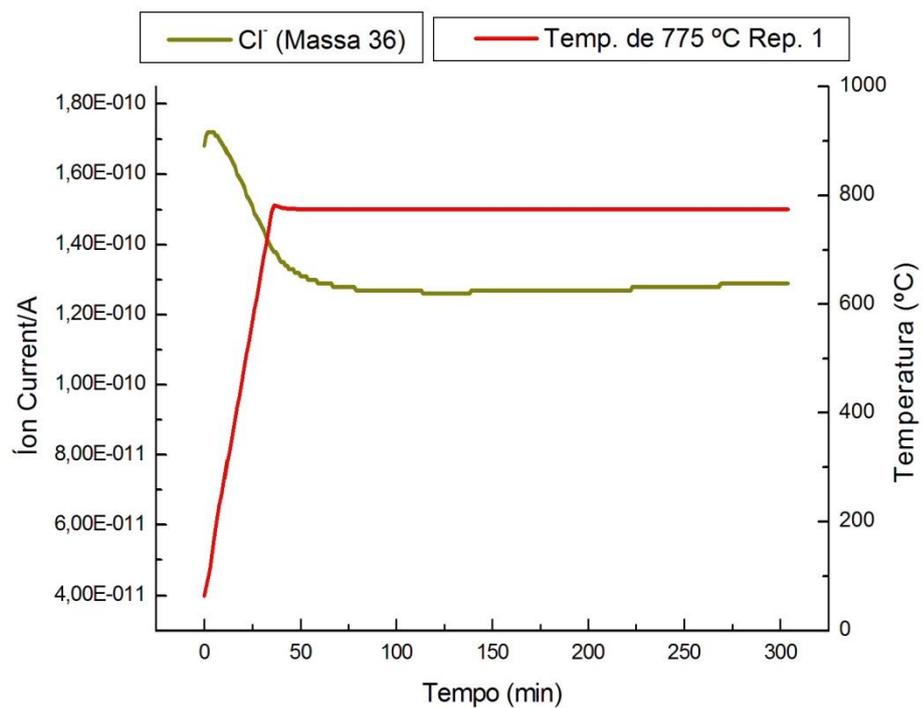
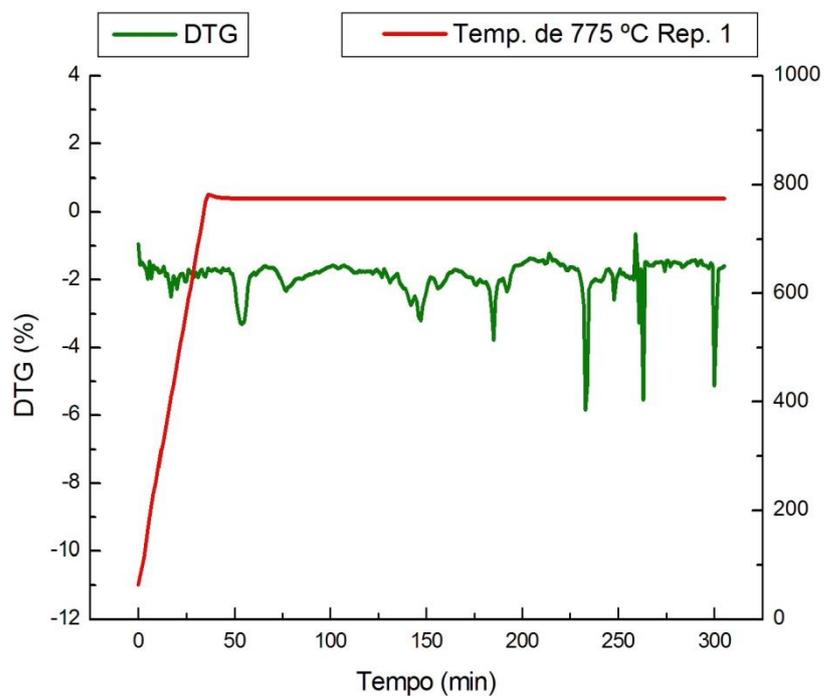
Gráficos de Caulim – DTG e Espectrometria de Massa.

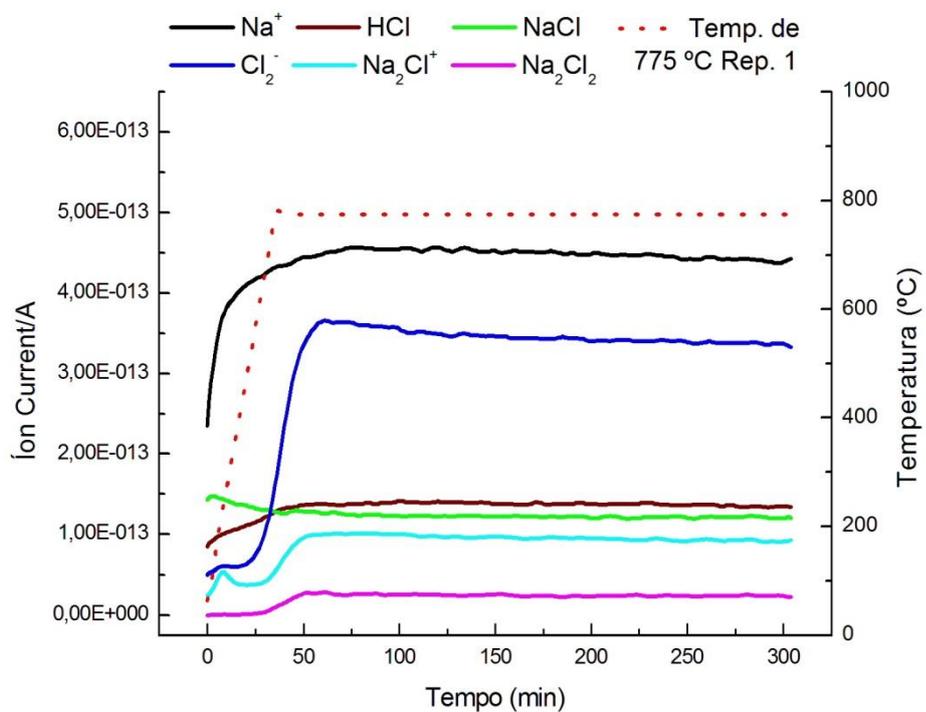
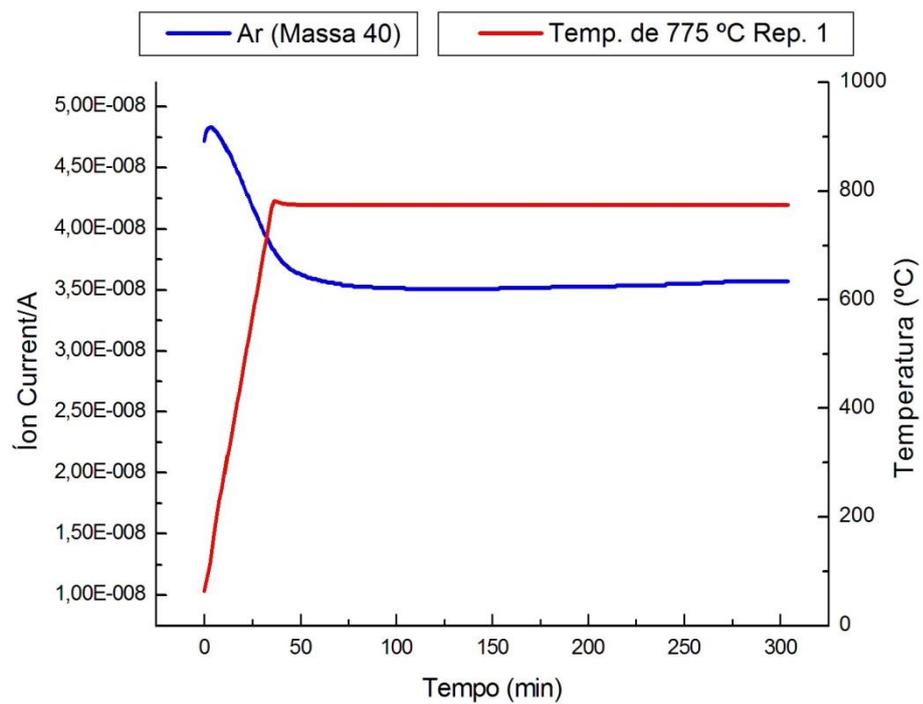


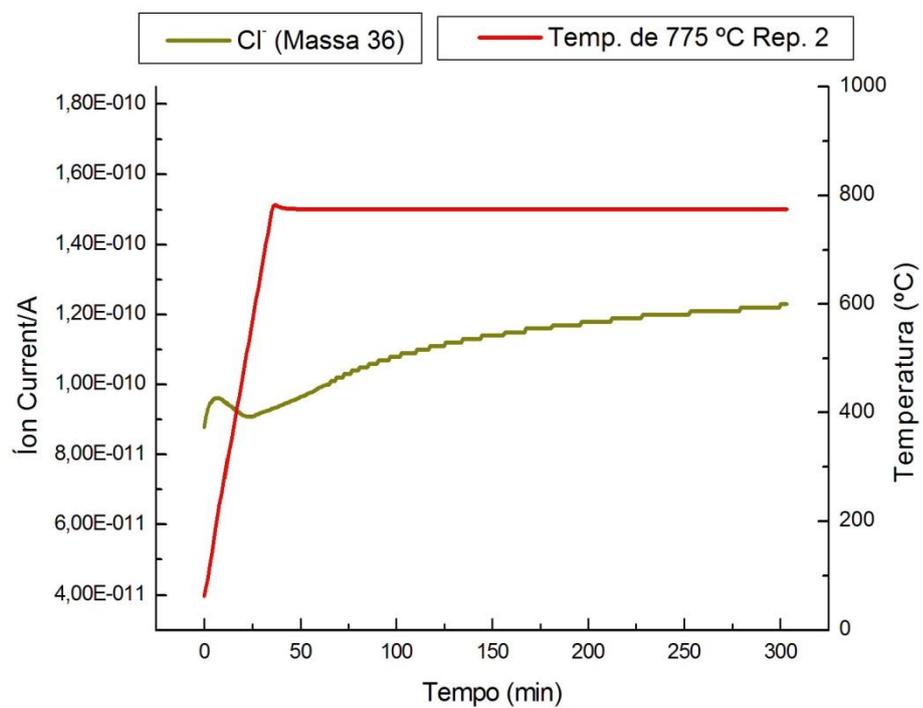
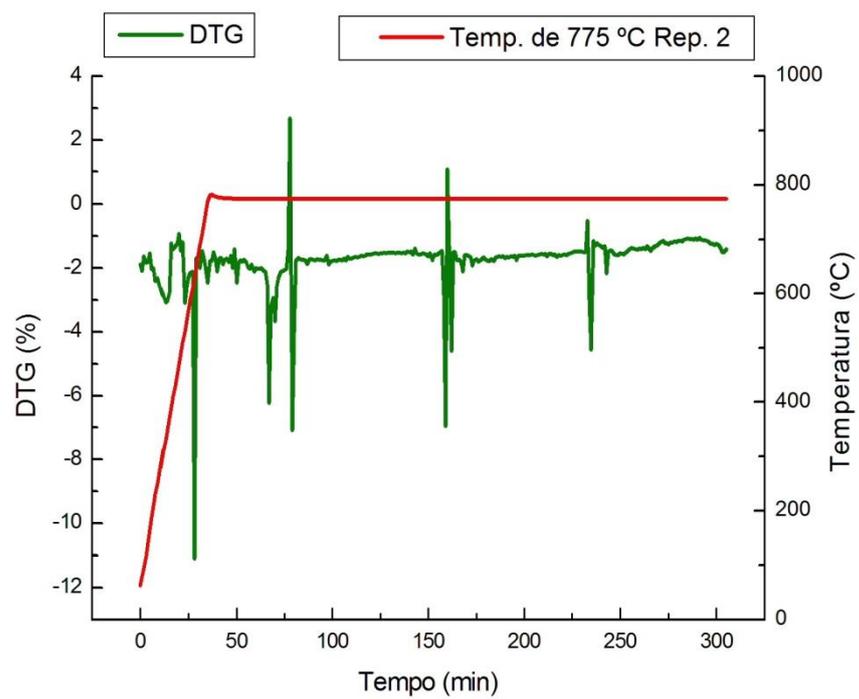


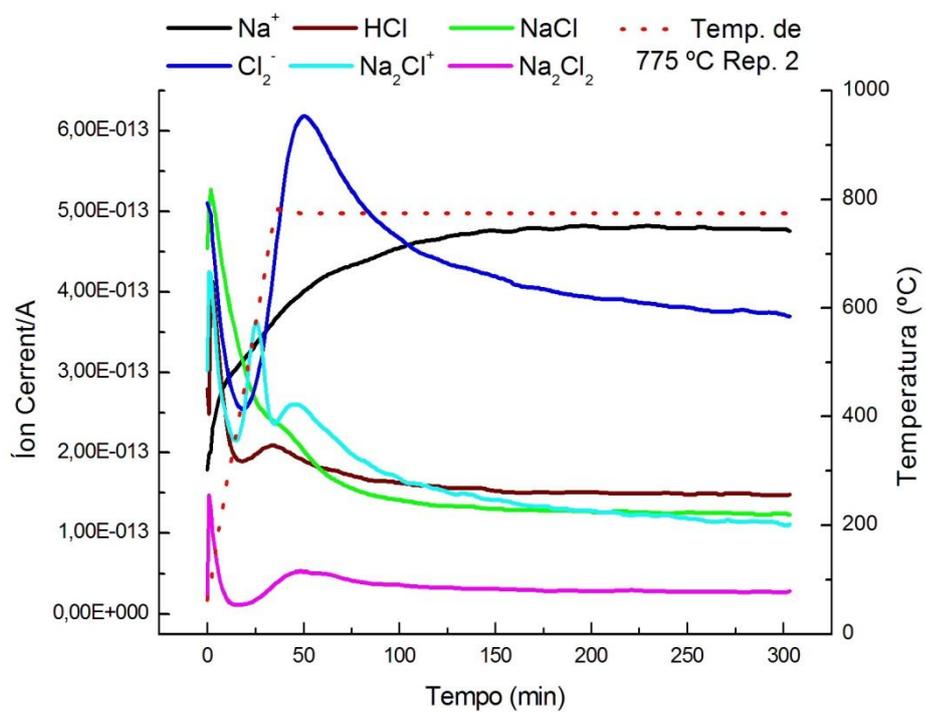
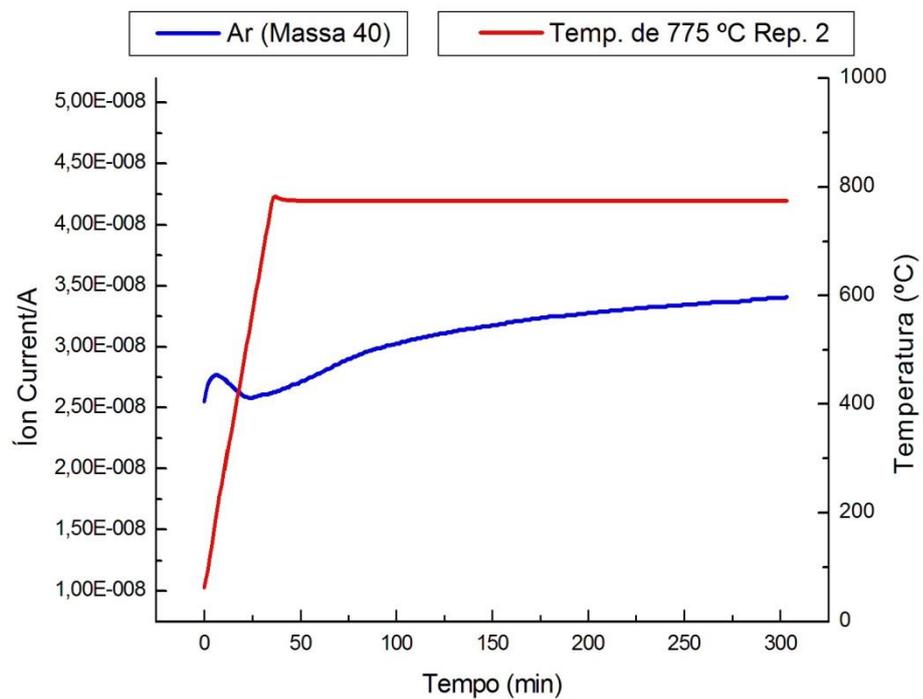


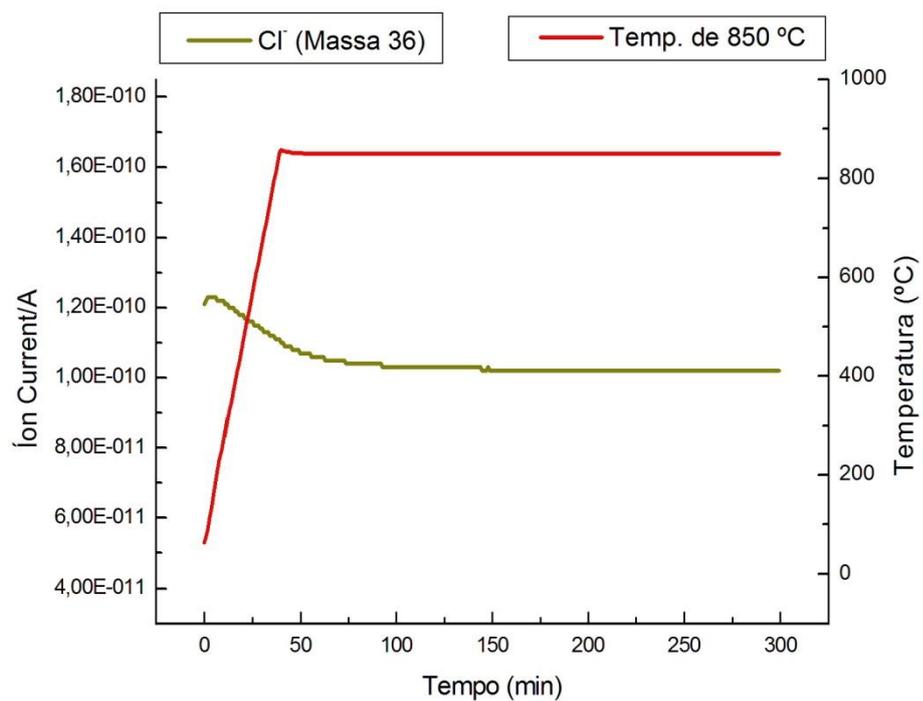
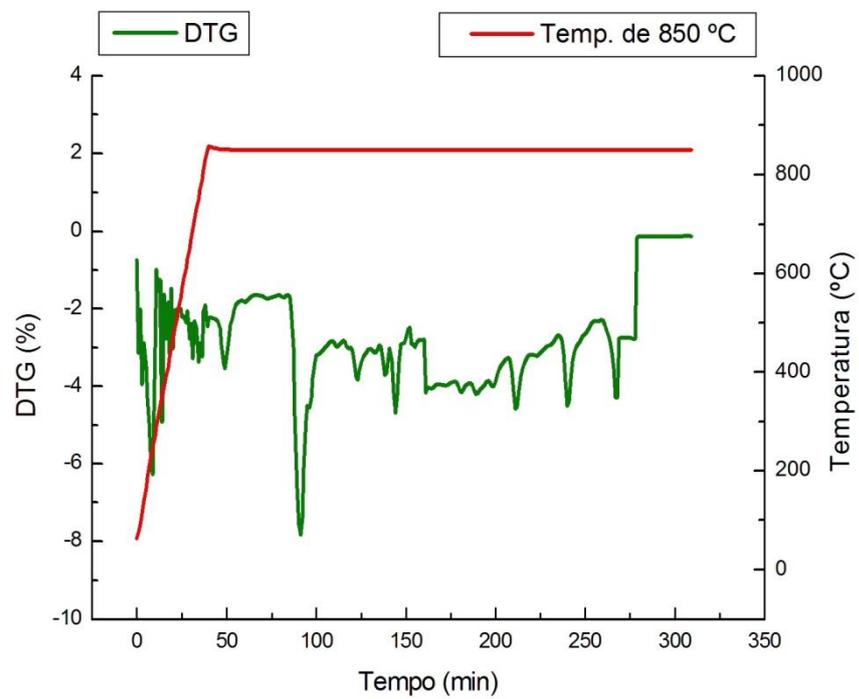


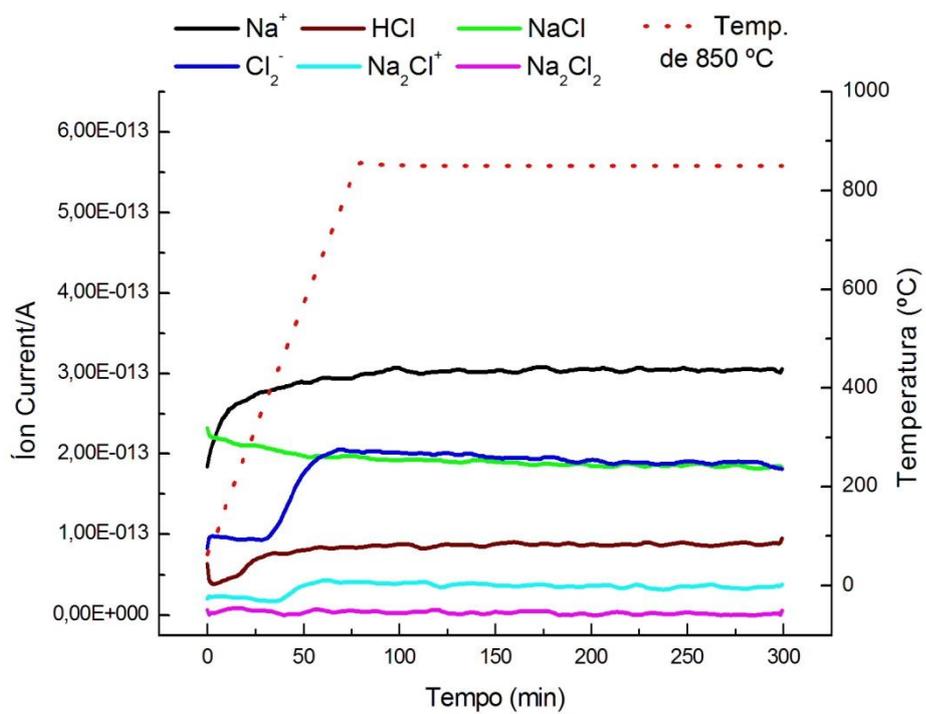
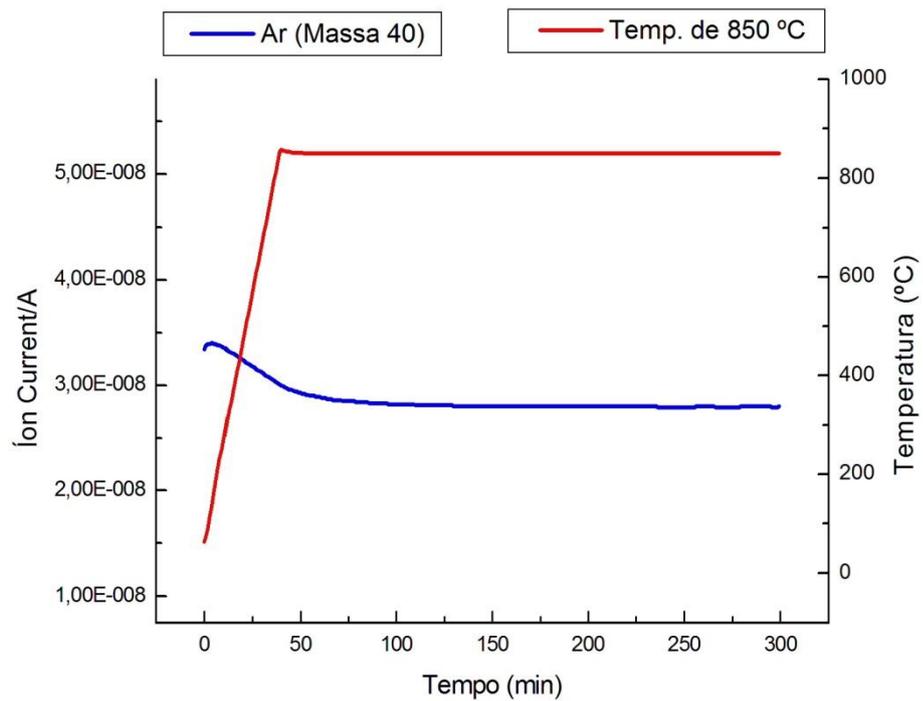




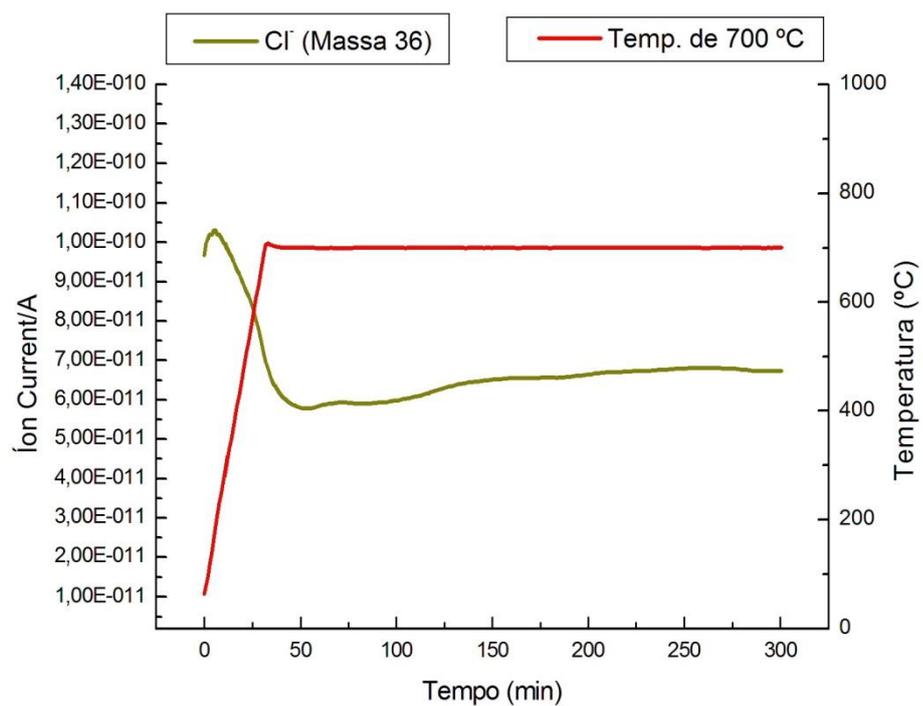
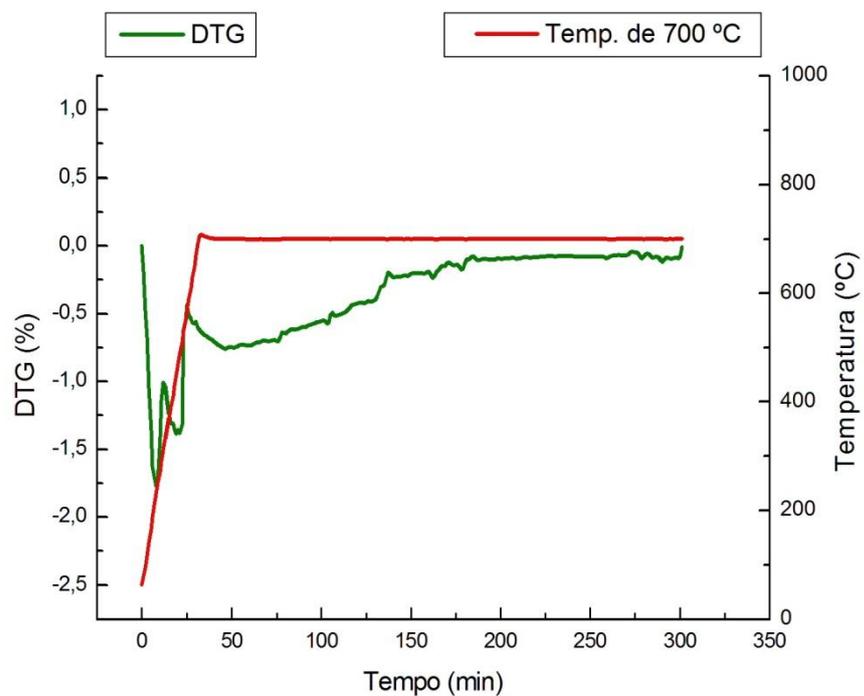


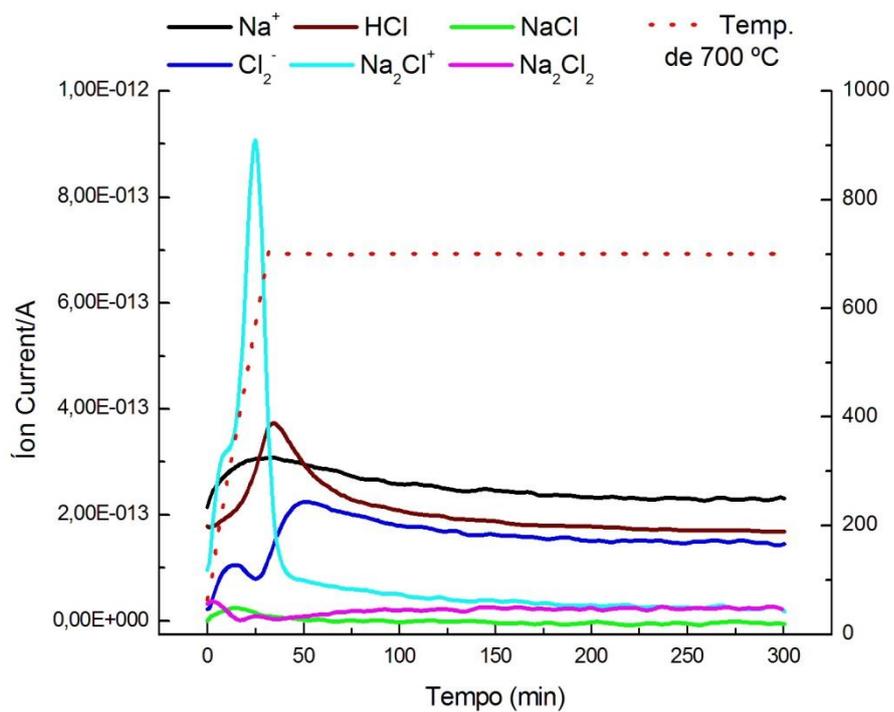
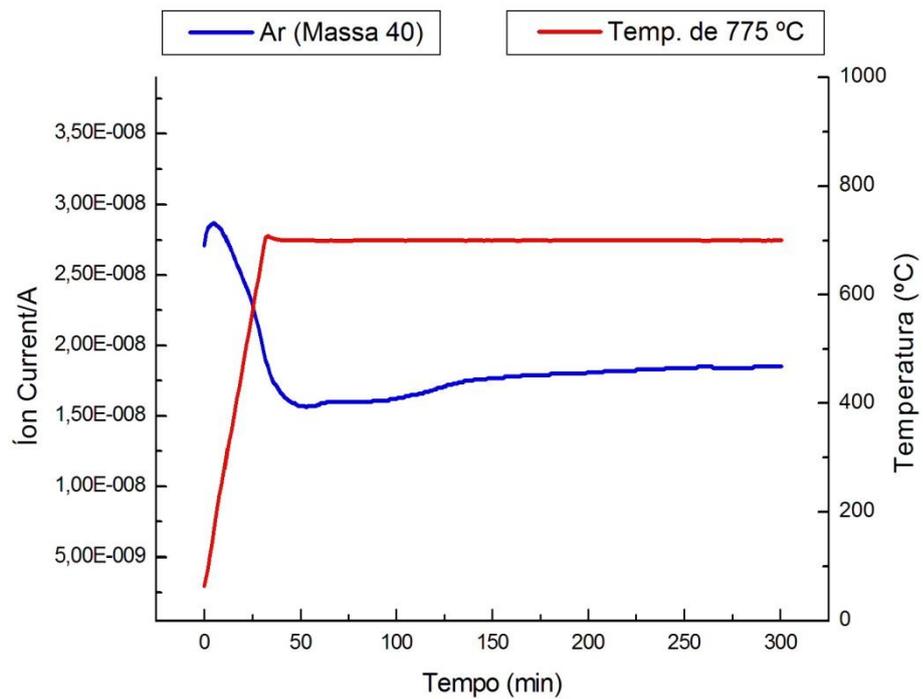


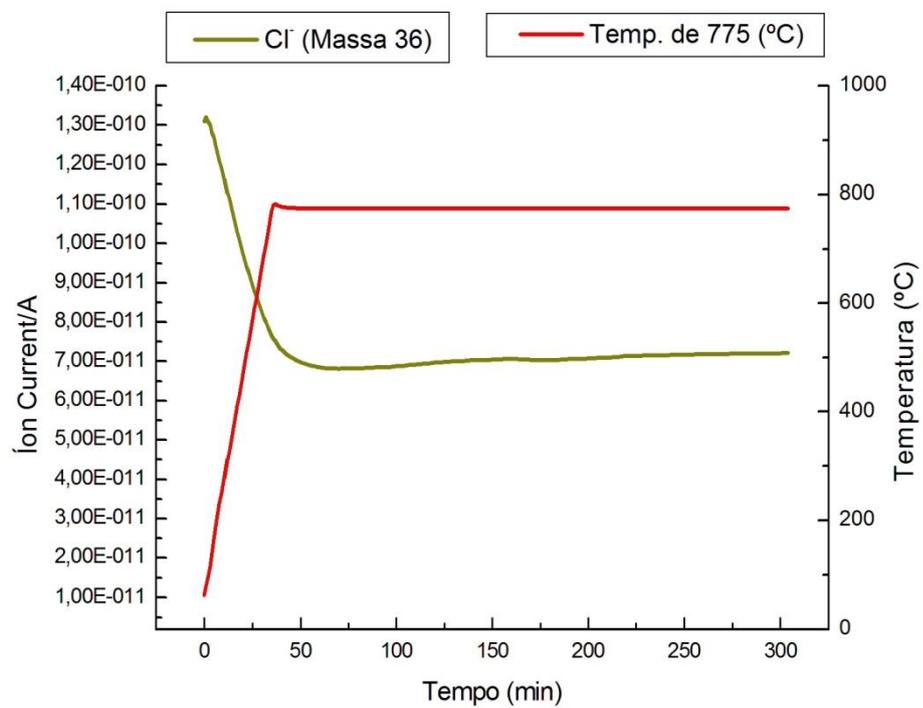
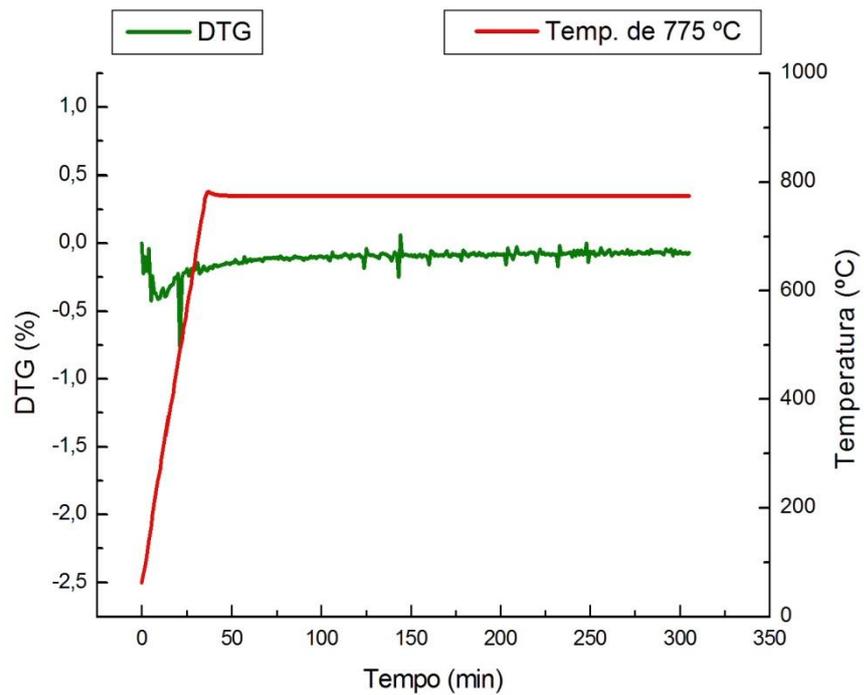


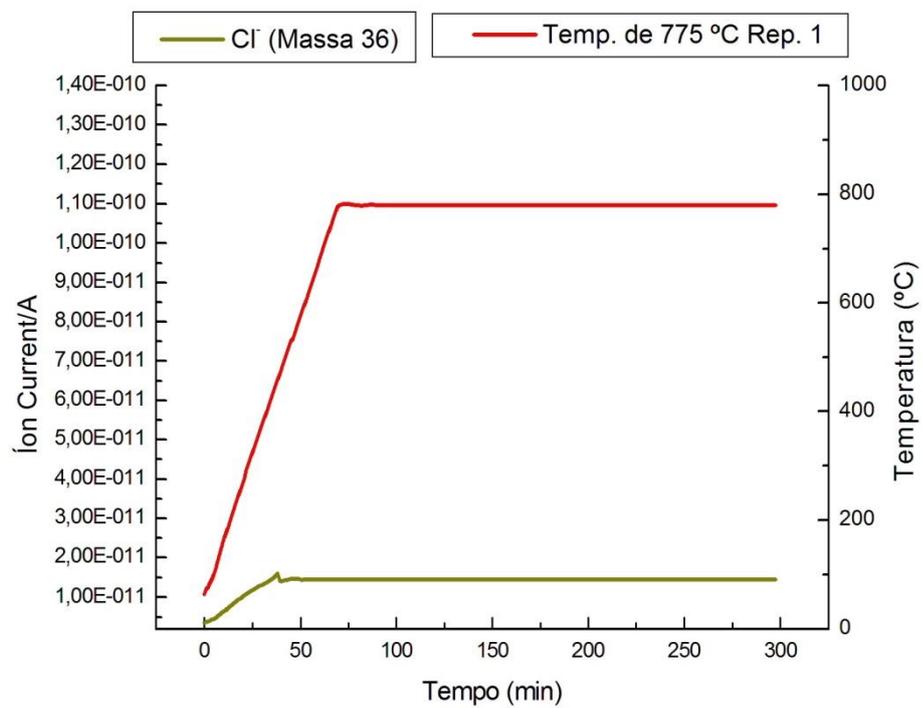
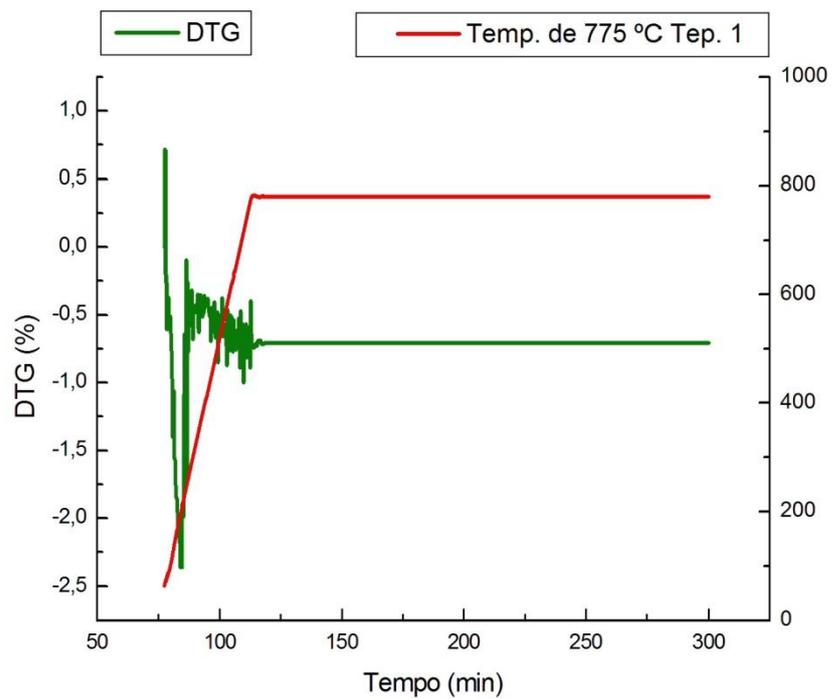


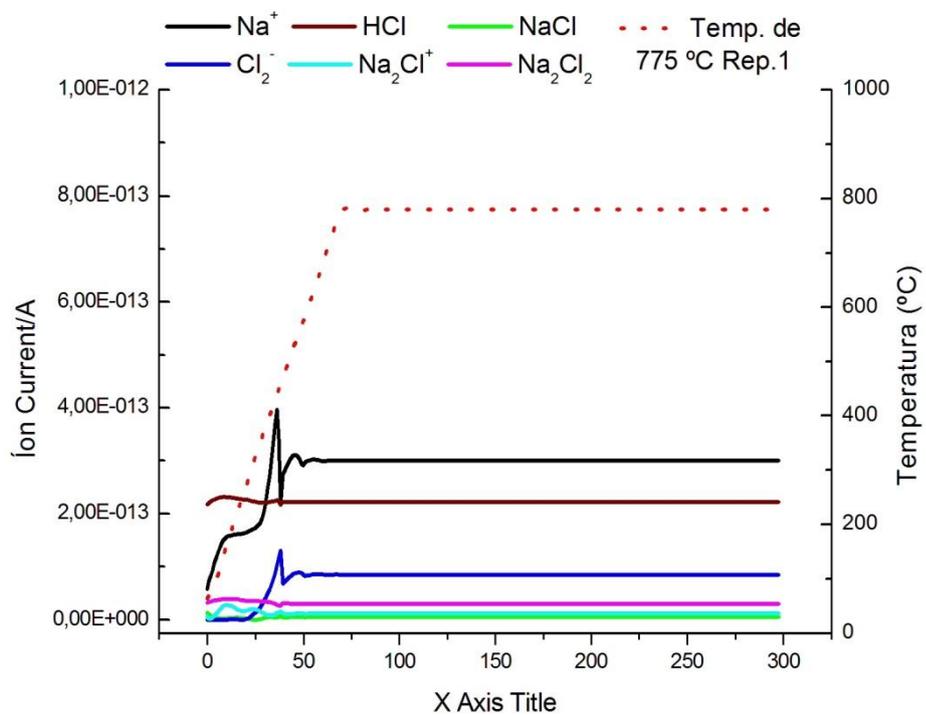
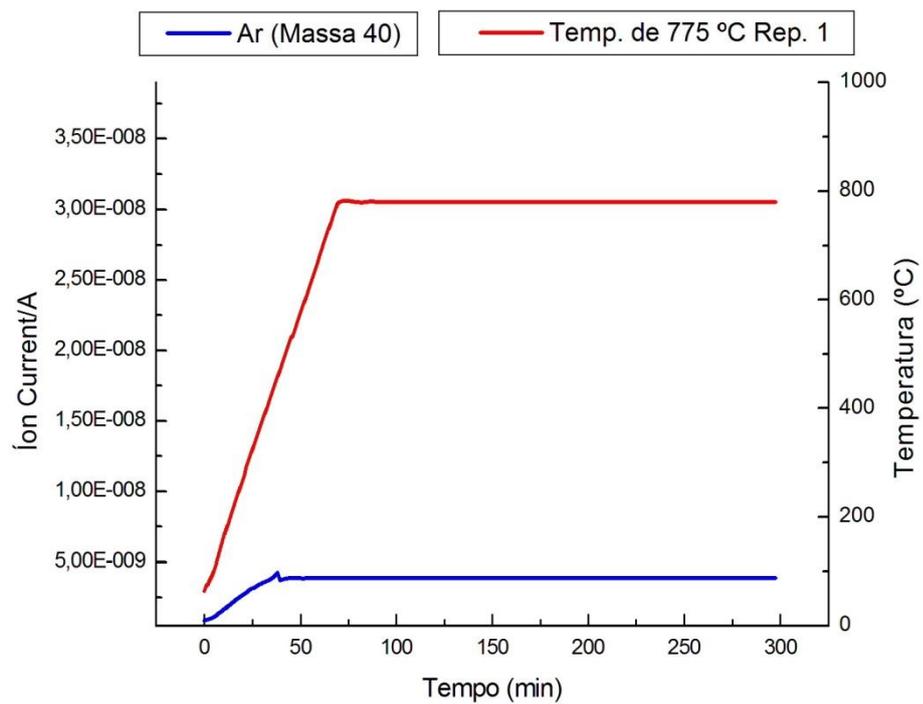
Gráficos de Diatomita – DTG e Espectrometria de Massa.

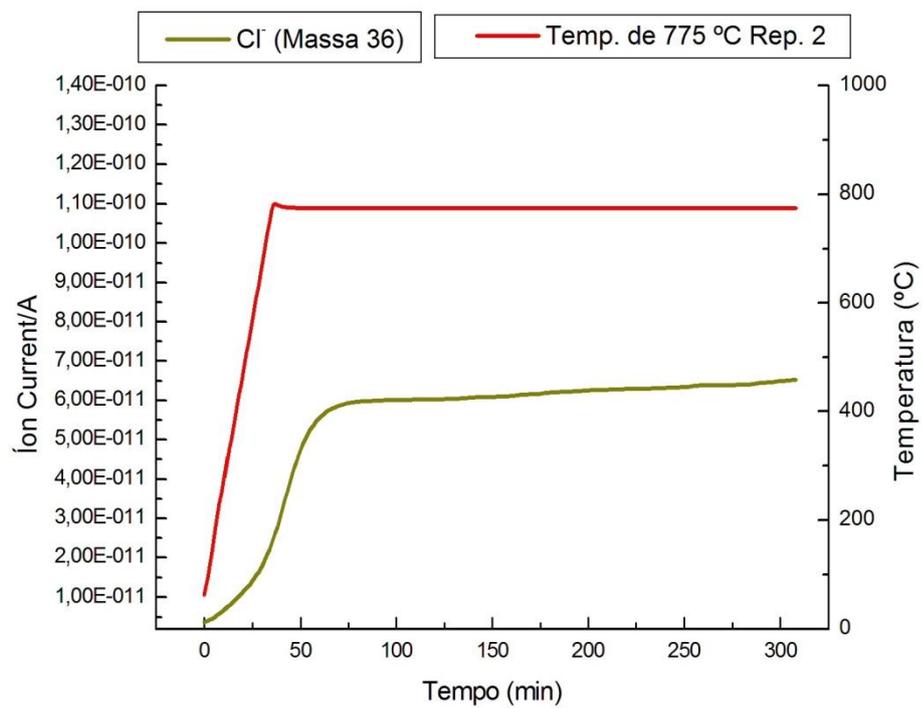
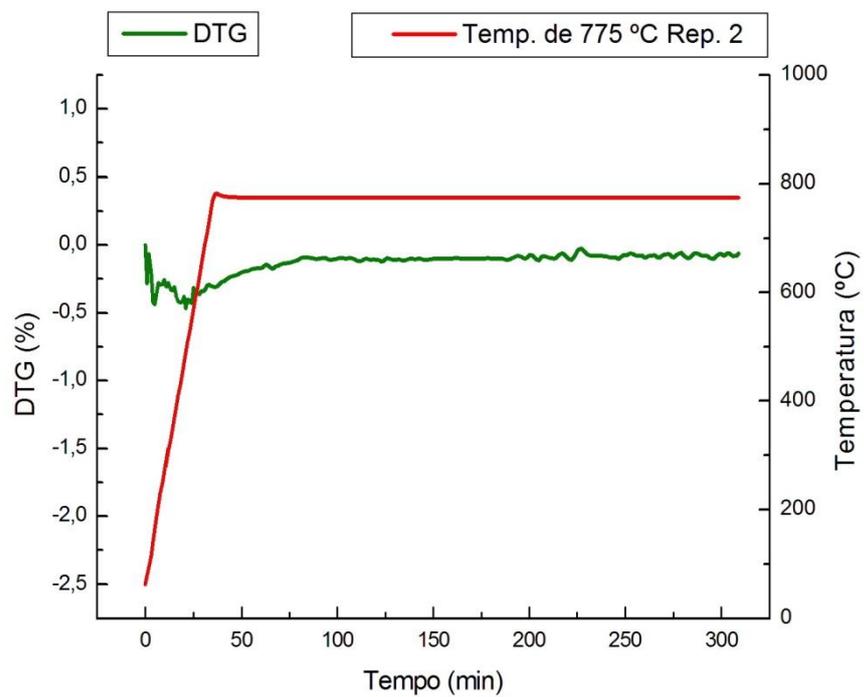


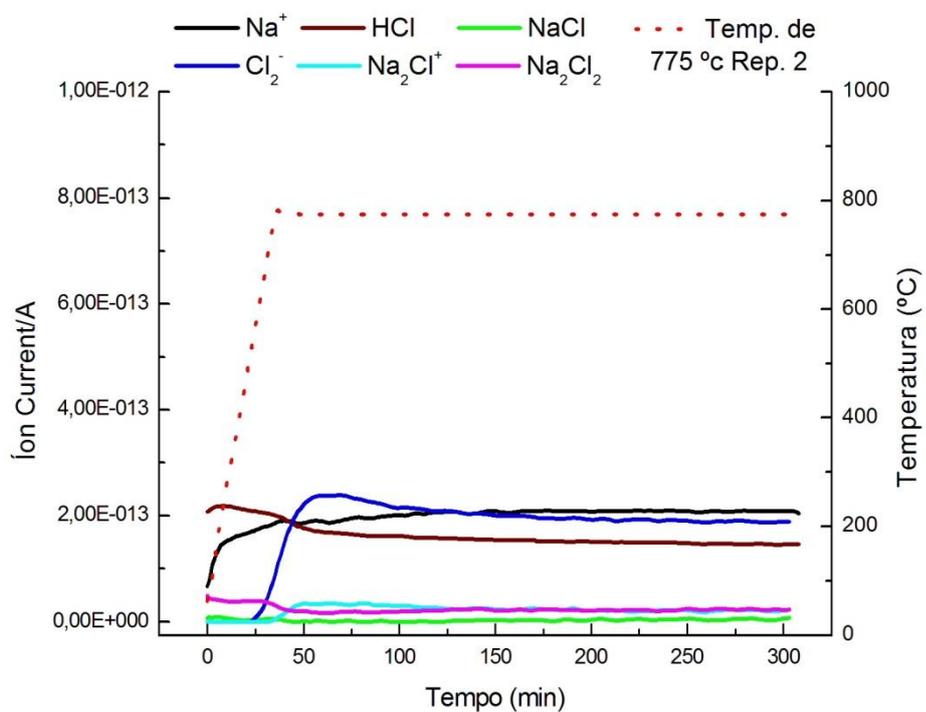
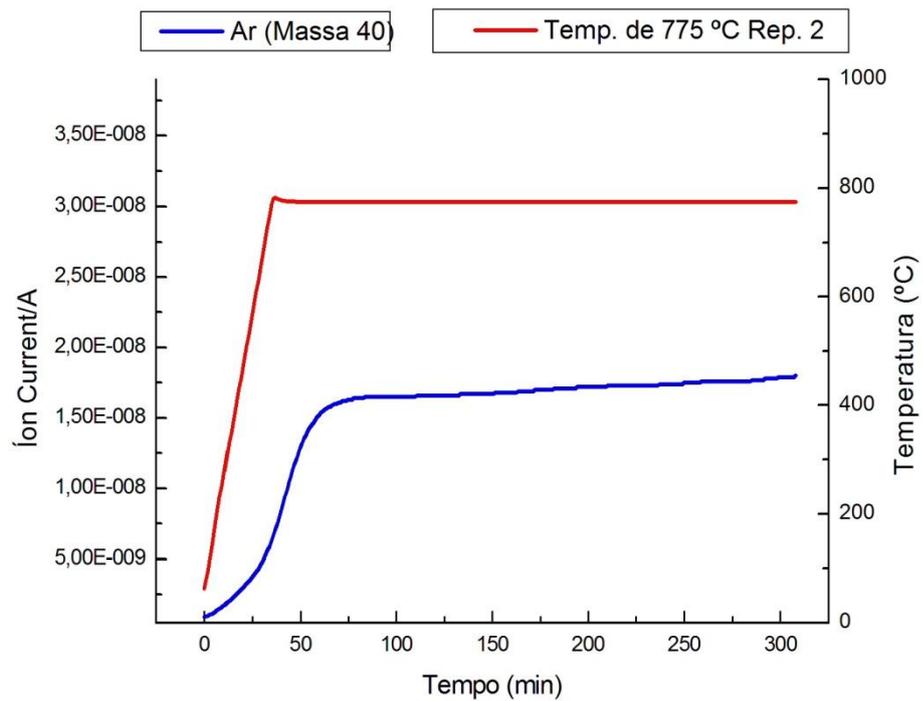


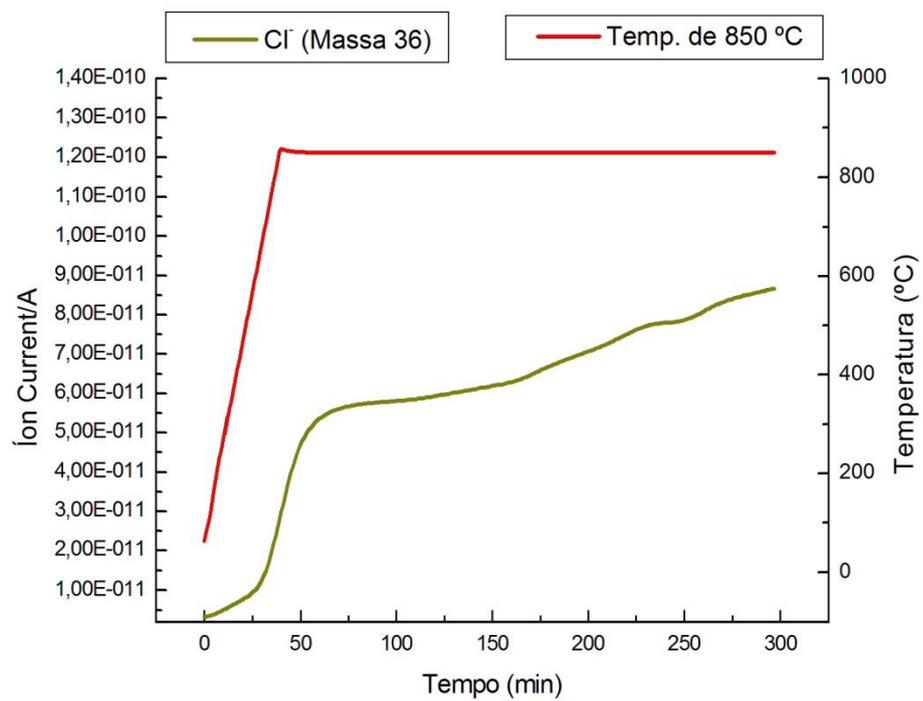
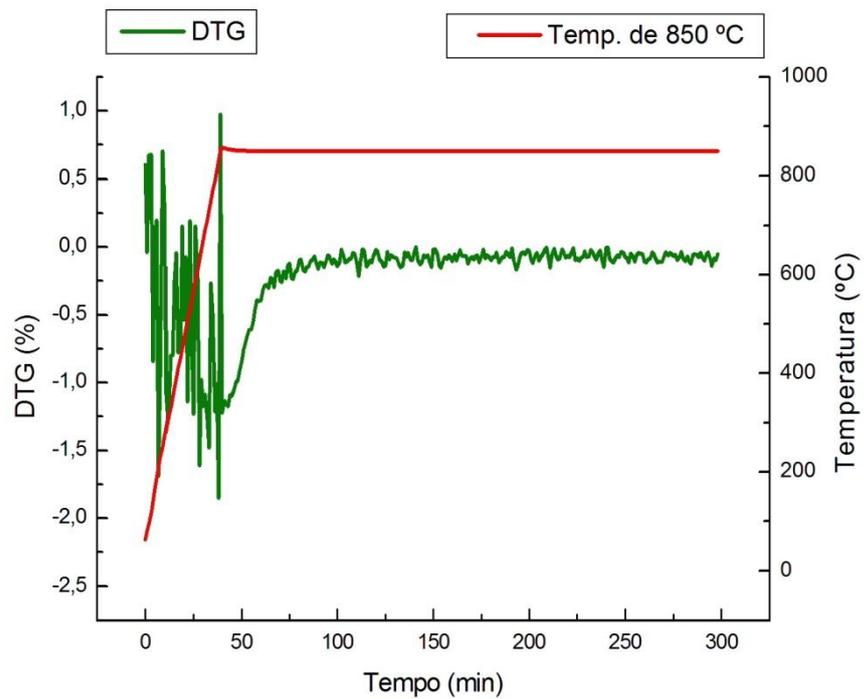


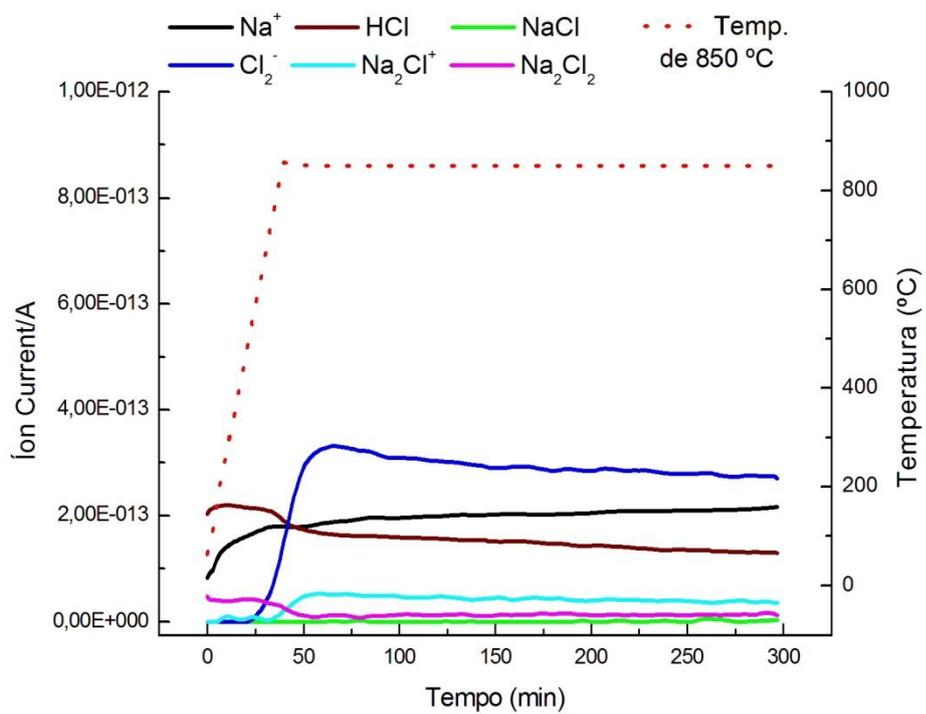
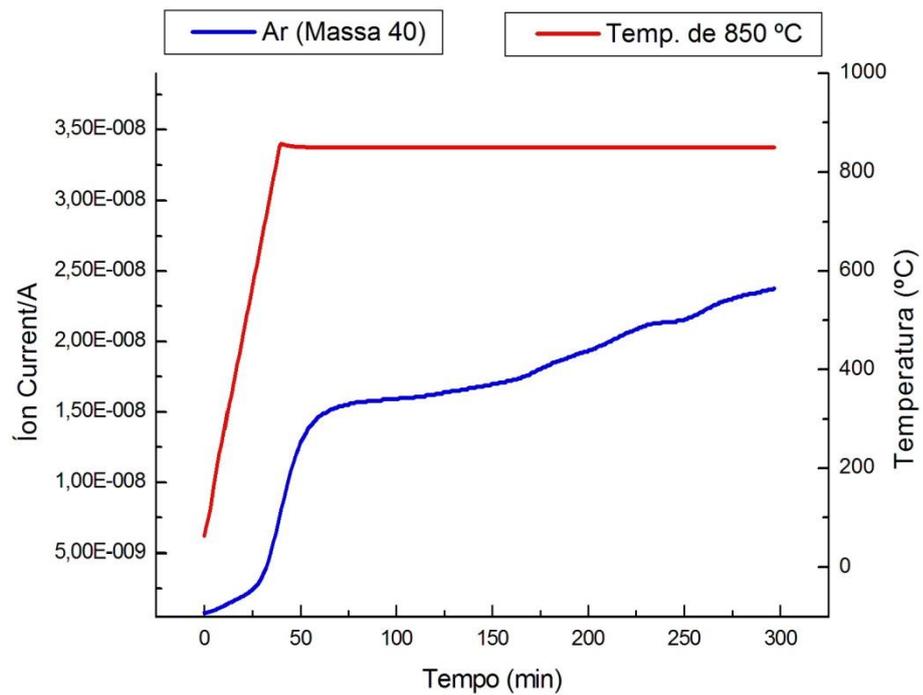




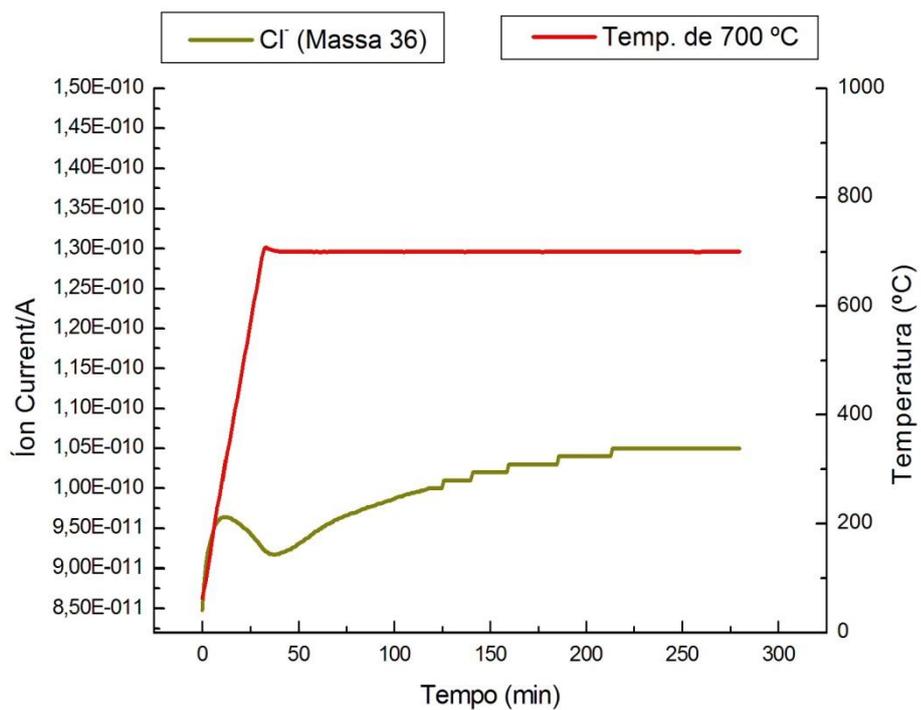
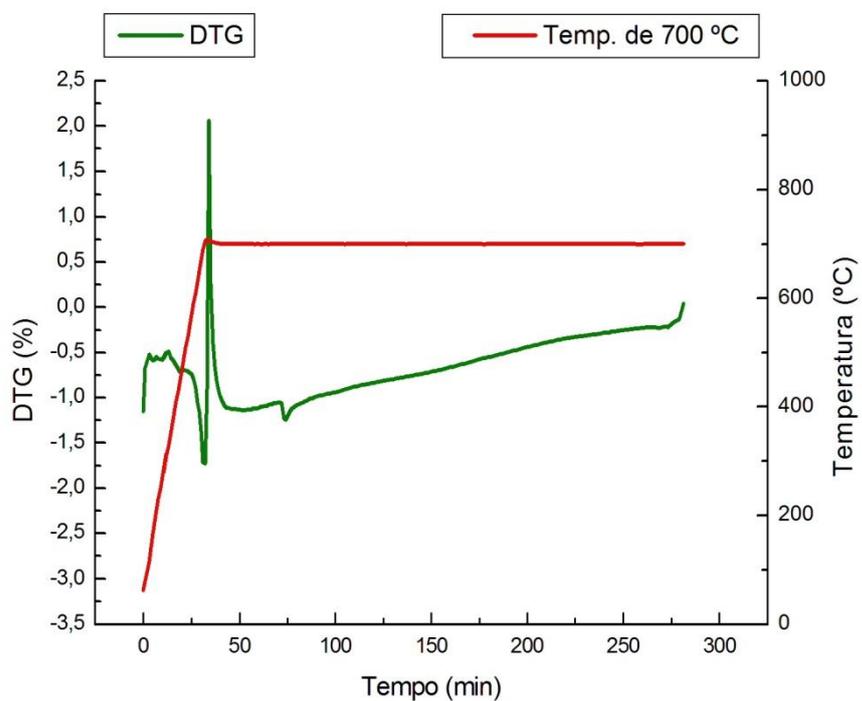


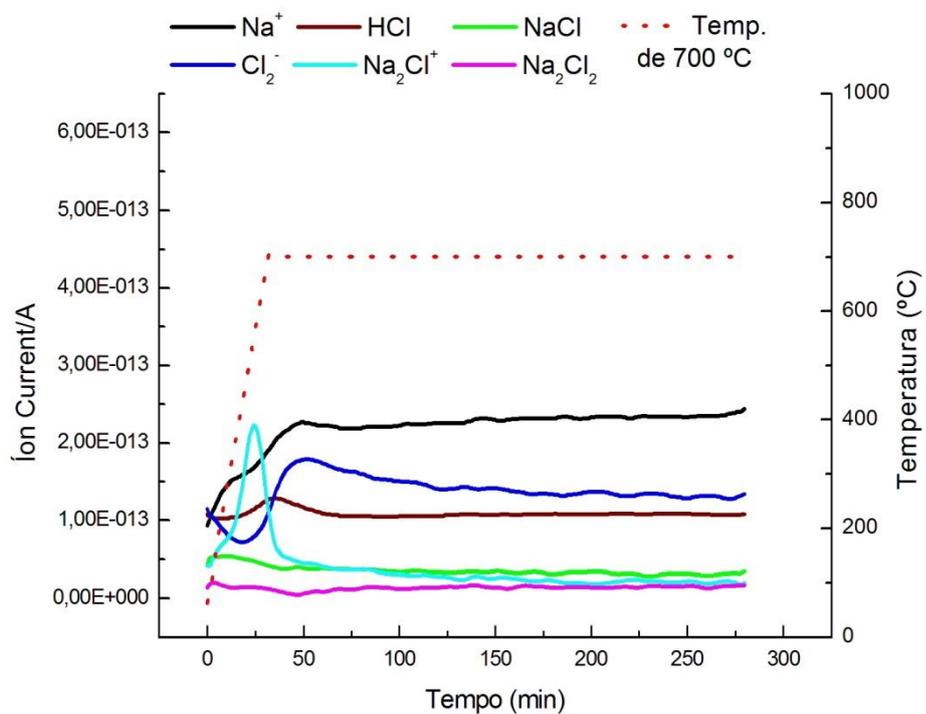
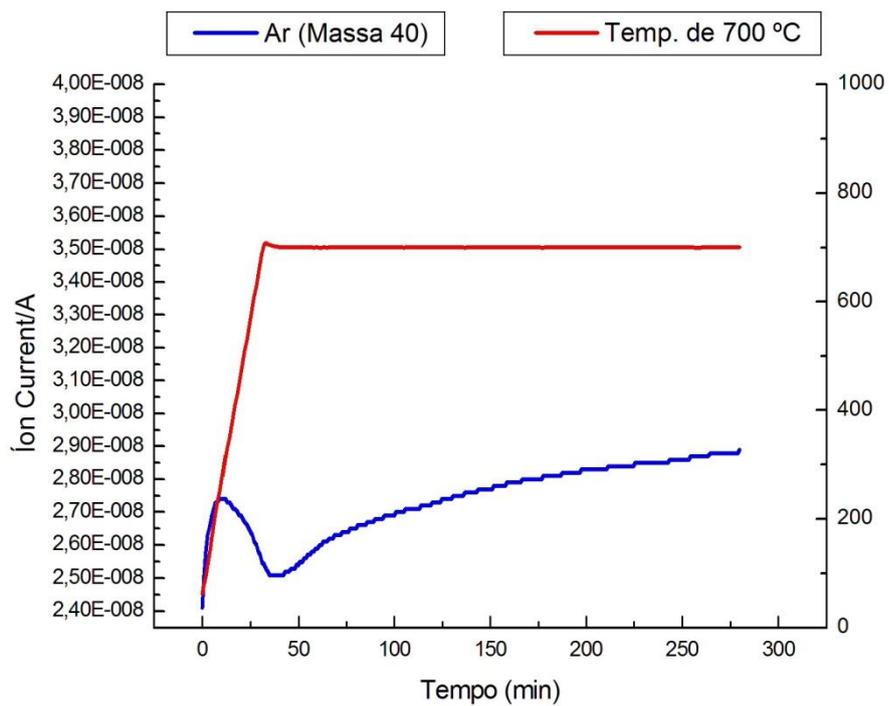


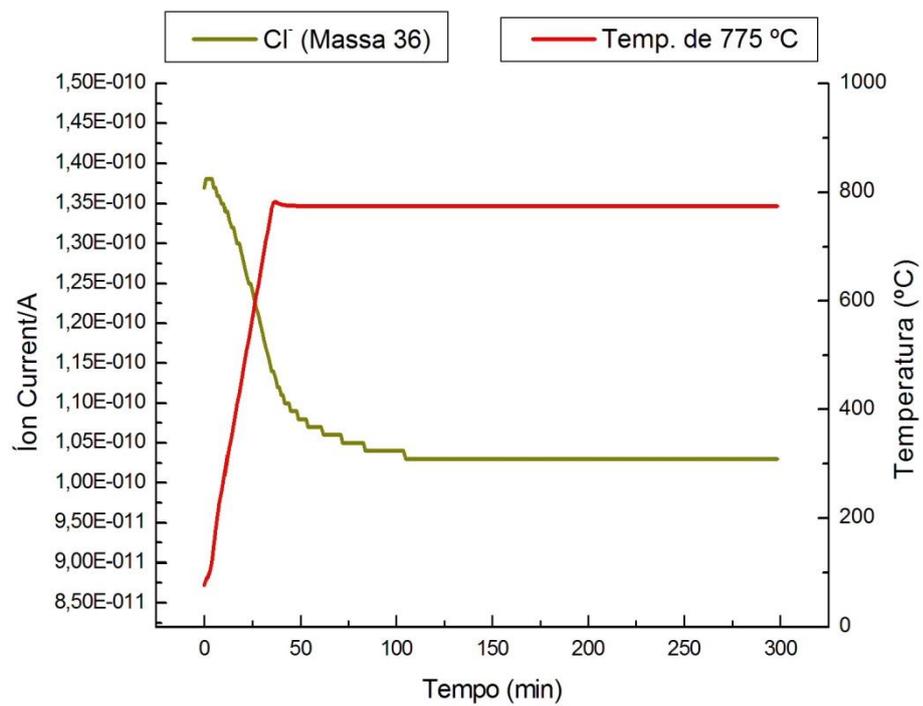
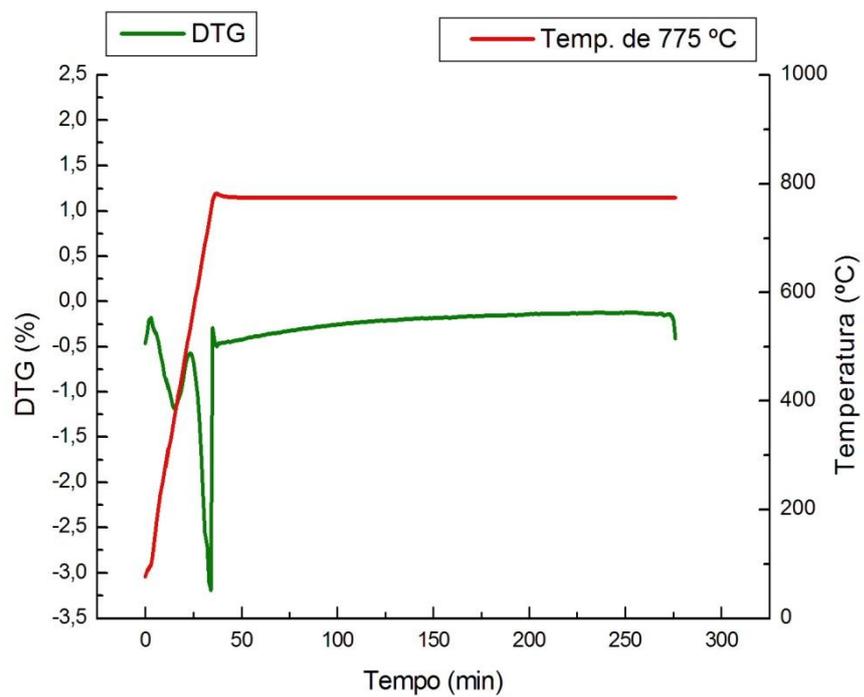


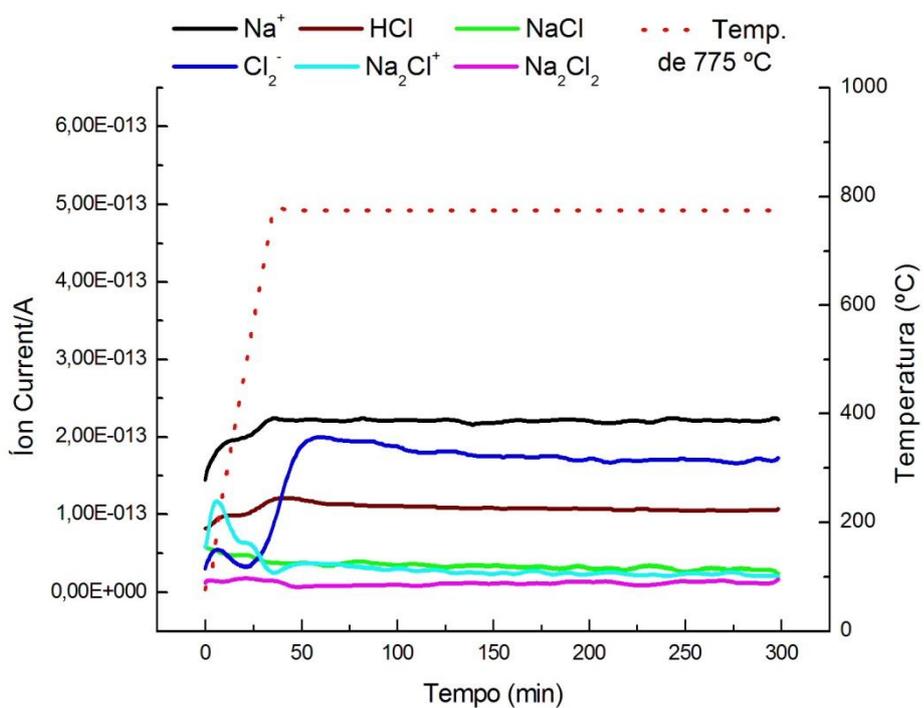
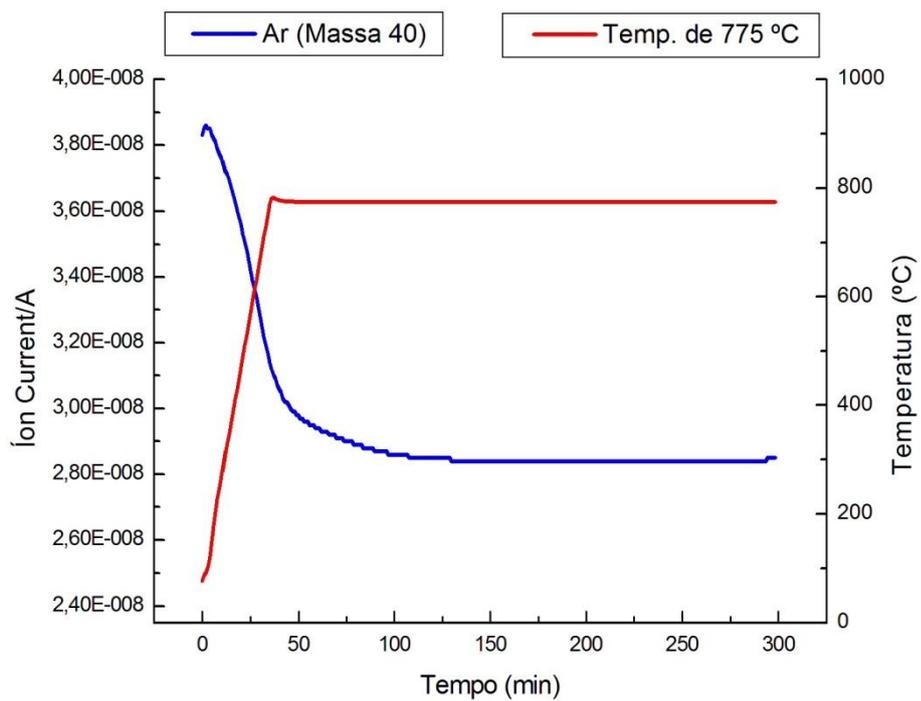


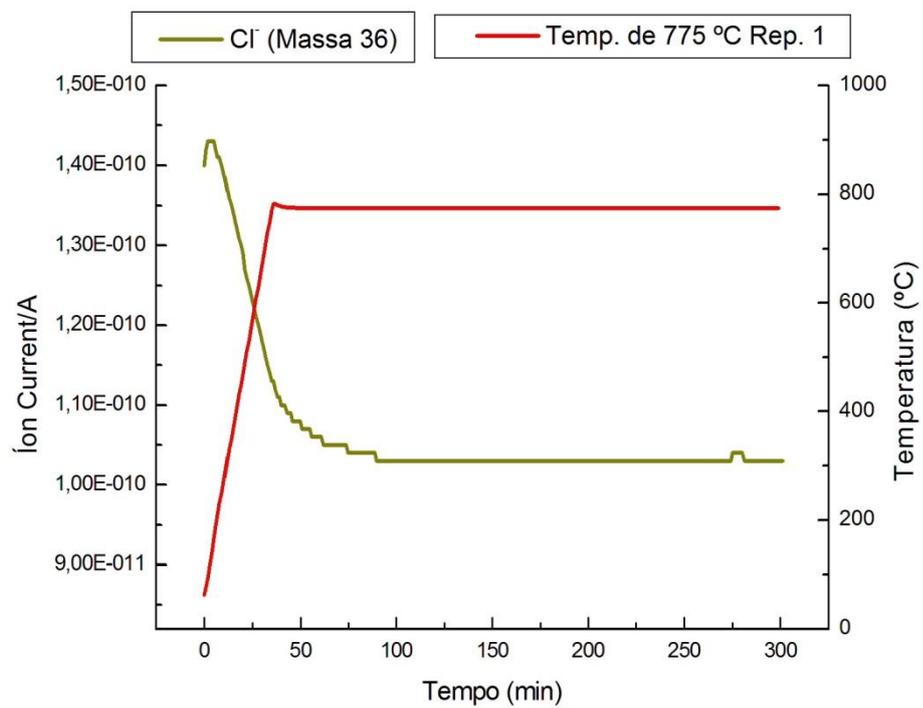
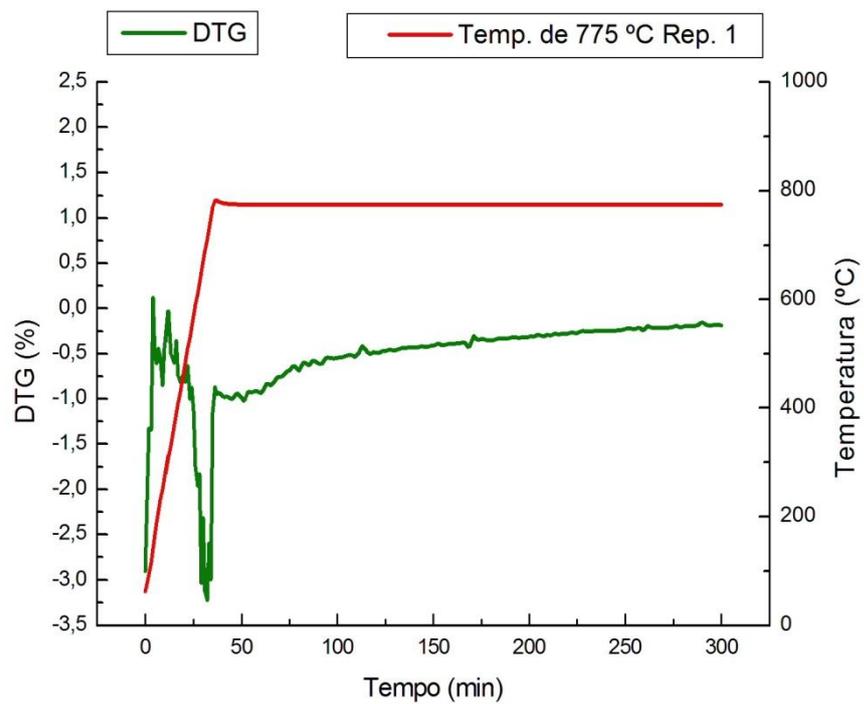
Gráficos de Paligorsquita – DTG e Espectrometria de Massa.

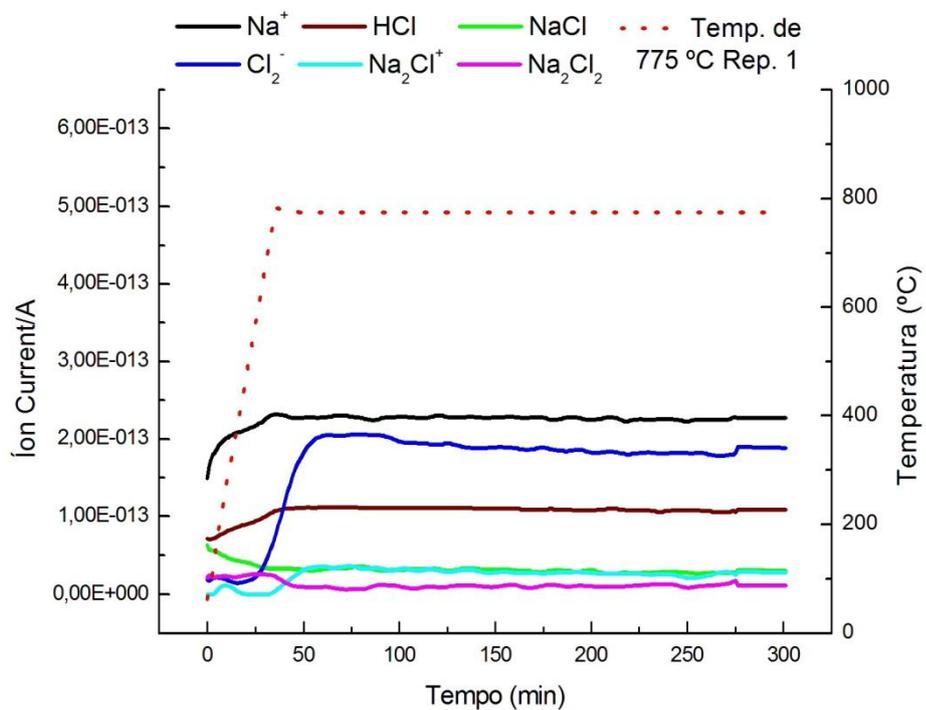
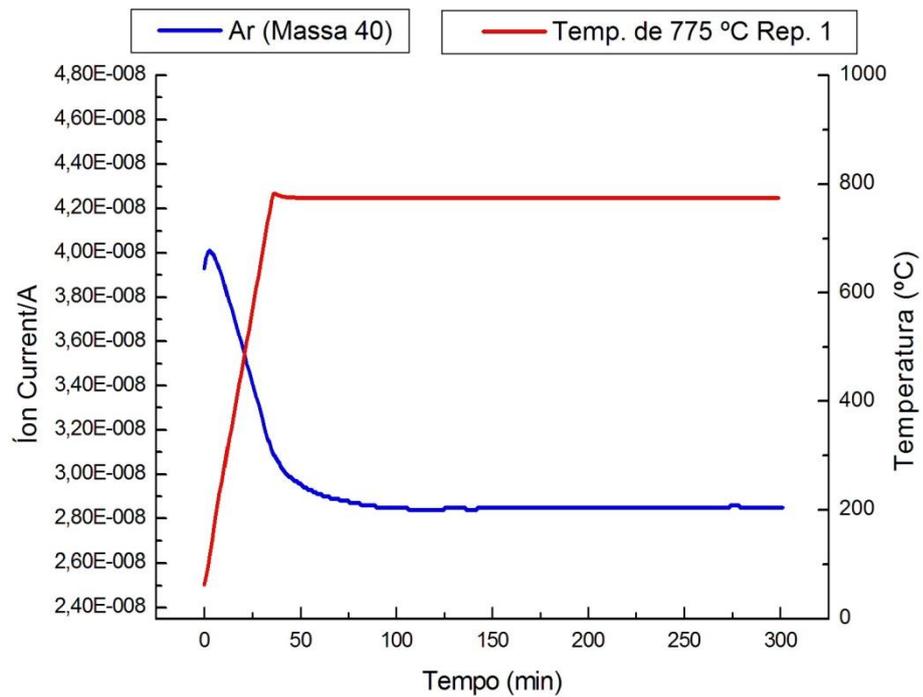


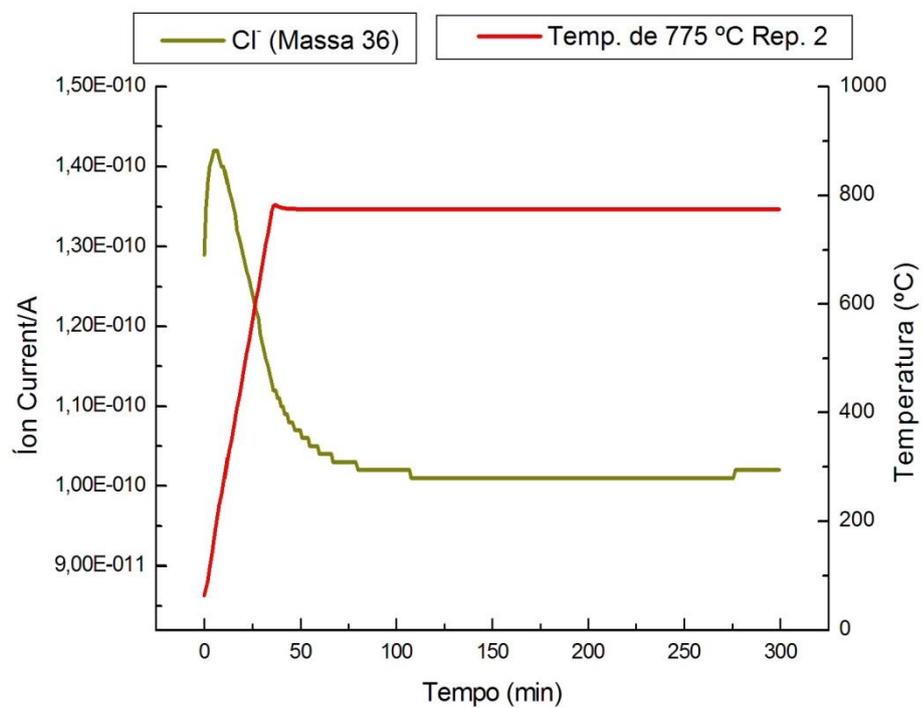
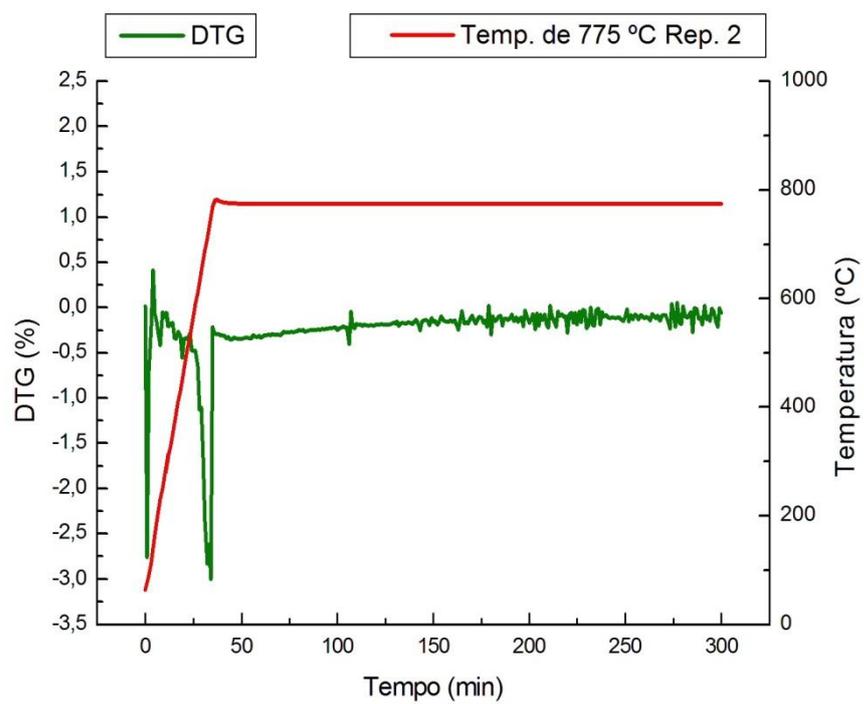


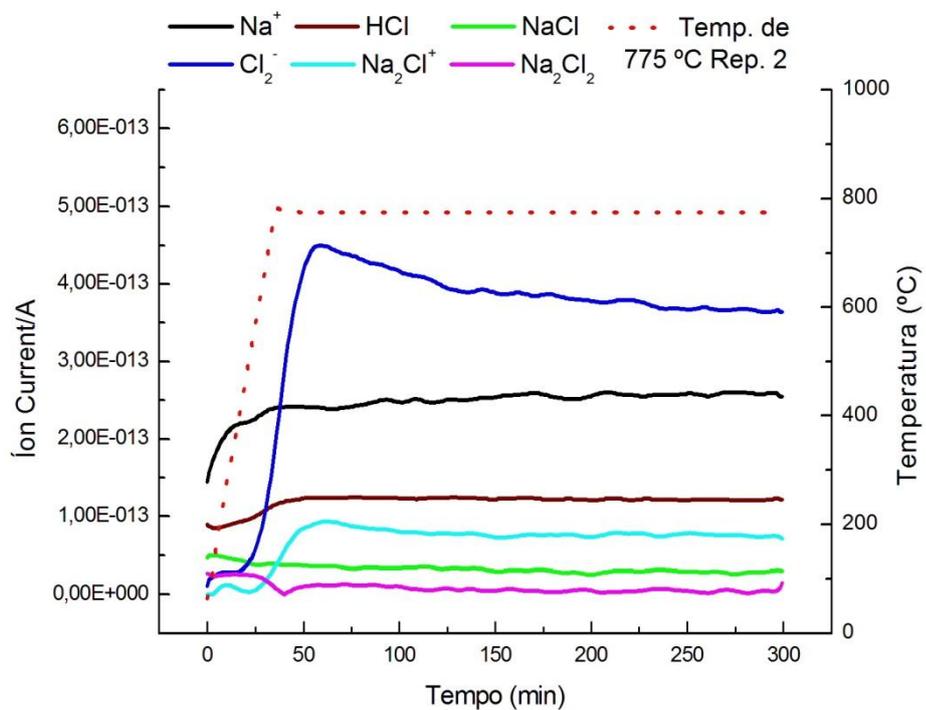
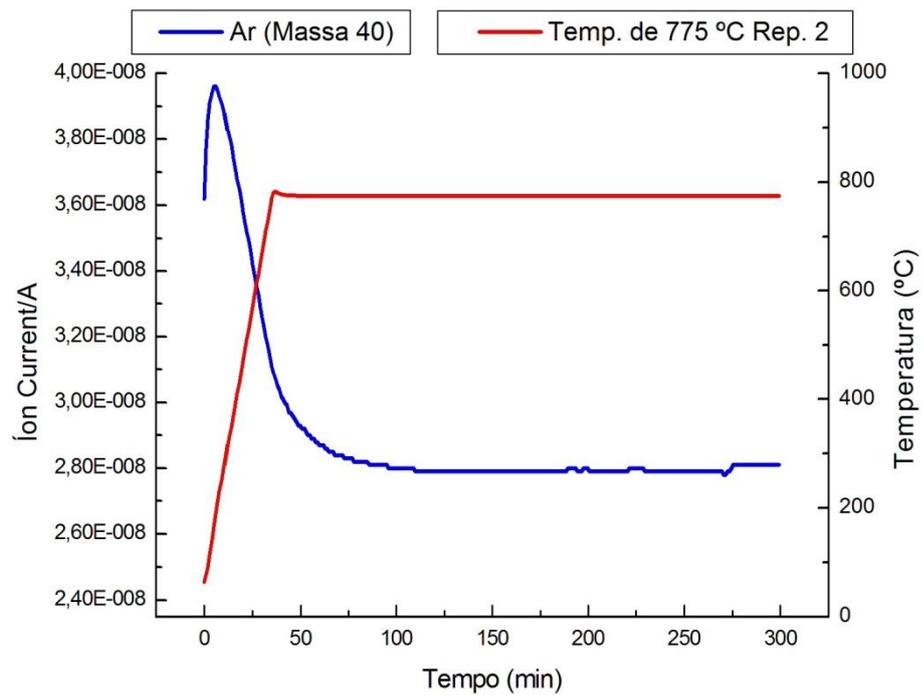


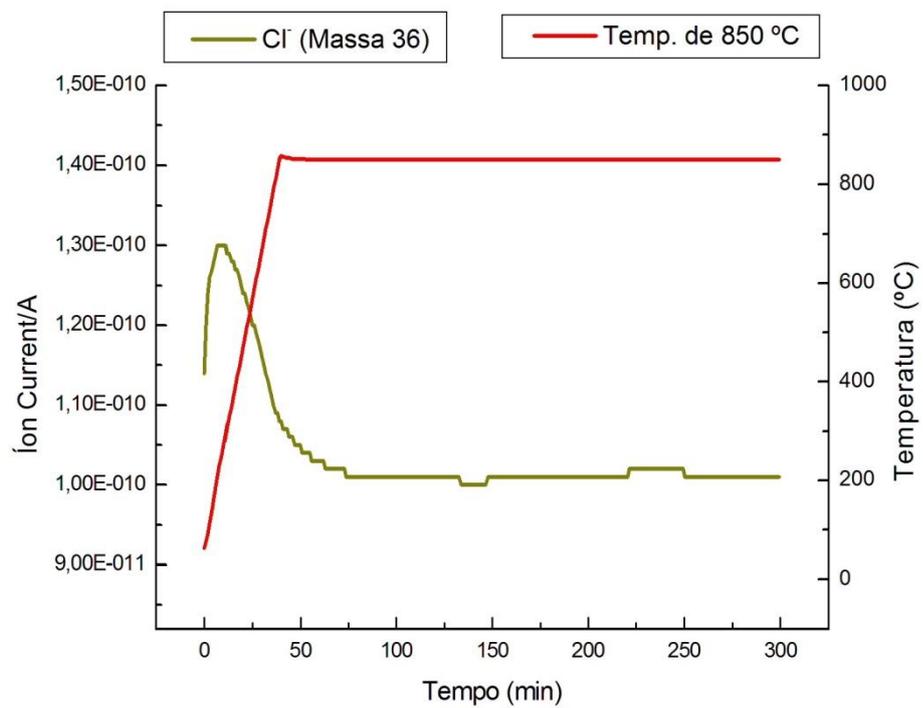
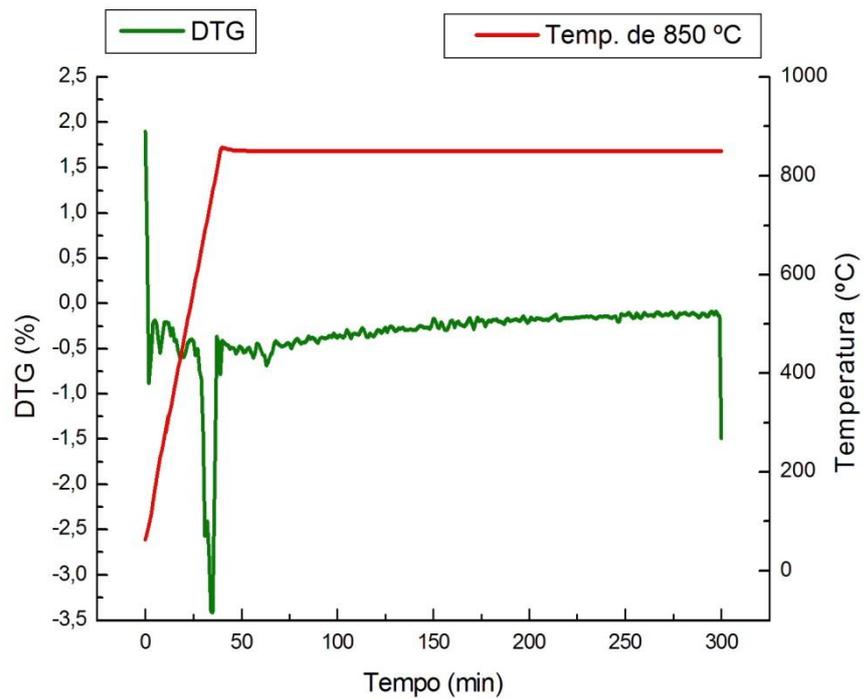


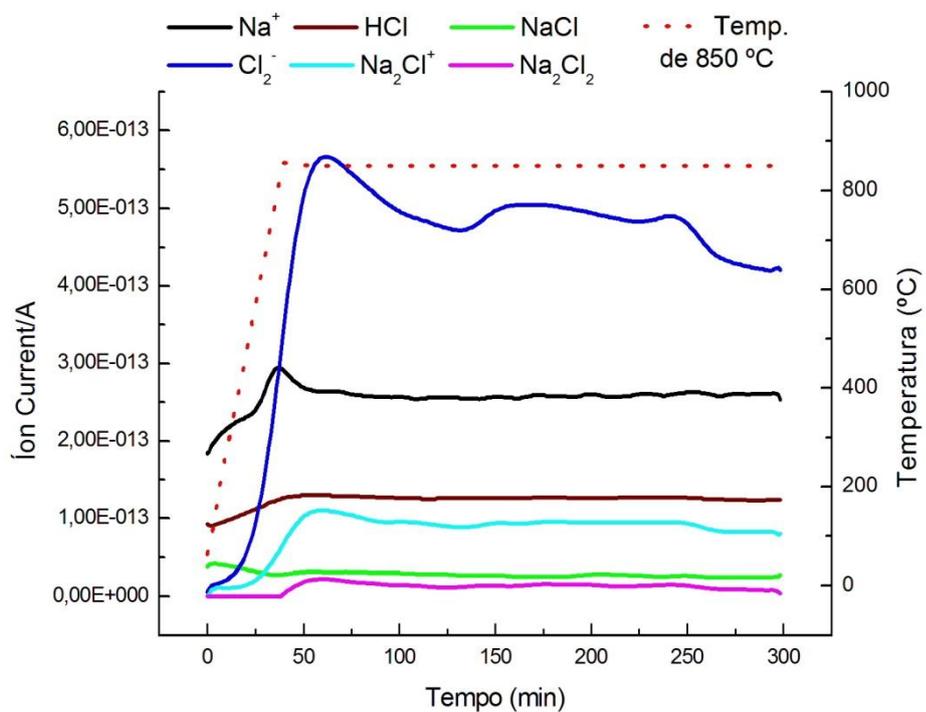
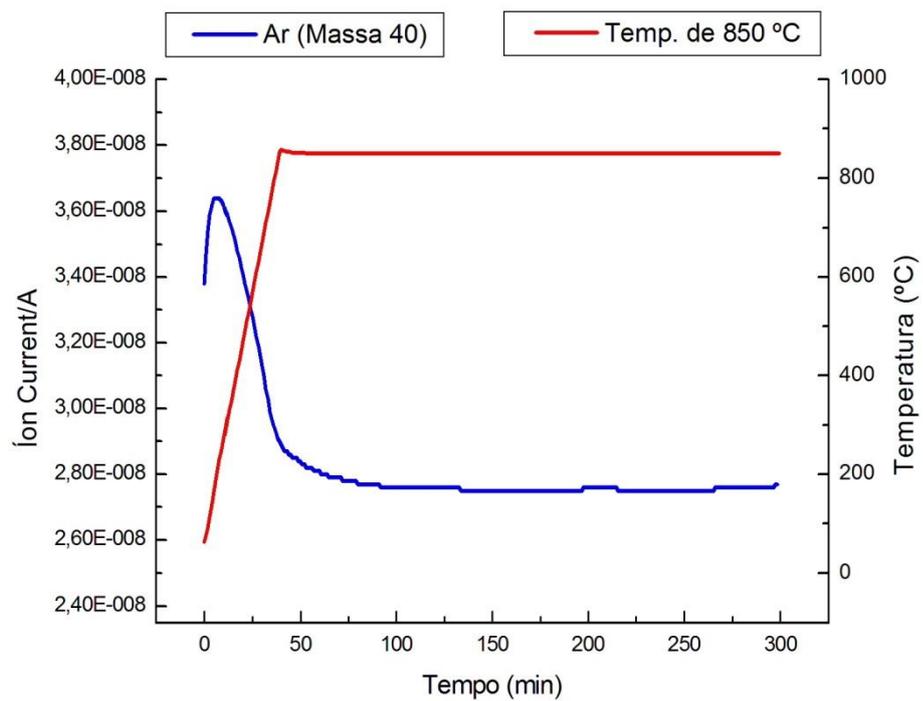




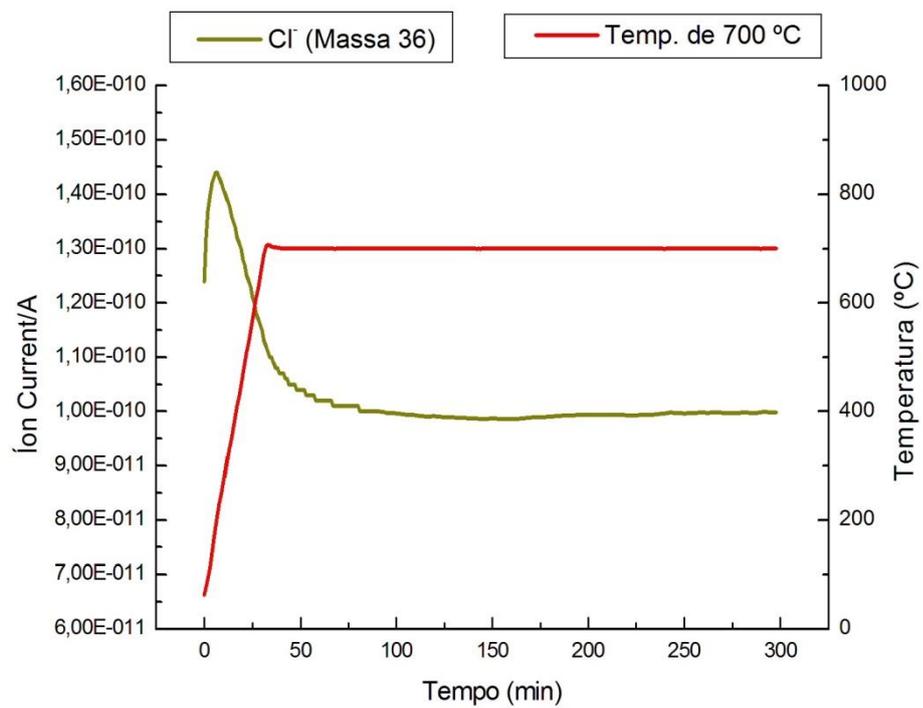
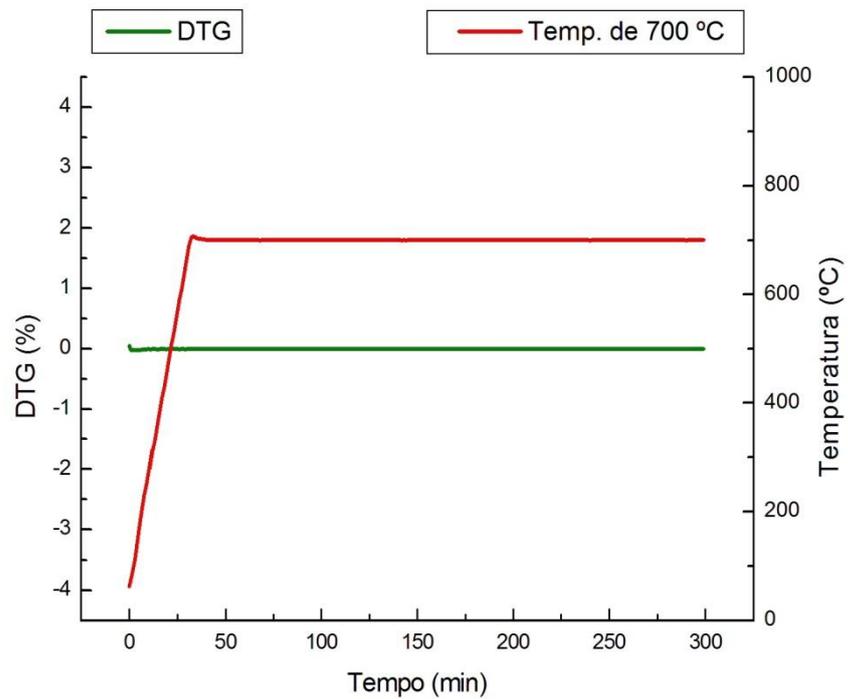


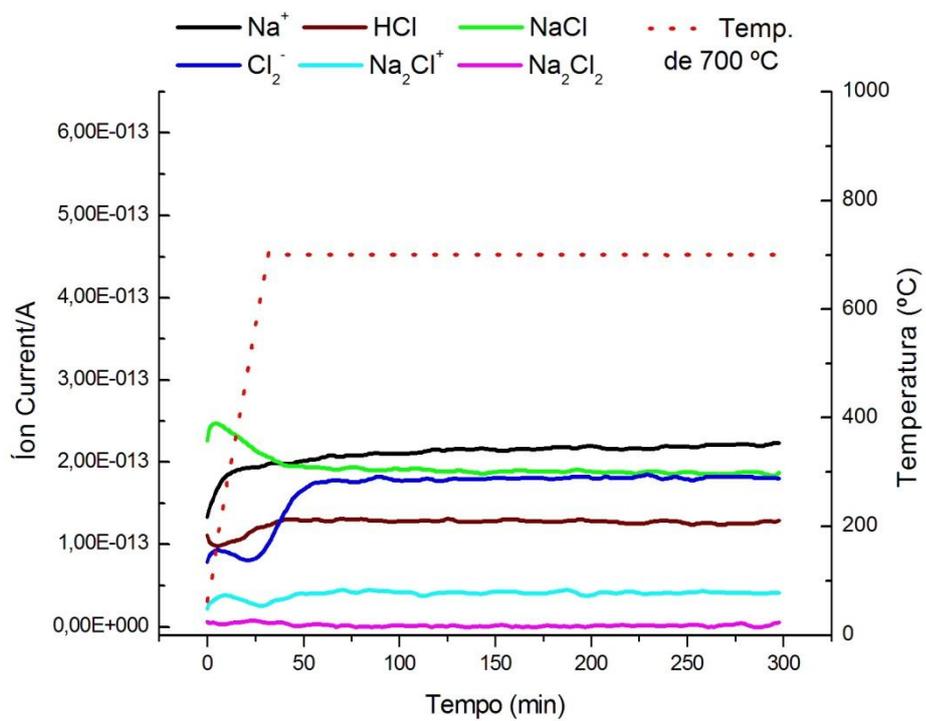
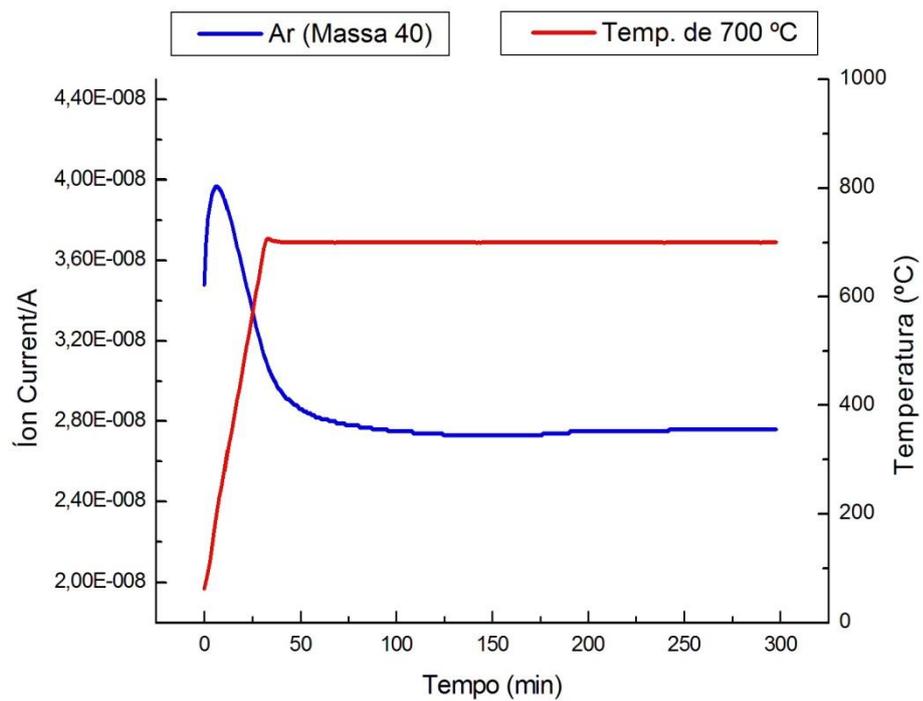


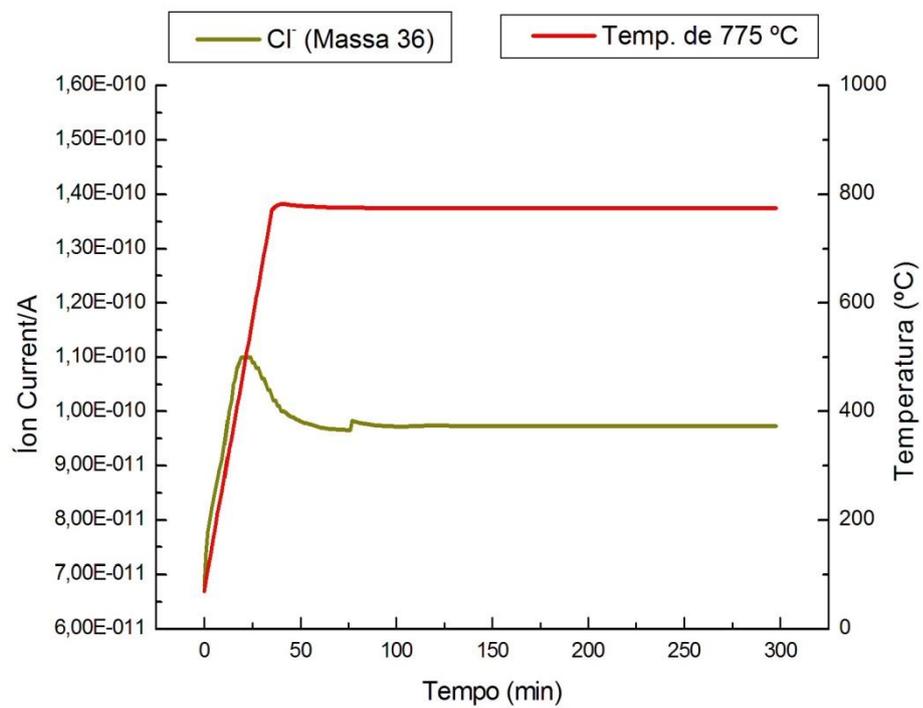
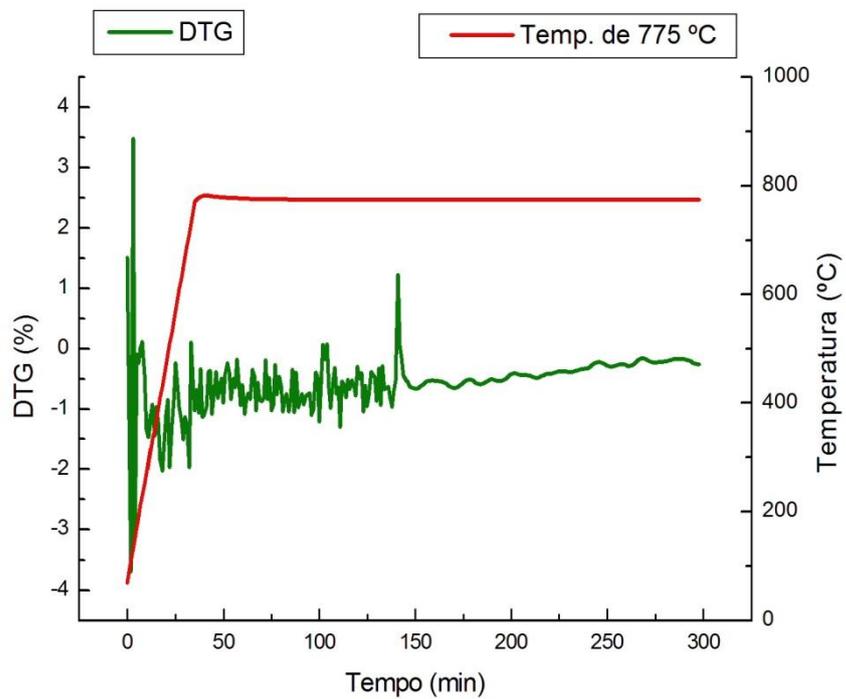


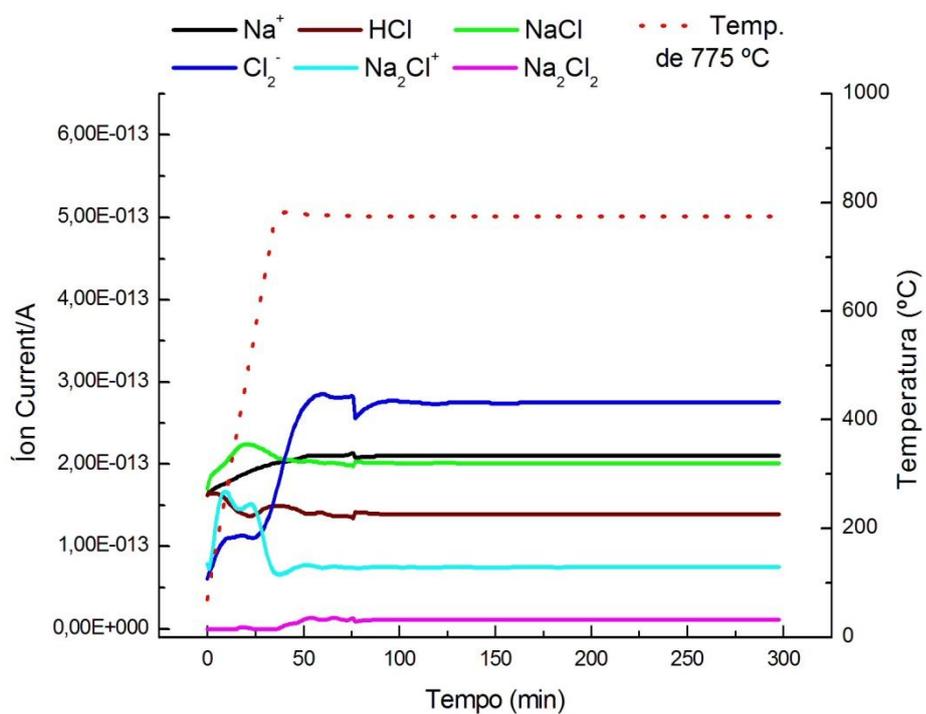
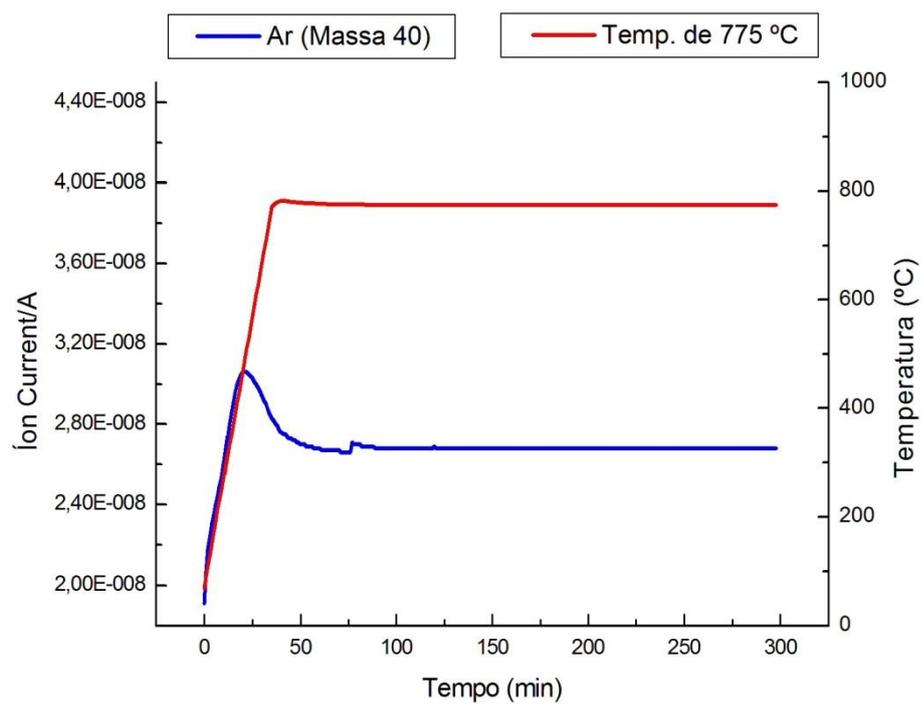


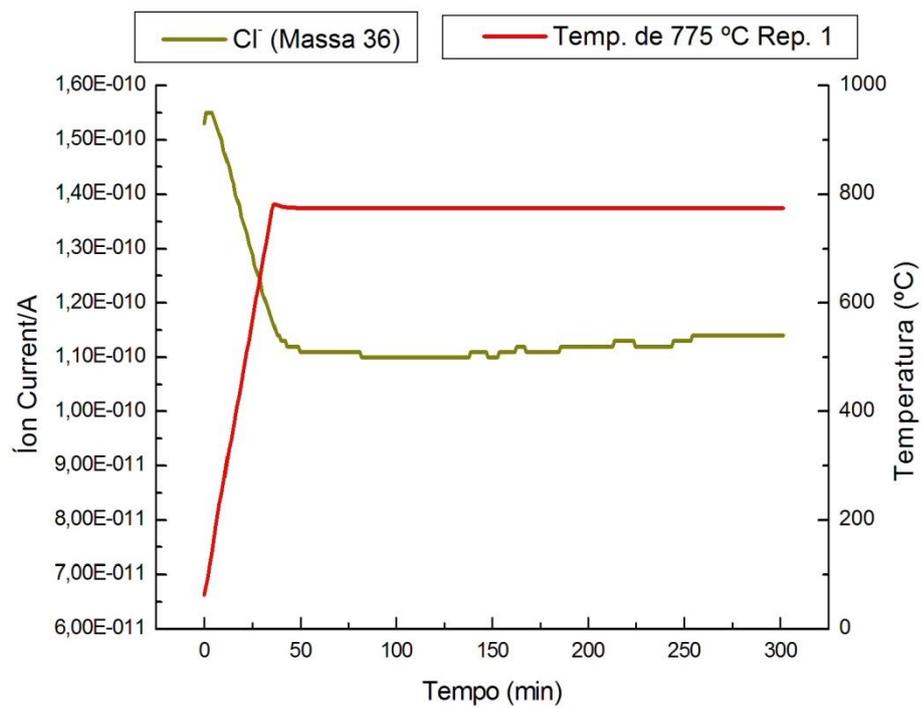
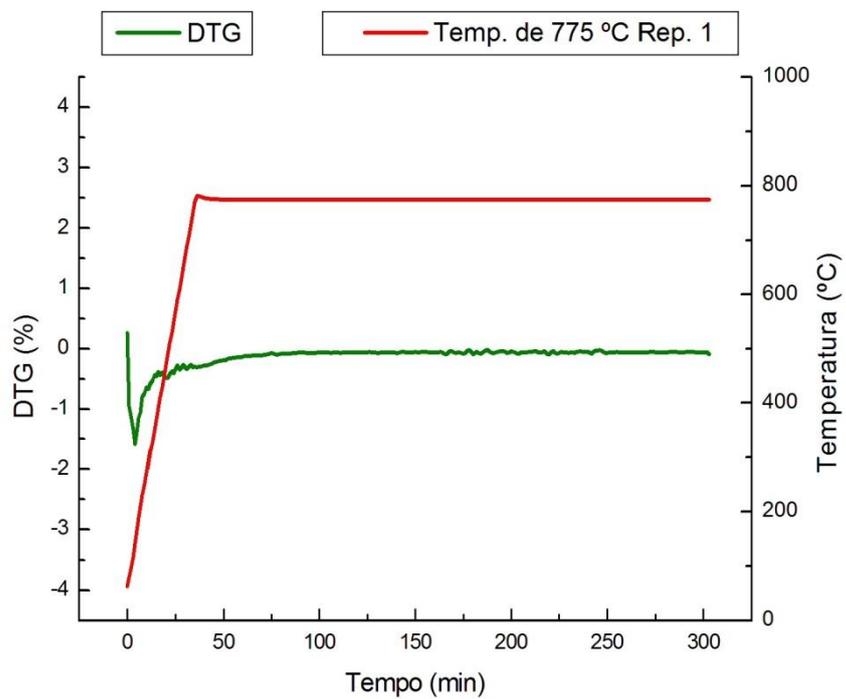
Gráficos de Zeólita Natural – DTG e Espectrometria de Massa.

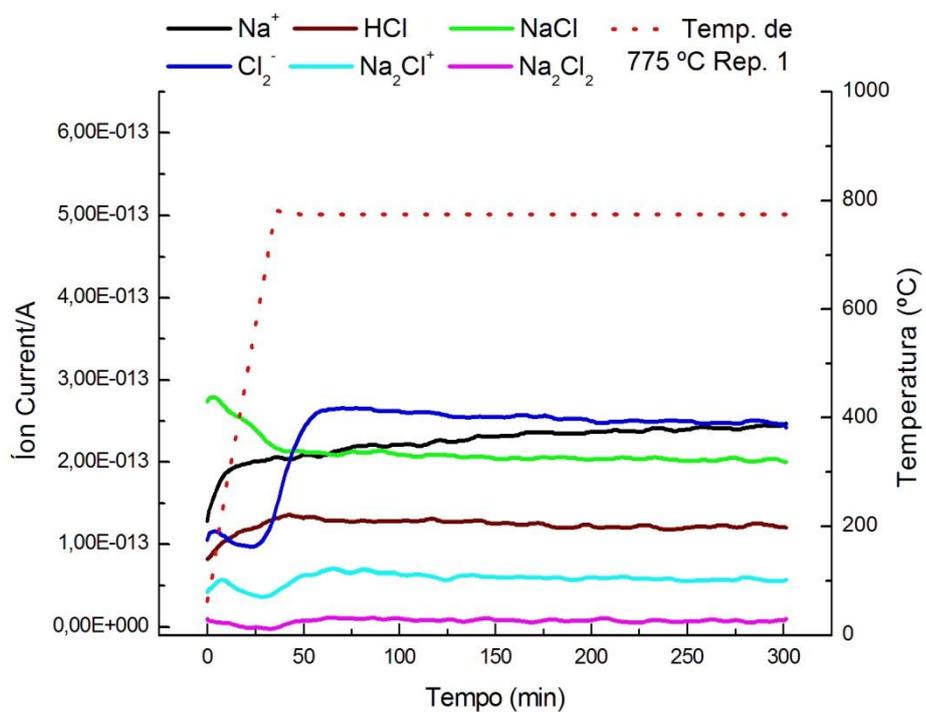
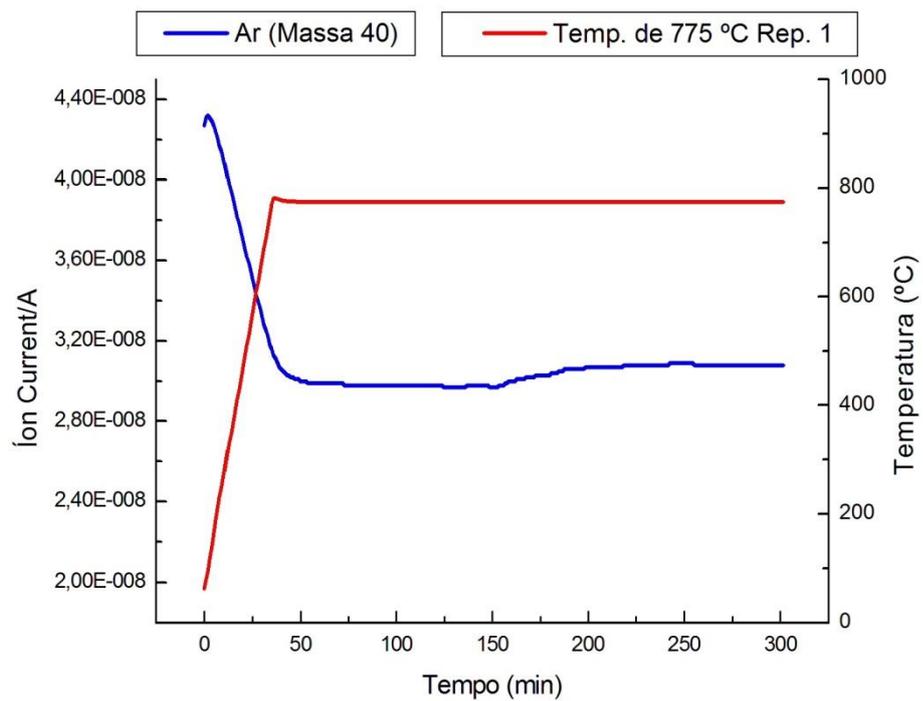


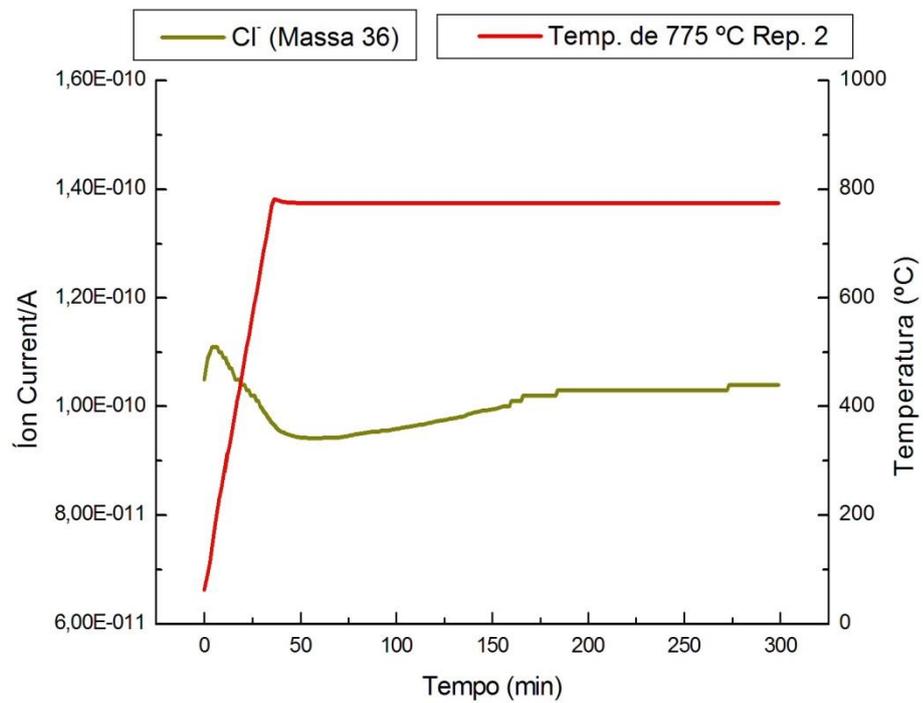
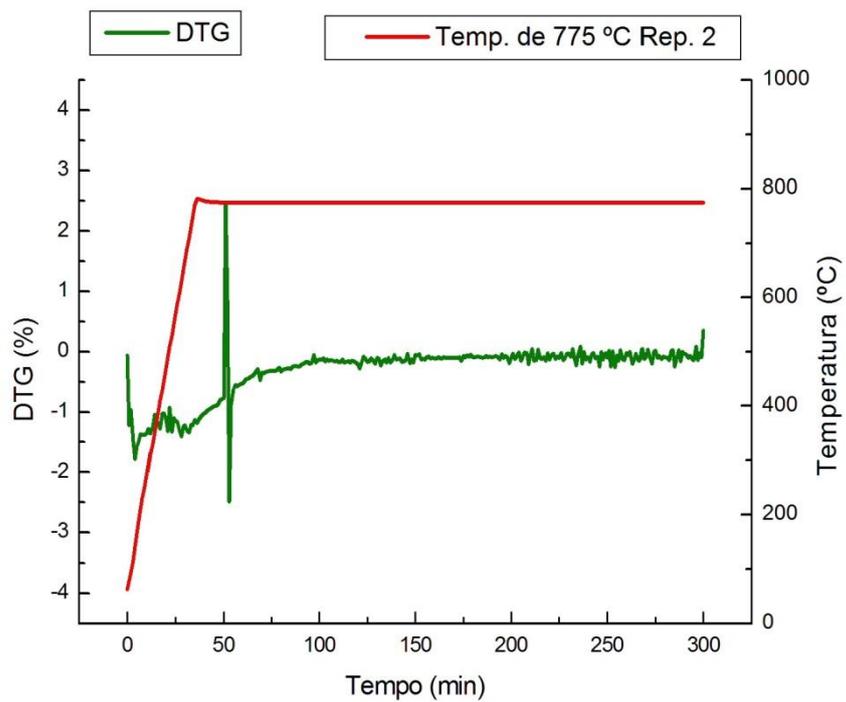


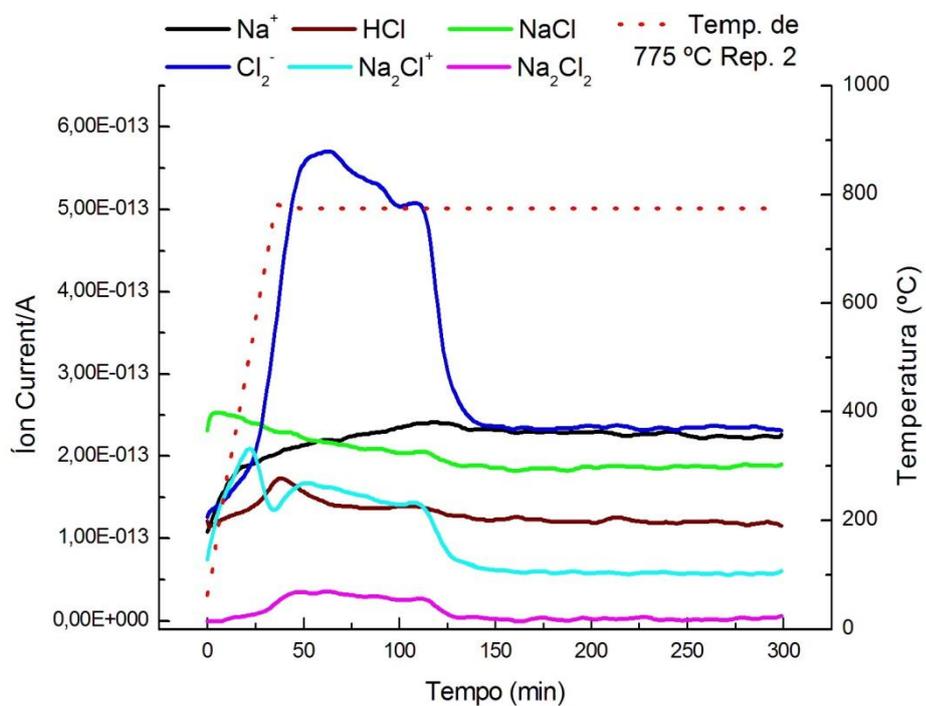
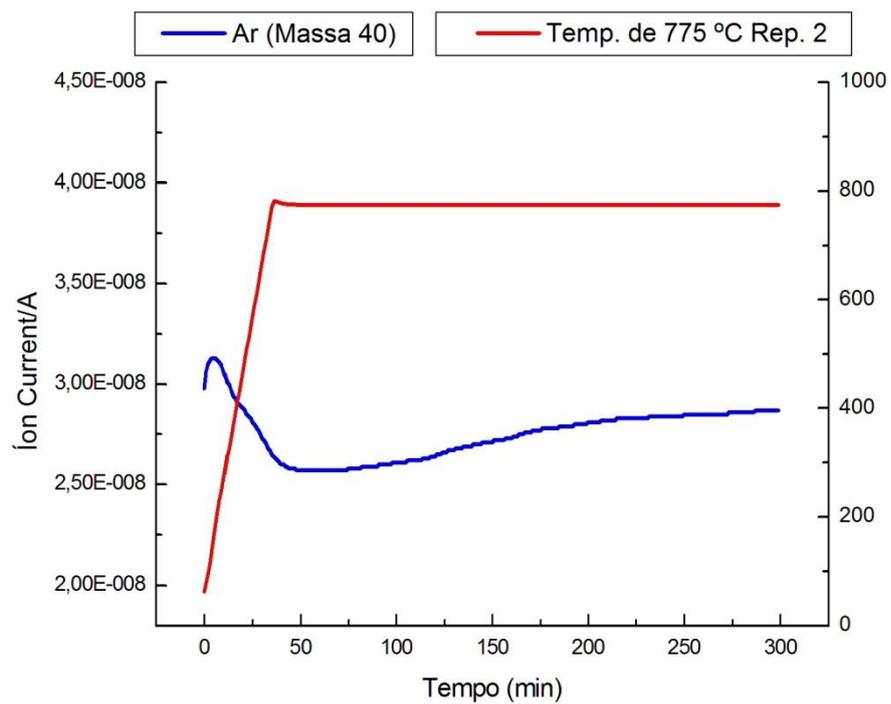


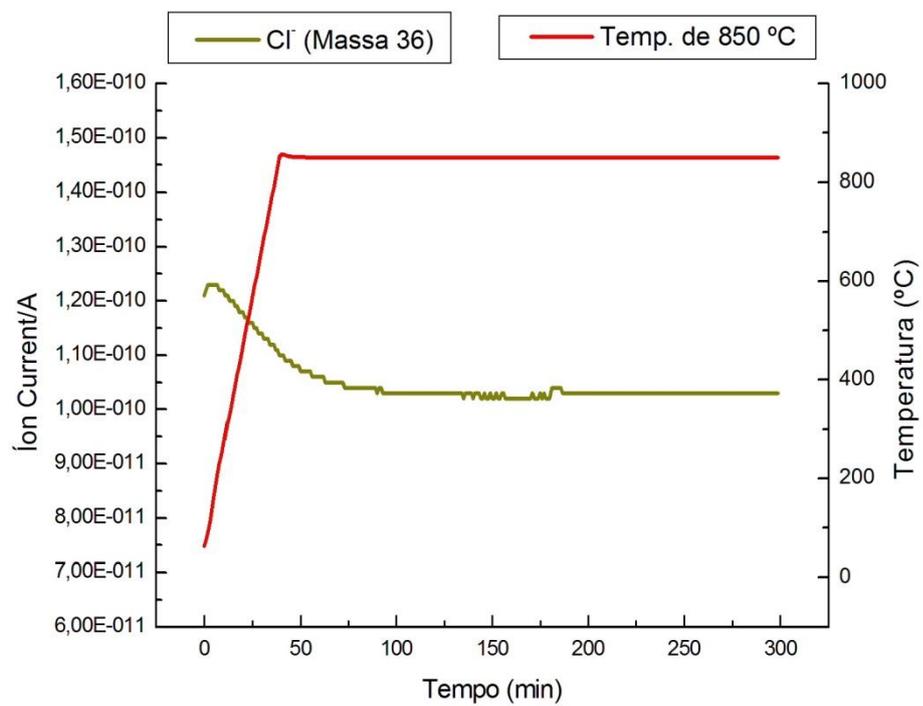
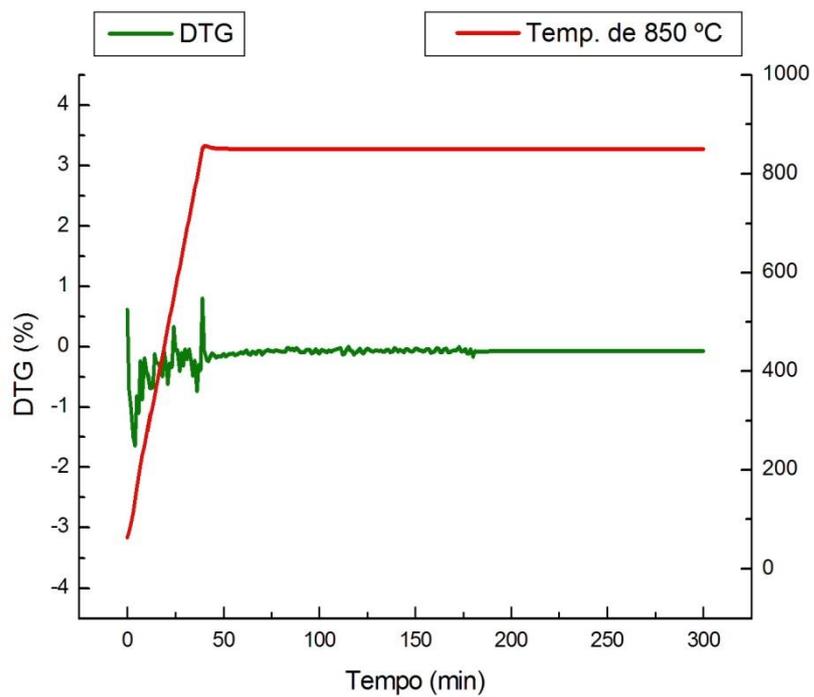


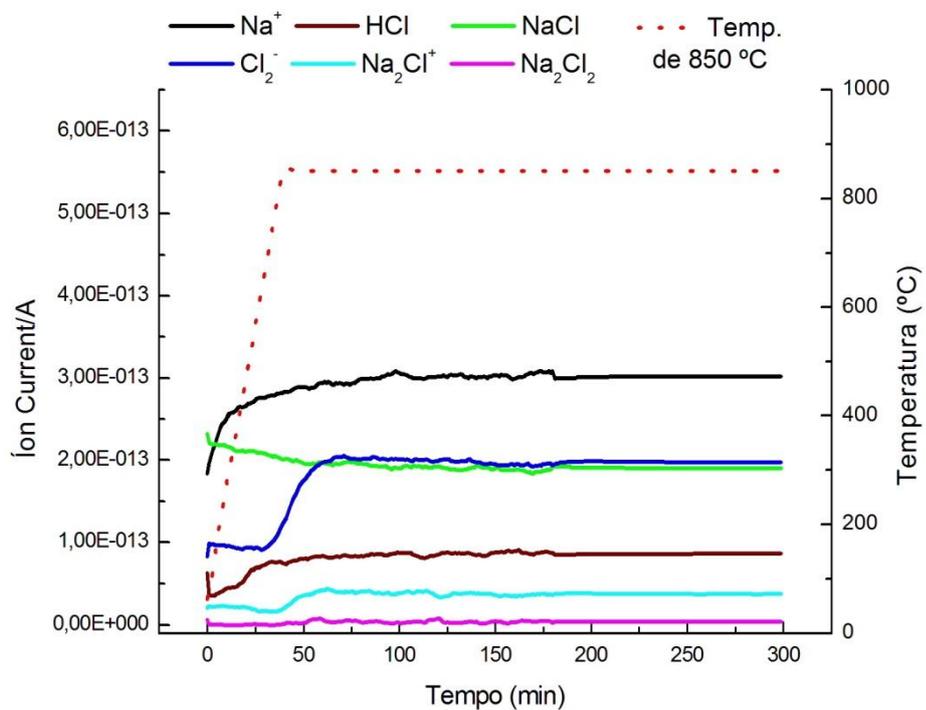
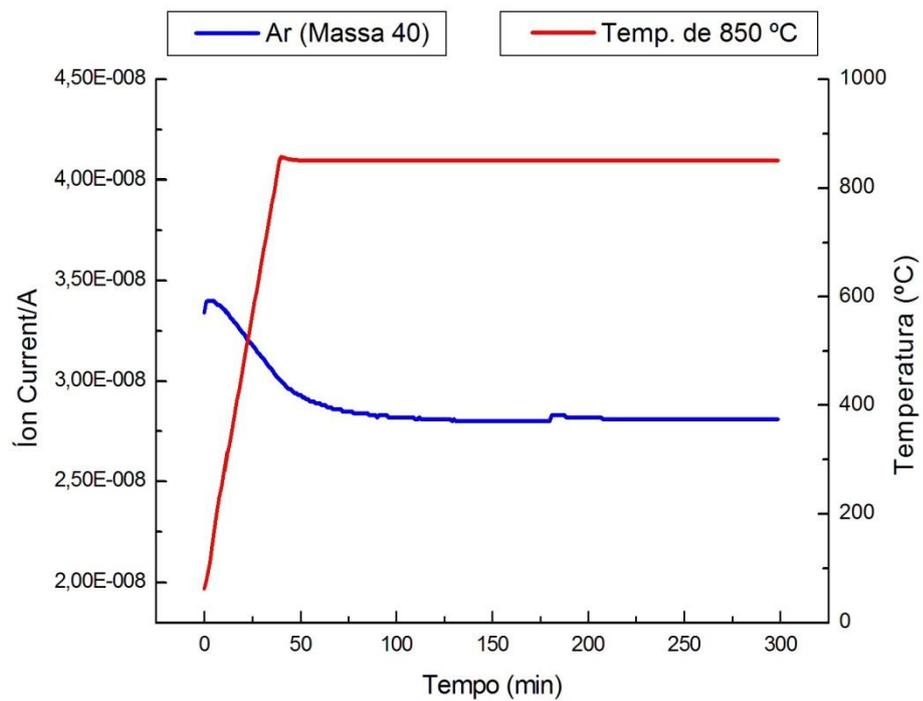












ANEXO E

MODELO EQUILÍBRIO (ME)

```

BOUNDARY

# Condição de Entrada
C(0) = Co;

# Condição de Saída
# PARTIAL(C(L), Axial) = 0;
# Como o sistema é de primeira ordem, é suficiente para o pacote
# computacional apenas uma condição (assim, há 3 equações e 3
# incógnitas)

INITIAL
  WITHIN Coluna DO
    FOR z:=0|+ TO L DO
      C(z) = 0;
    END

  END

PARAMETER

# Parâmetros do Leito Fixo

L          AS REAL          # Comprimento do Leito [cm]
u          AS REAL          # Velocidade de Escoamento
[cm/min]
D          AS REAL          # Diâmetro da Coluna [cm]
A          AS REAL          # Área da Secção [cm²]
Epsilon   AS REAL          # Porosidade do Leito
Dap       AS REAL          # Densidade Aparente [g/L]

# Processo

F          AS REAL          # Vazao de Alimentação [L/min]
Co        AS REAL          # Conc. na Alimentação [mg/L]

# Isoterma de Langmuir

b          AS REAL          # Constante de Langmuir [L/mg]
qmáx     AS REAL          # Conc. Máxima Adsorvida
[mg/g]

DISTRIBUTION_DOMAIN
  Axial    AS (0 : L)      # Distribuição Adimensional

VARIABLE
# Concentração ao longo do leito fixo [mg/L]
C          AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao

# Quantidade adsorvida de equilíbrio leito [mg/g]
Q          AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao

# Concentração na saída do leito fixo (bulk) [mg/L]
Cb        AS Concentracao

```

```

EQUATION
  # Balanço para a fase fluida
  FOR z := 0 TO L DO
    $C(z) + ((1-Epsilone)/(Epsilone))*$Q(z)*Dap =
    - (u/Epsilone)*PARTIAL(C(z), Axial);
  END

  # Balanço para a partícula
  FOR z := 0 TO L DO
    # Isoterma de Langmuir
    Q(z)=(qmax*b*C(z))/(1+b*C(z));
  END

UNIT
  Coluna AS Adsorcao
  SET
    WITHIN Coluna DO
      Axial := [OCFEM,3,6];
    END

ESTIMATE
  Coluna.k1
  1      1E-20      10000
  1      1E-20      10000

MEASURE
  Coluna.C
  HETEROSCEDASITC MEASURED_VALUES (0.1 : 0.000000001 :
3; 0.3 : 0 : 1)

RUNS
  ExpNorit1240

```

MODELO LINEAR DRIVE FORCE (LDF)

```

BOUNDARY

# Condição de Entrada
PARTIAL (C(0), Axial) = u/(Dax*Epsilone)*(C(0)-Co);

# Condição de Saída
PARTIAL (C(L), Axial) = 0;
# Como o sistema é de primeira ordem, há 5 incógnitas e é
# necessário 5 equações.

INITIAL

WITHIN Coluna DO
  FOR z:=0|+ TO L DO
    C(z) = 0;
  END

  FOR z:=0 TO L DO
    Q(z) = 0;
  END

END

PARAMETER

# Parâmetros do Leito Fixo

L          AS REAL          # Comprimento do Leito [cm]
u          AS REAL          # Velocidade de Escoamento
[cm/min]
D          AS REAL          # Diâmetro da Coluna [cm]
A          AS REAL          # Área da Secção [cm²]
Epsilone  AS REAL          # Porosidade do Leito
Dax       AS REAL          # Dispersão Axial [cm²/min]
Dap       AS REAL          # Densidade Aparente [g/L]

# Processo
F          AS REAL          # Vazao de Alimentação [L/min]
Co        AS REAL          # Conc. na Alimentação [mg/L]

DISTRIBUTION_DOMAIN
  Axial    AS (0 : L)      # Distribuição Adimensional

VARIABLE
# Concentração ao longo do leito fixo [mg/L]
C          AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao

# Quantidade media adsorvida pelo leito [mg/g]
Q          AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao

# Quantidade adsorvida de equilíbrio [mg/g]
Qe        AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentracao

# Concentração na saída do leito fixo (bulk) [mg/L]
Cb        AS Concentracao

# Coeficiente de transf. interna de massa [min-1]
K1        AS Padrao

```

```

EQUATION
  # Balanço para a fase fluida
  FOR z := 0|+ TO L|- DO
    $C(z) + ((1-Epsilone)/(Epsilone)) * $Q(z) * Dap =
(Dax) * PARTIAL(C(z), Axial, Axial)
-(u/Epsilone) * PARTIAL(C(z), Axial);
  END

  # Balanço para a partícula
  FOR z := 0 TO L DO
    $Q(z) = K1*(Qe(z)-Q(z));
  END

  # Isoterma de Langmuir
  FOR z := 0 TO L DO
    Qe(z) = (qmáx*b*C(z))/(1+b*C(z));
  END

UNIT
  Coluna AS Adsorcao
  SET
    WITHIN Coluna DO
      Axial := [OCFEM,3,6];
    END
  ESTIMATE
    Coluna.K1
    1 1E-20 10000
    1 1E-20 10000
  MEASURE
    Coluna.C
    HETEROSCEDASITC MEASURED_VALUES (0.1 : 0.000000001 :
3; 0.3 : 0 : 1)
  RUNS
    ExpNorit1240

```