

III-306-DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO DE BANCADA DE ADSORÇÃO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO

José Demontier Vieira de Souza Filho⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil (Saneamento) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Engenharia Civil (Saneamento) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor da Escola de Saúde Pública (ESP) do Governo do Estado do Ceará.

Jadson Bernardino Guedes⁽²⁾

Graduando em Química (Licenciatura) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Bolsista pelo Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Colaborador do Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Silvio Luiz Sousa Rollemberg⁽³⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Engenharia Civil (Saneamento) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor de Ensino Superior no Instituto Federal do Ceará (IFCE).

Adonay Rodrigues Loiola⁽⁴⁾

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC) com estágio na Universidade de Manchester. Professor Adjunto da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Francisco Suetônio Bastos Mota⁽⁵⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saúde Pública (Saúde Ambiental) pela Universidade de São Paulo (USP). Doutor em Saúde Pública (Saúde Ambiental) pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Titular da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, Bloco 713 – Pici – Fortaleza – CE – CEP 60455-900 – Brasil – Tel: (85) 3366.9623 – e-mail: demontier.vieira@gmail.com

RESUMO

Uma das consequências diretas do consumo nas grandes cidades é a crescente geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), cujos principais componentes são orgânicos, plásticos, papel, papelão, vidro, metal, couros, borrachas etc. Grande parte dos RSU é destinada para aterros sanitários. Nestes locais, a matéria orgânica presente nos RSU sofre digestão anaeróbia, produzindo lixiviado, biogás e matéria orgânica digerida. O biogás de aterro sanitário é uma mistura gasosa formada por CH₄ (45-55% v/v), CO₂ (30-35% v/v), CO, N₂, H₂, NH₃, H₂S (ppm), H₂O vapor e siloxanos. A captura e o processamento desse biogás oferecem vantagens tais como a redução das emissões de gases de efeito estufa e a oferta de uma fonte renovável de energia. Para viabilizar o biogás de aterro sanitário como fonte de energia, procede-se com a remoção de seus componentes, principalmente o CO₂. Dentre as várias técnicas de remoção de CO₂, figura a adsorção, esta que se baseia na separação de misturas líquidas/gasosas por meio de peneiras moleculares, materiais capazes de reter substâncias específicas com base na seletividade química. Neste trabalho, foi concebido e desenvolvido um dispositivo de bancada de adsorção para operar em aterro sanitário e reatores de produção de biogás. Devido à elevada afinidade com CO₂, a peneira molecular empregada foi zeólita 4A crescida sobre fibra de vidro. O dispositivo foi testado em laboratório e em campo, demonstrando boa eficiência, tendo gerado resultados satisfatórios no enriquecimento do biometano de aterro sanitário, com potencial de aplicação em escala real.

PALAVRAS-CHAVE: Palavras-chave: Resíduos Sólidos Urbanos; Aterros Sanitários; Biogás; Adsorção; Tecnologia.

INTRODUÇÃO

Uma das consequências diretas do consumo nas grandes cidades é a crescente geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), cujos principais componentes são plásticos, papel, papelão, vidro, metal, orgânicos, couros, borrachas etc. Conforme a Lei nº 12.305/2010, os RSU devem ser recolhidos e destinados corretamente de modo a reduzir os impactos ao meio ambiente e, assim, colaborar para a saúde pública.

Dentre as estratégias que se mostram efetivas, pode-se citar a compostagem, a reciclagem e os aterros sanitários (Browne, 2014). Somente no ano de 2020, o Brasil gerou cerca de 80 milhões de toneladas de resíduos sólidos. Deste total, pouco mais de 45% são formados por matéria orgânica (Abrelpe, 2021). Nos aterros sanitários, a matéria orgânica presente nos RSU sofre digestão anaeróbia, produzindo lixiviado e biogás, uma pujante fonte de energia (Kothari et al., 2014).

O biogás de aterro sanitário é uma mistura formada por CH₄ (45-55% v/v), CO₂ (30-35% v/v), CO, N₂, H₂, NH₃, H₂S (ppm), H₂O_{vapor} e siloxanos (Campuzano e Gonzáles-Martínez, 2015). A captura e o processamento desse biogás oferecem vantagens tais como a redução das emissões de GEEs e a oferta de uma fonte renovável de energia, como é o exemplo do aterro de Caucaia (Ceará), o qual gera cerca de 150.000 m³/dia de biometano (Souza-Filho et al., 2018).

Para viabilizar o emprego energético do biogás de aterro sanitário, procede-se com a remoção de seus componentes, principalmente o CO₂ devido a sua elevada concentração (Cuevas et al., 2014). Dentre as várias técnicas de remoção de CO₂ de biogás de aterro sanitário, a adsorção mostra algumas vantagens tanto do ponto de vista operacional como econômica. Este método baseia-se na separação de misturas líquidas/gasosas por meio de peneiras moleculares, materiais capazes de reter substâncias específicas com base na seletividade química (McCabe et al., 2005). Com base nisto e na viabilidade do processamento do biogás, foi concebido e desenvolvido um dispositivo de bancada de adsorção para operar em qualquer aterro sanitário que produza biometano.

Para fins deste trabalho, devido à elevada afinidade com CO₂, a peneira molecular empregada foi zeólita 4A crescida sobre fibra de vidro (Oliveira et al., 2022). O dispositivo foi vastamente testado em laboratório e em campo, provando robustez e confiança, tendo gerado resultados satisfatórios no upgrading do biogás de aterro sanitário, o que desperta interesse futuro na ampliação de escala do dispositivo.

Devido aos desafios impostos à pesquisa e desenvolvimento de mecanismos que atuem na otimização do processamento do biogás de aterro sanitário, o objetivo deste trabalho foi dividido em duas linhas: A e B. A linha A consistiu na concepção e desenvolvimento de dispositivo de bancada de adsorção, dotada com baixo custo e de fácil manutenção a ser empregado em aterros sanitários produtores de biometano, utilizando peneiras moleculares específicas como material adsorvente de CO₂ presente no biogás.

A linha B foi dividida nos seguintes tópicos: (i) síntese de zeólita 4A hierarquizada em fibra de vidro como material adsorvente de CO₂ presente em biogás de aterro sanitário; (ii) avaliação da qualidade do material adsorvente após múltiplas regenerações; (iii) avaliação da robustez do dispositivo após longas horas de funcionamento ininterrupto; (iv) emprego do dispositivo de bancada de adsorção SUB no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC) no upgrading de biogás.

MATERIAIS E MÉTODOS

A concepção do dispositivo consistiu no seguinte: passar misturas gasosas contendo CO₂ através de uma coluna recheada com material adsorvente capaz de reter CO₂, permitindo que a corrente, à jusante do dispositivo, saia enriquecida no componente com quase nenhuma afinidade em relação ao material adsorvente. O desenvolvimento do dispositivo resultou no seguinte: (i) disposição de quatro válvulas solenoides para controle de fluxos de gases; (ii) coluna feita em aço para acomodar o material adsorvente; (iii) controlador de temperatura tipo PID para acionamento de resistências térmicas sobre o cartucho; (iv) cilindro de CO₂ e uma bomba de ar para simular misturas gasosas; (v) medidor GEM 5000 (LANDTEC®) para leitura de frações volumétricas à jusante do dispositivo.

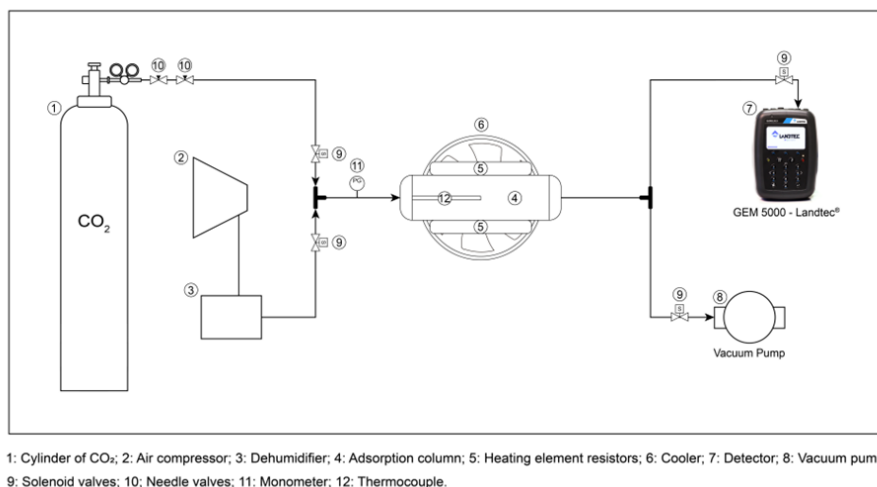


Figura 1: Esquema ilustrativo do dispositivo.

O material adsorvente foi preparado a partir de amostras de fibra de vidro 99,5% de SiO₂ (Synth[®]). A síntese de zeólita 4A foi conduzida pela preparação de soluções de Na₂SiO₃ em NaOH e de NaAlO₂ em NaOH, havendo mistura ao final com a fibra de vidro tratada e posterior reação em reator feito em teflon dentro de uma autoclave feito em aço inox, possibilitando condições necessárias à geração da zeólita 4A hierarquizada sobre a fibra de vidro (Oliveira et al., 2022).

Tomou-se os seguintes procedimentos: (i) difração de raios X (DRX) usando um difratômetro X'Pert Pro MPD (Panalytical[®]); (ii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro IRealise FTIR (Shimadzu[®]); (iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio de microscópio Quanta 200 (FEI Company[®]); (iv) adsorção/desorção de CO₂ por meio de equipamento Autosorb iQ3 (Quantachrome Corporation[®]).

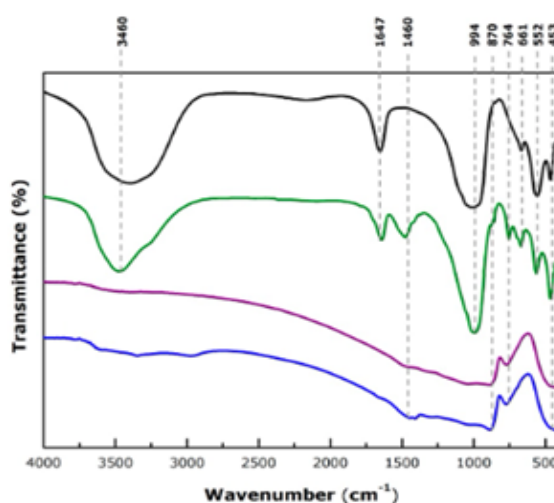


Figura 2: FTIR para a fibra de vidro (antes e depois do tratamento) e da zeólita (pó e crescida sobre a fibra de vidro).

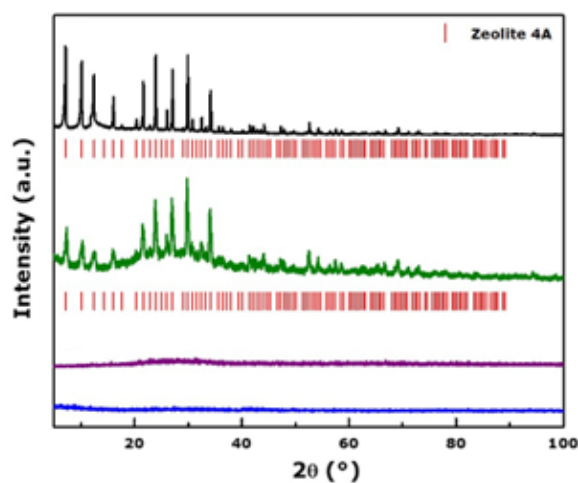


Figura 3: Difratomogramas de raios-X para a fibra de vidro (antes e depois do tratamento) e da zeólita (pó e hiarquizada).

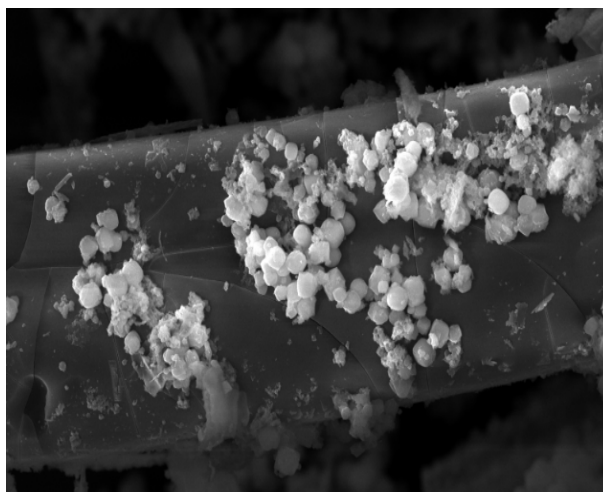


Figura 4: Imagens de MEV da zeólita crescida sobre fibra de vidro.

RESULTADOS

A capacidade de regeneração do material adsorvente foi testada por meio de vinte ciclos de adsorção/dessorção de CO₂. O procedimento consistiu nas seguintes etapas: (i) aquecimento a 300 °C por 2h; (ii) resfriamento por 30 min; (iii) passagem de corrente gasosa rica em CO₂ pela coluna contendo o material adsorvente durante 30 min, sob pressão constante de 1,5 bar; (iv) medição de frações molares gasosas à jusante da coluna por meio do detector GEM 5000.

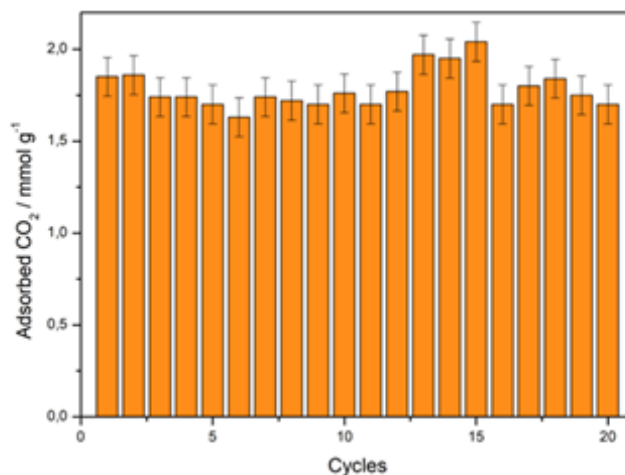


Figura 5: Ciclos de regeneração com adsorção/dessorção de CO₂

Antes de proceder-se com testes no Aterro de Caucaia, foram realizados dois ensaios de adsorção empregando uma mistura gasosa, semelhante ao biogás de aterro sanitário, contida em um cilindro (White Martins®), formada por argônio (91% v/v) e CO₂ (9% v/v). A vazão e a pressão do gás, constantes, foram de 150 mL/minuto e 1,5 bar, respectivamente. Após atravessar o leito com material adsorvente, a mistura gasosa, à jusante da coluna, foi analisada em tempo real pelo GEM 5000 até à saturação da zeólita. Para regenerar o adsorvente, procedeu-se com aquecimento (300 °C) e concomitante passagem de gás de arraste (Big Air Super Pump A420®) durante 30 min. Após isto, realizou-se o resfriamento do material por mais 30 min para torná-lo apto a um novo ensaio.



Figura 6: Demonstração do ensaio de adsorção com Ar/CO₂.

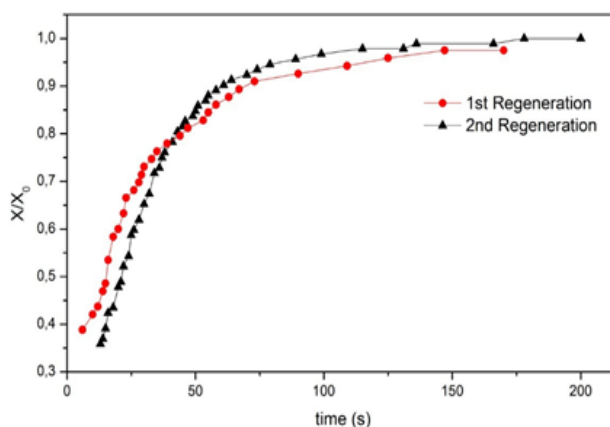


Figura 7: Isotermas de adsorção com Ar/CO₂.

A última etapa deste trabalho consistiu em levar dispositivo a campo – Aterro de Caucaia – para execução de testes de adsorção de CO_2 presente no biometano lá produzido. Para isto, foram preparadas três colunas contendo o material adsorvente empregado até aqui. Devido à limitação de tempo, não foi realizada nenhuma etapa de regeneração. O dispositivo foi facilmente acoplado no ponto de tomada de gás, sendo aí realizada uma leitura pelo GEM 5000, esta denominada medição em branco, o que acusou uma mistura gasosa formada somente por CH_4 (98% v/v) e CO_2 (2% v/v). A pressão foi medida em 2 bar. As colunas foram previamente submetidas a uma etapa de aquecimento a 300°C por 2h e posteriormente a uma etapa de resfriamento por 30 min. A duração de passagem de gás durou 30 min para cada medição.

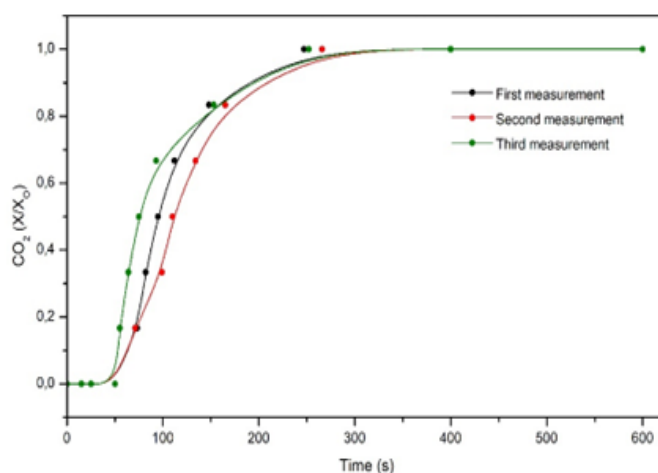


Figura 8: Curvas de adsorção de CO_2 de biogás de aterro sanitário.

De acordo com a Figura 5, a avaliação da capacidade de regeneração do material adsorvente empregado neste trabalho após vinte ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 se mostrou satisfatória. A presença de desníveis entre as barras é oriunda de variações tangíveis ao aquecimento proveniente das resistências térmicas e não da fragmentação química da zeólita.

Os ensaios de adsorção com emprego da mistura gasosa Ar/CO_2 se mostraram satisfatórios devido a dois fatores: (i) semelhança química com o biogás de aterro sanitário; (ii) formação de curvas de adsorção congruentes em relação à literatura científica (isotermas de Langmuir). Conforme a Figura 6, ambas as isotermas apresentaram perfis semelhantes, justificando o comportamento regular do material adsorvente com base nos ensaios de regeneração realizados anteriormente. Analisando-se a duração dos experimentos, nota-se que o tempo de ensaio da curva preta é maior que o tempo de ensaio da curva vermelha, o que pode ser justificado pela segunda regeneração sobre o material adsorvente, tendo permitido uma captura de CO_2 mais intensa. Isto prova que quanto maior for a duração do pré-tratamento sobre o adsorvente (aquecimento/resfriamento controlados), maior será a sua eficiência.

Para a realização dos ensaios de adsorção em campo, foram repetidas as condições elaboradas nas etapas anteriores do desenvolvimento deste trabalho. Conforme a Figura 8, os três ensaios de adsorção de CO_2 oriundo do biometano gerado Aterro de Caucaia apresentaram comportamentos similares, atestando tanto a boa qualidade do material adsorvente bem como a robustez e a confiabilidade do dispositivo. As sutis diferenças entre os ensaios mostrados na Figura 8 é devido a pequenas flutuações de vazão de biometano na tomada de gás à montante do dispositivo e de discretas variações de temperatura durante a execução dos experimentos, condições esperadas devido ao longo tempo de funcionamento dos trabalhos, cerca de 10h ininterruptas.

CONCLUSÕES

As considerações finais deste trabalho são as seguintes:

Após a realização de múltiplos ensaios sob diversas condições e em longos períodos de trabalho, o dispositivo de bancada de adsorção provou ser um equipamento robusto e confiável;

A elevada qualidade da síntese do material adsorvente empregado neste trabalho influenciou diretamente nos resultados de captura de CO₂ de biogás de aterro sanitário;

O material adsorvente demonstrou estabilidades física e química após sucessivas regenerações, condição fundamental para operações em larga escala;

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de CO₂ envolvendo a mistura gasosa Ar/CO₂ e o biometano produzido no Aterro de Caucaia foram considerados satisfatórios com base na literatura científica;

Devido aos resultados promissores, o projeto do dispositivo de bancada de adsorção poderá sofrer uma ampliação de escala para atender processos industriais mais arrojados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, São Paulo, 2021.
2. BROWNE, J. Biomethane production from food waste and organic residues. Doctoral Thesis. University College Cork, 2014.
3. CAMPUZANO, R. GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. Extraction of soluble substances from organic solid municipal waste to increase methane production. *Bioresource technology*, v. 178, p. 247-253, 2015.
4. CUEVAS, M.; QUERO, S. M.; HIDAIFA, G.; LÓPEZ, A. J. M.; SÁNCHEZ, S. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor. *Ecological Engineering*, v. 68, p. 241-250, 2014.
5. KOTHARI, R.; PANDEY, A. K.; KUMAR, S.; TYAGI, V.V.; TYAGI, S. K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bioenergy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 174-195, 2014.
6. MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. Sétima edição. New York: McGrall-Hill's, 2005. Chapter 17, p. 527-564.
7. OLIVEIRA, E. S.; ALVES, C. R. F.; FRANÇA, A. M. M.; NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M. LOIOLA, A. R. Zeólita NaA sintetizada sobre fibra de vidro como estratégia para otimização do abrandamento de águas duras. *Revista Química Nova*, v. 45, n. 1, 16-22, 2022.
8. SOUZA-FILHO, J. D. V.; LIMA, A. C. A.; STEFANUTTI, R.; SILVA, W. M. B.; BASTONS-NETO, M.; VILARRASA-GARCIA, E.; LOIOLA, A. R.; MOTA, F. S. B. Zeólita 4A para purificação do gás de aterro sanitário. *Revista Química Nova*, Vol. 41, No. 1, 100-104, 2018.