



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

**EDILTON NUNES DA SILVA**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE SILOXANOS EM MATERIAIS  
POROSOS**

**FORTALEZA**

**2020**

EDILTON NUNES DA SILVA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE SILOXANOS EM MATERIAIS  
POROSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora:

Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Coorientador:

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

FORTALEZA

2020

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)

---

- S579e Silva, Edilton Nunes.  
Estudo do equilíbrio adsorção de siloxanos em materiais porosos / Edilton Nunes Silva. – 2020.  
69 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.  
Coorientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.
1. Equilíbrio. 2. Adsorção. 3. Siloxano. 4. Biogás. I. Título.

CDD 660

---

EDILTON NUNES DA SILVA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE SILOXANOS EM MATERIAIS  
POROSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 28/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente aos meus pais Edinete e Ailton, por todo o apoio, amor e compreensão demonstrados durante toda a minha vida.

Aos meus familiares, crescimento pessoal, amor, apoio e dedicação e incentivo. Agradeço especialmente a minha irmã, Maria Edislândia, por todo o companheirismo, cuidado, carinho, compreensão e por todo amor envolvido entre nós desde sempre.

Agradeço a professora Diana Cristina Silva De Azevedo, minha orientadora, pela orientação neste trabalho, o incentivo, os conselhos e dicas. Mas principalmente pela paciência, carinho e preocupação demonstrados durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os membros do LPA por sempre estarem dispostos a ajudar e contribuir no crescimento do grupo e de cada indivíduo, fazendo com que a jornada sempre fosse tão leve e prazerosa.

Aos membros do LACER onde desenvolvi a maior parte do meu trabalho, pela oportunidade e confiança depositados em mim. Agradeço também todo o carinho e companheirismo demonstrados durante estes dois anos.

Um agradecimento especial a Karine e Melina, por serem minhas maiores companheiras durante os momentos difíceis. Também agradeço por suas amizades e todas as horas de conversa.

A minha turma de pós graduação que me acolheu de braços abertos, e onde dividimos as preocupações, aflições, alegrias e memes que este mestrado nos trouxe.

À Ester por todo o apoio e incentivo para que eu buscasse os meus sonhos e o que me faz feliz, a você eu só desejo tudo de bom. Também agradeço a Rebeca por me aguentar durante horas a fio, mesmo estando tão longe um do outro, agradeço muito a sua amizade.

Aos meus amigos do Old Vegas, amigos que a vida me trouxe e que mostram a cada dia que o longe é logo ali, e que não importa a distância sempre haverá uma grande amizade.

Um agradecimento especial ao CNPq (Processo: 402561/2007-4) Edital MCT/CNPq nº 10/2007.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Agradeço, ao apoio financeiro e concessão de bolsa.

## RESUMO

O biogás apresenta-se como uma opção viável para a produção de calor e energia, podendo ser produzido a partir de várias fontes: resíduos da indústria de alimentos, de aterros sanitários e de esgotos. Quando se utiliza biogás tendo o esgoto como fonte de produção, é comum que ocorram problemas nos motores a combustão devido à presença de siloxanos, principalmente octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5). Após a combustão desses compostos, há a formação de dióxido de silício, que se deposita no interior do motor, conduzindo a um aumento em gastos com manutenção e interrupções no serviço. A tecnologia mais empregada para remoção de siloxanos do biogás é a adsorção não regenerativa. Portanto, a utilização de materiais de baixo custo e de fácil obtenção é essencial. Neste contexto, este estudo avaliou um método de simples implementação (fase líquida), como aproximação do caso real em meio gasoso, para prospecção de adsorventes que removam siloxanos do biogás. Os materiais escolhidos para os testes iniciais foram adsorventes normalmente utilizados na indústria (carbonos ativados, zeólita e sílicas-gel), além de materiais de baixo custo e fácil obtenção (argilas naturais) e materiais sintetizados a partir de resíduos, como garrafas PET e areia de esgoto. Dentre estes materiais, os que obtiveram melhores resultados nos testes iniciais foram adsorventes inorgânicos: sílica gel azul, sílica gel branca, bauxita vermelha e sílica de areia, os quais foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX) e isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. A caracterização textural revelou a presença de microporos e mesoporos estreitos (na faixa de 10 a 50 Å) nas sílicas-gel e mesoporos na amostra de bauxita, ao passo que a sílica de areia apresentou uma ampla distribuição de tamanho de poros. A análise de FRX mostrou um alto teor de silício em todas as amostras, exceto a bauxita que possui um alto teor de ferro e alumínio. A cinética de adsorção dos dois siloxanos foi semelhante, o tempo para atingir o equilíbrio variou de 25h, para sílica de areia, a 150h para a bauxita. A sílica branca apresentou os melhores resultados de adsorção de siloxanos, 66 mg/g para o octametilciclotetrasiloxano (D4) e 59 mg/g para o decametilciclopentasiloxano (D5), seguida da sílica sintetizada da areia de esgoto, com capacidades de adsorção de 44 e 58 mg/g para o D4 e D5 respectivamente. Na faixa de baixa concentração (<300mg/L) a sílica de areia teve uma maior capacidade de adsorção que todos os outros materiais estudados. Apesar das isotermas dos siloxanos em fase líquida (em solvente apolar) não representarem as condições reais de processo, este trabalho demonstra ser possível utilizá-las como uma etapa de prospecção de potenciais materiais para adsorção de siloxanos de correntes gasosas. Materiais promissores devem ser posteriormente estudados com biogás real.

**Palavras-chave:** Equilíbrio, Adsorção, Siloxano, Biogás.

## ABSTRACT

Biogas presents itself as a viable option for energy and heat production and it can be produced from several sources, highlighting: waste from food industry, landfills, and sewage. When biogas' source is sewage, it commonly generates problems in combustion engines due to siloxanes' presence, mainly octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and decamethylcyclopentasiloxane (D5). After combustion of these compounds, there is formation of silicon dioxide that is deposited inside the engine, leading to an increase in expenses with maintenance and interruptions in service. The most used technology for removing siloxanes from biogas is non-regenerative adsorption. Therefore, the use of low cost and easily obtainable materials is essential. In this context, this study evaluated a simple implementation method (liquid phase), as an approximation of real case in a gaseous medium, for prospecting adsorbents that remove siloxanes from biogas. The materials chosen for initial tests were adsorbents normally used in industry (activated carbons, zeolite, and silica gel), in addition to low-cost and easy-to-obtain materials (natural clays) and materials synthesized from waste such as PET and sewage sand. Among these materials, the ones that obtained the best results in initial tests were inorganic adsorbents: blue silica gel, white silica gel, red bauxite, and sand silica, which were characterized by X-ray fluorescence (FRX) and N<sub>2</sub> adsorption/ desorption isotherms at 77 K. Textural characterization revealed presence of micropores and narrow mesopores in a range of 10 to 50 Å in the silica gels and mesopores in the bauxite sample, whereas the sand silica showed a wide pore size distribution. The FRX analysis showed a high silicon content in all samples, except for bauxite, which has a high iron and aluminum content. The kinetics of adsorption for the two siloxanes was similar, equilibrium time varied from 25 hours for sand silica, to 150 hours for bauxite. White silica showed the best adsorption results for siloxanes, 66 mg/g for octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and 59 mg/g for decamethylcyclopentasiloxane (D5), followed by sand synthesized silica with adsorption capacities of 44 and 58 mg/g for D4 and D5, respectively. In low concentration regions (<300mg/L) the sand silica had a greater adsorption capacity than all other materials studied. Although siloxane isotherms in liquid phase (in nonpolar solvent) do not represent real process conditions, this work has shown that they may be a screening tool for potential adsorbents. Promising materials should be further investigated with real biogas.

**Keywords:** Equilibrium, Adsorption, Siloxane, Biogas



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução do número de plantas de biogás na Europa.....	10
Figura 2: Processo de digestão anaeróbica de compostos orgânicos.....	14
Figura 3: Esquema de Funcionamento de um reator UASB .....	15
Figura 4: Aplicação do biogás e biometano .....	16
Figura 5: Estrutura molecular do D4 e D5 .....	18
Figura 6: Componentes do motor danificados pela presença de siloxanos .....	19
Figura 7: Classificação das Isotermas de fisissorção.....	24
Figura 8: Síntese sílica de areia .....	31
Figura 9: Influência dos solventes n-octano, isooctano e etanol no mecanismo de adsorção de D5 em sílica azul e carbono ativado Nuchar, agitado por 24h. ....	37
Figura 10: Concentrações de D5 na fase fluida, após 24 h de adsorção sob agitação a 30 rpm, dos diversos materiais testados neste trabalho.....	39
Figura 11: Isotermas de nitrogênio a 77 K. Os símbolos fechados representam a adsorção e os abertos representam a dessorção. ....	43
Figura 12: Distribuição do tamanho de poros (DTP) da sílica azul, sílica branca e sílica de areia, calculada pelo método NLDFT .....	47
Figura 13: Dados cinéticos do D4 a 20 °C, a partir de uma concentração inicial de D4 em n-octano de 200 mg/L e agitado a 30 rpm.....	48
Figura 14: Dados cinéticos do D5 a 20 °C, a partir de uma concentração inicial de D4 em n-octano de 200 mg/L e agitado a 30 rpm.....	49
Figura 15: Isotermas de adsorção de D4 a 20°C, da sílica azul, sílica branca, sílica de areia e bauxita após agitação por aproximadamente 200 h e ajuste pelo modelo de Sips...	52
Figura 16: Isotermas de adsorção de D4 a 20°C, da sílica azul, sílica branca, sílica de areia e bauxita após agitação por aproximadamente 200 h e ajuste pelo modelo de Sips...	52
Figura 17: cromatograma de uma solução de D5 a 300 mg/L após uma hora de agitação. ....	65
Figura 18: Cromatograma de uma solução de D5 a 300 mg/L após 23 horas de agitação, ocorrendo a polimerização do D5 e presença de D6 e D7 .....	65
Figura 19: Cromatograma de uma solução de D5 a 300 mg/L após 48 horas de agitação, ocorrendo a polimerização do D5 e presença de D6 e D7 .....	66
Figura 20: Curva de calibração de D5 em n-octano .....	66
Figura 21: Curva de calibração de D4 em n-octano .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos siloxanos encontrados no biogás.....	17
Tabela 2: Tecnologias comerciais e em desenvolvimento para retirada de siloxanos do biogás. .....	21
Tabela 3: As principais diferenças entre fisissorção e quimissorção .....	23
Tabela 4: Adsorventes estudados neste trabalho, origem e tamanho de partícula. ....	29
Tabela 5: Reagentes utilizados na síntese e no preparo de soluções .....	30
Tabela 6: Condições analíticas da cromatografia .....	34
Tabela 7: Composição química, em óxidos, da bauxita vermelha, sílica de areia, areia calcina da sílica azul e sílica branca.....	41
Tabela 8: Propriedades texturais dos materiais obtidas através das isotermas de N <sub>2</sub> a 77 K. ...	44
Tabela 9: Propriedades texturais disponíveis na literatura .....	45
Tabela 10: Tempos de equilíbrio .....	50
Tabela 12: Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir e Sips, da isotermas de D4 a 20°C .....	53
Tabela 13: Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Sips utilizados com os dados de isoterma de adsorção de .....	53
Tabela 11: Capacidades de adsorção máximas de siloxanos, em meio líquido, próximos ao equilíbrio (700 mg/L).....	54

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	OBJETIVOS .....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1	Biogás .....	14
3.2	Siloxanos .....	17
3.3	Remoção do siloxano do biogás .....	19
3.4	Adsorção .....	22
3.4.1	<i>Fundamentos de adsorção</i> .....	22
3.4.2	<i>Equilíbrio termodinâmico na adsorção</i> .....	23
3.4.3	<i>Isotermas de Adsorção</i> .....	24
3.4.4	<i>Modelo de adsorção de Sips</i> .....	25
3.5	Estado da Arte da remoção de siloxanos por adsorção .....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1	Materiais .....	29
4.2	Métodos .....	30
4.2.1	<i>Síntese material poroso de areia de estação de tratamento</i> .....	30
4.2.2	<i>Caracterização dos adsorventes</i> .....	32
4.2.2.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> .....	32
4.2.2.2	<i>Caracterização Textural – Isoterma de N<sub>2</sub> a 77 K</i> .....	32
4.2.2.3	<i>Distribuição de tamanho de poros (DTP)</i> .....	33
4.2.3	<b>Análise de cromatografia a gás com espectrometria de massas (CG-EM)</b> .....	33
4.2.4	<b>Preparo das amostras</b> .....	34
4.2.5	<b>Influência do Solvente</b> .....	34
4.2.6	<b>Prospecção de materiais</b> .....	35
4.2.7	<b>Cinética de Adsorção</b> .....	36
4.2.8	<b>Curvas de equilíbrio de adsorção</b> .....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5.1	<b>Influência do solvente</b> .....	37
5.2	<b>Prospecção de materiais</b> .....	39
5.3	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	40
5.3.1	<b>Fluorescência de Raios-X (FRX)</b> .....	40
5.3.2	<b>Caracterização Textural</b> .....	42

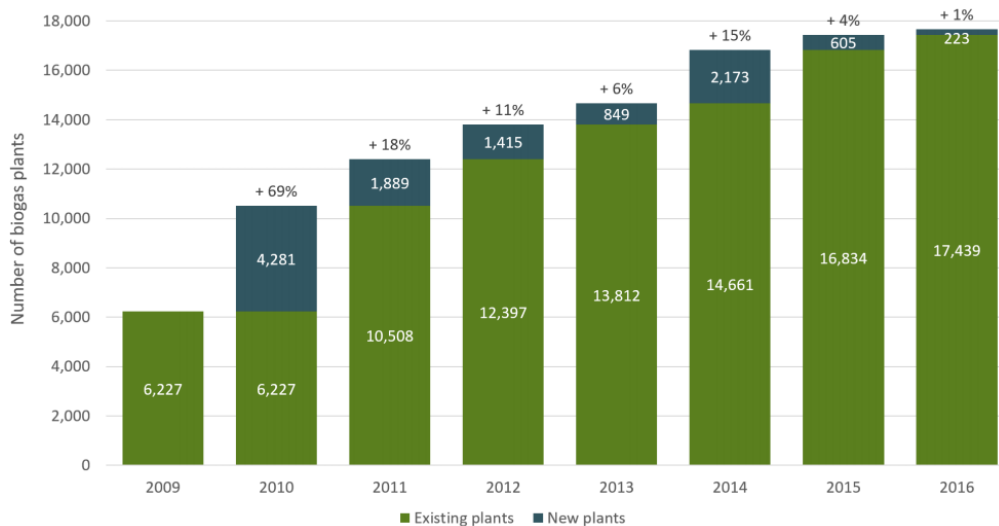
5.3.2.1	<i>Isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K</i> .....	42
5.3.2.2	<i>Distribuição de tamanho de poros (DTP)</i> .....	46
<b>5.4</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	48
<b>5.5</b>	<b>Equilíbrio de adsorção</b> .....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	57
	<b>REFERENCIAS</b> .....	59
	<b>ANEXO</b> .....	65

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por fontes alternativas de energia geradas a partir de fontes renováveis vem aumentando consideravelmente. Neste cenário, o biogás se destaca como uma fonte de energia muito interessante do ponto de vista ambiental. Este pode ser produzido a partir de resíduos orgânicos, como os presentes em resíduos da indústria de alimentos, em esgotos e aterros sanitários. Assim, a geração e uso do biogás representa um avanço na questão de gerenciamento de resíduos, redução de impactos ambientais e desenvolvimento tecnológico sustentável (SANTOS-CLOTAS et al., 2019).

Atualmente existe um crescimento acelerado da utilização de bioenergia no mundo. Na União Europeia, por exemplo, houve um aumento no número de plantas de produção de biogás, de 6227 em 2009 para 17439 em 2016 (EBA, 2017). Na Figura 1, é possível observar o aumento de plantas de biogás na União Europeia até 2016.

Figura 1: Evolução do número de plantas de biogás na Europa



Fonte: (EBA, 2017)

No Brasil o cenário é mais modesto. Em 2015 existiam 126 plantas de biogás instaladas, sendo a maior parte da produção utilizada para a geração de energia elétrica (63%), seguida da

energia térmica (36%), energia mecânica (17%) e geração de biometano (7%). O biometano pode ser utilizado como combustível veicular ou injetado diretamente na linha de gás natural e tem como maior vantagem ser produzido a partir de resíduos e ter um poder calorífico maior que o biogás. Em 2017, existiam 5 plantas de biometano de porte industrial em operação no Brasil: 3 em aterros sanitários, sendo duas no Rio de Janeiro e uma no Ceará; uma planta em estação de tratamento de esgoto em Santa Catarina; e outra a partir de uma mistura de esgoto, restos orgânicos e poda de grama no estado do Paraná (GARCILASSO et al., 2018). Dito isto, o Brasil está em fase de desenvolvimento desta tecnologia, tendo poucas unidades em operação se comparado a Alemanha e Itália, que possuem 10.846 e 1.555 plantas de biogás, respectivamente (STÜRMER et al., 2020).

Para a utilização do biogás na geração de energia, é necessário que o gás seja beneficiado com a finalidade de retirar contaminantes e aumentar o seu poder calorífico (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Dentre estes contaminantes estão os siloxanos, compostos a base de silício e oxigênio, com grupos orgânicos ligados ao silício. Existe uma infinidade de siloxanos, polímeros com uma grande gama de aplicações, muito utilizados na produção de cosméticos e produtos de limpeza. Com o consumo diário destes produtos na sociedade moderna, os siloxanos acabam se concentrando em esgotos e aterros sanitários e, conseqüentemente, no biogás produzido a partir destas fontes. Mesmo que a concentração de siloxanos no biogás se apresente em baixas concentrações (de ppb a ppm), estes são oxidados a sílica durante a combustão do biogás. Esta sílica deposita-se nos componentes mecânicos do motor, formando uma estrutura semelhante ao vidro, o que faz com que o motor sofra corrosão por abrasão, diminuindo a sua vida útil (RASI; LEHTINEN; RINTALA, 2010). Com o aumento da produção de biogás de fontes como esgoto e resíduos de aterro sanitário, houve um aumento sensível no número de publicações envolvendo siloxanos a partir dos anos 2000. Nesse sentido, é possível considerar que é um tema relativamente novo, principalmente no Brasil.

As tecnologias para retirada de siloxanos em escala industrial podem ser a adsorção, a absorção e a condensação criogênica, sendo mais utilizada a adsorção não regenerativa com carbono ativado em colunas de leito fixo (CABRERA-CODONY *et al.*, 2018).

Um dos fatores que mais influenciam a adsorção é o equilíbrio termodinâmico; este pode ser representado por isotermas de adsorção, muito utilizadas no dimensionamento de colunas de leito fixo, já que o equilíbrio vai afetar o tamanho das colunas (RUTHVEN, 1984). Este trabalho foi dividido em duas etapas: a primeira envolvendo síntese e prospecção de materiais

para adsorção de siloxanos, incluindo a síntese de um material poroso a partir do resíduo de estações de tratamento de esgoto (areia contaminada)(AJHAR et al., 2010)(AJHAR et al., 2010)(AJHAR et al., 2010)(AJHAR et al., 2010)(AJHAR et al., 2010)(AJHAR et al., 2010). A segunda etapa foi focada na adsorção de siloxanos em fase líquida. Os materiais com melhor desempenho na etapa de prospecção preliminar foram caracterizados quanto às suas propriedades químicas e texturais e foram determinadas curvas de equilíbrio e de cinética de adsorção em fase líquida do siloxanos mais comuns em biogás: octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar materiais porosos (principalmente materiais de baixo custo) utilizando um método prospectivo em fase líquida para adsorção de siloxanos presentes no biogás de esgoto.

### 2.2 Objetivo específico

- Avaliar o efeito do solvente na adsorção de siloxanos em meio líquido.
- Identificar os adsorventes mais promissores para adsorção de siloxanos, através de uma etapa de prospecção.
- Caracterizar os adsorventes que apresentarem os melhores resultados na etapa de prospecção, quanto à sua composição química (fluorescência de raios-X) e propriedades texturais (isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K).
- Medir curvas de equilíbrio e cinética de adsorção dos siloxanos octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5) em meio líquido.
- Investigar as propriedades de uma sílica-gel sintetizada a partir da areia residual de uma estação de tratamento de esgoto na remoção de siloxanos.

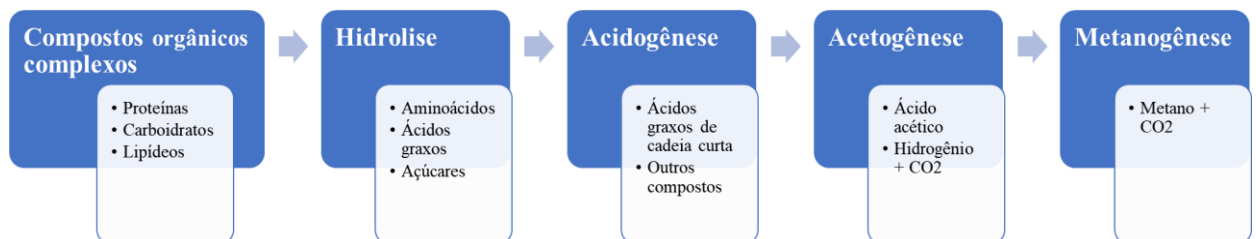


### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biogás

O biogás é uma mistura de gases, produzida a partir da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos (GARCILASSO *et al.*, 2018). A transformação destes compostos orgânicos em metano ( $\text{CH}_4$ ) necessita de um ambiente anaeróbio, para que os microrganismos possam ter condições adequadas de produção. O processo é dividido em 4 etapas, observadas na Figura 2.

Figura 2: Processo de digestão anaeróbica de compostos orgânicos



Fonte: Pecora Garcilasso *et al.*, 2018

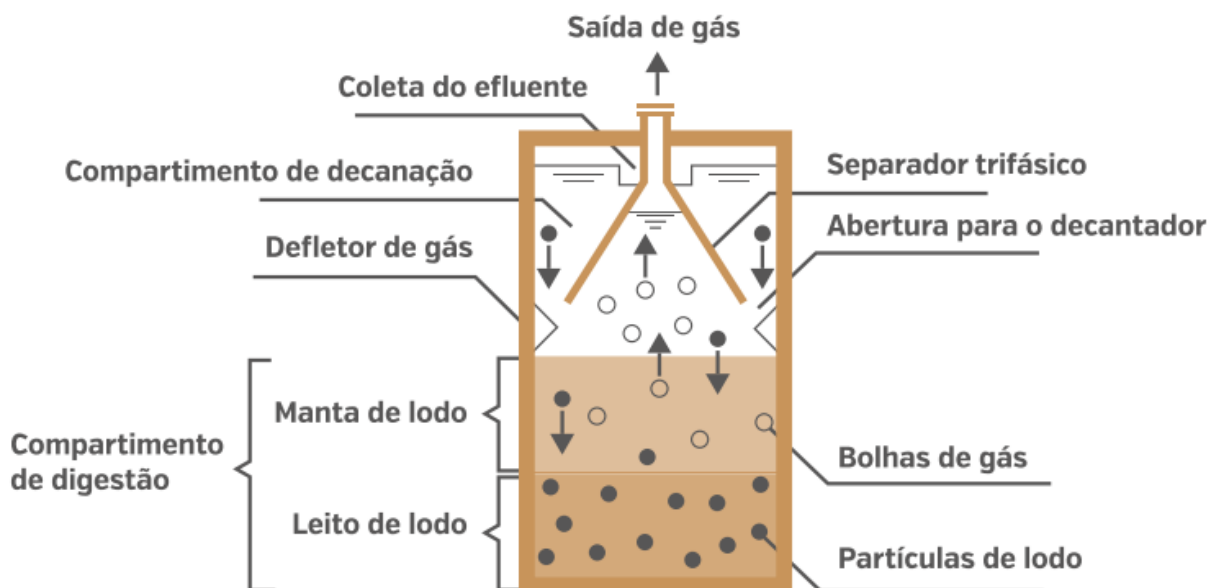
Na hidrólise, compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas e lipídeos são decompostos em açúcares, ácidos graxos e aminoácidos pela ação de bactérias hidrolíticas. Na fase de acidogênese, as bactérias fermentativas fracionam os compostos provenientes da hidrólise em compostos menores, como ácidos graxos de cadeia curta, ácido lático e álcoois. Na etapa de acetogênese, os ácidos graxos e álcoois são transformados em ácido acético, hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e dióxido de carbono. Na última fase, chamada de metanogênese, existem dois grupos de bactérias que i) quebram o ácido acético produzindo metano ( $\text{CH}_4$ ) e  $\text{CO}_2$  e ii) usam  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{CH}_4$  (GARCILASSO *et al.*, 2018).

Os precursores para produção de biogás são os mais variados, como resíduos da indústria de alimentos, da agropecuária, resíduos urbanos, entre outros. O Brasil ainda possui um serviço ineficiente de coleta e tratamento de esgoto, com coleta de apenas 52,4 % do resíduo gerado e tratamento de 73,7% do que é coletado (SNIS, 2017). Neste cenário, a produção de biogás a partir de resíduos urbanos se torna uma opção atraente para o problema.

A composição média do esgoto é de 99,8% de água e 0,02% de sólidos, dos quais 75% são constituídos de matéria orgânica e 25%, de areia e sais minerais, além de outros compostos das mais variadas origens (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2015). Decorrente da variedade de nutrientes que existem nestes resíduos, a composição do gás varia de uma região para outra. Ainda assim, a composição padrão do biogás é principalmente de metano (40 - 65%), seguido de dióxido de carbono (25-30%) e concentrações menores de outros compostos, como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), haletos e siloxanos (AJHAR *et al.*, 2010; APPELS *et al.*, 2008; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001).

A tecnologia utilizada para produção de biogás no Brasil utilizando sistemas anaeróbios, é o biodigestor UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*), também conhecido como RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente). O reator pode ser utilizado tanto para o tratamento de esgoto sanitário como para o tratamento de efluentes industriais com alta concentração de matéria orgânica (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2015). Na Figura 3 podemos observar o esquema de funcionamento de um reator UASB.

Figura 3: Esquema de Funcionamento de um reator UASB

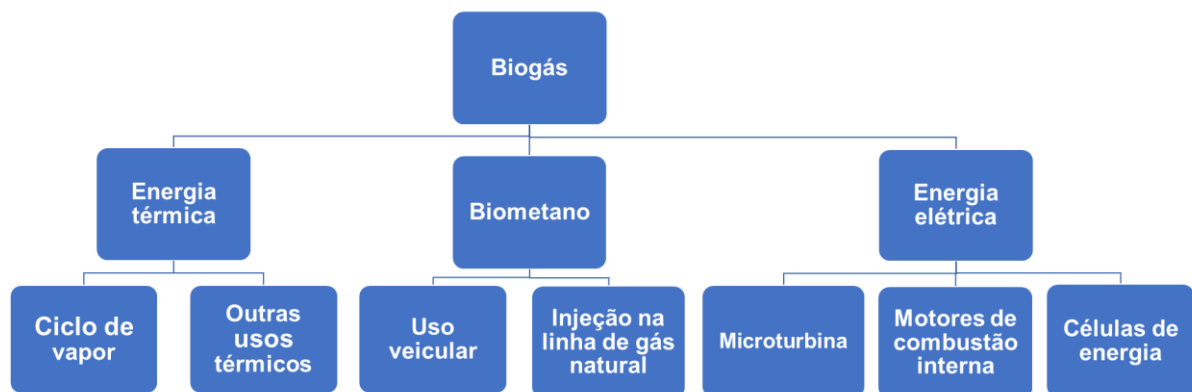


Fonte: Chernicharo (2007).

Para uma utilização mais produtiva e econômica do biogás, a sua purificação é uma etapa necessária, pois aumenta a densidade energética e minimiza danos que poderiam ser

causados por algum contaminante (RASI *et al.*, 2008). Esta etapa consiste na retirada de outros compostos presentes no gás, com exceção do metano (CH<sub>4</sub>), que é o seu maior recurso energético (OSORIO; TORRES, 2009). A aplicação final do gás é que determinará a intensidade desta purificação; usos em caldeiras e motores de combustão interna exigem um mínimo processamento do gás. Já outros, como a utilização em células de energia e a mistura com gás natural necessitam de um processamento mais rigoroso (ZICARI, 2003). O biogás utilizado na mistura com gás natural, também conhecido como biometano, pode ser utilizado como combustível veicular. O biometano é o biogás que - após a retirada de contaminantes como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, siloxanos e outros compostos a nível de traços - adquire características semelhantes ao gás natural, com a vantagem de ser produzido a partir de fontes renováveis ou resíduos orgânicos. Em comparação ao biogás, o biometano tem um poder calorífico maior, o que lhe agrega mais valor de mercado por ter uma densidade energética maior (GARCILASSO *et al.*, 2018). Na Figura 4 podemos observar alguns usos do biogás e biometano.

Figura 4: Aplicação do biogás e biometano



Fonte:(ICLEI, 2009)

A composição do biogás pode variar bastante dependendo da matéria-prima geradora. Como comentado anteriormente, as principais classes de compostos que influenciam no aproveitamento energético do biogás são: compostos de enxofre, siloxanos e compostos halogenados (AJHAR *et al.*, 2010; APPELS *et al.*, 2008; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001). Os compostos de enxofre geralmente são representados pelo sulfeto de hidrogênio, que pode ser encontrado em todos os tipos de biogás, enquanto os siloxanos e os halogenados são

encontrados majoritariamente quando o gás é produzido a partir de esgoto ou aterros sanitários (ARNOLD, 2009).

### 3.2 Siloxanos

Os siloxanos são compostos que contém ligações Si-O, e um radical orgânico ligado ao silício (DEWIL; APPELS; BAEYENS, 2006). Estes compostos podem ser lineares ou cíclicos. Como eles tem nomes longos, por convenção, são adotadas as seguintes abreviações: os compostos cíclicos são designados pela letra D e os lineares pela letra L; o número após a letra representa a quantidade de silícios da molécula (WHELESS; PIERCE, 2004). Das centenas de siloxanos existentes, os que são normalmente encontrados no biogás são os L2-L5 e D3-D5 (AJHAR *et al.*, 2010). Suas propriedades físico-químicas podem ser observadas na Tabela 1.

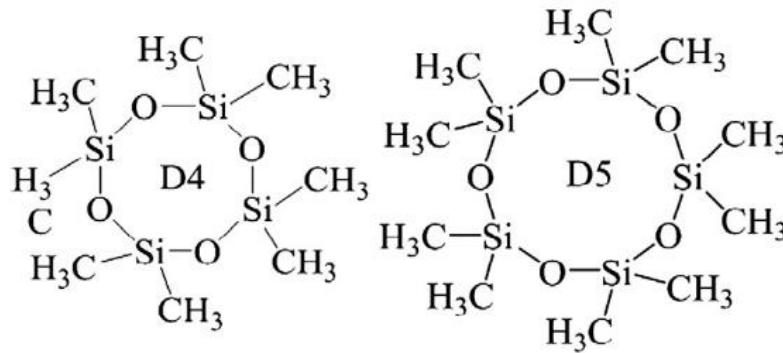
Tabela 1: Propriedades dos siloxanos encontrados no biogás

Abreviação	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor a 25 °C (kPa)	Solubilidade em água (mg/L) 25°C
L2	162	107	4,12	0,93
L3	237	153	0,52	0,03
L4	311	194	0,07	0,01
L5	385	232	0,01	0,0003
D3	223	135	1,14	1,56
D4	297	177	0,13	0,06
D5	371	211	0,02	0,02

Fonte: (ARNOLD, 2009; RASI *et al.*, 2008; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001)

Destes, os encontrados em maior concentração são o octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5), podendo representar 90% do total de siloxanos encontrados no biogás (RASI; LEHTINEN; RINTALA, 2010). Podemos observar na Figura 5 a estrutura molecular destes compostos.

Figura 5: Estrutura molecular do D4 e D5



Fonte: (WANG et al., 2013)

O uso de siloxanos na indústria vem aumentando cada vez mais; eles são utilizados na formulação de diversos produtos: colas, tintas, cosméticos, produtos de limpeza, produtos farmacêuticos, entre outros (SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 1999; WHELESS; PIERCE, 2004). Os siloxanos presentes em águas residuárias são em sua maioria provenientes de produtos de higiene pessoal, detergentes e cosméticos (ARNOLD, 2009). A produção anual de siloxanos no mundo é estimada em mais de 1 milhão de toneladas (RASI; LEHTINEN; RINTALA, 2010), e aproximadamente 10% desta produção vai para os esgotos (BROOKE *et al.*, 2009). Os siloxanos presentes no esgoto se adsorvem preferencialmente aos flocos do lodo. Como estes compostos não se decompõem biologicamente, a concentração no lodo é consideravelmente maior que no esgoto. Durante a digestão anaeróbia, onde as temperaturas são em torno de 60 °C, os siloxanos volatilizam parcialmente e são arrastados com o biogás (DEWIL; APPELS; BAEYENS, 2006).

Os siloxanos são muito prejudiciais aos motores, quando se utiliza o biogás na geração de energia (MATSUI; IMAMURA, 2010). Durante a combustão do biogás, siloxanos são oxidados a sílica microcristalina, com propriedades semelhantes àquelas do vidro, atuando como isolante térmico nas superfícies e causando danos por abrasão (RASI; LEHTINEN; RINTALA, 2010). A sílica pode se depositar em várias partes do equipamento de geração de energia como: velas de ignição, paredes dos cilindros, válvulas e pistões (Figura 6) (ARNOLD, 2009). Esses depósitos reduzem consideravelmente a vida útil do motor, pois durante a manutenção, os depósitos sólidos são raspados manualmente. Além disso, durante a combustão do biogás, os compostos de silício são transportados para o óleo lubrificante, que precisa ser

substituído com mais frequência, encarecendo a operação destes motores (ARNOLD, 2009). O limite permitido de siloxanos nos equipamentos para geração de energia depende da indicação do fabricante e varia de acordo com a tecnologia utilizada, sendo geralmente 28 mg/m<sup>3</sup> para motores a combustão e 0,03 mg/m<sup>3</sup> para microturbinas e turbinas (WHELESS; PIERCE, 2004).

Figura 6: Componentes do motor danificados pela presença de siloxanos



Fonte: (APPELS *et al.*, 2008)

Existem muitas tecnologias utilizadas na remoção de siloxanos, como adsorção, absorção, condensação e separação por membrana (AJHAR *et al.*, 2010; DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015), sendo a adsorção não regenerativa em materiais porosos considerado o método mais eficiente e econômico. O adsorvente utilizado é um dos fatores mais importantes na utilização desta tecnologia, em que se buscam materiais com alta seletividade e capacidade de adsorção (DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2014).

### 3.3 Remoção do siloxano do biogás

A remoção de siloxanos do biogás é obrigatória para que se possa utilizar a energia proveniente do biogás. Em escala industrial, a purificação pode ser realizada principalmente por adsorção não regenerativa em leito fixo, absorção e condensação criogênica (SHEN *et al.*,

2018). Existem também as tecnologias em desenvolvimento para retirada destes compostos, como processos catalíticos, remoção biológica e por membrana.

Entre as tecnologias comerciais utilizadas na remoção de siloxanos, a que mais se destaca é a adsorção não regenerativa, por ser um processo de baixo consumo de energia, custo menor que as outras tecnologias e por ser eficaz em baixas pressões. O adsorvente mais utilizado são os carbonos ativados, embora outros sólidos como zeólitas, sílica, alumina e resinas poliméricas possam ser utilizados (AJHAR et al., 2010). A adsorção não regenerativa é utilizada devido aos materiais adsorventes só poderem ser parcialmente regenerados após a retenção dos siloxanos. Isto ocorre por causa da polimerização dos siloxanos, formando compostos de alto peso molecular e conseqüentemente alto ponto de ebulição, o que explica as baixas eficiências de regeneração (CABRERA-CODONY et al., 2014; SIGOT; DUCOM; GERMAIN, 2015).

A tecnologia de absorção é comercialmente combinada com um sistema de pré e pós tratamento, constituído de um sistema de lavagem de soluções ácidas concentradas ou solventes orgânicos como selexol (éter dimetílico do polietilenoglicol). Essa técnicas atingem eficiências moderadas para remoção de siloxanos, por isto são combinadas com etapas de pré e pós tratamento (DE ARESPACOHAGA et al., 2015; WHELESS; PIERCE, 2004). O pré-tratamento mais comum é a refrigeração do biogás (5 °C) para condensação da água e conseqüentemente outros compostos voláteis, conseguindo também uma remoção parcial de siloxanos (cerca de 18%), e o pós tratamento geralmente é a adsorção (SCHWEIGKOFLE; NIESSNER, 2001).

Popat e Deshusses (2008) investigaram a possibilidade de remoção de siloxanos por meio biológico utilizando um filtro de *biotrickling* anaeróbio e aeróbio, conseguindo uma remoção máxima de 43%. O processo catalítico desenvolvido por Urban *et al* (2009) consiste de um catalisador a base de alumina operando a 300 °C, que conseguiu com sucesso transformar siloxanos em SiO<sub>2</sub>. Isto faz com que o catalisador se desative com o tempo, assim existindo uma necessidade de trocas periódicas. O uso de membranas para separação de gases se baseia no princípio da permeação seletiva de siloxano por difusão através de membrana polimérica, em que o metano é retido o máximo possível e o siloxano permeia, conseguindo remoção acima de 80%. No entanto esta tecnologia tem um custo muito elevado, devido à energia necessária para a operação de bombas e compressores (ALBERTSEN, 1998).

Na Tabela 2, podemos observar as principais características das tecnologias comerciais e em desenvolvimento para retirada de siloxanos do biogás.

Tabela 2: Tecnologias comerciais e em desenvolvimento para retirada de siloxanos do biogás.

Tecnologia	Principais características	Referência
<b>Adsorção</b>	<p>Alta capacidade de retirada de siloxano, sendo o carvão ativado o principal adsorvente utilizado.</p> <p>Eficiência de remoção é diminuída em função da umidade relativa do gás de arraste e da presença de enxofre ou halogenados. Geralmente tem uma etapa de pré-secagem.</p> <p>A dessorção térmica tem eficiência limitada (deposição de sílica amorfa e produtos de polimerização).</p> <p>As despesas com reposição do adsorvente são a parte predominante do custo de operação.</p>	(AJHAR et al., 2010; FINOCCHIO et al., 2009)
<b>Absorção</b>	<p>Absorção química com ácidos e bases fortes destroem os siloxanos.</p> <p>Alta corrosão no equipamento utilizado. E alto custo de operação e implantação.</p> <p>Selexol pode ser utilizado para realizar absorção física dos siloxanos.</p>	(AJHAR et al., 2010; RASI et al., 2008)
<b>Condensação criogênica</b>	<p>A temperaturas de -30 °C foram relatadas eficiências de remoção de 50-90%. O resfriamento a temperaturas mais altas (5°C), se mostrou ineficiente.</p> <p>Alto custo de operação, geralmente considerado economicamente viável quando se opera a altas taxas de fluxo e carga elevada de siloxanos.</p>	(AJHAR et al., 2010; SCHWEIGKOFLE R; NIESSNER, 2001)
<b>Remoção biológica</b>	<p>Pouco estudado e ainda não comprovado.</p> <p>Alto risco de incrustação e poluição.</p> <p>Sofre severas limitações de transferência de massa.</p>	(POPAT; DESHUSSES, 2008)
<b>Processo catalítico</b>	<p>Decomposição de siloxano a altas temperaturas (200-400 °C), em sílica.</p> <p>Testes realizados a altas concentrações 1400 mg/m<sup>3</sup> de siloxano, não foi testado em concentrações reais.</p>	(AJHAR et al., 2010; URBAN; LOHMANN; GÓMEZ, 2009)
<b>Membrana</b>	<p>Permeação seletiva de siloxano por solução e difusão através de membranas poliméricas densas. Até 80% de eficiência de remoção relatada.</p> <p>Custos de investimento relativamente altos e custos operacionais moderados.</p>	(ALBERTSEN, 1998)



### 3.4 Adsorção

#### 3.4.1 Fundamentos de adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico onde alguns componentes de uma mistura fluída (líquido ou gás) se aderem ou adsorvem na superfície de um material sólido, denominado adsorvente, configurando uma separação (ROUQUEROL *et al.*, 2014). A adsorção é resultado de um desbalanceamento das forças moleculares que estão presentes em toda superfície do sólido. Quando a superfície entra em contato com um líquido ou um gás, há uma interação entre os campos de força da superfície sólida e do fluído, levando a uma retenção de moléculas na superfície do sólido para equilibrar tais forças (RUTHVEN, 1984). A intensidade destas forças vai depender da natureza do sólido e o tipo de moléculas que serão adsorvidas, fatores como temperatura, concentração e pressão podem influenciar este fenômeno. O fenômeno inverso à adsorção é a dessorção, que consiste na remoção das moléculas adsorvidas por aumento de temperatura ou diminuição da pressão/concentração de adsorbato na fase fluída (GOMIDE, 1980).

A adsorção pode ocorrer através de dois mecanismos, conhecidos como fisissorção e quimissorção. Quando a adsorção é física, ou fisissorção, as moléculas adsorvidas mantem sua identidade original e são atraídas à superfície por forças de atração-repulsão, do tipo Van der Waals. Além destas, a natureza das forças envolvidas pode ser do tipo momento dipolar, quadrupolar ou polarização (RUTHVEN, 1984). Já a quimissorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente. Essas ligações são muito mais fortes que as forças que ocorrem na fisissorção. Isto faz com que a dessorção seja bem mais difícil, já que as moléculas adsorvidas podem sofrer reações irreversíveis (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Na Tabela 3 é possível observar as principais diferenças entre quimissorção e fisissorção.

Tabela 3: As principais diferenças entre fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Opera a baixas temperaturas	Ocorre em um largo intervalo de temperatura
Adsorção rápida e reversível	Ocorre a troca de elétrons entre a superfície e as moléculas da fase fluída
Baixo calor de adsorção	Elevado calor de adsorção
Baixa seletividade	Altamente seletiva
Processo de adsorção com uma ou mais camadas	Forma somente monocamadas

Fonte: (RUTHVEN, 1984)

A grande maioria dos processos industriais de separação por adsorção tem preferência pela fisissorção, por esta ser reversível, o que facilita a utilização do mesmo adsorvente por vários ciclos de adsorção-dessorção. Já a quimissorção é um processo mais seletivo e dominante em correntes com baixa concentração do composto alvo e em altas temperaturas (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

### 3.4.2 Equilíbrio termodinâmico na adsorção

O uso da termodinâmica na adsorção é muito importante para se conhecer como ocorre a interação entre o material adsorvente e o adsorbato. A abordagem ao estudo termodinâmico de equilíbrio é bastante ampla e muito aplicada a adsorção. Ela parte de uma única suposição: a fase adsorvida é tratada como uma fase distinta, formada pelo material que foi adsorvido e a superfície do sólido. Considera-se que a fase adsorvida tem as propriedades gerais de uma solução (RUTHVEN, 1984).

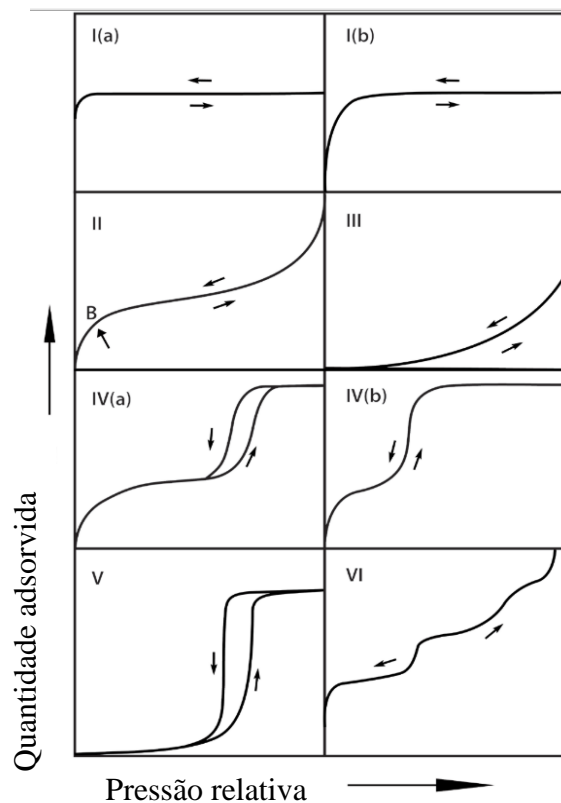
O equilíbrio de adsorção pode ser representado na forma de isotermas, que relacionam a concentração do adsorbato na fase fluída com a sua concentração na fase adsorvida a uma dada temperatura. Com os dados obtidos da isoterma, é possível estimar a quantidade de material adsorvente que seria utilizada em um processo. Estes dados são de grande ajuda na determinação das dimensões de equipamentos. A determinação de isotermas é uma etapa fundamental para a utilização de equipamentos de adsorção em escala industrial.

### 3.4.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas são uma relação de equilíbrio da concentração do adsorbato na fase fluida e na fase adsorvida, em uma temperatura constante. As isotermas podem ser obtidas tanto em fase líquida como em gasosa. Quando se utilizam gases/vapores, a concentração na fase fluida é dada pela pressão parcial; já para líquidos, a concentração do adsorbato na fase fluida é representada como unidade de massa do adsorbato por volume de solução (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

As isotermas podem ser classificadas em 6 tipos, que estão intimamente ligados à natureza do sólido, os sítios ativos presentes e a distribuição e tamanho dos poros. Outro fator que afeta a isoterma é a natureza do adsorbato, como a forma e o tamanho desta molécula e as forças a que ela está sujeita (THOMMES *et al.*, 2015). Na Figura 7, podemos observar os tipos de isotermas.

Figura 7: Classificação das Isotermas de fisissorção



Fonte: THOMMES *et al.*, 2015

Isotermas com curvatura descendente são conhecidas como isotermas favoráveis, e isotermas com curvatura ascendente são chamadas desfavoráveis. Isotermas favoráveis conseguem adsorver o adsorbato em pequenas concentrações, que é muito importante para soluções diluídas, como o biogás (RUTHVEN, 1984).

#### 3.4.4 Modelo de adsorção de Sips

O modelo de Sips foi proposto em 1948 como uma combinação das expressões de Langmuir e Freundlich, e é geralmente utilizado para explicar sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas (SIPS, 1948), e para contornar limitações do modelo de Freundlich, como o aumento da concentração de adsorbato (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Sips é descrito na equação 1.

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_s C_{eq}^{n_s}}{1 + K_s C_{eq}^{n_s}} \quad (1)$$

Onde  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_{max}$  é a medida máxima de adsorbato necessária para se formar a monocamada,  $K_s$  é a constante de Sips e  $n_s$  é um parâmetro de caracterização da heterogeneidade (quanto mais próximo do numeral 1 maior a homogeneidade) (FOO; HAMEED, 2010).

### 3.5 Estado da Arte da remoção de siloxanos por adsorção

A concentração de siloxanos no biogás varia de acordo com a região, sendo reportado na literatura concentrações de 10 a 120 mg/m<sup>3</sup> (PIECHOTA; HAGMANN; BUCZKOWSKI, 2012). O limite suportados pelos sistemas de recuperação de energias é determinado pelo fabricante e tipo de tecnologia sendo geralmente de 28 mg/m<sup>3</sup> para motores de combustão interna e 0,03 mg/g para turbinas e microturbinas (WHELESS; PIERCE, 2004).

A remoção de siloxano é feita comercialmente utilizando várias tecnologias, como adsorção, absorção e condensação criogênica. Dentre estas a mais utilizada é a adsorção utilizando sólidos porosos (SHEN *et al.*, 2018). Os carbonos ativados são os materiais mais utilizados devido às suas altas capacidades de adsorção e fácil obtenção, mas materiais inorgânicos também podem ser utilizados (MATSUI; IMAMURA, 2010; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001; YU *et al.*, 2013). Dentre estes materiais, se destaca a sílica gel amplamente utilizada em diversos trabalhos, por sua capacidade de adsorção comparável a dos carbonos ativados (JUNG; LEE; JURNG, 2017; NAM *et al.*, 2013; OSHITA *et al.*, 2010; SIGOT; DUCOM; GERMAIN, 2015), seguido das zeólitas (CABRERA-CODONY *et al.*, 2017; OSHITA *et al.*, 2010; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001) e da alumina que vem sendo estudada como uma possibilidade para retirada de siloxanos (JIANG *et al.*, 2016; WHELESS; PIERCE, 2004; ZHONG *et al.*, 2017). Estas publicações relatam uma ampla gama de eficiência de remoção de siloxanos.

Dentre os siloxanos existentes o D4 e o D5 são os mais pesquisados em testes de adsorção em escala laboratorial. O L2 normalmente encontrado em gases de aterros sanitários, também é considerado em alguns estudos (ORTEGA; SUBRENAT, 2009; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001). A matriz gasosa utilizada nos experimentos de adsorção de siloxanos, é geralmente N<sub>2</sub> seco, mas o uso de mistura também é utilizado; como a de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> utilizada como biogás sintético (BOULINGUIEZ; CLOIREC, 2009; YU *et al.*, 2013); as misturas D4/H<sub>2</sub>S e L2/D4/D5/tolueno/d-limeneno são utilizadas para avaliar a adsorção competitiva destes contaminantes do biogás (CABRERA-CODONY *et al.*, 2018; SIGOT *et al.*, 2016).

O tratamento térmico é uma das técnicas mais utilizadas para regeneração de materiais utilizados na adsorção. No entanto, para siloxanos a eficiência deste tratamento térmico pode ser prejudicada pela presença ou formação de polímeros de siloxanos não voláteis de alto peso molecular na superfície do adsorvente (CABRERA-CODONY *et al.*, 2018; ORTEGA; SUBRENAT, 2009; SIGOT; DUCOM; GERMAIN, 2015). Esta polimerização na superfície do adsorvente limita a regeneração por tratamento térmico (FINOCCHIO *et al.*, 2009). Portanto, atualmente o material esgotado com siloxano não é regenerado, assim a substituição regular dos leitos adsorventes constitui a parte predominante do custo operacional para a remoção de siloxanos por adsorção (AJHAR *et al.*, 2010; CABRERA-CODONY *et al.*, 2018). Neste contexto, o desenvolvimento de sistemas regenerativos e de materiais de baixo custo e alta eficiência se torna uma necessidade.

Oshita *et al.* (2010) comparou a capacidade de adsorção de D4 e D5 de vários carbonos ativados com suas propriedades texturais, identificando uma relação positiva da área superficial específica (BET) e do volume de poros. Já Yu *et al.* (2013) determinou que o tamanho de poro ideal para a adsorção de siloxanos está na faixa de 17 a 30 Å. Assim o desenvolvimento de materiais que tenham características texturais semelhantes a relatadas nestes trabalhos é o ponto de partida para novos materiais.

A retirada de siloxanos atualmente ainda é um desafio, e as pesquisas estão mais focadas em novos materiais e métodos de baixo custo e que possam ser regenerados e utilizados por vários ciclos. Dentre os materiais se destacam as sílica gel com metil-funcionalização sintetizada por (MENG *et al.*, 2020) que atinge uma capacidade de adsorção de 346,3 mg/g do siloxano L2 a uma temperatura de 0 °C e utilizando um fluxo de gás de 83,82 mg de L2 em N<sub>2</sub>, o trabalho também afirma que a etapa de dessorção a 80°C foi conseguida com sucesso, com variações insignificantes do comportamento da adsorção nos 5 ciclos testados. Outro material modificado para adsorção de siloxanos é a sílica acetilada sintetizada por (LIU *et al.*, 2019) conseguindo capacidades de 304 mg/g de L2 e 916 mg/g de D4, conseguindo regenerar o material a baixas temperaturas (110 °C), mantendo as capacidades basicamente constantes nos 4 ciclos realizados.

Já (BAK *et al.*, 2019) testa várias matérias como carbonos ativados, sílica gel e óxidos de ferro na adsorção de misturas de compostos sulfurosos e siloxanos. Para os siloxanos a sílica gel teve o maior desempenho, já para os compostos sulfurosos o hidróxido de óxido de ferro teve o melhor desempenho, principalmente para o H<sub>2</sub>S com capacidade de 132 mg/g, e capacidade de 89,43 mg/g para o D4, estas capacidades foram maiores que a conseguida pelo carbono ativado nas mesmas condições, indicando que ferro pode influenciar positivamente na capacidade de adsorção de siloxanos.

Materiais produzidos a partir de resíduos também são apreciados já que além de ter um baixo custo, é um meio de controlar resíduos, (SANTOS-CLOTAS *et al.*, 2019) sintetizou vários carbonos ativados a partir de resíduos lignocelulósicos gerados em indústria alimentícia e de madeira, estes carbonos conseguiram capacidades maiores que os carbonos comerciais, em todas as condições que foram testadas.

Outra técnica utilizada para retirada de siloxanos é por rota biológica, (BOADA *et al.*, 2020) testou 52 espécies bacterianas de culturas anaeróbias saturadas com D4 e tendo um fluxo de gás de D4 como única fonte de carbono, as espécies *Methylibium sp.* e *Pseudomonas aeruginosa*

apresentaram maior capacidade de remover D4 ( $53,04\% \pm 0,03$  e  $24,42\% \pm 0,02$ , respectivamente), indicando que estes poderiam ser utilizados em tecnologias para remoção biológica de siloxanos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Neste trabalho, foi avaliado um conjunto de 12 diferentes materiais: carbonos ativados, zeólitas e sílicas comerciais, além de materiais sintetizados a partir de resíduos como o carbono ativado P58 feito a partir de garrafas PET e a sílica de areia sintetizada a partir de areia de estação de esgoto. Os materiais estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Adsorventes estudados neste trabalho, origem e tamanho de partícula.

<b>Materiais</b>	<b>Origem</b>	<b>Tamanho de partícula</b>
Carbono ativado C141S	Indústrias Químicas Carbomafra S.A	18 a 30 mesh
Carbono ativado Norit RB4	<i>CABOT Norit Activated Carbon</i>	18 a 30 mesh
Carbono ativado NUCHAR	<i>MeadWestvaco (MWV);</i>	18 a 30 mesh
Carbono ativado denominado P58	Garrafa PET (PARRA et al., 2002)	18 a 30 mesh
Sílica gel branca PA comercial	Êxodo científica	18 a 30 mesh
Sílica gel azul PA comercial	Vetec Química Fina Ltda	1 a 4 mm
Zeólita comercial 13 X	Sigma-Aldrich Brasil Ltda	8 a 12 mesh
Zeólita natural clinoptilolita	Rota mining corporation	18 a 30 mesh
Bauxita vermelha	Brasil Minas	18 a 30 mesh
Bauxita bege	Brasil Minas	18 a 30 mesh
Bauxita bege calcinada	Brasil Minas	< 14mesh
Sílica de areia	Sintetizada a partir de areia de estação de tratamento de Quixadá-CE	< 14mesh

Fonte: Autor (2020)

Os reagentes necessários na etapa de síntese da sílica de areia e os reagentes utilizados no preparo de soluções utilizadas nos experimentos podem ser observados na Tabela 5.



Tabela 5: Reagentes utilizados na síntese e no preparo de soluções

<b>Reagentes</b>	<b>Fabricantes</b>
Octametilciclotetrasiloxano (D4) 98%	TCI <i>Europe</i> N. V
Decametilciclopentasiloxano (D5) 99%	TCI <i>Europe</i> N. V
N-octano 99%	Sigma-Aldrich Brasil Ltda
Álcool etílico absoluto 99,8%	Neon Comercial
Isoctano 99,9%	Cequímica Ltda
Carbonato de sódio PA	Vetec Química Fina Ltda
Ácido clorídrico PA	Neon Comercial

Fonte: Autor (2020)

## 4.2 Métodos

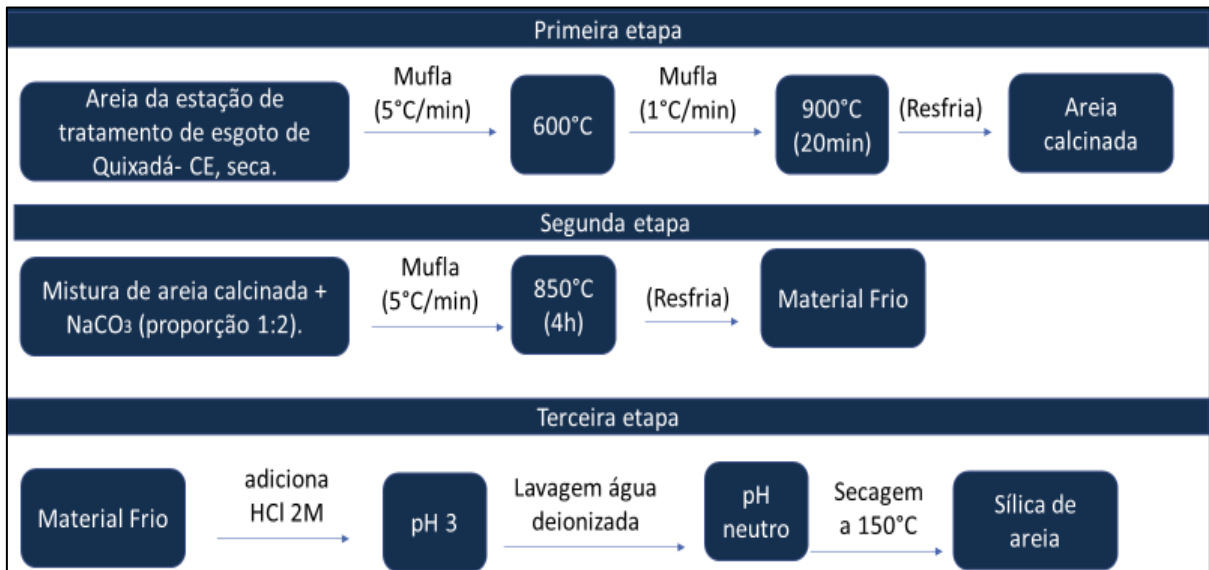
### 4.2.1 Síntese de sílica a partir de areia de estação de tratamento

Quando o esgoto chega às estações de tratamento, arrasta consigo um volume de areia consideravelmente alto, que varia dependendo da região. Por exemplo, a estação de tratamento de esgoto de Quixadá-CE coleta um volume que chega a 1 tonelada de areia por mês. A destinação final desta areia, no Brasil, é geralmente o descarte em aterros sanitários (METCALF & EDDY, 2016).

Neste trabalho, a areia proveniente da estação de tratamento de esgoto de Quixadá-CE (90% areia, 10% lodo de esgoto) foi utilizada na síntese de um material poroso a ser utilizado como adsorvente na etapa de purificação do biogás, mais especificamente na retirada de siloxanos.

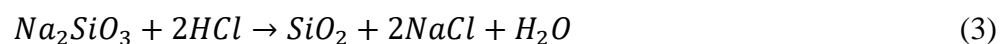
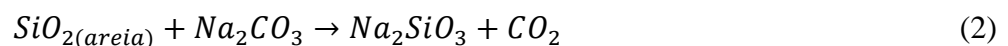
A síntese consistiu das seguintes etapas. O material foi seco a 100 °C de 12 a 24 h até que sua umidade fosse menor que 10%. Após a etapa de secagem, a areia foi peneirada e as partículas menores que 14 mesh foram utilizadas para a síntese do material. A areia utilizada é uma mistura de 90% areia e 10% lodo de esgoto. A metodologia utilizada após a etapa de secagem está esquematizada na Figura 8. O material sintetizado neste trabalho foi chamado de sílica de areia.

Figura 8: Síntese sílica de areia



Fonte: Adaptado de Prado; Faria; Padilha, (2005) , Sdiri *et al.*, (2014)

A primeira etapa consiste na calcinação da areia para eliminação de compostos orgânicos e possíveis contaminantes nocivos à saúde, já que a areia é proveniente de uma estação de tratamento de esgoto e, conseqüentemente tem um risco biológico alto. A segunda etapa consiste na mistura com carbonato de sódio (NaCO<sub>3</sub>), e aquecimento, para que ocorresse a formação de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) (equação 2). Na terceira etapa, é feita a adição de ácido clorídrico (HCl) ao silicato de sódio sob agitação para que ocorra a reação de polimerização da sílica em gel (SiO<sub>2</sub>) (equação 3). A lavagem é feita com o objetivo de retirar os cloretos e outras substâncias contaminantes que possam estar presentes.



Ao final do processo é feita a secagem do material para eliminação da umidade presente.

## 4.2.2 Caracterização dos adsorventes

### 4.2.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para determinar a composição química (em óxidos metálicos) das amostras utilizadas neste trabalho. Os resultados foram expressos em percentual de massa.

Para aplicação deste método foi utilizado um equipamento de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo ZSX-Mini, em que os óxidos encontrados foram quantificados por método semiquantitativo. Este equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará.

### 4.2.2.2 Caracterização Textural – Isotherma de N<sub>2</sub> a 77 K

As amostras que obtiveram os melhores resultados na etapa de prospecção de materiais (seção 4.2.6) foram caracterizadas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando o equipamento Autosorb-iQ3 (Quantachrome, EUA). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 453 K por 10 h sob vácuo  $6,58 \cdot 10^{-5}$  Torr. O funcionamento do equipamento é baseado no método manométrico, onde o volume adsorvido de um certo gás é medido indiretamente pela diferença de pressão dosada e a pressão quando o equilíbrio de adsorção é atingido (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Para os materiais que não obtiveram resultado satisfatório na etapa de prospecção foram utilizadas as características texturais encontradas na literatura, para comparação.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, é possível determinar a área superficial específica, o volume total de poros, o volume de microporos e a distribuição de tamanho de poros. A área superficial específica foi calculada a partir da equação linearizada de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros é obtido pela determinação de mols adsorvidos ( $\eta$ ) na maior pressão relativa ( $p/p_0 \approx 1$ ) atingida na isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, condição em que se considera que todos os poros estão preenchidos com o adsorbato na forma líquida. O volume de microporos foi determinado através da equação de Dubinin-Radushkevich (DR) (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

#### 4.2.2.3 Distribuição de tamanho de poros (DTP)

Os poros de um material podem apresentar os mais diversos tamanhos, podendo ser classificados como microporos (com diâmetros menores que 20 Å), mesoporos (com diâmetros de 20 a 500 Å) e macroporos (com diâmetros maiores que 500 Å). A literatura descreve vários modelos que permitem determinar a distribuição do tamanho de poros (DTP) (THOMMES *et al.*, 2015).

Para obtenção das DTP, foi utilizado o método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (*NLDFT*), calculada a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. O método consiste no cálculo computacional de isotermas teóricas para vários tamanhos de poro, chamadas de kernel, levando em consideração os parâmetros de interação adsorbato-adsorbato, adsorbato-adsorvente e a geometria do poro. A DTP é obtida relacionando as isotermas de adsorção do kernel com a isoterma de adsorção experimental (RAVIKOVITCH *et al.*, 2000). As DTPs obtidas neste trabalho foram calculadas utilizando o método de *NLDFT* para poros do tipo cilíndrico.

#### 4.2.3 *Análise de cromatografia a gás com espectrometria de massas (CG-EM)*

O método cromatográfico utilizado foi o descrito pela ABNT (2017), com uma pequena modificação no *split* de 10 para 100, pois as concentrações utilizadas neste trabalho são maiores do que a proposta na norma.

A determinação da concentração de D5 e D4 na fase líquida foi feita utilizando um cromatógrafo a gás da marca *Agilent Technologies* modelo 7820A, acoplado a um espectrômetro de massas de mesma marca, modelo 5977B. Utilizou-se uma coluna capilar HP5-MS 5% fenil 95% dimetilsiloxano (25 m x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25µm de filme). As condições utilizadas podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições analíticas da cromatografia

Parâmetro	Condições
volume injetado	1 $\mu$ L
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da coluna	50 °C por 4 min, 15 °C/min até 180 °C por 2 min
Temperatura da fonte de íons	150 °C
Temperatura da linha de transferência	250 °C
Gás de arraste	Hélio a 1mL/min

Fonte: ABNT (2017)

Curvas de calibração de D4 e D5 foram obtidas usando 9 padrões com as concentrações 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800 e 1000 mg/L em n-octano.

#### 4.2.4 *Preparo das amostras*

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas da seguinte forma: todo material sólido foi transferido para um recipiente com volume de 4,5 mL, onde este foi levado para uma estufa a 100 °C por 30 min para que houvesse a retirada de umidade e outros compostos da superfície do material. Após esta etapa o frasco é preenchido com 4 mL da solução em estudo. O frasco foi vedado, agitado a 30 rpm utilizando um agitador de tubos TE-165 (TECMAL) a uma temperatura de  $20 \pm 2$  °C e a concentração da fase fluida foi determinada utilizando o CG-EM.

#### 4.2.5 *Influência do Solvente*

Quando se deseja determinar a concentração de siloxanos no biogás real, o procedimento utilizado atualmente é o borbulhamento do biogás em um solvente orgânico e análise deste solvente por cromatografia. O solvente utilizado geralmente é um hidrocarboneto ou um álcool,

sendo em sua maioria hidrocarbonetos (ABNT, 2017; OSHITA et al., 2010; YU et al., 2013); estes parecem ser mais adequados para a retenção de siloxanos. A partir do que foi exposto, foram escolhidos os solventes n-octano, isooctano e etanol, por possuírem pressão de vapor aceitável para o trabalho em solução.

Para determinar a influência dos solventes no processo de adsorção, foram preparadas soluções de D5 (85 mg/L) em etanol, n-octano e isooctano, foi escolhida esta concentração por ser uma concentração baixa, dentro na faixa trabalhada de 25 a 1000 mg/L, e que após a adsorção, ainda restariam siloxanos na fase fluída. A massa de adsorvente utilizada foi de 100 mg, esta massa foi escolhida para minimizar os erros durante a pesagem. As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia relatada na sessão 4.2.4 e agitado por 24h. Neste teste, os adsorventes utilizados foram a sílica azul representando materiais inorgânicos e o carbono ativado Nuchar representando materiais orgânicos com alto teor de carbono.

#### **4.2.6 *Prospecção de materiais***

Devido à grande variedade de materiais utilizados na retirada de siloxanos, foi realizada uma etapa de prospecção, para selecionar os materiais que obtivessem o melhor desempenho em meio líquido. Nesta etapa de prospecção de materiais, foi feito um teste de adsorção de um único ponto, agitado por 24 h, utilizando uma solução de D5 no solvente que obteve o melhor resultado na etapa de influência do solvente, com concentração de 85 mg/L que é suficiente para saturar os adsorventes, foram utilizados 100 mg de material adsorvente, previamente tratado de acordo com a sessão 4.2.4. Na literatura, existem vários trabalhos que utilizam diversos materiais para a adsorção de siloxanos em meio gasoso, sendo os mais utilizados os carbonos ativados, as sílicas e as zeólitas (OSHITA et al., 2010; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 2001; SIGOT et al., 2016). Por este motivo foram testados materiais comerciais como sílica gel azul e sílica gel branca, zeólita 13X, zeólita natural clinoptilolita, carbonos ativados Nuchar, Norit e C141S, e materiais de baixo custo ou produzidos a partir de resíduos, como o carbono P60 sintetizado a partir de garrafas PET, a sílica sintetizada a partir da areia de rejeito de estações de tratamento de esgoto, bauxita vermelha (minério de alumínio), bauxita bege, bauxita bege calcinada.

#### **4.2.7 Cinética de Adsorção**

Para o teste cinético de adsorção, foram preparadas soluções de 200 mg/L de D5 e D4 em n-octano, onde 100 mg dos materiais adsorventes que tiveram o melhor resultado na etapa de prospecção foram preparados de acordo com a metodologia citada anteriormente. As amostras de D5 e D4 foram coletadas em diversos intervalos de tempo até que o equilíbrio fosse atingido para todas as amostras.

#### **4.2.8 Curvas de equilíbrio de adsorção**

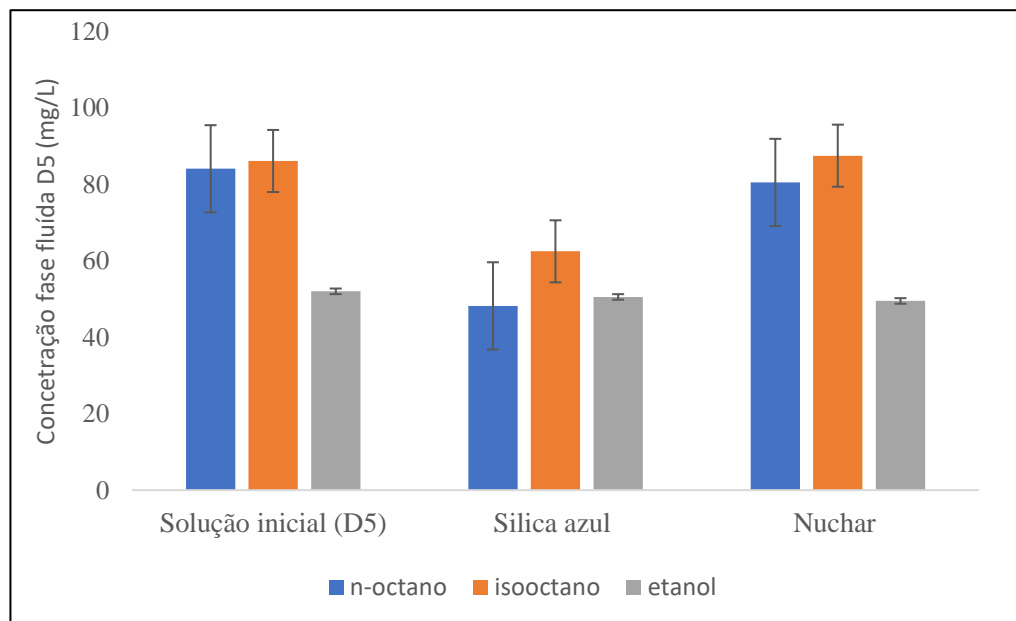
Os testes estáticos de adsorção foram realizados em uma sala com temperatura constante ( $20 \pm 2$  °C). As amostras utilizadas nestes testes foram as mesmas utilizadas na etapa de cinética de adsorção. Para cada batelada foi pesada uma massa de 100 mg de amostra, da bauxita e da sílica azul, e 20 mg da sílica branca e sílica de areia, esta massa menor foi utilizada pois nos testes com 100 mg a curva de equilíbrio não ficava completa, não foi possível aplicar a massa de 20mg para as outras amostras por limitações da quantidade de reagentes disponíveis. As concentrações iniciais utilizadas foram: 25, 50, 100, 200, 250, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L de cada um dos siloxanos estudados (D4 e D5) em n-octano. Cada uma das soluções foi transferida para dois recipientes diferentes, totalizando 20 amostras por batelada. Os frascos foram agitados por aproximadamente 200 horas, até que o equilíbrio fosse atingido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Influência do solvente

Como comentado anteriormente, a metodologia utilizada atualmente para determinar a presença de siloxanos em uma corrente de biogás consiste no borbulhamento deste gás em um solvente orgânico (ABNT, 2017). Este foi o passo inicial para se trabalhar com siloxanos em fase líquida, escolhendo solventes semelhantes para estudar o efeito deles no processo de adsorção. Os materiais escolhidos foram a sílica azul, representando materiais inorgânicos, e o carbono ativado Nuchar, representando os orgânicos. Os resultados podem ser observados na Figura 9.

Figura 9: Influência dos solventes n-octano, isooctano e etanol no mecanismo de adsorção de D5 em sílica azul e carbono ativado Nuchar, agitado por 24h.



Fonte: Autor (2020)

Da Figura 9, temos nas três barras da esquerda a solução inicial com as concentrações na fase fluída de D5. Em cada um dos solventes estudados podemos observar que, nas condições iniciais, as concentrações do siloxano em n-octano e em isooctano foram basicamente as mesmas



(85 mg/L), exceto para o etanol. Neste caso, a concentração foi menor (50 mg/L) devido à polimerização do siloxano D5 em D6 e D7. Esta polimerização pode ser observada nas análises cromatográficas (Figs. 17 a 19), que se encontram em anexo ao final da dissertação.

Os outros conjuntos de barras (do meio e da direita) representam a concentração na fase fluída de D5 após as 24 horas de adsorção, utilizando a sílica azul e o carbono ativado Nuchar. Observando os resultados para o adsorvente Nuchar, é possível observar que a concentração final e inicial basicamente se mantém constante para todos os solventes, indicando que não ocorreu adsorção de D5 no Nuchar. Em fase gasosa, este carbono ativado é um adsorvente com alta capacidade de adsorção de siloxanos (CABRERA-CODONY et al., 2014). É claro que o n-octano está afetando o mecanismo de adsorção com o Nuchar, aparentemente nas condições estudadas o Nuchar tem uma maior afinidade com o próprio solvente n-octano do que com o D5.

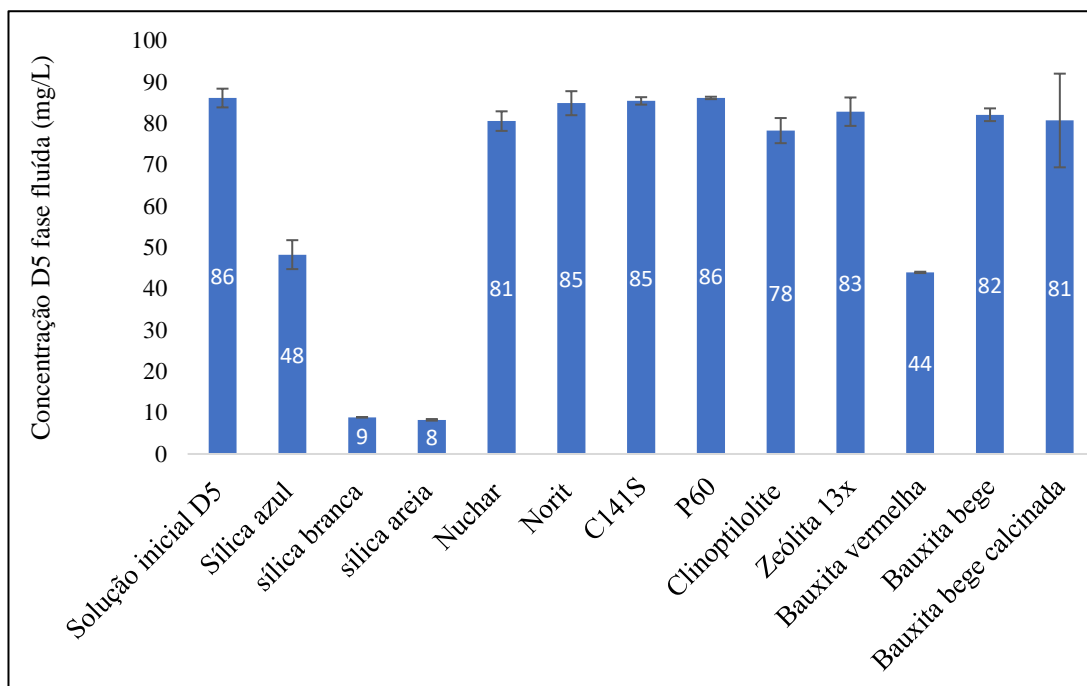
Para a sílica azul, observamos uma variação entre as concentrações inicial e a concentração após 24 horas de adsorção, nos solventes n-octano e isooctano, indicando que ocorreu a adsorção de D5. No entanto, para o etanol, não foi possível observar esta variação. Ou seja, a sílica adsorve melhor o siloxano no hidrocarboneto que no álcool. O que provavelmente ocorre é uma interferência do etanol no mecanismo de adsorção do D5, sendo o solvente adsorvido preferencialmente na superfície da sílica. A superfície da sílica contém grupos silanóis (Si-OH), que possuem caráter ácido, o que propicia ligações de hidrogênio com moléculas polares como o etanol (COTHER, 1998). Como o n-octano e isooctano não possuem o oxigênio necessário para a ligação de hidrogênio, o D5 é adsorvido mais favoravelmente.

Ainda no resultado da sílica azul, é possível observar que o n-octano obteve desempenho um pouco melhor que o isooctano, sendo este o solvente que menos interfere na adsorção de D5 em sílica azul. Este fato é interessante para esta aplicação, já que no problema real o siloxano está no biogás e o ele é constituído principalmente por metano, um hidrocarboneto apolar como o n-octano. Como o n-octano foi o solvente que menos interferiu na adsorção de D5, ele foi escolhido como solvente em todos os experimentos posteriores.

## 5.2 Prospecção de materiais

Para este ensaio foram utilizados materiais comerciais já empregados no tratamento de biogás (carbonos ativados, sílicas e zeólitas), além de materiais produzidos a partir de resíduos (sílica de areia e carbono ativado P58) e materiais de fácil obtenção e baixo custo (bauxitas). Os materiais produzidos a partir de resíduos e de baixo custo, são os mais interessantes do ponto de vista econômico já que a tecnologia mais utilizada na remoção de siloxanos do biogás é a de adsorção não regenerativa (CABRERA-CODONY *et al.*, 2018). Os resultados dos testes de adsorção (ponto único de equilíbrio) podem ser observados na Figura 10.

Figura 10: Concentrações de D5 na fase fluida, após 24 h de adsorção sob agitação a 30 rpm, dos diversos materiais testados neste trabalho.



Fonte: Autor (2020)

É possível observar que, semelhantemente ao que ocorreu no estudo da influência do solvente, todos os carbonos ativados testados tiveram um baixo desempenho na adsorção de siloxano, devido provavelmente a uma maior afinidade com o solvente orgânico. Esta constatação não descarta que os carbonos ativados possam ser bons adsorventes em fase gás

(biogás). Outro material que não obteve resultados satisfatórios com este solvente foram as zeólitas, neste caso provavelmente por questões estruturais (tamanho de poro). Esta suposição será analisada na etapa de caracterização textural.

As sílicas testadas, inclusive a sintetizada da areia de rejeito, mostraram adsorver siloxanos em quantidade considerável, sendo a sílica comercial branca a que obteve um melhor resultado, seguida da sílica de areia. Outro material que mostrou um potencial na adsorção de siloxanos foi a bauxita vermelha, que obteve um resultado semelhante a sílica azul.

A partir deste teste, foram selecionados os materiais utilizados nas etapas posteriores, sendo eles: a sílica branca, a sílica azul, a sílica de areia e a bauxita vermelha.

### **5.3 Caracterização dos materiais**

As caracterizações realizadas neste trabalho foram focadas nos materiais que obtiveram o melhor desempenho na etapa de prospecção descrita anteriormente.

#### **5.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A análise de Fluorescência de Raios-X utilizada neste trabalho foi a semiquantitativa, também conhecida como *standardless*. Este método é indicado para amostras desconhecidas; assim o equipamento não utiliza nenhum padrão para quantificação dos elementos químicos (NASCIMENTO, 1999). Este método é baseado na medição dos picos, proporcionais à quantidade de átomos que a linha espectral produziu. Porém, o método apresenta algumas limitações que podem variar de acordo com a superfície dos picos, a natureza dos elementos presentes na amostra, repartição dos elementos no volume analisado e geometria da superfície analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Na Tabela 7, observa-se a composição química dos materiais que mais se destacaram na etapa de prospecção e da areia de esgoto calcinada utilizada como matéria prima na síntese da sílica de areia.

Tabela 7: Composição química, em óxidos, da bauxita vermelha, sílica de areia, areia calcinada sílica azul e sílica branca

Compostos (m/m %)	Sílica branca	Sílica azul	Bauxita	Areia calcinada	Sílica areia
SiO <sub>2</sub>	99,25	97,77	10,48	73,27	96,35
CaO	0,56	0,45	0,19	6,77	0,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,22	36,79	5,02	1,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	46,07	6,34	1,59
K <sub>2</sub> O	-	-	0,36	3,27	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	3,245	0,85	-
MnO	-	-	0,95	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	14,89	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,43	-	-
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,92	-	-	-
ZnO	-	-	-	0,06	-
SrO	-	-	-	0,18	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	2,16	-
Cl	-	0,64	-	-	0,10
SO <sub>3</sub>	-	-	-	2,09	-

Fonte: Autor (2020)

Para as sílicas comerciais, como esperado, existe elevado teor de silício (99,25 e 97,77 % em massa para sílica branca e azul respectivamente); a sílica azul apresenta uma pequena diferença devido à presença de cobalto, que é utilizado como indicador de umidade.

A bauxita é o minério utilizado como matéria prima para a produção de alumínio e, como esperado, possui uma maior concentração de alumínio em sua composição, 46,07 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A cor das bauxitas depende do teor de ferro e de outras impurezas presentes, sendo as mais comuns as bauxitas vermelhas, com alto teor de óxidos de ferro e pobre em sílica, e as bauxitas brancas ou cinzas, pobres em ferro e ricas em sílica (PILUSKI; HOTZA, 2008). A partir da Tabela 7 é possível constatar que a bauxita utilizada neste trabalho é a chamada bauxita

vermelha, com grande quantidade de óxido de ferro (36,79%) e pequena quantidade de sílica (10,48%). A bauxita é o material com a composição química mais diversa se comparado aos outros que apresentam uma grande quantidade de sílica, podendo ser um bom parâmetro para observar como a composição química do material influencia na adsorção de siloxanos..

A partir dos dados da areia calcinada em comparação com a sílica de areia, nota-se que a síntese do material levou à composição esperada, com um aumento significativo da quantidade de sílica de 73,27 % para 96,35 % e uma diminuição de todos os outros compostos. A presença de uma pequena quantidade de cloro indica que a etapa de lavagem poderia ter sido realizada em maior tempo para a remoção completa do cloreto. A composição da sílica de areia se assemelha muito à composição das sílicas comerciais.

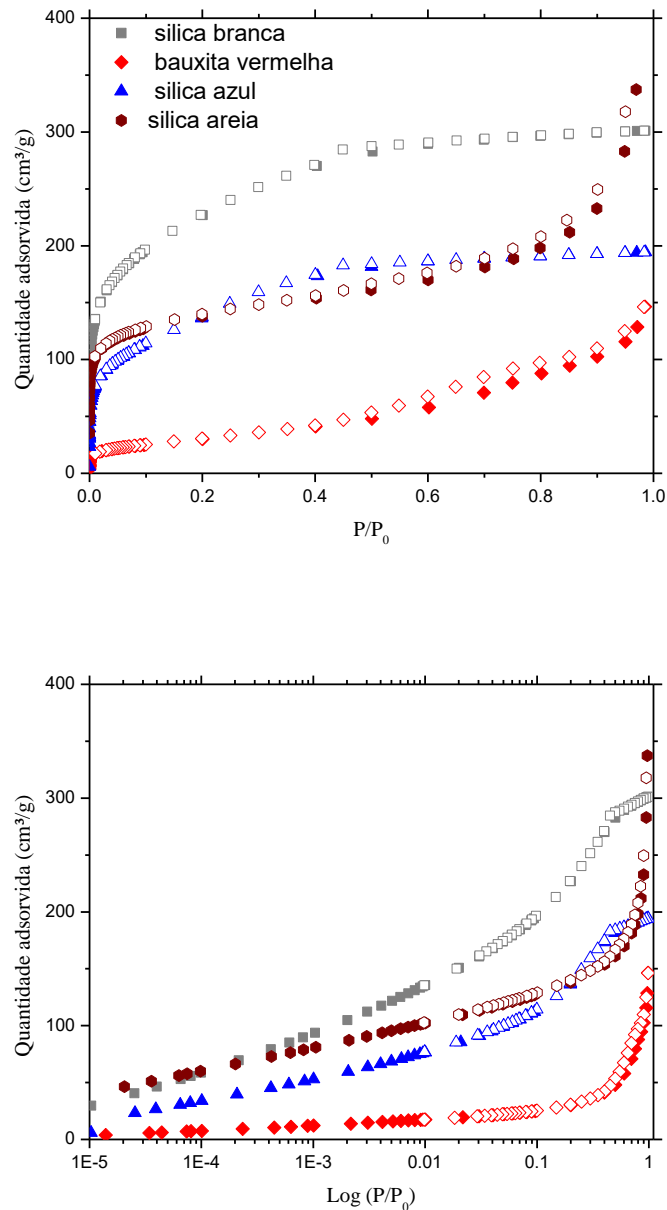
### **5.3.2 Caracterização Textural**

#### **5.3.2.1 Isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K**

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos materiais que obtiveram um melhor desempenho na etapa de prospecção, podem ser observadas na Figura 11. Para a sílica azul e branca, é possível constatar que a isoterma é do tipo I (b), característica de materiais com uma faixa de tamanho de poros que vai de microporos mais largos a mesoporos mais estreitos (THOMMES *et al.*, 2015). A isoterma então atinge um patamar de saturação e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite, definido pelo volume de poros acessíveis (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Já para a bauxita vermelha não é possível identificar claramente qual o tipo de isoterma, mas é possível constatar que ocorre uma maior adsorção em pressões relativas maiores e a presença de uma leve histerese a partir de  $p/p_0 = 0,5$ , sugestivo da presença de pequena fração de mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 11: Isotermas de nitrogênio a 77 K. Os símbolos fechados representam a adsorção e os abertos representam a dessorção.



Fonte: Autor (2020)

Observando a isoterma da sílica de areia nas pressões relativas mais baixas (abaixo de 0,2 de pressão relativa), é possível notar que o “joelho” seguido de um patamar indica a formação da monocamada. O comportamento desta curva indica a presença de microporos, além de uma área superficial muito semelhante a sílica azul (THOMMES *et al.*, 2015). Também é possível notar que em pressões relativas a partir de 0,4 ocorre a formação de leve histerese, indicativa da presença de poros maiores (mesoporos). Quando a pressão parcial fica acima de 0,9 existe

um grande aumento do volume adsorvido, o que pode estar relacionado ao preenchimento de N<sub>2</sub> em macroporos ou nos vazios entre os aglomerados de partículas (ZHU; TAY; MA, 2007).

Os resultados de volume total de poros, volume de microporos e área superficial específica ( $S_{BET}$ ) são importantes parâmetros para se entender características e mecanismos do processo de adsorção. Na Tabela 8 é possível observar os dados de caracterização textural obtidos a partir da isoterma de N<sub>2</sub> a 77 K da sílica branca, sílica azul, sílica de areia e bauxita. Já na Tabela 9, são apresentados os dados de caracterização textural, disponíveis na literatura, dos demais materiais estudados, na tentativa de identificar nestas propriedades o possível motivo da sua baixa performance durante os testes de adsorção.

Os dados encontrados na Tabela 8 para as sílicas comerciais e bauxita estão de próximos dos mencionados na literatura (JUNG; LEE; JURNG, 2017; NAM *et al.*, 2013; PILUSKI; HOTZA, 2008). A sílica de areia tem uma estrutura muito semelhante a sílica azul, além de terem composição química (Tabela 7) também muito semelhante, estes são bons indicativos de que este material tenha um rendimento semelhante aos das sílicas comerciais para a adsorção de siloxanos.

Observando os dados da sílica azul e branca é possível notar que existe uma diferença considerável entre as características texturais das duas, apesar de serem sílicas gel comerciais. Esta diferença pode estar relacionada ao fato das sílicas serem produzidas por fabricantes diferentes. Os dados de área superficial específica, volume total de poros, volume de microporos e microporosidade podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8: Propriedades texturais dos materiais obtidas através das isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K.

Material	BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Microporosidade (%)
Sílica Branca	795	0,47	0,29	62,83
Sílica azul	472	0,30	0,17	54,91
Bauxita vermelha	104	0,23	0,04	15,43
Sílica areia	512	0,44	0,20	44,62

Fonte: Autor (2020)

Tabela 9: Propriedades texturais disponíveis na literatura

Materiais	BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Microporosidade (%)	Referencias
Carbano ativado C141S	1044	0,46	0,40	85,71	(DE OLIVEIRA et al., 2020)
Carbano ativado Norit RB4	957	0,46	0,32	73,38	(DE OLIVEIRA et al., 2020)
Carbano ativado NUCHAR	1757	1,2	0,67	56,30	(CABRERA-CODONY et al., 2014)
Carbano ativado denominado P58	1920	-	0,63	-	(PARRA et al., 2002)
Zeólita comercial 13 X	515	0,45	0,30	65,64	(BEZERRA et al., 2014)
Zeólita natural clinoptilolita	84	0,05	0,025	47,92	(MANSOURI et al., 2013)
Bauxita bege	10	0,06	-	-	(PRADO et al., 2012)
Bauxita bege calcinada	124	0,21	-	-	(PRADO et al., 2012)

Para a adsorção de siloxanos em correntes gasosas, a literatura diz que uma maior área superficial e volume de poros é recomendada (OSHITA *et al.*, 2010). No entanto, para a adsorção em fase líquida, outros fatores provavelmente influenciaram a adsorção dos siloxanos. A julgar somente pelas características texturais, o carbono ativado Nuchar teria uma grande capacidade de adsorção com seus 1757 m<sup>2</sup>/g de área específica e 1,2 cm<sup>3</sup>/g de volume de poros, sendo o material que tem a maior área superficial e volume de poros dos estudados. Cabrera-Codony et al., (2014) utilizou o Nuchar e Norit RB3 como adsorvente em testes de *breakthrough*, utilizando uma concentração de 1000 ppm v/v de D4 em uma corrente de N<sub>2</sub>, conseguindo capacidades de adsorção de 989 e 480 mg/g respectivamente. Já nos nossos testes em meio líquido, foi possível observar tanto na etapa de teste de solvente como na prospecção de materiais, que tanto o Nuchar como o Norit RB4 obtiveram rendimentos insatisfatórios se comparados as sílicas comerciais, apesar destas terem áreas BET e volumes de poros inferiores ao Nuchar. Como todos os carbonos ativados utilizados nos testes tiveram um baixo



desempenho, pode-se supor que materiais com alto conteúdo de carbono não seja o mais adequado para estes testes em meio líquido em virtude da sua grande afinidade por todos os solventes avaliados (alcanos e álcoois). A prospecção em meio líquido, neste caso, torna-se inconclusiva. Já materiais inorgânicos, como as sílicas, podem ser avaliados no processo de adsorção de siloxanos em meio líquido.

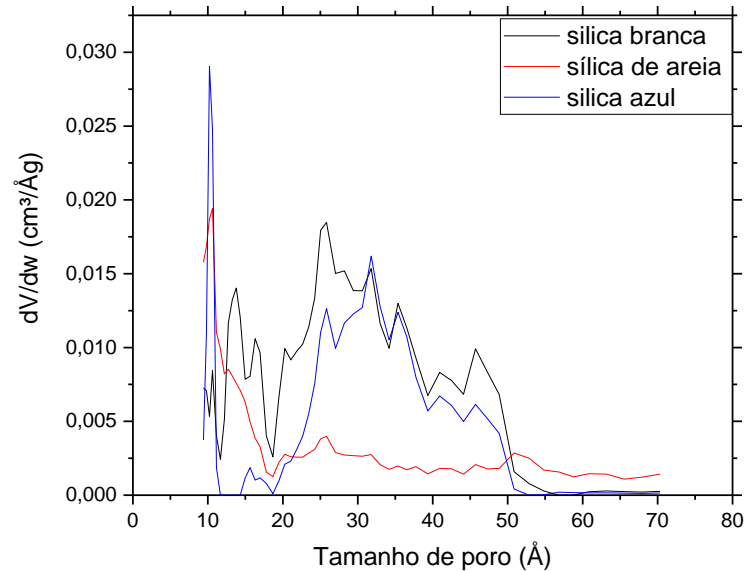
Apesar da bauxita bege e a zeólitas serem materiais inorgânicos, os seus desempenhos na etapa de prospecção foram ruins. Para a bauxita, a pequena adsorção de siloxanos provavelmente é devida a sua baixa área superficial e volume de poros. Já a zeólita 13X, com área específica bem semelhante as sílicas, tem um diâmetro cinético de 9,5 Å (SIGOT et al., 2016), sendo que o D4 tem um diâmetro cinético de 10 Å (HAMELINK; SIMON; SILBERHORN, 1996). Com isto as moléculas de siloxanos não conseguiriam ingressar nos poros da zeólita, resultando em uma baixa capacidade de adsorção (Figura 10).

#### 5.3.2.2 Distribuição de tamanho de poros (DTP)

A Figura 12 mostra as DTPs da sílica gel azul e branca e da sílica de areia, obtidas a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Para as sílicas branca e azul, constata-se uma distribuição de tamanho de poros na faixa de 10 a 50 Å. As DTPs confirmam portanto a presença de microporos largos (supermicroporos) e mesoporos estreitos, que já eram esperados a partir do formato das isotermas de N<sub>2</sub>. Já para a sílica de areia existe uma grande variação do tamanho de poros que vão de 10 a 400 Å. Observando os resultados da DTP para a sílica de areia, é notável um pico do grafico em 10 Å seguido de uma grande variedade de tamanhos de poros até mais que 70 Å.

O diâmetro cinético aproximado do D4 é de 10 Å (10,8 x 10,3 Å) (HAMELINK; SIMON; SILBERHORN, 1996) e, considerando que o D5 é muito semelhante ao D4, pode-se estimar que o tamanho do D5 seja pouco maior que 10 Å. A existência de zonas de tamanho de poros na faixa de 10 Å a 50 Å faz com que a adsorção dos siloxanos D4 e D5 seja fisicamente possível.

Figura 12: Distribuição do tamanho de poros (DTP) da sílica azul, sílica branca e sílica de areia, calculada pelo método NLDFT



Fonte: Autor (2020)

Existem trabalhos na literatura (YU *et al.*, 2013) que afirmam que o tamanho de poros mais interessante para a adsorção de siloxanos são os que estão na faixa de 17 a 30 Å. Observando a Figura 12, percebe-se que exatamente nesta faixa a sílica branca tem uma maior quantidade de poros, seguida da sílica azul e da sílica de areia. Além disso, a sílica azul tem uma quantidade muito maior de poros em 10 Å do que a sílica de branca, estes poros por serem demasiado estreitos para acesso dos siloxanos estudados, o que pode acarretar em uma diminuição no desempenho da sílica azul. O mesmo pode ocorrer na sílica de areia que, apesar de não ter muitos poros na faixa de 20 a 50 Å em comparação as sílicas comerciais, apresenta uma fração não desprezível de poros acima de 50 Å, que provavelmente contribuem na difusão e adsorção de siloxanos.

Analisando a distribuição do tamanho de poros, e as características texturais e químicas é esperado que a sílica branca esteja entre os materiais com melhor desempenho na adsorção de siloxano.

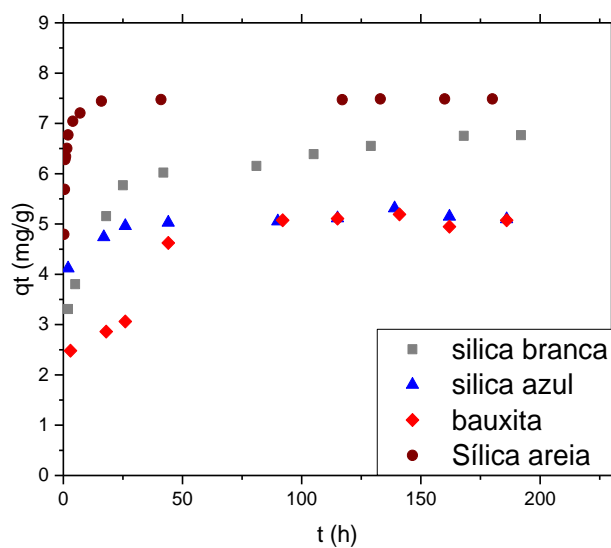
## 5.4 Cinética de adsorção

Neste trabalho a cinética de adsorção foi feita para o D4 e D5 nos seguintes materiais: sílica branca, sílica azul, sílica de areia e bauxita. Para os dados obtidos nesta etapa, a concentração adsorvida (m/m) em função do tempo foi calculada para cada valor medido de concentração da fase líquida  $c_t$  (Equação 4).

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (4)$$

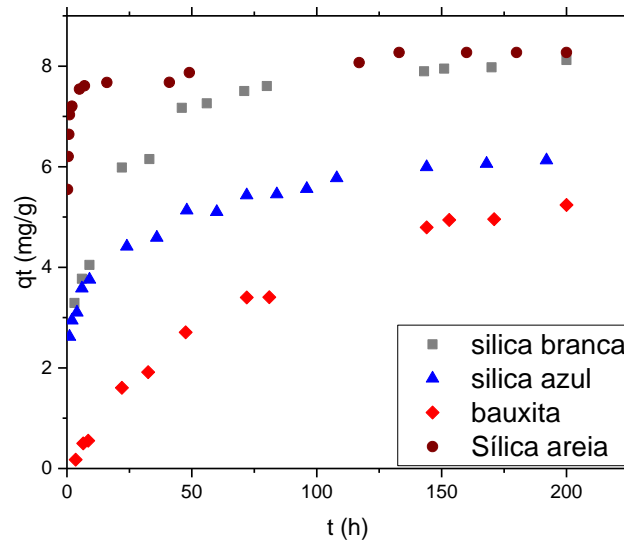
Onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida em  $\text{mg}_{\text{siloxano}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$  no instante  $t$ ,  $V$  é o volume de solução, em L,  $m$  é a massa de adsorvente, em g, e  $c_0$  e  $c_t$  são as concentrações inicial e no instante  $t$  de siloxano na fase fluída, ambos em  $\text{mg/L}$ . Os gráficos da quantidade adsorvida no instante  $t$  em função do tempo para o D4 e D5 podem ser observados na Figura 13 e 14.

Figura 13: Dados cinéticos do D4 a 20 °C, a partir de uma concentração inicial de D4 em n-octano de 200 mg/L e agitado a 30 rpm



Fonte: Autor (2020)

Figura 14: Dados cinéticos do D5 a 20 °C, a partir de uma concentração inicial de D4 em n-octano de 200 mg/L e agitado a 30 rpm



Fonte: Autor (2020)

Em todas as curvas cinéticas de adsorção das figuras 13 e 14, percebe-se que a quantidade adsorvida aumenta com o tempo de contato. Nas duas sílicas comerciais, este aumento é mais acentuado nas primeiras 50 h. Essa alta remoção no início do processo também é decorrente de uma maior área superficial disponível do adsorvente para a adsorção dos siloxanos (BULUT; TEZ, 2007). Já a bauxita tem um aumento menos acentuado devido a sua baixa área superficial observada nos resultados de BET. A sílica de areia atinge o patamar de equilíbrio em um menor tempo, se comparado as outras amostras, ocorrendo nas primeiras 24 h para ambos os siloxanos. Esta diferença nos tempos de equilíbrio pode estar relacionada ao fato da sílica de areia ter uma granulometria menor que as outras amostras, fazendo com que esta tenha uma área de contato maior, facilitando assim a disponibilidade dos sítios disponíveis para a adsorção. Além disso pela análise textural, este material tem uma fração de poros maiores que as sílicas comerciais, o que facilitaria a difusão das moléculas e proporcionaria uma cinética mais acelerada.

Tipicamente, após um dado intervalo de tempo, ocorre diminuição acentuada da velocidade de adsorção, pois a maior parte dos sítios encontra-se ocupada. Nesse caso, os últimos sítios são ocupados após a difusão do adsorbato para as partes mais internas do adsorvente até que

todos estejam ocupados e assim ocorre o equilíbrio (BULUT; TEZ, 2007). O tempo de equilíbrio variou entre os siloxanos e podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10: Tempos de equilíbrio

Material	D4 (h)	D5 (h)
Sílica branca	50	75
Sílica azul	50	100
Sílica areia	25	50
Bauxita	100	150

Fonte: Autor (2020)

Esta cinética lenta é esperada já que a literatura relata que o D4 tem uma cinética relativamente lenta em meio líquido, o mesmo é aplicado ao D5 (AJHAR et al., 2010). Após o equilíbrio ser atingido é possível observar nas Figuras 13 e 14, que para ambos os siloxanos o comportamento dos materiais é semelhante, sendo que o tempo de equilíbrio em todas as amostras é menor para o D4 (Tabela 10), este fato ocorre devido ao D4 ser um pouco menor que o D5 o que facilita o acesso aos poros. As capacidades de adsorção da sílica branca e sílica de areia tem valores próximos, do mesmo modo acontece com a bauxita e a sílica azul em ambos os siloxanos. Mas como a cinética foi feita considerando um ponto de equilíbrio, a capacidade de adsorção destes materiais foi discutida mais detalhadamente na etapa de equilíbrio de adsorção.

## 5.5 Equilíbrio de adsorção

Neste trabalho o equilíbrio de adsorção foi feito para o D4 e D5 nos seguintes materiais: sílica branca, sílica azul, bauxita e sílica de areia. Para todos os dados obtidos nesta etapa, o cálculo da concentração adsorvida (m/m) em equilíbrio com a concentração no líquido foi feito através da Equação (5).

$$q_e = \frac{(c_i - c_e)V}{m} \quad (5)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida em  $\text{mg}_{\text{siloxano}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$  no equilíbrio,  $V$  é o volume de solução, em L,  $m$  é a massa de adsorvente, em g, e  $c_i$  e  $c_e$  são a concentração inicial e no equilíbrio de siloxano na fase fluída, ambos em  $\text{mg/L}$ .

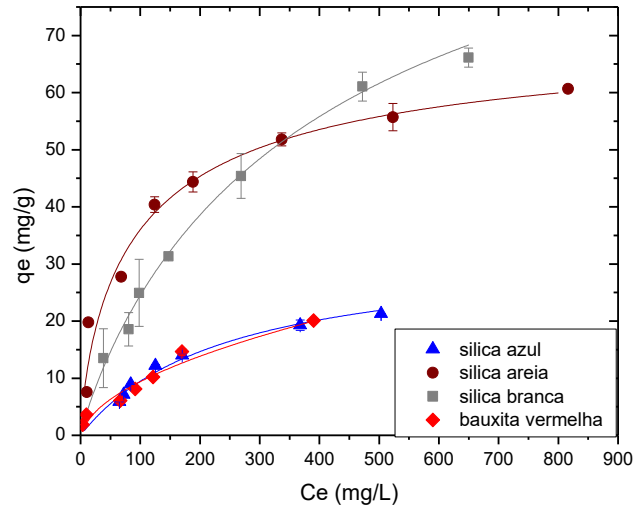
Isotermas de equilíbrio nos fornecem várias informações importantes como: quantidade máxima adsorvida, interações entre adsorvente/adsorbato, entre outras. Estes parâmetros são importantes na escolha de materiais viáveis para determinada aplicação e no dimensionamento de colunas de adsorção (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Todos os dados obtidos foram analisados em função da capacidade de adsorção dos siloxanos estudados (D4 e D5) de acordo com a Equação 5, com tempo suficientemente longo para não se registrarem variações da concentração no líquido (equilíbrio termodinâmico).

Como sabemos, as isotermas de equilíbrio são importantes para projetos de sistemas de adsorção/dessorção e que a correlação dos dados de equilíbrio com equações teóricas ou empíricas é essencial para o estabelecimento de parâmetros de afinidade adsorvente/adsorbato. Para descrever a relação de equilíbrio entre a concentração de D4 e D5 adsorvidos em solução foi utilizado o modelo de Sips, que está descrito na Equação (1). Para avaliar o erro entre o ajuste e os dados experimentais foi utilizado o teste estatístico  $\chi^2$  como definido na equação 6.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{eexp} - q_{emod})^2}{q_{tmod}} \quad (6)$$

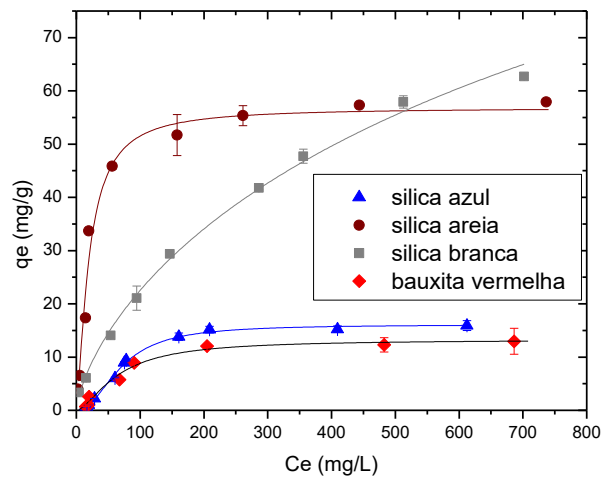
onde  $q_{eexp}$  e  $q_{emod}$  são a capacidades de adsorção correspondentes aos dados experimentais e aos calculados pelo modelo. As isotermas de adsorção de D4 e D5 nos materiais estudados e o modelo de Sips ajustado a cada conjunto de dados podem ser observadas nas Figura 15 e 16 respectivamente.

Figura 15: Isotermas de adsorção de D4 a 20°C, da sílica azul, sílica branca, sílica de areia e bauxita após agitação por aproximadamente 200 h e ajuste pelo modelo de Sips.



Fonte: Autor (2020)

Figura 16: Isotermas de adsorção de D4 a 20°C, da sílica azul, sílica branca, sílica de areia e bauxita após agitação por aproximadamente 200 h e ajuste pelo modelo de Sips.



Fonte: Autor (2020)

Os parâmetros de equilíbrios do modelo de Sips para o D4 e D5 podem ser observados na Tabela 12 e 13 respectivamente.

Tabela 11: Parâmetros de equilíbrio do modelo de Sips, da isotermas de D4 a 20°C

Sips	sílica azul	sílica branca	Bauxita	Sílica de areia
$K_S$ (L/mg)	0,004	0,004	0,0001	0,030
$Q_{max}(mg/g)$	32	116	54,84	72
$X^2$	0,393	0,677	2,00	0,570
$R^2$	0,989	0,996	0,972	0,969
$n_s$	1,00	0,89	0,54	0,76

Fonte: Autor (2020)

Tabela 12: Parâmetros do modelo de equilíbrio de Sips, da isotermas de D5 a 20°C

Sips	sílica azul	sílica branca	Bauxita	Sílica de areia
$K_S$ (L/mg)	0,0001	0,006	0,001	0,015
$Q_{max}(mg/g)$	16	178	13	59
$X^2$	0,17	0,484	1,10	3,14
$R^2$	0,995	0,997	0,980	0,981
$n_s$	2,136	0,707	1,614	1,399

Fonte: Autor (2020)

Alguns dos materiais estudados ainda não alcançaram o patamar de saturação, assim é importante o uso de modelos termodinâmicos para que seja possível prever o comportamento das curvas até que o patamar de saturação seja alcançado e a capacidade máxima de adsorção do material seja encontrada.



Da Figura 15, é possível observar que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração, com isoterma do tipo favorável ( $d^2q/dC^2 < 0$ ). Para a sílica azul e bauxita é possível notar claramente um patamar de saturação; já para a sílica branca e sílica de areia, temos uma curva que parece estar se inclinando para a formação de um patamar de saturação a concentrações mais altas que as testadas. Na Figura 16 o patamar de saturação é atingido por todas as amostras exceto para a sílica branca que, semelhante à Figura 15, começa a se inclinar para a formação de um patamar de saturação a concentrações mais altas.

É possível constatar que a sílica de areia consegue adsorver mais que a sílica branca comercial a baixas concentrações (abaixo de 300 mg/L), ou seja, em sistemas bem diluídos, como é o caso do biogás, a sílica de areia pode ser mais eficiente. Este fato ocorre com ambos os siloxanos, sendo mais evidente para o D5. Na Tabela 11 podemos observar as capacidades de adsorção destes materiais no equilíbrio.

Tabela 13: Capacidades de adsorção máximas de siloxanos, em meio líquido, próximos ao equilíbrio (700 mg/L)

Material	D4 (mg/g)	D5(mg/g)
Sílica branca	66	60
Sílica azul	21	16
Sílica areia	55	58
Bauxita	20	13

Fonte: Autor (2020)

Como relatado anteriormente a literatura diz que as características texturais que mais influenciam a adsorção em meio gasoso são a área superficial, volume de poros e o tamanho de poros na faixa de 17 a 30 Å (OSHITA *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2013). Dos materiais estudados a sílica branca foi a que apresentou as melhores características texturais para adsorção de siloxanos de acordo com o que é descrito na literatura, inclusive em alguns trabalhos comparativos entre uma sílica, um carvão ativado e uma zeólita, a sílica obteve o melhor desempenho na adsorção de siloxanos em fase gasosa (SIGOT *et al.*, 2016). Observando a Tabela 10, a sílica branca obteve o melhor desempenho nos dois siloxanos como já era

esperado. No entanto, em meio líquido, a interação da química superficial pode também influenciar na adsorção de siloxanos, já que a sílica de areia - com características texturais inferiores - atingiu uma capacidade de adsorção semelhante a sílica branca e mesmo superior a baixas concentrações. Apesar de ambos os adsorventes serem essencialmente constituídos de SiO<sub>2</sub>, a sílica de areia (com sua granulometria mais fina) pode conter uma maior densidade de grupos silanóis terminais (Si-OH) na sua superfície, os quais interagem com os siloxanos através de ligações de hidrogênio (SIGOT; DUCOM; GERMAIN, 2015). Outro fato que demonstra a influência da química superficial do adsorvente na adsorção de siloxanos em meio líquido é a comparação entre a sílica de areia e a sílica azul, ambas com áreas BET e volumes de poros semelhantes. Apesar de ambas terem também composição com alta quantidade de silício, a capacidade de adsorção de siloxanos foi bastante diferente, sendo a da sílica azul muito inferior à da sílica de areia. Este fato provavelmente ocorre devido à sílica azul ter sua superfície coberta de uma tintura azulada a base de cobalto, como observado nos resultados de FRX, o que pode estar influenciando a química superficial do material impactando na adsorção dos siloxanos em meio líquido. A bauxita, apesar de ter uma área superficial inferior a sílica azul e um tamanho de poro aparentemente maior, este obteve resultados muito semelhantes. Uma das hipóteses é que esteja ocorrendo uma possível ligação Fe-O-Si, como relatado por Swedlund e Webster (1999).

A partir dos dados recolhidos neste trabalho foi feita uma comparação com o reportado na literatura, sendo que não foi possível encontrar nenhum trabalho de adsorção de siloxanos em meio líquido. Por este motivo foram utilizados trabalhos em sistemas gasosos que utilizavam a sílica branca comercial como adsorvente para comparação.

Existe uma grande variedade de capacidades de adsorção em sílica gel, tanto para o D4 como para o D5, pois os trabalhos calculam a capacidade de adsorção partindo de um ponto único de equilíbrio, devido à dificuldade de se trabalhar com siloxanos em estado gasoso.

A menor capacidade encontrada para o D4 foi a descrita por Nam *et al.*, (2013) que fez testes em batelada utilizando uma fase gasosa contendo D4 a uma concentração inicial de 7,15 mg/L, obtendo uma capacidade de adsorção de 56 mg/g. Já Sigot *et al* (2015) utilizando curvas de breakthrough, partindo de uma concentração inicial de 30 mg/L, chegando a uma capacidade de adsorção de 148 mg/g. A maior capacidade de adsorção reportada para o D5 foi a publicada em Nam *et al.*, (2013): partindo de uma concentração de 7,16 mg/L, obtiveram uma capacidade de adsorção de 129 mg/g. Jung *et al* (2017) reportaram uma capacidade de adsorção de 31,2

mg/g utilizando curvas de breakthrough, em equilíbrio com uma concentração de alimentação de 4 mg/L. Não foi possível encontrar trabalhos em meio gasoso, utilizando sílica gel como adsorvente, com concentrações no gás semelhantes às utilizadas neste trabalho. Trabalhar com concentrações menores em fase líquida é relativamente difícil, porém o modelo de Sips aplicado à sílica de areia indica concentrações adsorvidas de D5 a volta de 35 mg/g em equilíbrio com 25 mg/L no meio líquido (Figura 16). Para uma justa comparação dos resultados com os dados da literatura, ensaios em meio gasoso com estas sílicas mais promissoras (branca e de areia) são mandatórios.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de diversos adsorventes na remoção de siloxanos em meio líquido. Da prospecção de materiais e teste de solventes foi possível constatar que os materiais com alto teor de silício são mais adequados para a adsorção de siloxanos em meio líquido apolar. Materiais com alto teor de carbono são ineficientes utilizando o método estudado, provavelmente pela competição com o solvente orgânico apolar utilizado. Considerando que os materiais com alto teor de silício são mais eficientes nestas condições, sintetizou-se com sucesso um adsorvente micro/mesoporoso a partir da areia de rejeito da estação de tratamento de esgotos de Quixadá/Ce, que apresentou uma composição química e características texturais semelhantes às sílicas comerciais. A sílica de areia teve um desempenho muito semelhante a sílica branca quanto às capacidades máximas de adsorção de siloxanos em meio líquido. Como a sílica é descrita como um bom adsorvente de siloxanos em sistemas gasosos reais, este fato sugere que a sílica de areia poderia ser utilizada como meio para retenção de siloxanos. Note-se que a sílica de areia apresenta capacidade de retenção superior à sílica branca comercial em baixas concentrações e uma cinética de transferência de massa bastante mais favorável, o que pode ser explicado pela presença de uma fração de mesoporos de condução dos siloxanos aos sítios preferenciais de adsorção, que são aqueles com dimensão em torno de 17 a 30 angstroms. Apesar da dificuldade de comparação dos resultados com a literatura, é notável que os adsorventes tenham tido capacidades de adsorção em fase líquida da mesma ordem de grandeza das reportadas para sistemas gasosos. Por se tratar de um teste de fácil implementação (fase líquida), pode ser usado para a prospecção de novos adsorventes inorgânicos para posterior aplicação em condições reais.

### **Sugestões de trabalhos futuros**

- Realizar estudo mais aprofundado da química superficial da sílica de areia e como se dá o mecanismo de adsorção dos siloxanos.
- Realizar experimentos em meio gasoso (gás inerte ou biogás) para avaliar se o comportamento observado no sistema líquido se assemelha ao que ocorre no sistema gasoso.
- Explorar modificações na rota de síntese da sílica de areia a fim de obter um material com porosidade mais elevada e concentrada dentro da faixa recomendada para a adsorção de siloxanos.

## REFERENCIAS

- ABNT. NBR 16560, **Biogás e biometano- Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com impingers**, Rio de Janeiro. [s.n.] 2017.
- AJHAR M.; TRAVESSET M.; YÜCE S.; MELIN T., Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 2913–2923, 2010.
- ALBERTSEN, A., **Silicium im Deponiegas – Risikominderung durch Vorbehandlung**, Berlin, [s.n] pp. 367–384. 1998
- APPELS L.; BAEYENS J.; DEGRE, J.; DEWIL R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 34, p. 755–781, 2008.
- ARESPACOCCHAGA N. de.; VALDERRAMA C.; MESA C.; BOUCHY L.; CORTINA J. L. “Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications”, **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 593–603, 2014.
- ARESPACOCCHAGA N. de.; VALDERRAMA C.; RAICH-MONTIU J.; CREST M.; MEHTA S.; CORTINA J. L. N. “Understanding the effects of the origin, occurrence, monitoring, control, fate and removal of siloxanes on the energetic valorization of sewage biogas-A review”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 366–381, 2015.
- ARNOLD, M., **Reduction and monitoring of biogas trace compounds**; Espoo, VTT, 2009. 84p v.1.
- BAK, C. U.; LIM, C. J.; LEE, J. G.; KIM, Y. D.; KIM, W. S. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. July 2018, p. 542–549, 2019.
- BEZERRA, D. P.; SILVA, F. W.M.Da; MOURA, P.A.S.De; SOUSA, A.G.S.; VIEIRA, R.S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; AZEVEDO, D.C.S. CO<sub>2</sub> adsorption in amine-grafted zeolite 13X. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 314–321, 2014.
- BOADA, E.; SANTOS-CLOTAS, E.; BERTRAN, S.; CABRERA-CODONY, A.; MARTÍN, M. J.; BAÑERAS, L.; GICH, F.. Potential use of *Methylibium* sp. as a biodegradation tool in organosilicon and volatile compounds removal for biogas upgrading. **Chemosphere**, v. 240, 2020.
- BOULINGUIEZ, B.; CLOIREC, P. LE. Biogas pre-upgrading by adsorption of trace compounds onto granular activated carbons and an activated carbon fiber-cloth. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 935–944, 2009.
- BROOKE, D.; CROOKES M.; GRAY D. ROBERTSON S., **Environmental Risk Assessment Report: Dodecamethylcyclohexasiloxane**. Environment Agency, 2009.
- BULUT, Y.; TEZ, Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 2, p. 160–166, 2007.

CABRERA-CODONY, A.; MONTES-MORÁN, M. A.; SÁNCHEZ-POLO, M.; MARTÍN, M. J.; GONZALEZ-OLMOS, R. Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 12, p. 7187–7195, 2014.

CABRERA-CODONY, A.; GEORGI, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; VALDÉS, H.; MARTÍN, M. J., Zeolites as recyclable adsorbents / catalysts for biogas upgrading: Removal of octamethylcyclotetrasiloxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 820–827, 2017

CABRERA-CODONY, A.; SANTOS-CLOTAS, E.; ANIA, C. O.; MARTÍN, M. J., Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, n. January, p. 565–573, 201

COTHER, L. D., **Hydrogen Bonding in Silanols and their Adducts**, 1998. Tese (Doutorado em filosofia ) Department of Chemistry , University of London- Londres, 1998.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1. ed. Porto Alegre. Edipucrs. 2007 p. 60, v.1.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. 2. ed. Weinheim, Wiley-VCH. 2008.v1.

DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. (2006) “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 13–14, p. 1711–1722, 2006.

EBA-EUROPEAN BIOGAS ASSOCIATION. **EBA statistical report 2017**. Disponível em: <<http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/>>, acessado em Maio de 2019.

FINOCCHIO, E.; MONTANARI, T.; GARUTI, G.; PISTARINO, C.; FEDERICI, F.; CUGINO, M.; BUSCA, G., Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 8, p. 4156–4159, 2009.

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

GARCILASSO V. P.; FERRAZ A. D. JR; SANTOS M. M.; JOPPERT, C. L., **Tecnologias de produção e uso e Biogás e Biometano**.1 ed. São Paulo, IEE -USP, 2018. v1.

GOMIDE, R. **Operações Unitarias- Separações mecânicas**. 3 ed. São Paulo [s.n]. 1980. v.3.

HAMELINK, J. L.; SIMON, P. B.; SILBERHORN, E. M. Henry’s law constant volatilization rate, and aquatic half-life of octamethylcyclotetrasiloxane. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 1946–1952, 1996.

ICLEI. **Manual para Aproveitamento do Biogás: Aterros Sanitários**.1 ed. São Paulo. ICLEI. 80 p, 2009. V.1.

- JIANG, T.; ZHONG, W.; JAFARI, T.; DU, S.; HE, J.; FU, Y. J.; SINGH, P.; SUIB, S.L., Siloxane D4 adsorption by mesoporous aluminosilicates. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 356–364, 2016.
- JUNG, H.; LEE, D. Y.; JURNG, J. Low-temperature regeneration of novel polymeric adsorbent on decamethylcyclopentasiloxane (D5) removal for cost-effective purification of biogases from siloxane. **Renewable Energy**, v. 111, p. 718–723, 2017.
- LIMOUSIN G.; Gaudet J. P.; Charlet L.; Szenknect S.; Barthès V.; Krimissa M., “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”, **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.
- LIU, Y. H.; MENG, Z. Y.; WANG, J.Y.; DONG, Y. F.; MA, Z. C.. Removal of siloxanes from biogas using acetylated silica gel as adsorbent. **Petroleum Science**, v. 16, n. 4, p. 920–928, 2019.
- MANSOURI, N. RIKHTEGAR, N.; AHMAD P.H.; A.F.; SHAHRAKI, B. K.; Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. 39, n. 1, p. 139–152, 2013.
- MATSUI, T.; IMAMURA, S., “Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge”, **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1 SUPPL., p. S29–S32, 2010.
- MENG, Z.; LIU, Y.; LI, X.; MA, Z. Removal of siloxane (L2) from biogas using methyl-functionalised silica gel as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. December 2019, p. 124440, 2020.
- METCALF, EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. – Porto Alegre: AMGH, 2016. xxvii, 1980 p.
- MINISTÉRIO DAS CIDADES, **Guia Técnico de aproveitamento de biogás Em Estações de tratamento de esgoto**, 2015.
- NAM, S.; NAMKOONG, W.; KANG, J. H.; PARK, J. K.; LEE, N. Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test. **Waste Management**, v. 33, n. 10, p. 2091–2098, 2013.
- NASCIMENTO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia (Ed-Xrf) E Por Reflexão Total (Txrf)**, Piracicaba, [s.n.] p. 1–32, 1999.
- OLIVEIRA, J. L. B. de; NASCIMENTO, B.O.; GONÇALVES, D.V.; SANTIAGO, R.G.; LUCENA, S. M.P.; AZEVEDO, D.C.S.; BASTOS-NETO, M.; Effect of ultramicropores on the mechanisms of H<sub>2</sub>S retention from biogas. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 241–249, 2020.
- ORTEGA, D. R.; SUBRENAT, A. Siloxane treatment by adsorption into porous materials. **Environmental Technology**. October 2014, p. 37–41, 2009.
- OSHITA, K.; ISHIHARA, Y; TAKAOKA, M.; TAKEDA, N.; MATSUMOTO, T.; MORISAWA, S.; KITAYAMA, A., Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 8, p. 2003–2012, 2010.



- OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 34, n. 10, p. 2164–2171, 2009.
- PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; ARENILLAS, A.; PIS, J. J. Textural characterisation of activated carbons obtained from poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation. [s.l.] **Elsevier Masson SAS**, 2002. v. 144.
- PIECHOTA, G.; HAGMANN, M.; BUCZKOWSKI, R. Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 16–20, 2012.
- PILUSKI, J. E. A.; HOTZA, D. Caracterização de bauxita ativada antes e depois da saturação com óleo mineral isolante. **Quimica Nova**, v. 31, n. 5, p. 1165–1169, 2008.
- POPAT, S. C.; DESHUSSES, M. A. Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 22, p. 8510–8515, 2008.
- PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quimica Nova**, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.
- PRADO, C. M. R.; ALVES, M.I.R; LELES, M.I.G.; MEDEIROS, R.I.; OTTO, C.R.N.; DAMASCENO, F.C.; BRAIT, C.H.H; FRANCO, P.I.B.M.; FILHO, N.R.A.; Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais . **Cerâmica**, v. 58, p. 111–117, 2012.
- RASI, S.; LA, J; VEIJANEN, A; RINTALA, J., Landfill gas upgrading with countercurrent water wash., **Waste Management** v. 28, p. 1528–1534, 2008.
- RASI, S.; LEHTINEN, J.; RINTALA, J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants , land fi lls , and co-digestion plants. **Renewable Energy**, v. 35, n. 12, p. 2666–2673, 2010.
- RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV A.; RUSSO R.; NEIMARK, A. V., Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 16, n. 5, p. 2311–2320, 2000.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G., **Adsorption by powders and porous solids**. 2. ed. San Diego, Elsevier. 2014. v.1.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1 ed, Canadá, John Wiley & Sons, 1984. v.1.
- SANTOS-CLOTAS, E.; CABRERA-CODONY, A.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; MARTÍN, M. J. Sewage biogas efficient purification by means of lignocellulosic waste-based activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 275, n. October 2018, p. 207–215, 2019.
- SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 20, p. 3680–3685, 1999.
- SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. Removal of siloxanes in biogases. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 3, p. 183–196, 2001.

SDIRI, A. HIGASHI, T.; BOUAZIZ, S.; BENZINA, M.; Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 486–493, 2014.

SHEN, M.; ZHANG, Y.; HU, D.; FAN, J.; ZENG, G. A review on removal of siloxanes from biogas: with a special focus on volatile methylsiloxanes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 30847–30862, 2018.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; BENADDA, B.; LABOURÉ, C., Comparison of adsorbents for H<sub>2</sub>S and D4 removal for biogas conversion in a solid oxide fuel cell. **Environmental Technology** (United Kingdom), v. 37, n. 1, p. 86–95, 2016.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; GERMAIN, P. Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on silica gel (SG): Retention mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 118–124, 2015.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (2017). **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2017>>. Acessado em Maio 2019.

STÜRMER, B.; KIRCHMEYR, F.; KOVACS, K.; HOFMANN, F.; COLLINS, D.; INGREMEAU, C.; Stambasky, Jan Determining the Feasibility Threshold for Tradable Biomethane Certificates. **Biosurf** n. 2016, p. 1–24, 2020.

SWEDLUND J., P.; WEBSTER G, J. Adsorption And Polymerisation Of Silicic Acid On Ferrihydrite, And Its Effect On Arsenic Adsorption. **Elsevier Science Ltda**, v. 4, n. 11, p. 895–905, 1999.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

URBAN, W.; LOHMANN, H.; GÓMEZ, J. I. S. Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 359–366, 2009.

WANG, D. G. Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. **Chemosphere**, v. 93, n. 5, p. 711–725, 2013.

WHELESS, E.; PIERCE, J. Siloxanes in landfill and digester gas update. **SCS Engineers. Environmental Consultants and Contractors**, n. March, p. 1–10, 2004.

YU M.; Gong H.; Chen, Z.; Zhang, M., “Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes”, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1182–1187, 2013.

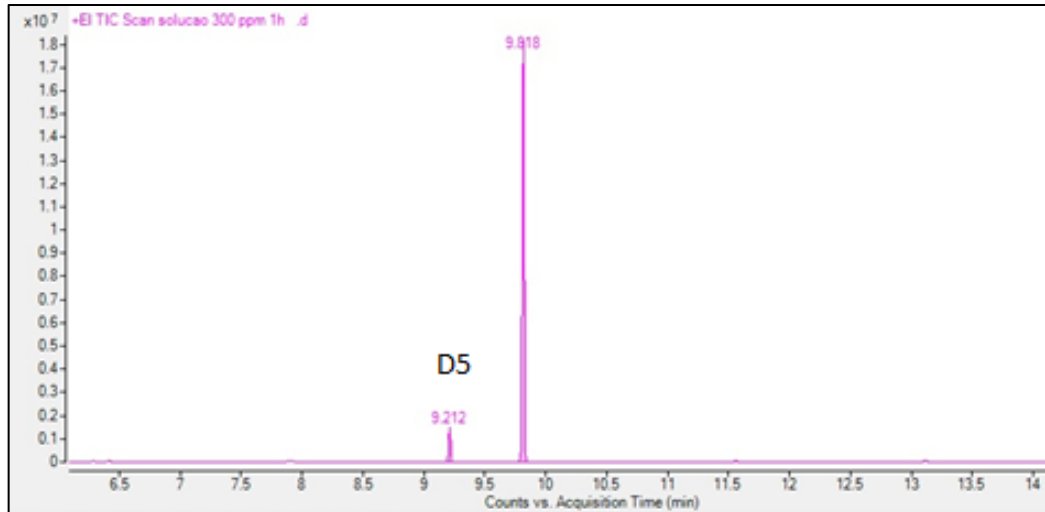
ZHONG, W; Jiang T. Jafari T.; Poyraz, A. S.; Wu, W.; Kriz D. A.; Du S.; Biswas S.; Thompson P.; Michael S.; Steven L “Modified inverse micelle synthesis for mesoporous alumina with a high D4 siloxane adsorption capacity”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 328–335, 2017.

ZHU, J.; TAY, B. Y.; MA, J. Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> on neutral template. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192–193, p. 561–566, 2007.

ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure**. Dissertação (Master of Science), Cornell University, New York. 2003.

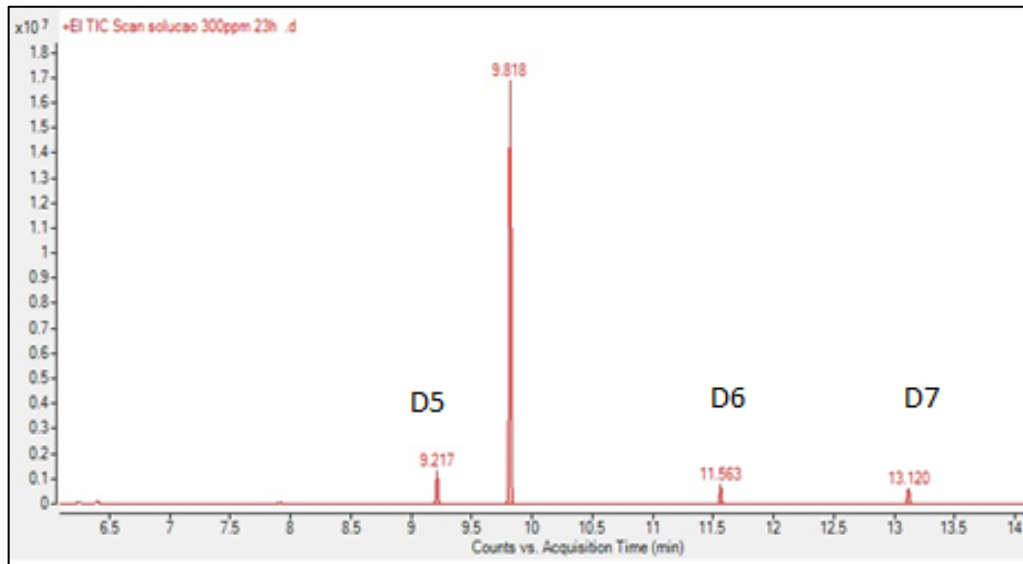
## ANEXO

Figura 17: cromatograma de uma solução de D5 em etanol a 300 mg/L após uma hora de agitação.



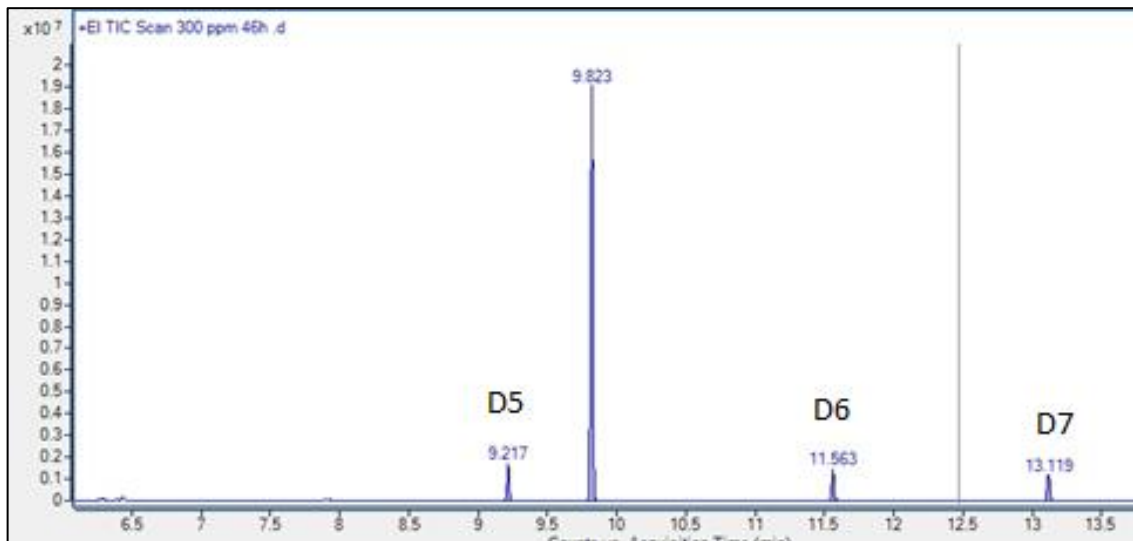
Fonte: Autor (2020)

Figura 18: Cromatograma de uma solução de D5 em etanol a 300 mg/L após 23 horas de agitação, ocorrendo a polimerização do D5 e presença de D6 e D7



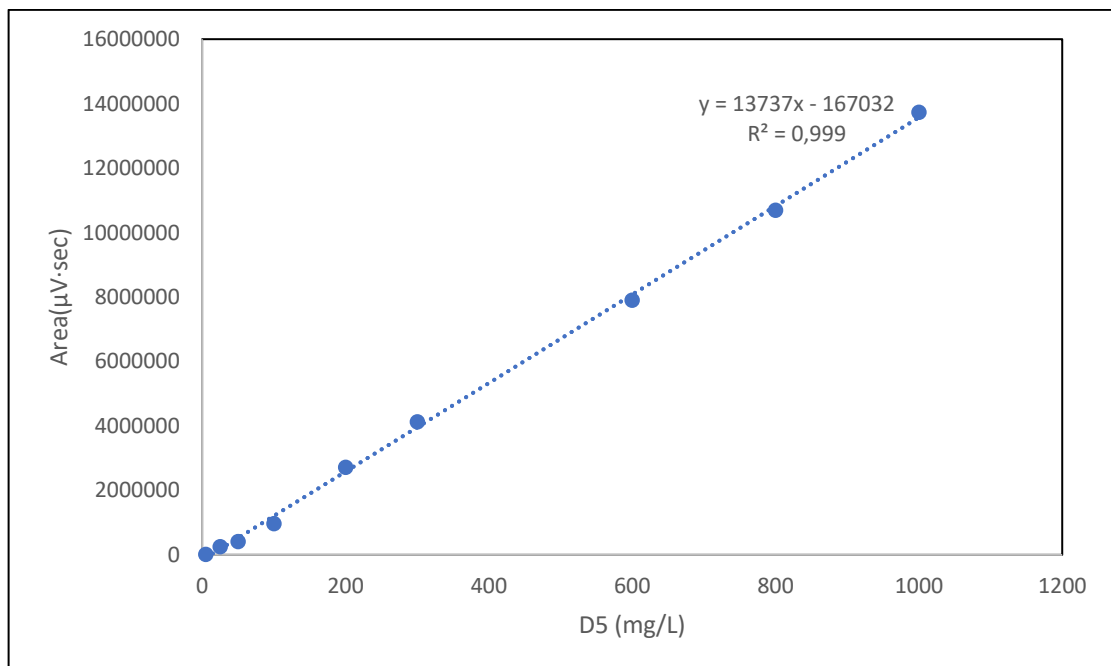
Fonte: Autor (2020)

Figura 19: Cromatograma de uma solução de D5 a 300 mg/L após 48 horas de agitação, ocorrendo a polimerização do D5 e presença de D6 e D7



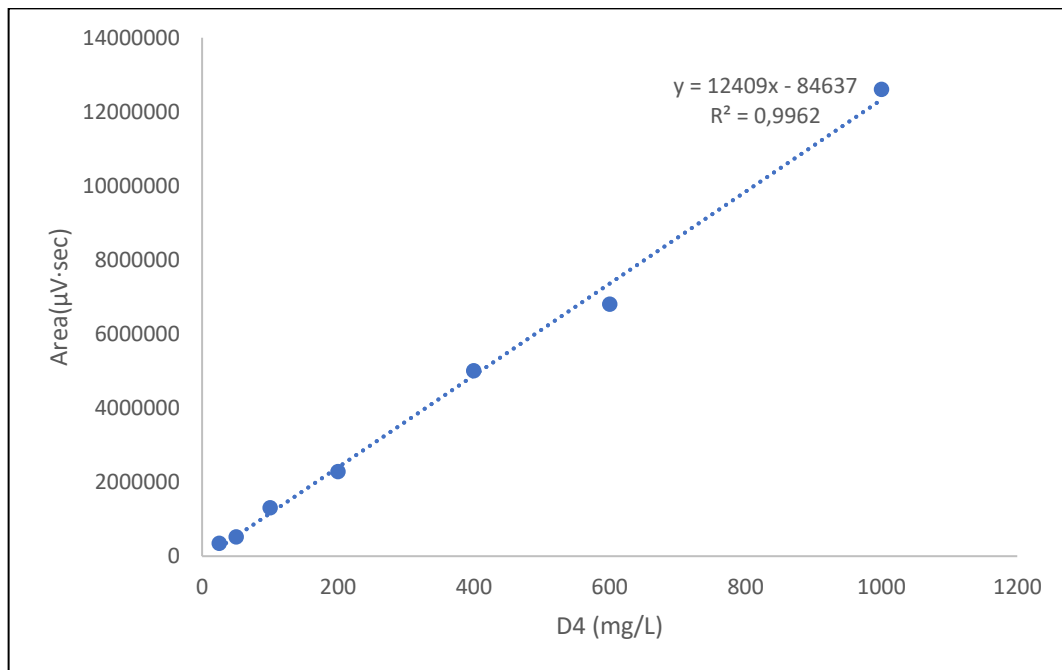
Fonte: Autor (2020)

Figura 20: Curva de calibração de D5 em n-octano



Fonte: Autor (2020)

Figura 21: Curva de calibração de D4 em n-octano



Fonte: Autor (2020)