



UFMS

# DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

*Nehemias Curvelo Pereira*  
**DEQ/UEM**



# SUMÁRIO

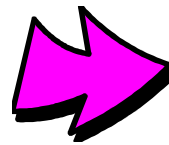
- ❖ Reflexão Inicial;
- ❖ Remoção de Amônia dos Vapores dos Dutos dos Transportadores de Pás - Six/Petrobrás;
- ❖ Purificação de Biodiesel Etílico;
- ❖ Purificação de Glicerina Bruta;
- ❖ Uso de Adsorventes Alternativos na Purificação de Alguns Materiais.



# Reflexão Inicial

- O homem é um agente de alteração dos ciclos naturais. As conquistas da humanidade causam perturbações no equilíbrio da natureza.
- Essas mudanças ambientais estão diretamente relacionadas com o comportamento humano.

# **AÇÃO CONTÍNUA DO HOMEM**



**Entretanto o homem precisa continuamente  
de energia para sua sobrevivência.**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROJETO – SIX / PETROBRAS**

## ***REMOÇÃO DE AMÔNIA DOS VAPORES DOS DUTOS DOS TRANSPORTADORES DE PÁS***

**Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira**

**Participantes: Pedro Augusto Arroyo**

**Marcelino Luiz Gimenes**

**Djeine Cristina Schiavon Maia**

**Giane Gonçalves Lenzi**



***PETROBRAS***

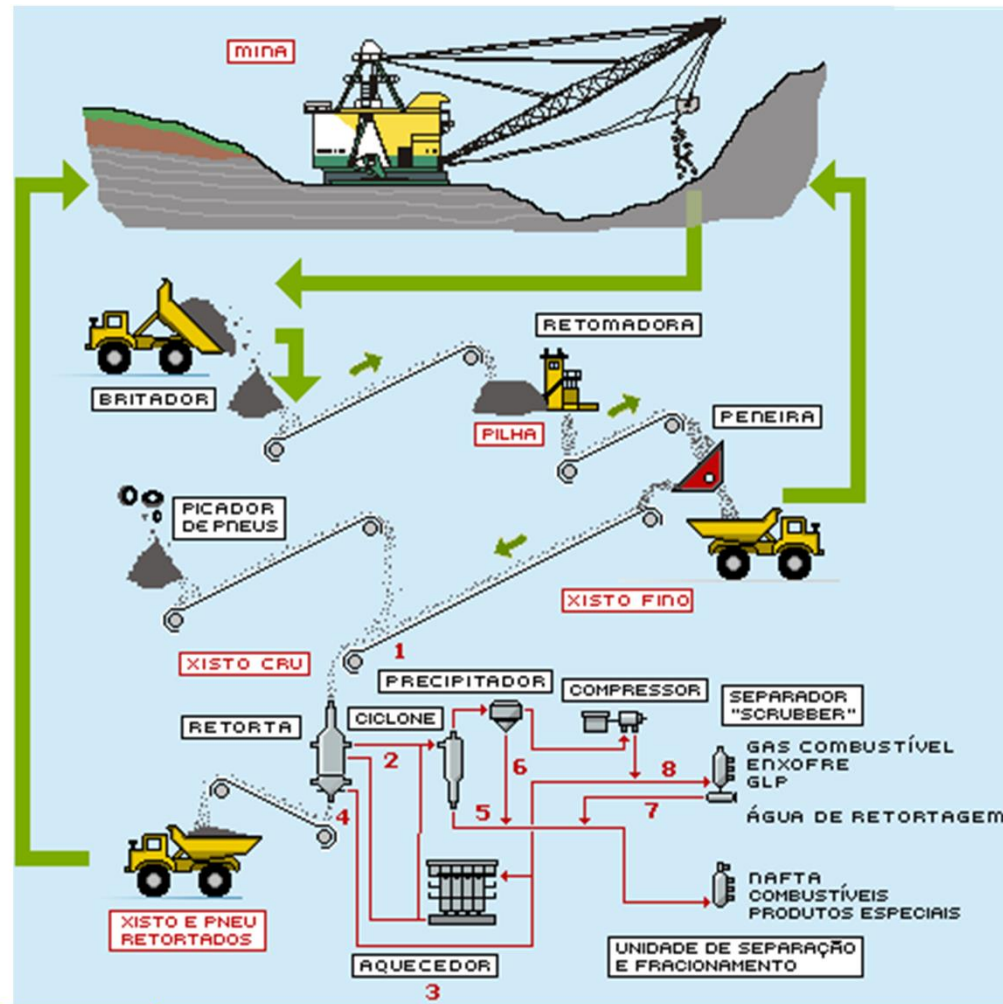
# ADSORÇÃO DE $\text{NH}_3$

- ☐ Gás tóxico e corrosivo na presença de umidade;
- ☐ No sistema respiratório, leva à retenção da urina;
- ☐ No ar, causa irritação nos olhos;
- ☐ No ambiente aquático, causa o crescimento excessivo de algas; tóxico concentrações 0,2 mg/L.



**PETROBRAS**

# PROCESSO SIX



**BR**

**PETROBRAS**

# ESCOLHA DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE

Pré-tratamento



Eliminar impurezas provenientes da síntese e qualquer cátion de compensação que não seja o sódio.



4 x

NaCl 1M por 1 h

**Peletizadas,  
Moídas - Diâmetro  
Elutriadas**



**PETROBRAS**

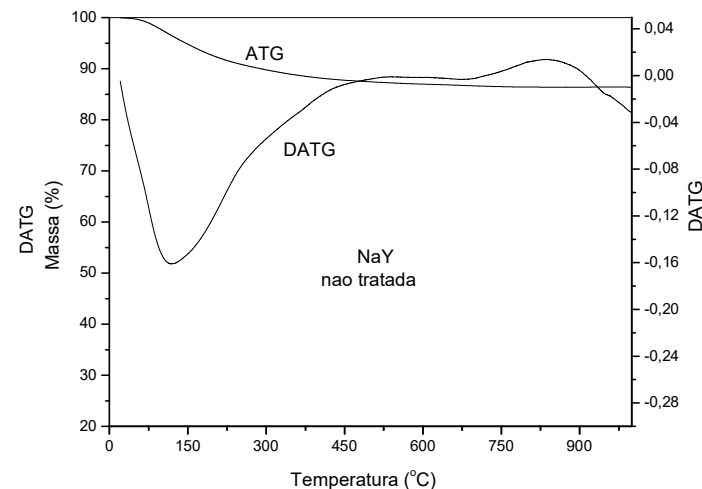
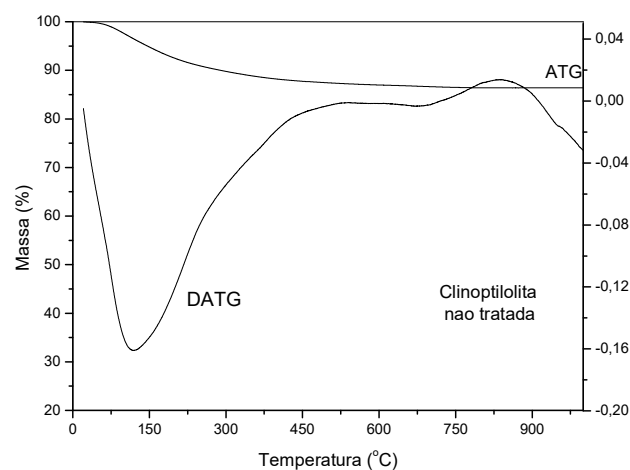




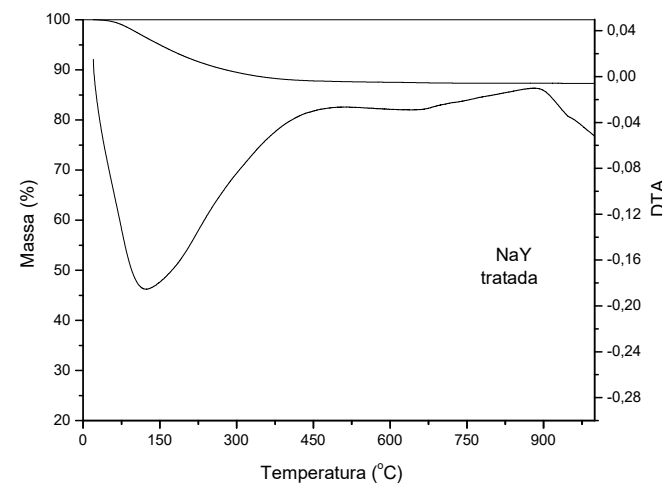
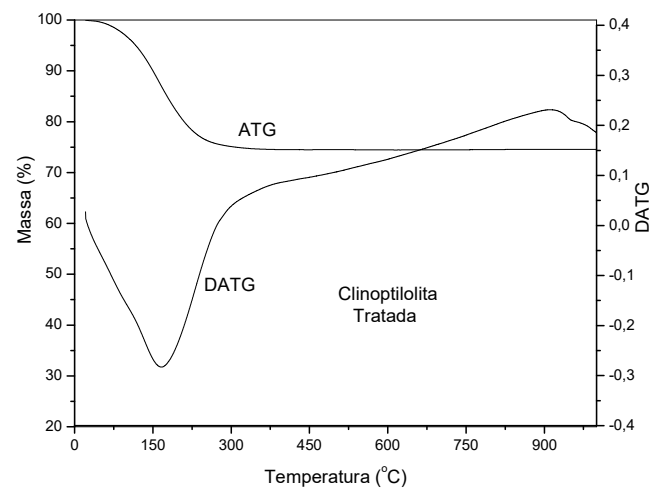
# CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

## ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Sem pré-tratamento

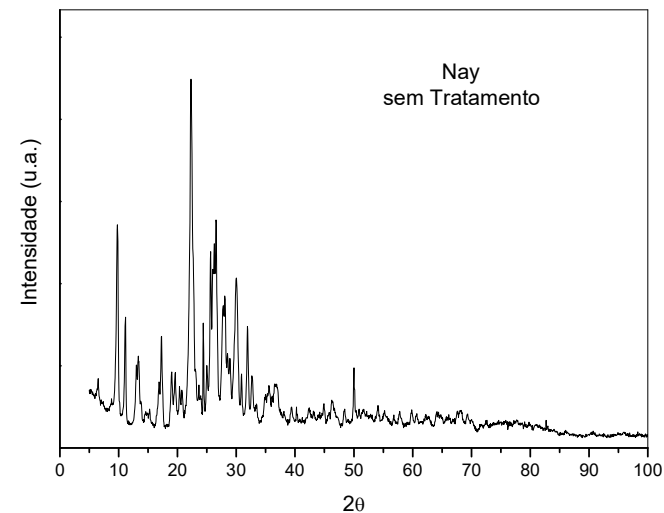
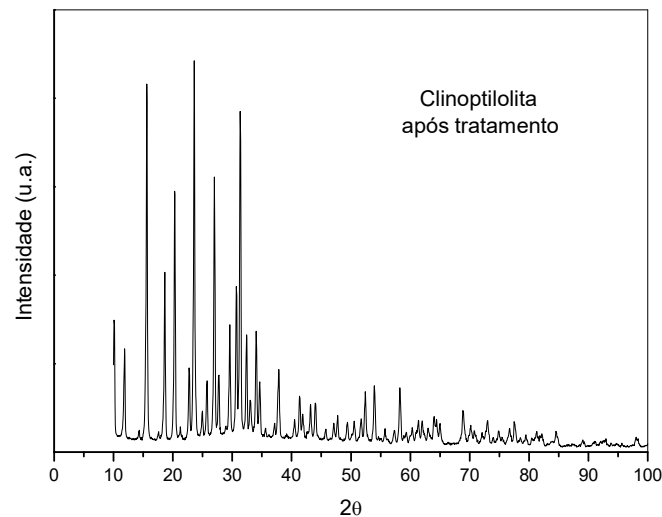


Após o pré-tratamento

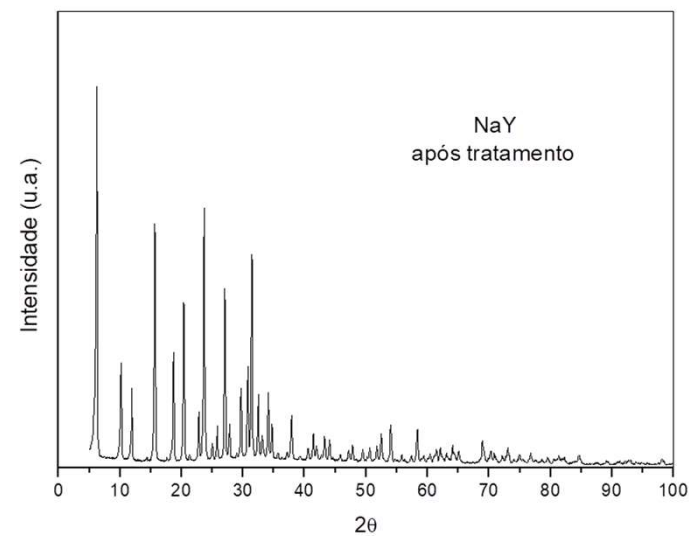
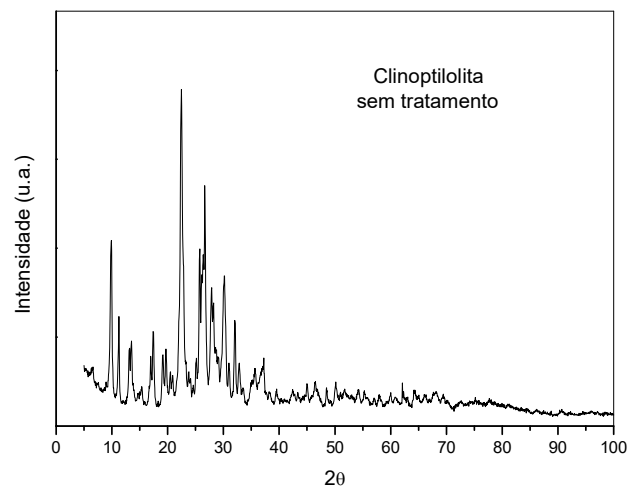


# Difração de Raios X (DRX)

**Sem pré-tratamento**

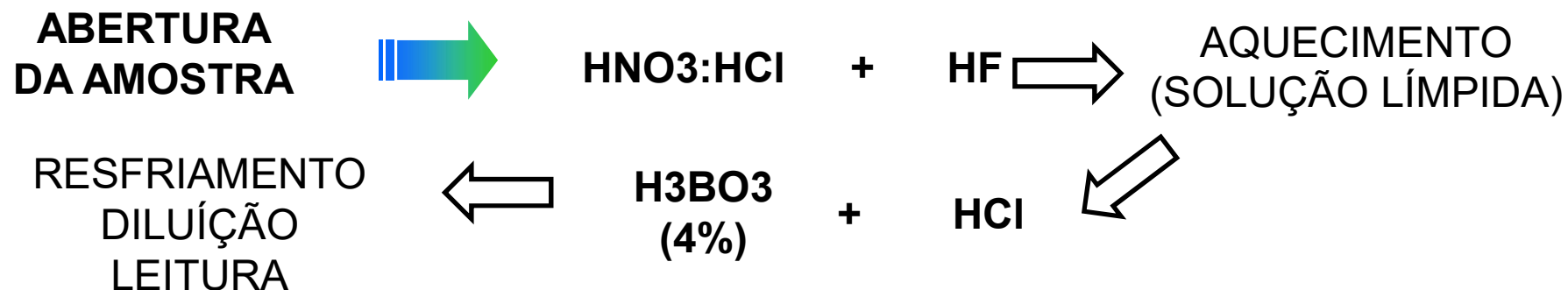


**Após o pré-tratamento**



**PETROBRAS**

## Absorção atômica

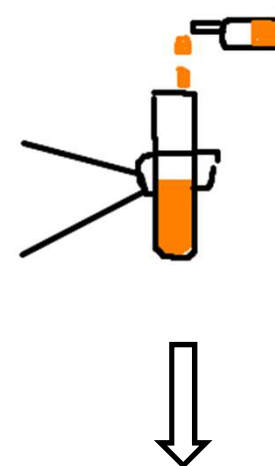
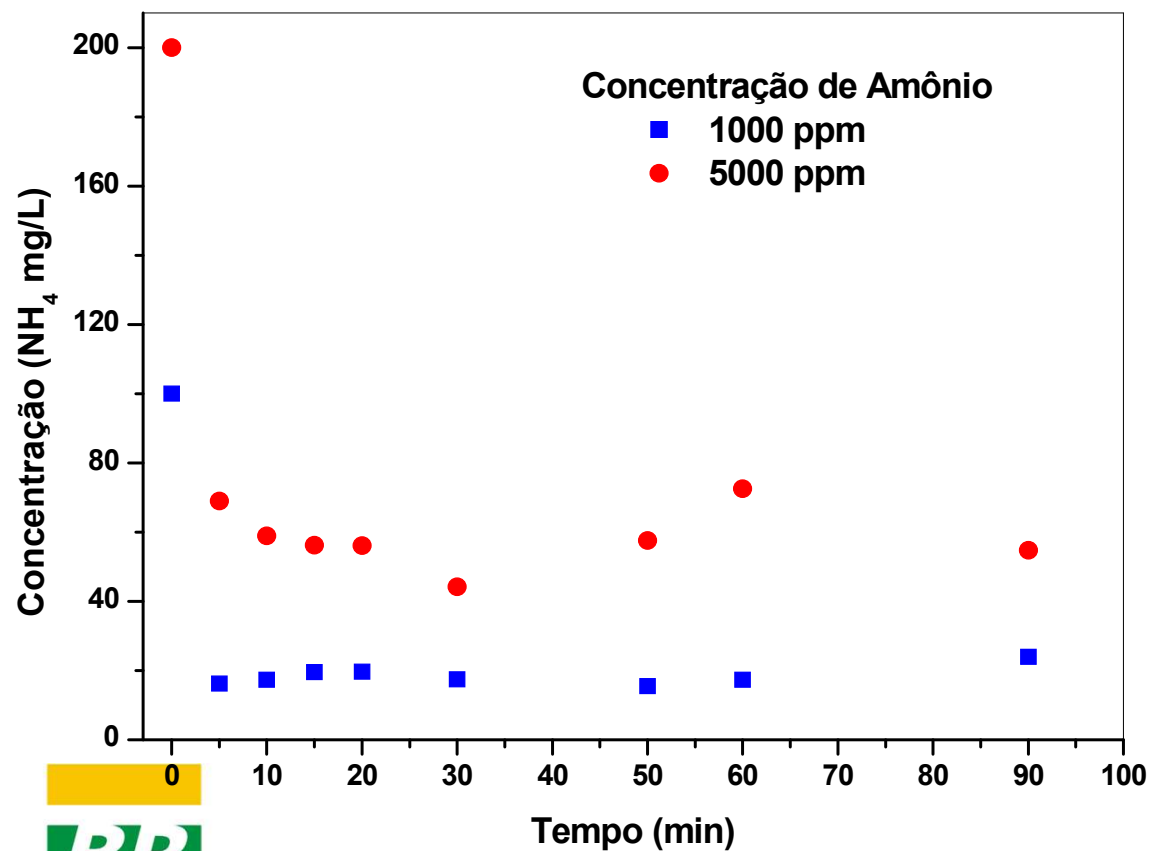


<i>Amostra</i>	<i>%SiO<sub>2</sub> (m/m)</i>	<i>% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m/m)</i>	<i>Si/Al (molar)</i>
<i>Clinoptilolita</i>	62,9	10,0	5,3
<i>NaY</i>	66,4	19,9	2,8



## TESTES PRELIMINARES - BATELADA

Diferentes concentrações  $\text{NH}_3$   
Massa de zeólita de 200 mg ( $\text{NaY}$ )



$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$



## TESTES PRELIMINARES - BATELADA

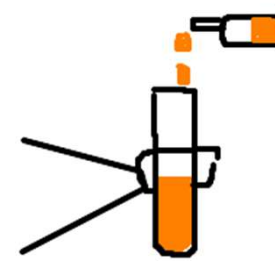
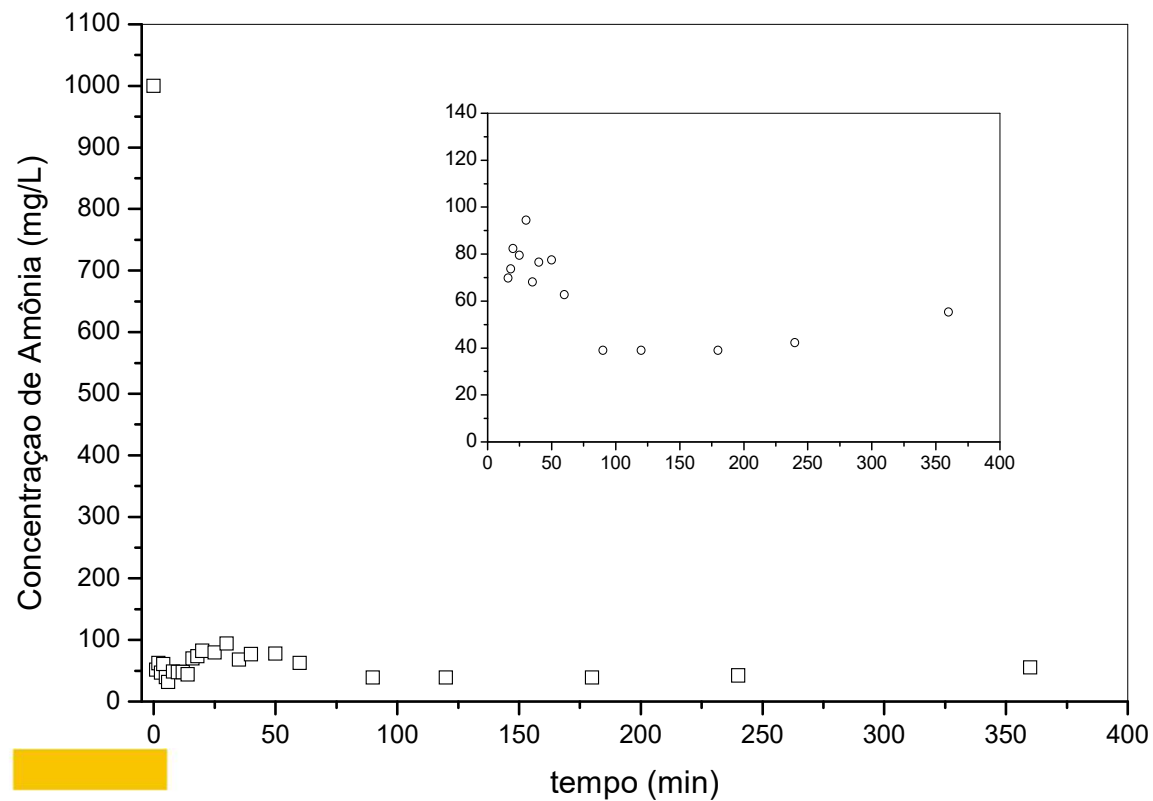
Zeólita	Concentração de amônia			
	10000 ppm		25000 ppm	
	Massa (g)	C <sub>[NH<sub>3</sub>]</sub> (ppm)	Massa (g)	C <sub>[NH<sub>3</sub>]</sub> (ppm)
Clinoptilolita	0,1005	115,4	0,1033	568,1
	0,5019	45,3	0,5035	526,6
	1,0223	22,8	1,0018	304,5
NaY	0,1042	62,3	0,1010	508,7
	1,0119	17,8	1,0315	136,2
	2,0004	9,4	2,0032	70,9



**PETROBRAS**

## DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Zeólita NaY (200mg)  
Concentração 1000 ppm

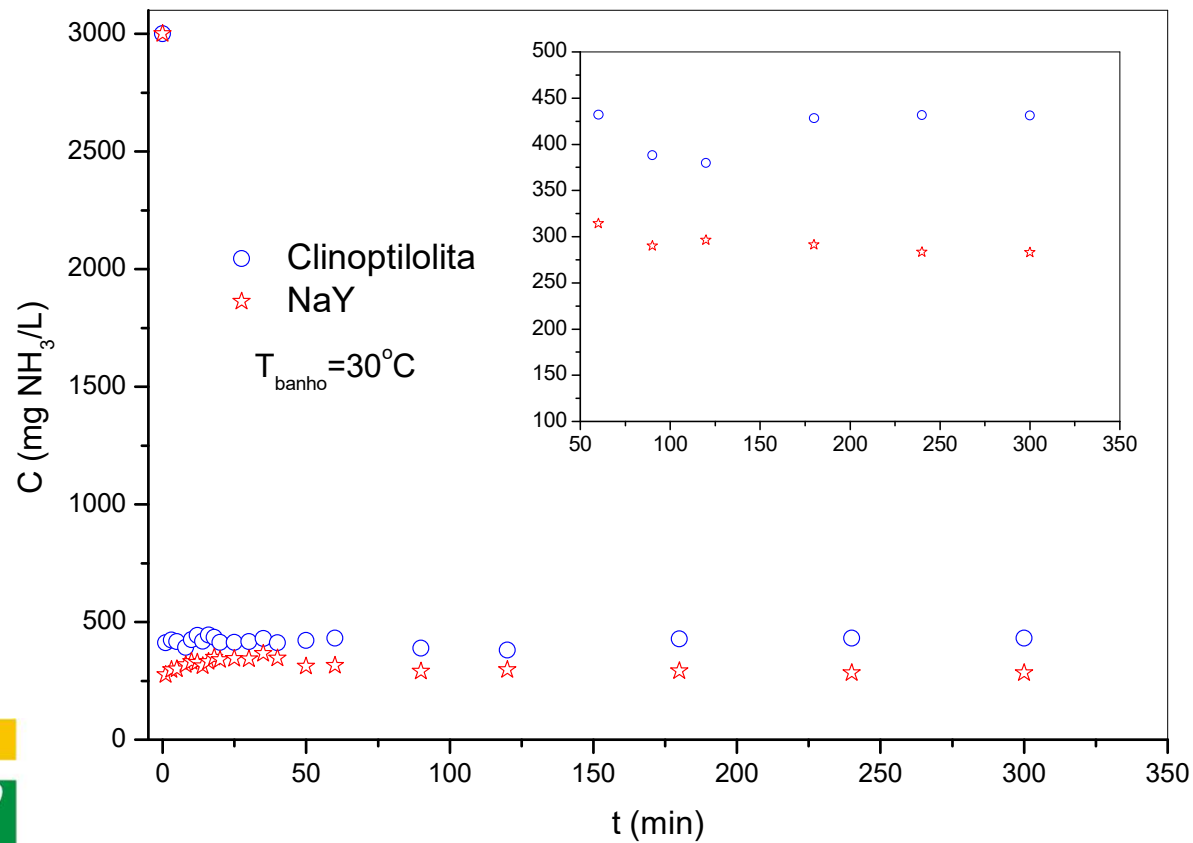


**T=30 °C**

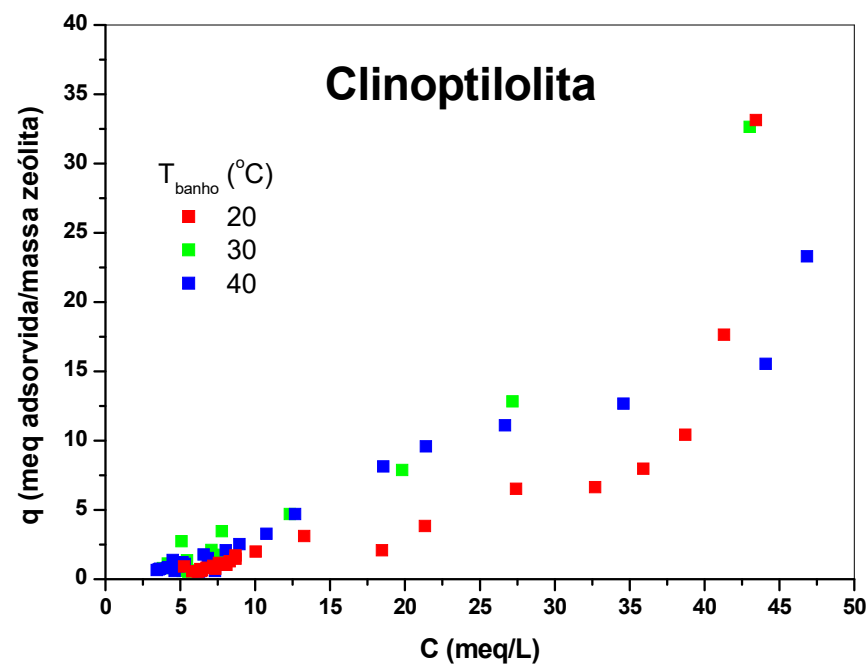
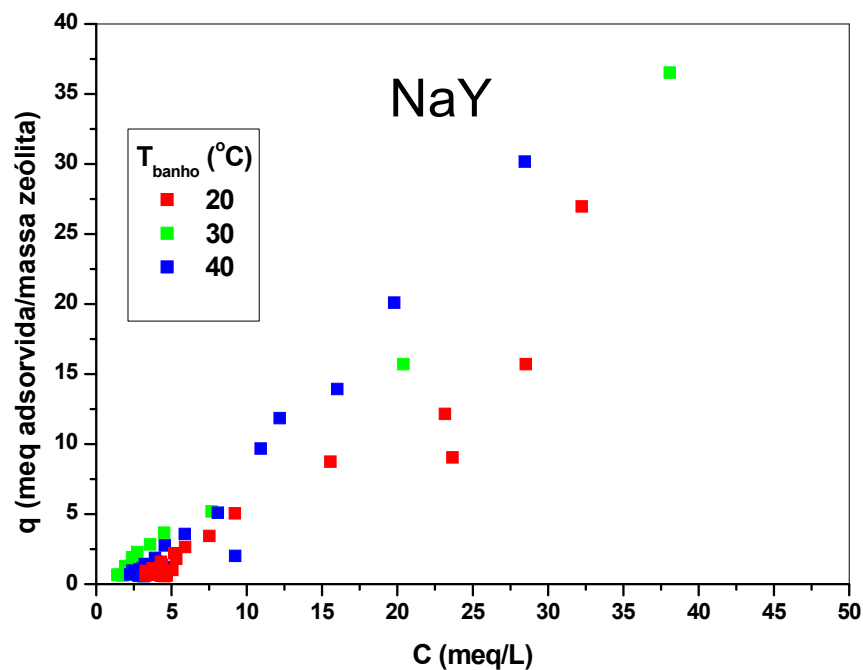


## DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

200mg de Zeólita -  $T_{\text{banho}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$   
Concentração 3000 ppm



# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



Predomínio de adsorção em multicamada

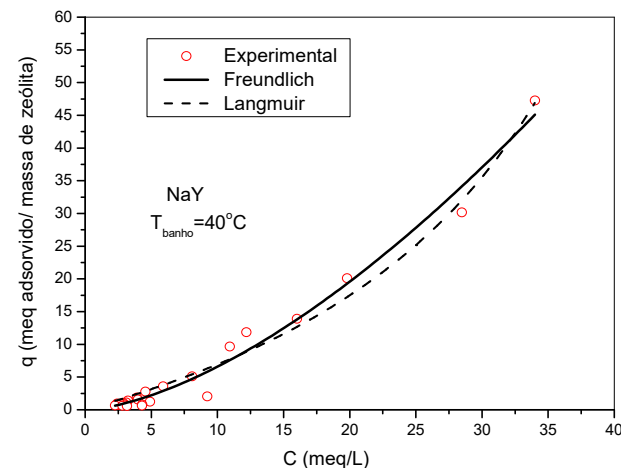
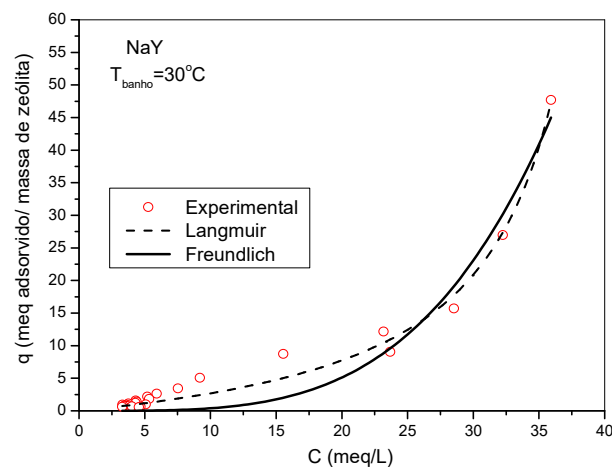
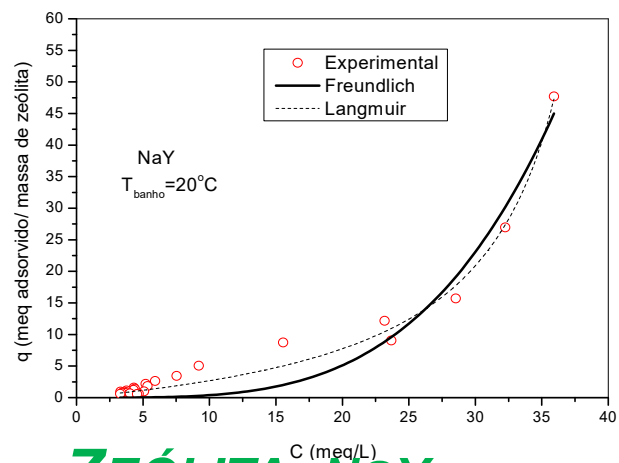


**PETROBRAS**

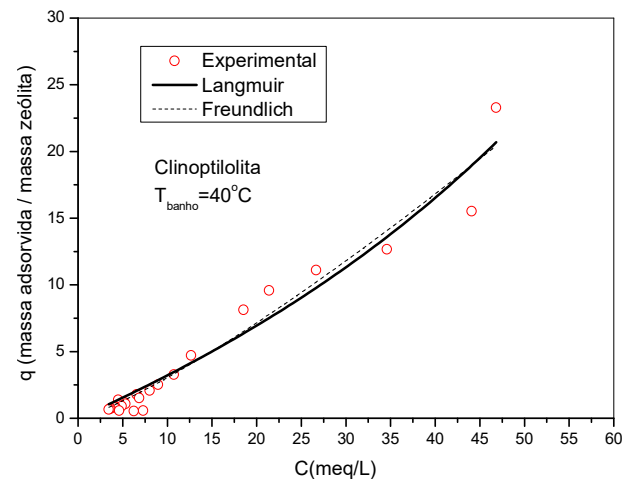
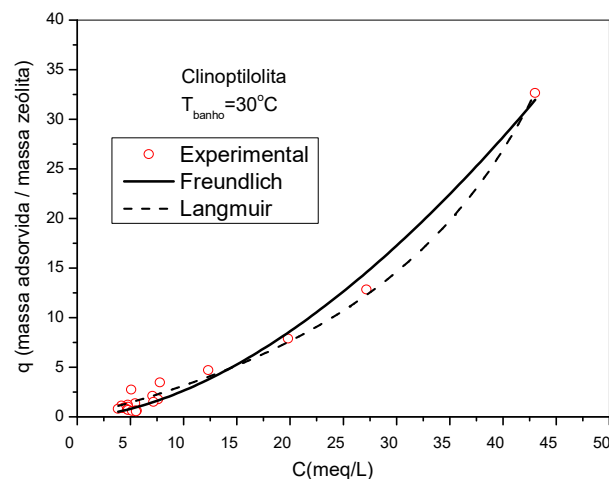
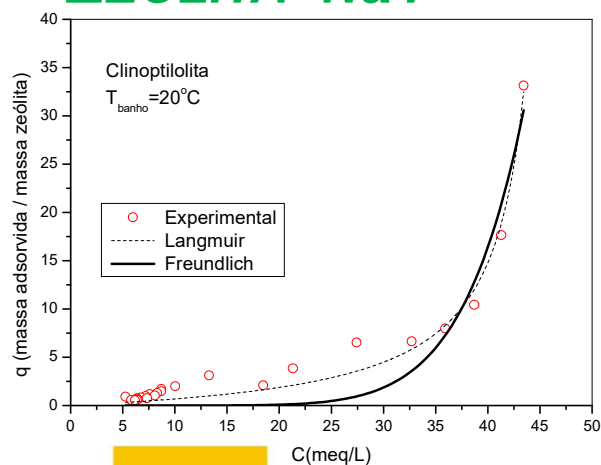


# AJUSTE AOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

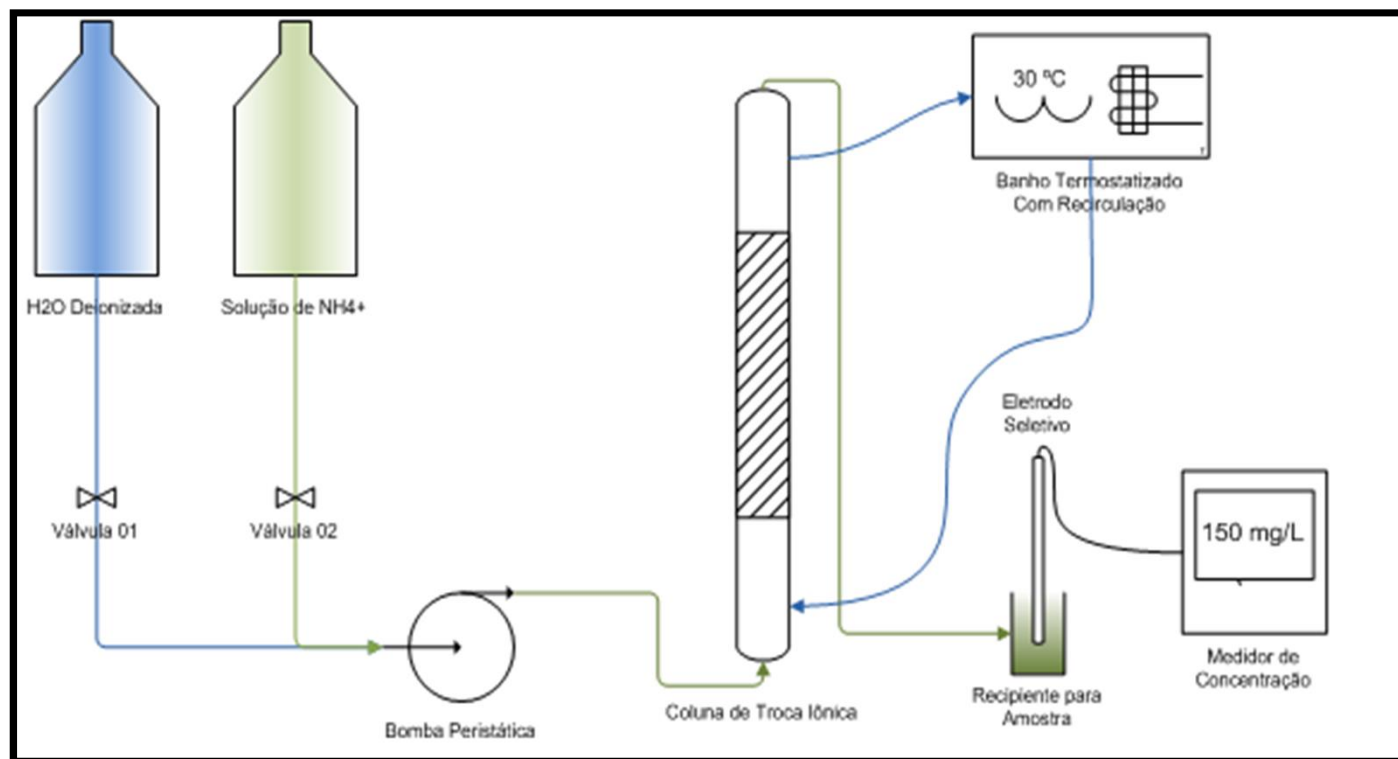
## ZEÓLITA CLINOPTILOLITA



## ZEÓLITA NaY



# TROCA IÔNICA DINÂMICA



**PETROBRAS**

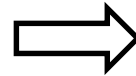
# TROCA IÔNICA DINÂMICA

Condições de operação ótimas

Vazão (10 mL/min)

Diâmetro de partícula

$(0,149 < d_p < 0,210 \text{ mm})$



Trabalhos anteriores  
do grupo LATI/UEM

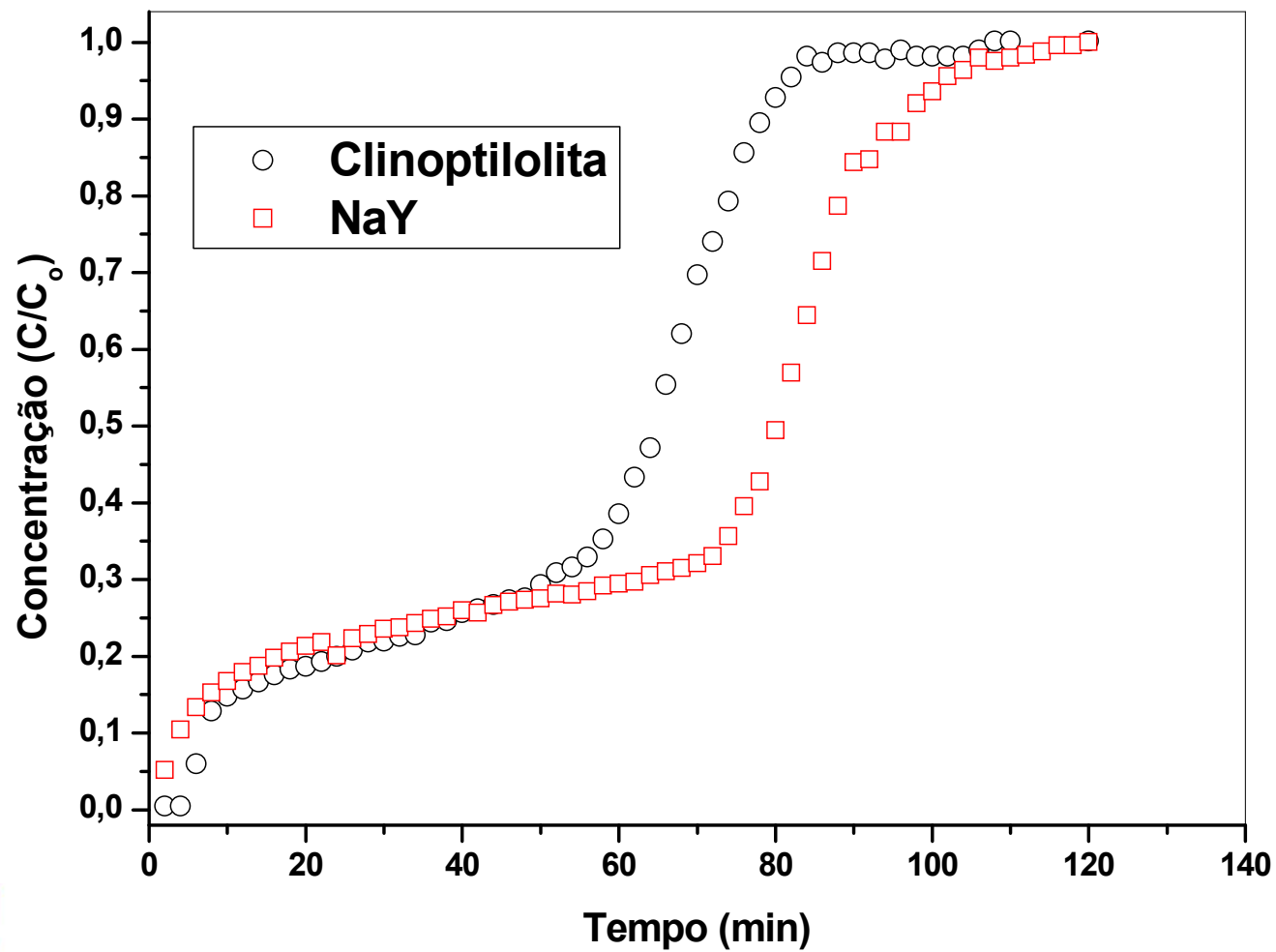


## CURVAS DE RUPTURA

Condições Experimentais

- 4g de zeólita
- $T_{\text{banho}} = 30^{\circ}\text{C}$
- Efluente Sintético / Efluente Real

## CURVAS DE RUPTURA – EFLUENTE SIX /PETROBRÁS



## PARÂMETROS CALCULADOS NA TROCA IÔNICA DE AMÔNIA EFLUENTE REAL

<b><i>Zeólita</i></b>	<b><i>H</i></b> <b><i>(cm)</i></b>	<b><i>H<sub>UNB</sub></i></b> <b><i>(cm)</i></b>	<b><i>U<sub>i</sub><sup>tu</sup></i></b> <b><i>(mg/g)</i></b>	<b><i>U<sub>i</sub><sup>tu</sup> / U<sub>i</sub><sup>tt</sup></i></b>
<b><i>NaY</i></b>	14,0	0,39	1,92	0,03
<b><i>Clinoptilolita 4g</i></b>	9	0,73	4,54	0,08
<b><i>Clinoptilolita 6g</i></b>	11,0	1,05	6,01	0,09



**PETROBRAS**

## CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DOS VAPORES DO DUTO TRANSPORTADOR DE PÁ – SIX/ PETROBRAS

**Tabela 1:** Resultados de espectroscopia de absorção atômica para amostra coletada na SIX.

Metal Ago/10 Amostras	Fe (mg/L)	K (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Si (mg/L)	Zn (mg/L)
1	0,052	0,081	0,005	0,049	0,146	0,365	0,136
2	0,038	0,077	0,006	n.d.	0,162	0,221	0,137
média	0,045	0,079	0,0055	0,049	0,154	0,293	0,1365

Metal Ago/10 Amostras	Al (mg/L)	B (mg/L)	Ba (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (mg/L)	Hg (mg/L)
1	0,138	194,14	0,379	n.d.	0,007	0,057	0,094	3,653
2	0,181	145,28	0,256	n.d.	0,009	0,056	0,071	2,697
média	0,1595	169,71	0,3175	n.d.	0,008	0,0565	0,0825	3,175



*Demanda Química de Oxigênio*

DQO = 1155 mgL<sup>-1</sup>

DQO = 1135 mgL<sup>-1</sup>

\* Legislação efluentes líquido para Indústria química e petroquímica DQO < 250 mg/L

## CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DOS VAPORES DO DUTO TRANSPORTADOR DE PÁ – SIX/ PETROBRAS

**Tabela 2:** Resultados de espectroscopia de absorção atômica para amostra 2 coletada na SIX.

Metal jan/11 Amostras	B (mg/L )	Ba (mg/L)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	Hg (mg/L)	Fe (mg/L)	K (mg/L)
1	0	0,609	4,11	0,182	0,0105	0,22	0,139
2	0	0,902	5,58	0,170	0,0099	0,12	0,129
média	0	0,755	4,845	0,176	0,0102	0,17	0,134

Metal Jan/11 Amostras	Pb (mg/L)	Si (mg/L)	Zn (mg/L)
1	0,013	0,09	0,304
2	0	0	0,322
média	0,0065	0,045	0,313



## CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SIX/PETROBRAS

Local da Coleta	Concentração de Amônia (mg/L)
Amostra da água coletada no dreno TP-23001 A	127,76
Amostra da água coletada no dreno TP-23001 B	121,93
Amostra de água na chaminé dos TP	1333,88

**PADRÕES**

**RESOLUÇÃO CONAMA no 397, de 3 de abril de 2008**

**Nitrogênio amoniacal total 20,0 mg/L**



**Qualidade de Água**

**PETROBRAS**



## CONCLUSÕES DESTE PROJETO

- Existe grande disponibilidade dos adsorventes, no mercado nacional, a um custo acessível;
- A construção dos equipamentos do processo apresenta baixo grau de complexidade;
- Os custos de montagem, operação e construção dos equipamentos, são mais baixos do que de outras tecnologias de separação;
- O processo apresenta facilidade e possibilidade de acompanhamento em todas as suas etapas;
- O scale-up do processo é viável para a demanda existente na planta industrial da SIX.

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROJETO – BSBIOS / PETROBRAS**



# **PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO POR ADSORÇÃO**

**Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira**  
**Participantes: Marcelo Fernandes Vieira**  
**Douglas Rafael Aguiar**

## Unidade de transesterificação da BSBIOS - PETROBRAS no Paraná



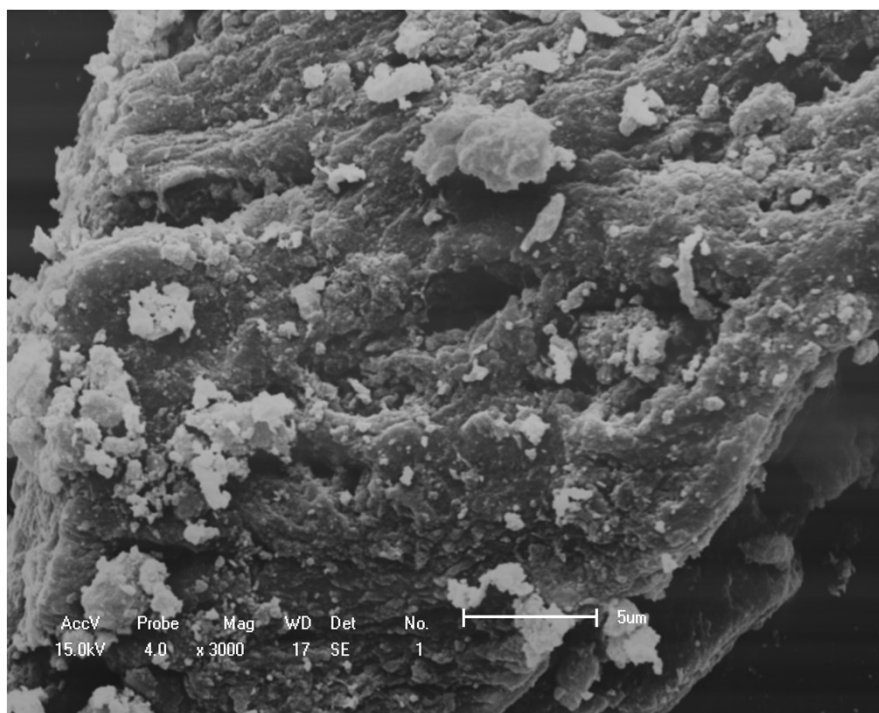
Capacidade de produção de 288 milhões de litros por ano

## CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

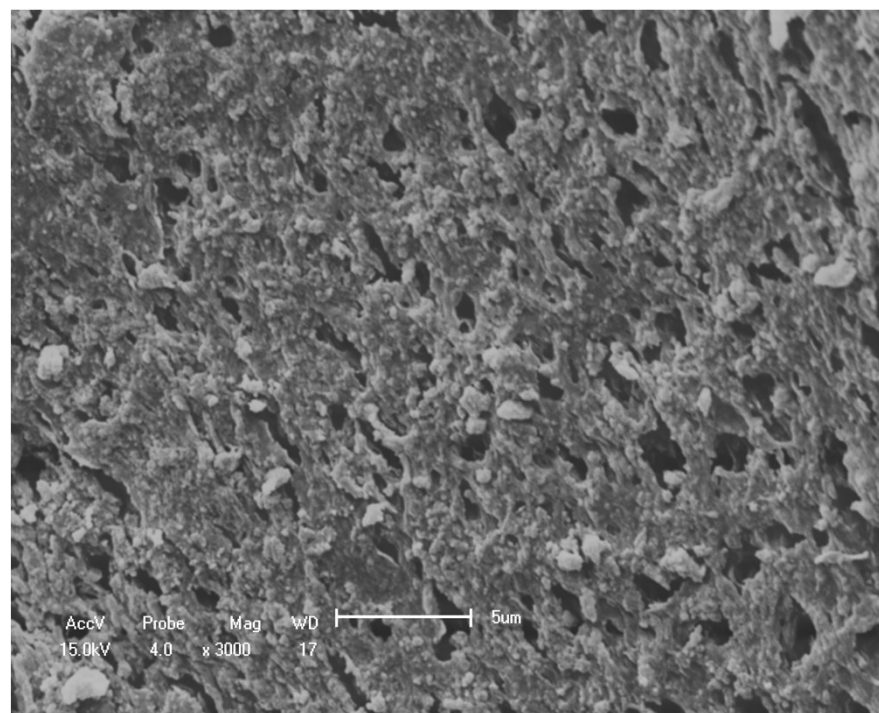
- **Escolha do adsorvente**
  - Carvão de ossos.
- **Modificação e caracterização do adsorvente**
  - Tratamento químico do carvão com solução ácido nítrico por uma hora a 60°C.
  - Determinação do pH;
  - Microscopia Eletrônica de Varredura;
  - Difrações de Raios X;
  - Espectroscopia de Infravermelho;
  - Área Superficial, Diâmetro e Volume de Poros, por Adsorção de N<sub>2</sub>, em BET.



## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



Carvão não tratado

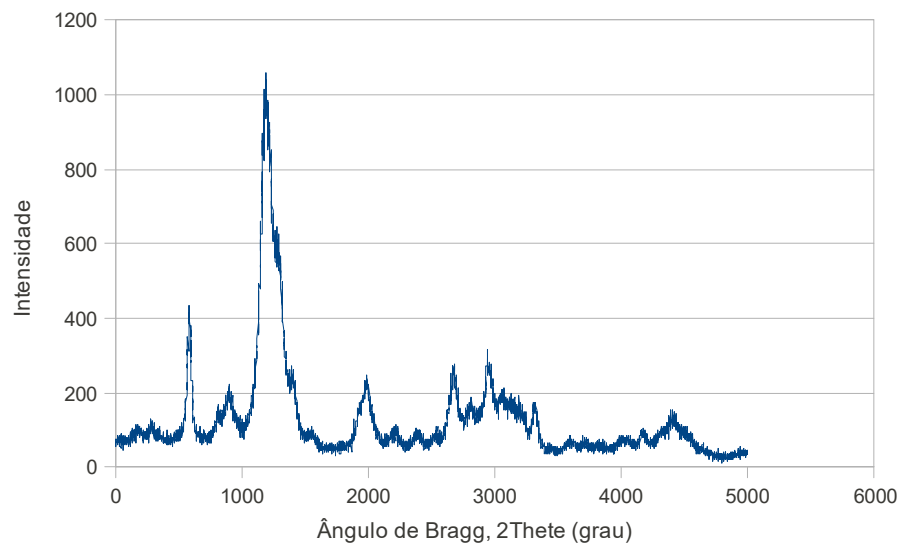


Carvão tratado

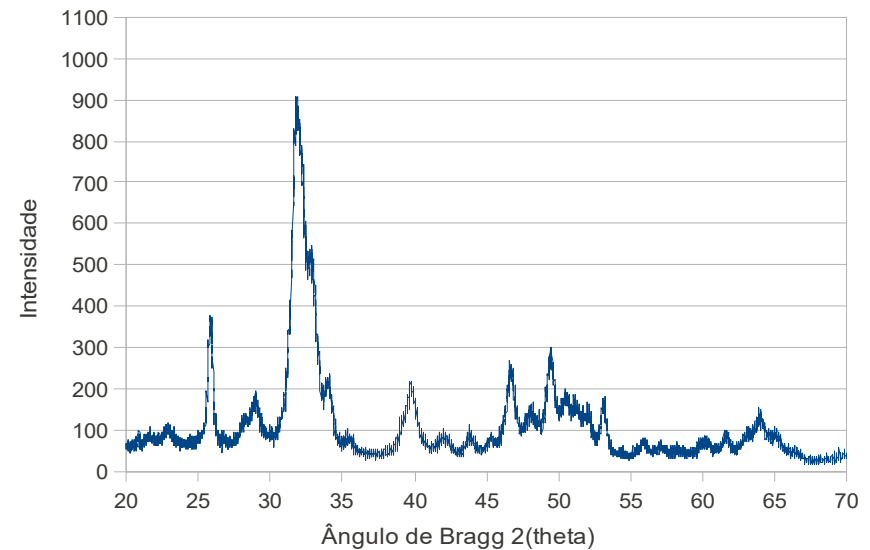
# DIFRAÇÕES DE RAIOS X

Picos de Hidroxiapatita e Calcita

Carvão não tratado

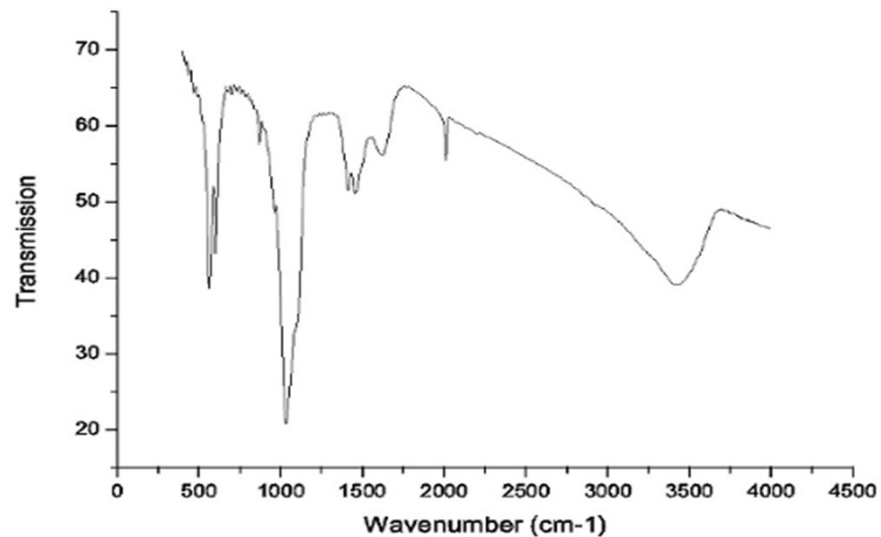


Carvão tratado



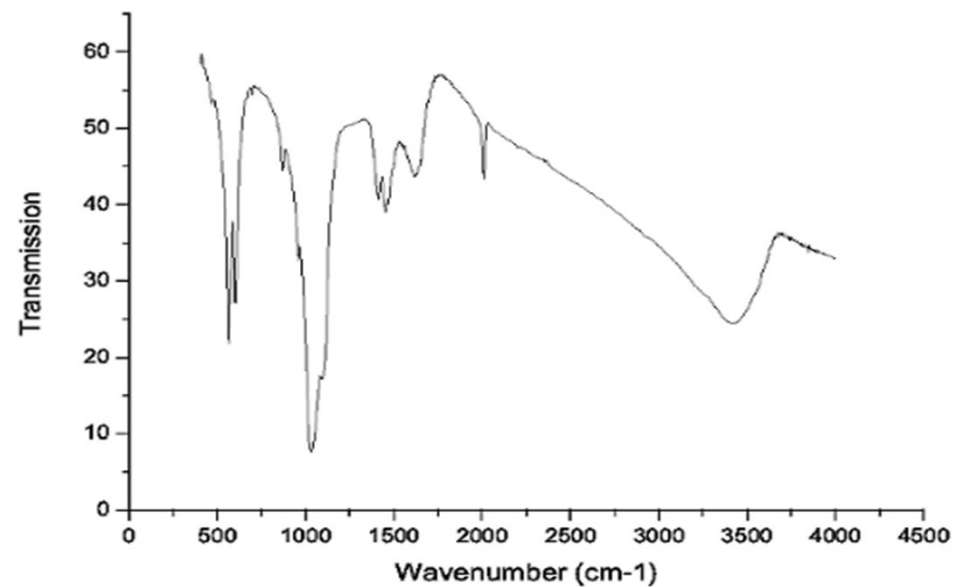
## ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Carvão não tratado



OH – 600 a 3400 cm<sup>-1</sup>  
NO<sub>3</sub> – 1500 cm<sup>-1</sup>  
CO<sub>3</sub>[2-](Calcita) – 1750 cm<sup>-1</sup>  
PO<sub>4</sub>[2-](Hidroxiapatita) – 1000 cm<sup>-1</sup>

Carvão tratado



# ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

## Caracterização física dos adsorventes

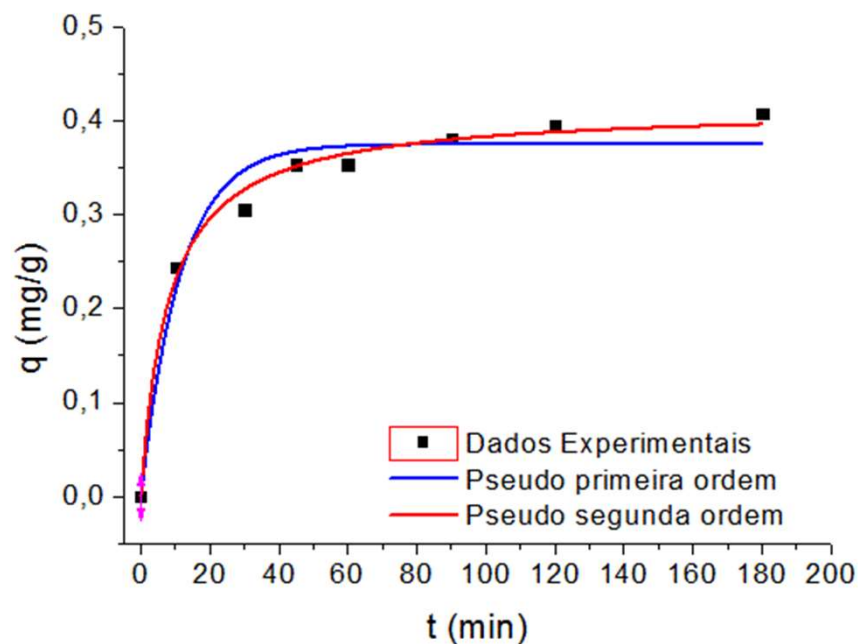
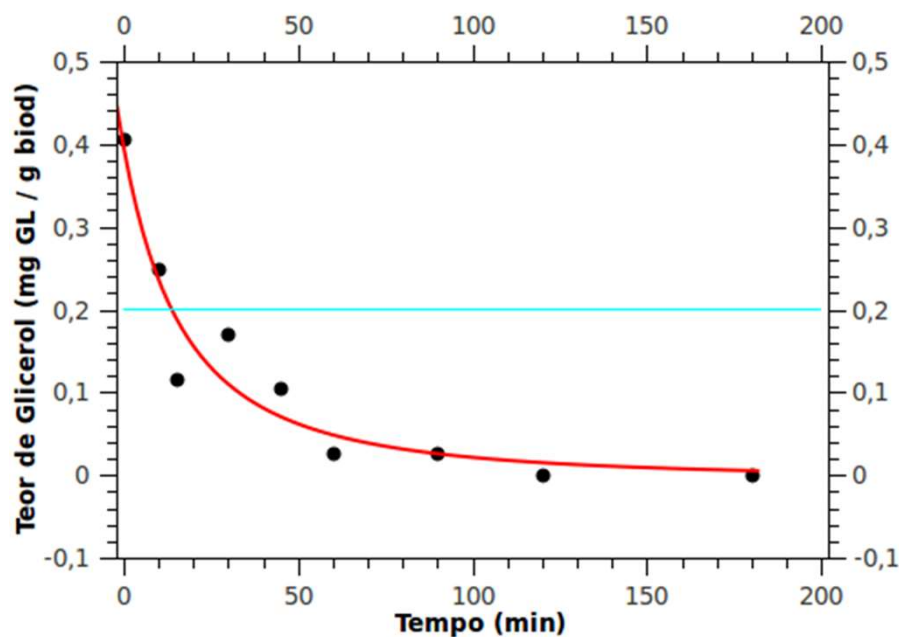
Parâmetro	Não Tratado	Tratado
Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	104,3	235,6
Diâmetro de poros ( $\text{\AA}$ )	30,56	27,19
Volume de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,051	0,116
Área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	144,2	326,4

Material Mesoporoso



# CINÉTICA DA ADSORÇÃO

## Ajuste dos modelos aos dados experimentais



Modelo de pseudo-segunda ordem com  $R^2 = 0,9759$

## CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PURIFICADO

Propriedade	Amostra	Limite ANP
Densidade a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,874 ± 0,0001	0,850 - 0,900
Viscosidade a 40°C (cP)	3,42	3,0 - 6,0
Acidez (%)	0,444 ± 0,016	0,5 max
Umidade (%)	0,444 ± 0,016	0,5 max
Glicerol (%)	0,0013	0,02 max
Teor de éster (%)	95,95 ± 1,13	96,5

## CONCLUSÕES DESTE PROJETO

- O pH do adsorvente tem grande influência na qualidade do biodiesel produzido;
- A presença de etanol residual no meio da solução favoreceu a adsorção de glicerina livre pelo carvão ativado;
- A produção de um biodiesel de qualidade depende das demais etapas do processo produtivo;
- As características finais do biodiesel demonstram o potencial do processo de adsorção proposto.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROJETO – BSBIOS / PETROBRAS



# PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira

Participantes: Janaína Fernandes Medeiros

Maria Carolina Sérgi Gomes

## Parâmetros de cor da glicerina bruta

- Marrom escuro
- Impurezas
- Óleos vegetais
- Pigmentos
  - » Clorofilas e carotenoides



**Bruta**



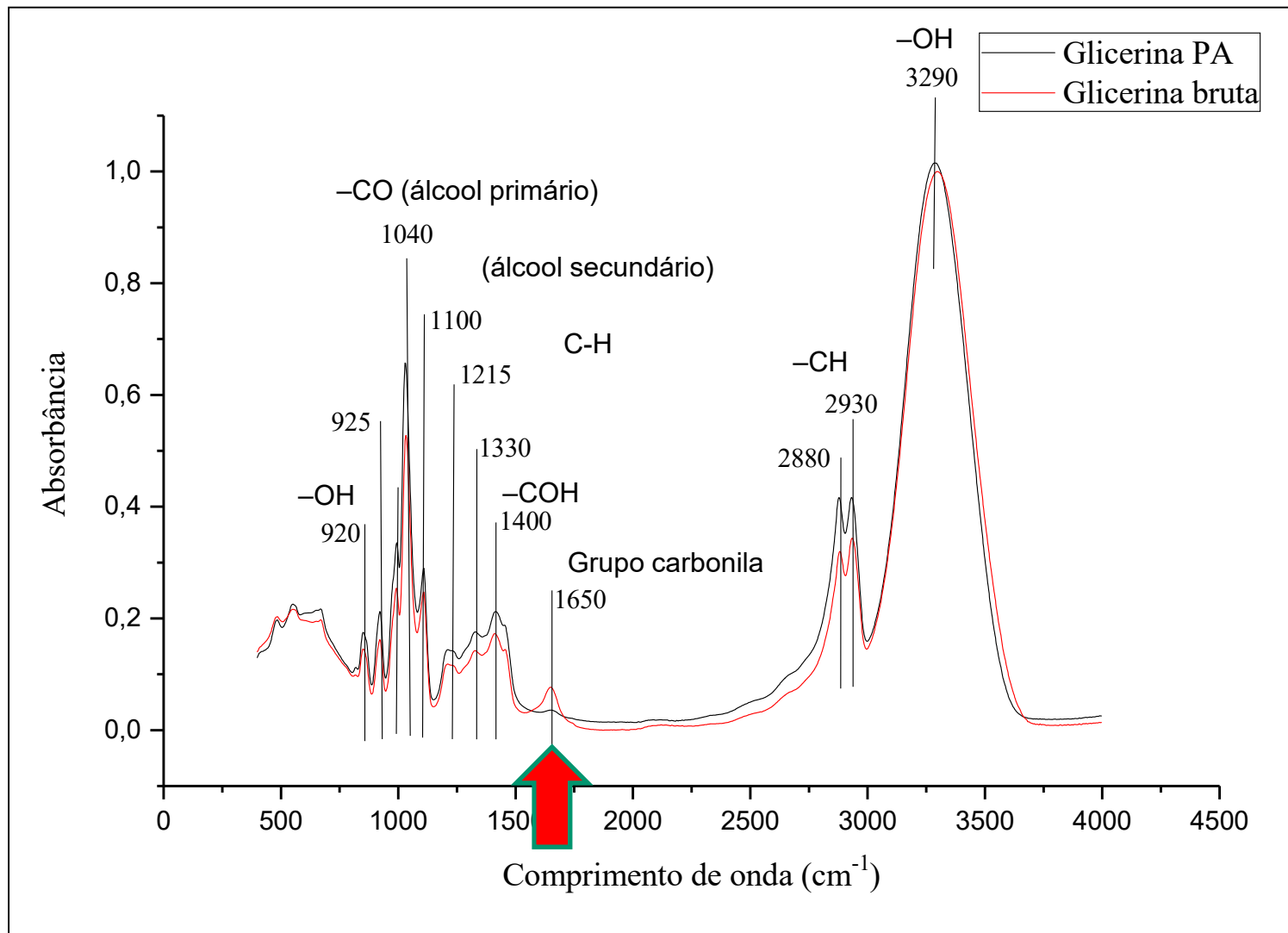
**Pura - PA**

# Caracterização das glicerinas

Análises experimentais	Glicerina bruta	Glicerina PA
Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	3,09 ± 0,27	0,01 ± 0,00
pH	6,37 ± 0,20	3,98 ± 0,06
Massa específica (g cm <sup>-3</sup> )	1,27 ± 0,00	1,26 ± 0,00
Teor de glicerol (%)	78,90 ± 0,59	95,08 ± 0,37
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	216,34 ± 7,05	548,62 ± 16,47
Cinzas (%)	8,29 ± 0,04	0,07 ± 0,01
Teor de umidade (%)	9,96 ± 0,08	1,32 ± 0,02

- Presença de ácidos graxos livres e saponificados, provenientes do processo de produção do biodiesel.

# Caracterização das glicerinas - FTIR



# Caracterização do adsorvente

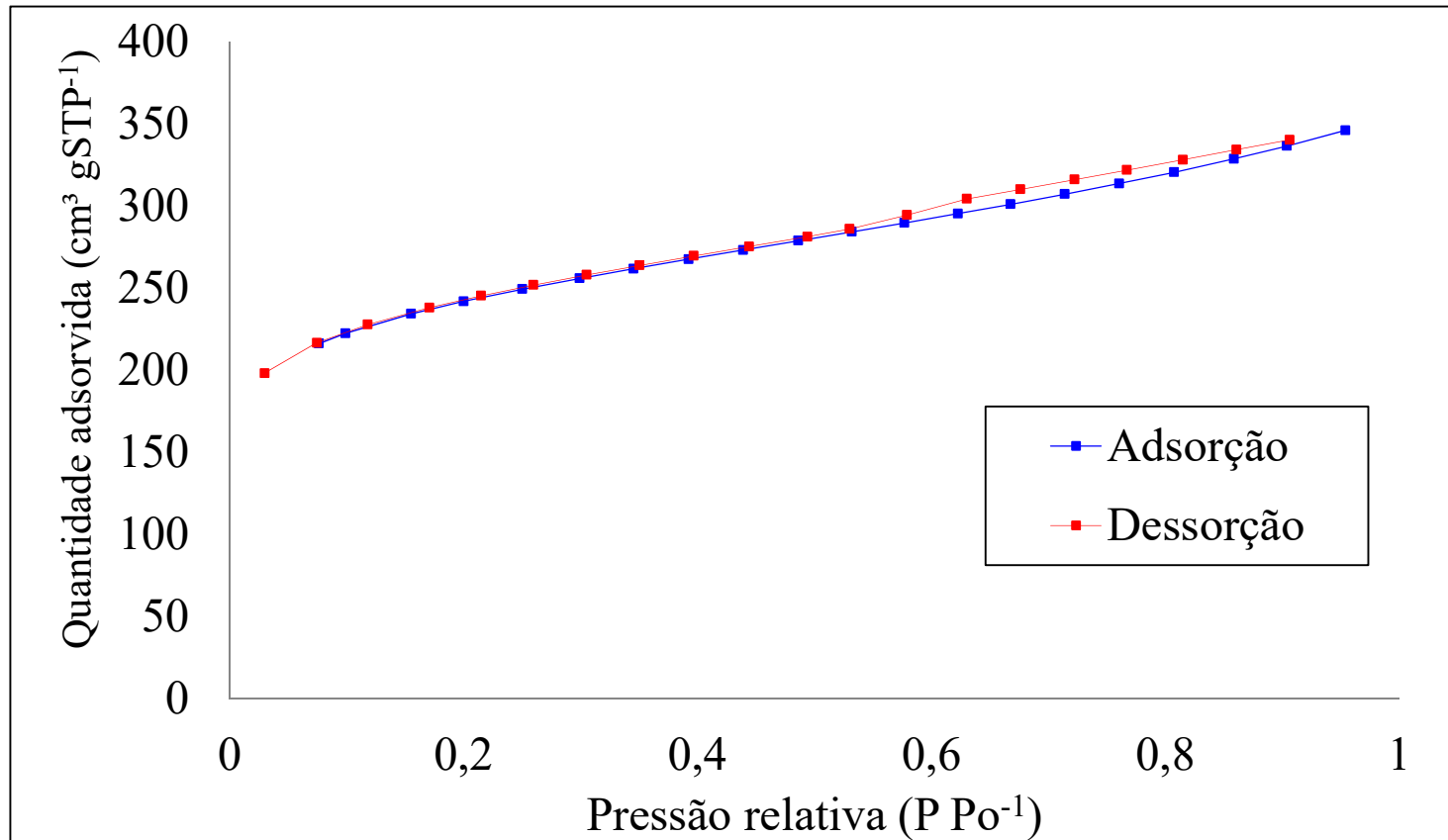
Análises	Metodologias	Adsorvente
Número de iodo (mg g <sup>-1</sup> )	ABNT NBR 12075	856,56
Umidade (%)	ABNT NBR 12077	7,74
Cinzas (%)	IT-PA-04	7,40
Granulometria (% retido)	ABNT NBR 12073	74,88 (#325 mesh)
pH	IT-PA-08	5,74

- 74,88 % tem diâmetro > 0,044 mm
- 25,12 % têm diâmetro < 0,044 mm.



# Caracterização do adsorvente

- Caracterização textural



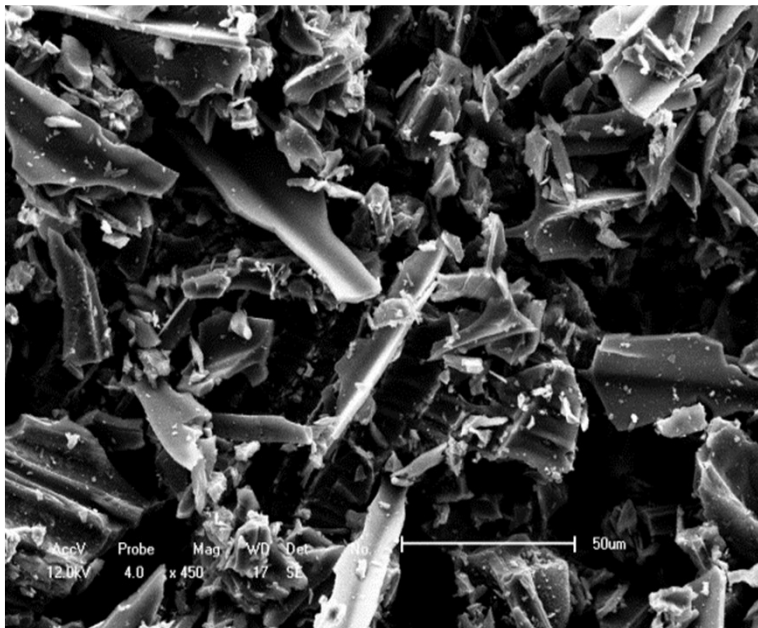
- Caminhos diferentes – histerese – mesoporos.
- Histerese tipo H4 – poros tipo fenda.
- tipo I(b) - sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas.

# Caracterização do adsorvente

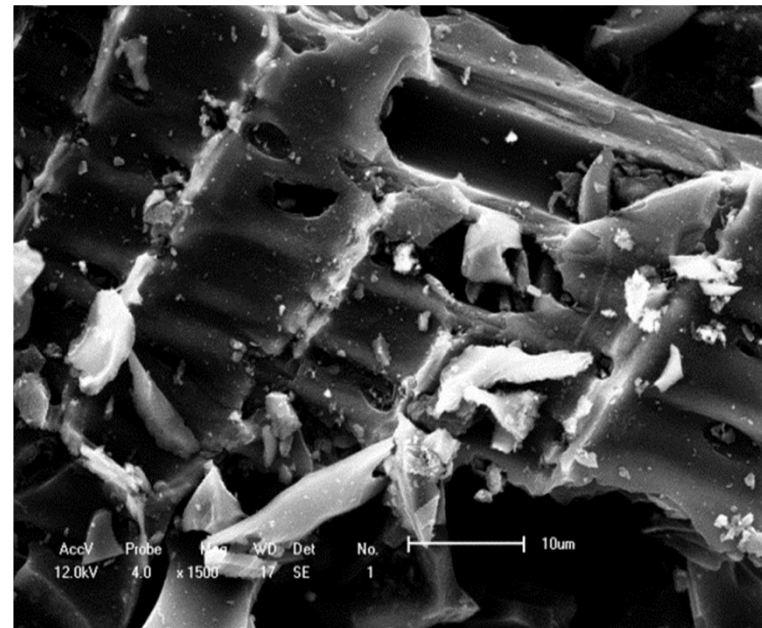
Propriedades texturais	Carvão ativado
Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$809,20 \pm 7,40$
Volume de poros total ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$0,50 \pm 0,04$
Volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$0,41 \pm 0,00$
Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$0,13 \pm 0,06$
Porcentagem de microporos (%)	$\sim 82 \%$
Porcentagem de mesoporos (%)	$\sim 26 \%$
Diâmetro médio de poros	$2,45 \pm 0,22 \text{ nm}$
	$24,54 \pm 2,16 \text{ \AA}$
Diâmetro dos microporos	$1,54 \pm 0,06 \text{ nm}$
	$15,40 \pm 0,60 \text{ \AA}$
Diâmetro dos mesoporos	$3,23 \pm 0,18 \text{ nm}$
	$32,27 \pm 1,83 \text{ \AA}$

# Caracterização do adsorvente

- Microscopia eletrônica de varredura



450 x

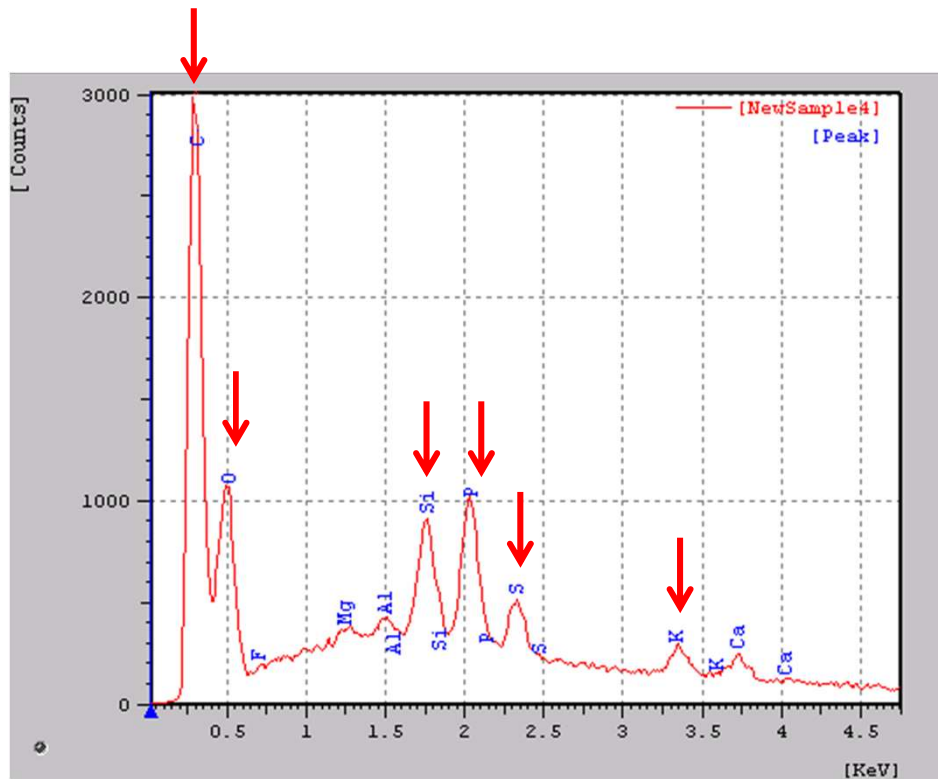


1500 x

- Estrutura irregular.
- Furos tubulares ao longo da superfície.

# Caracterização do adsorvente

- Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS)

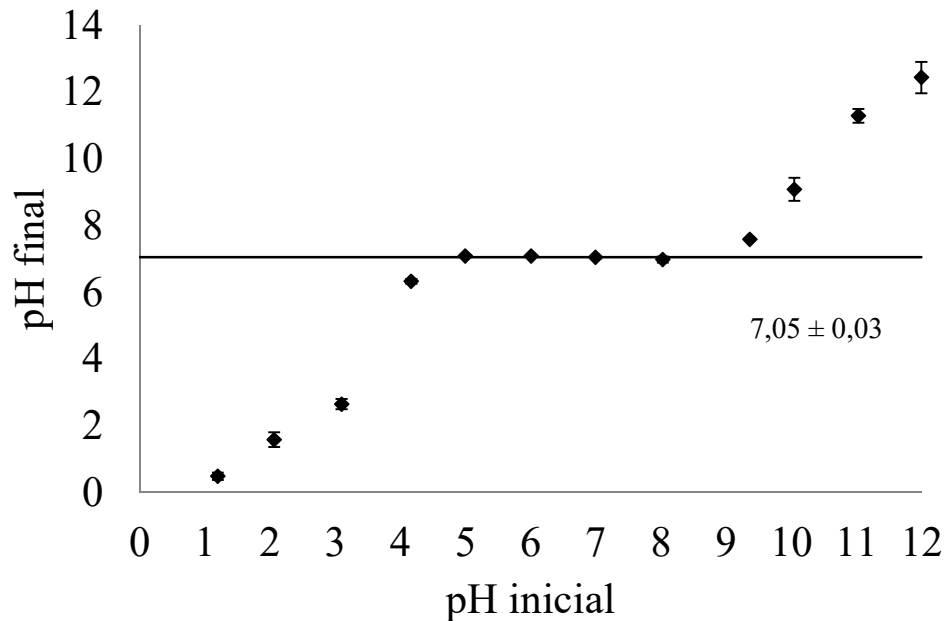


- Quantidades maiores de:

- Carbono
- Oxigênio
- Silício
- Fósforo

# Caracterização do adsorvente

- Ponto de carga zero

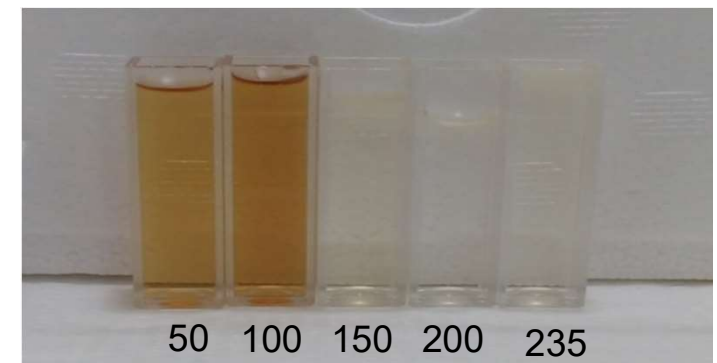
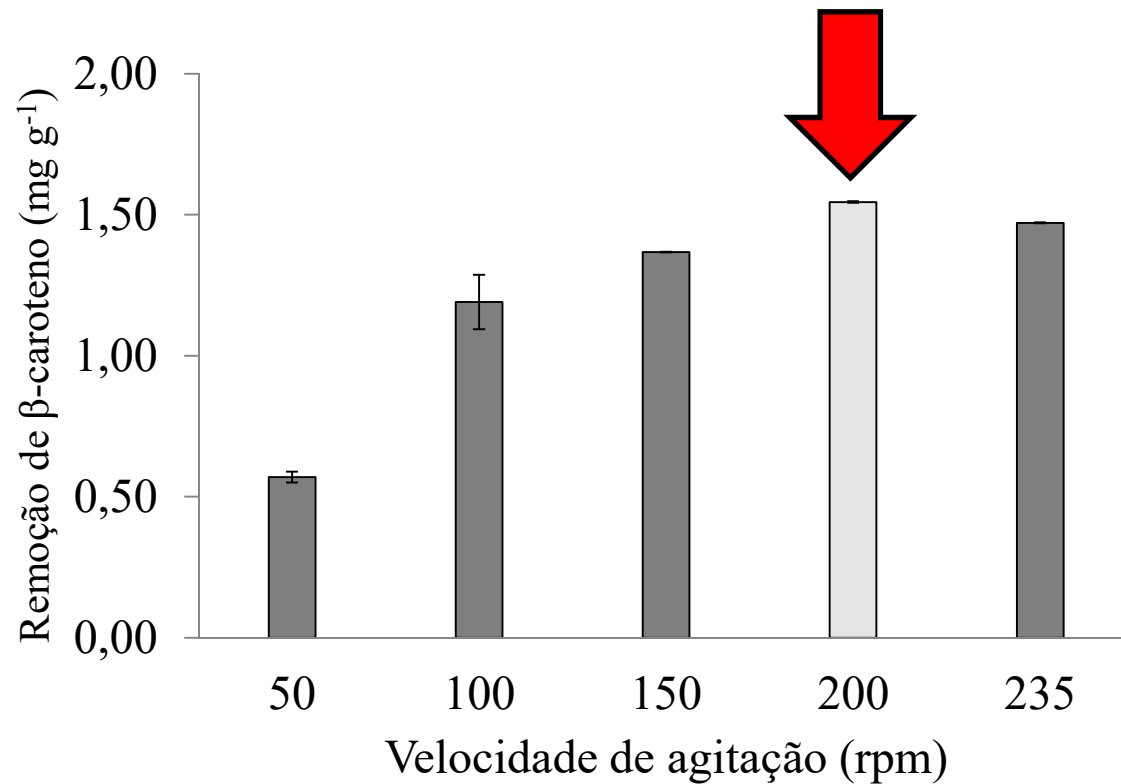


- Este valor de pH tendendo à neutralidade, indica que a presença do carvão ativado não altera o pH da solução na qual é imerso.
- Sistemas que apresentam valores:
  - $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ : carga superficial positiva no carvão.
  - $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ : superfície do material com caráter negativo.

(AL-DEGS *et al.*, 2008).

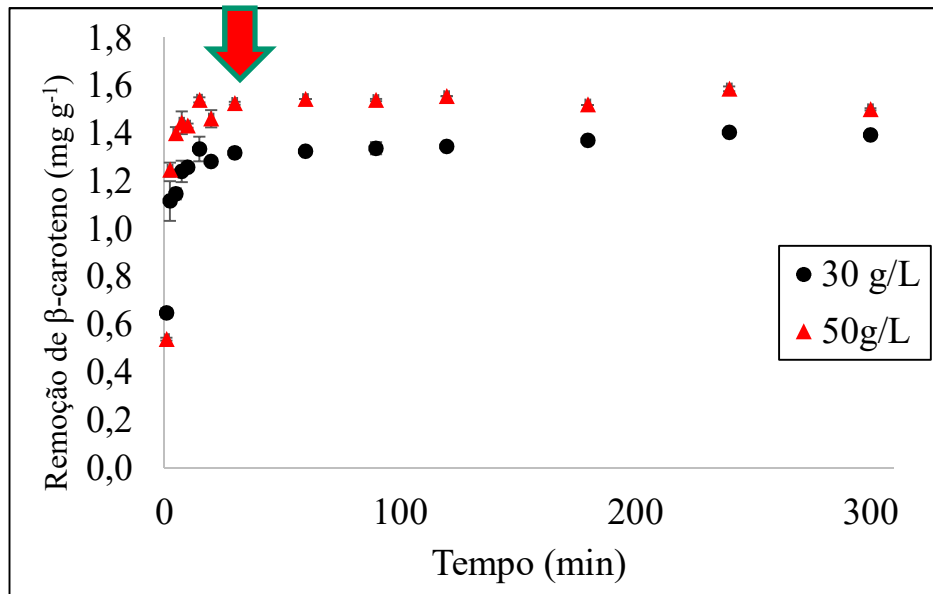
# Purificação da glicerina bruta por adsorção

- Velocidade de agitação

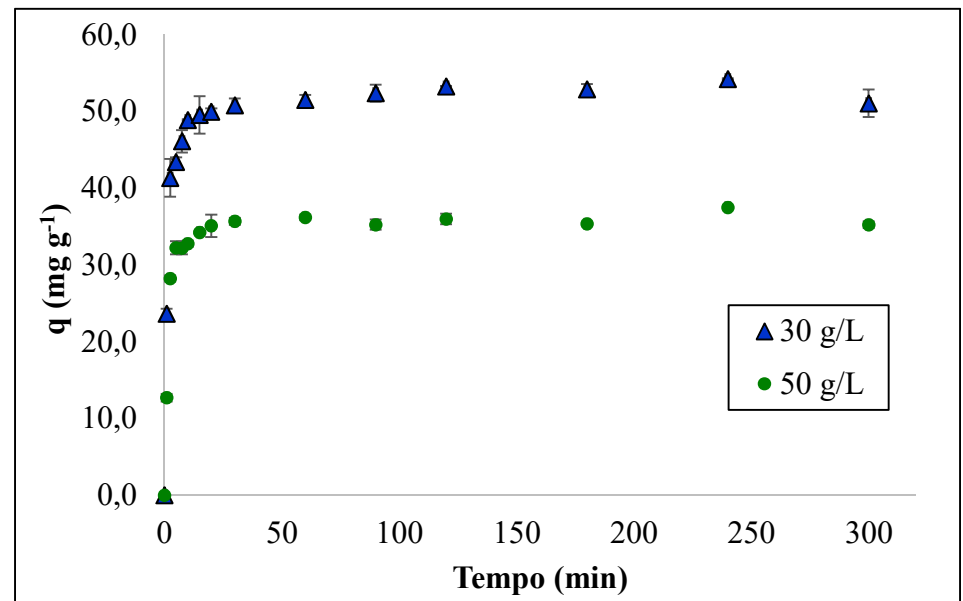
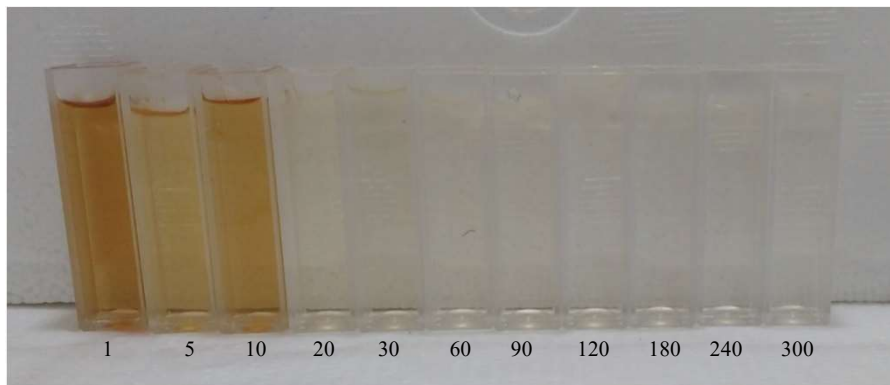


# Purificação da glicerina bruta por adsorção

- Cinética de adsorção



24h:  $25,4 \pm 0,2 \text{ mg g}^{-1}$



# Purificação da glicerina bruta por adsorção

- Cinética de adsorção

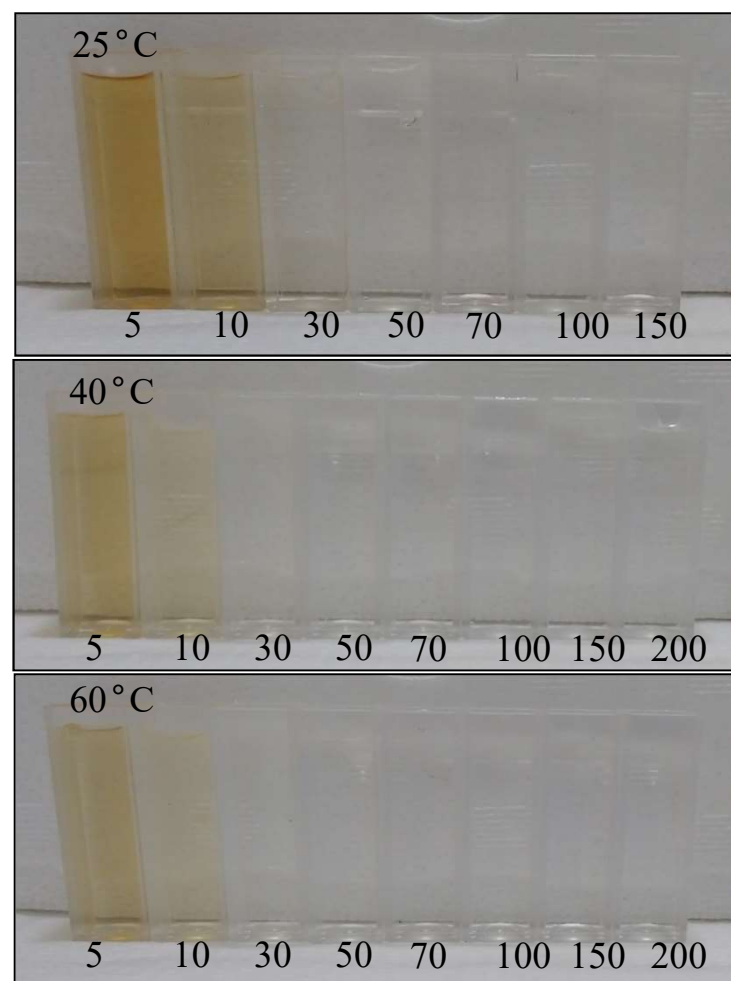
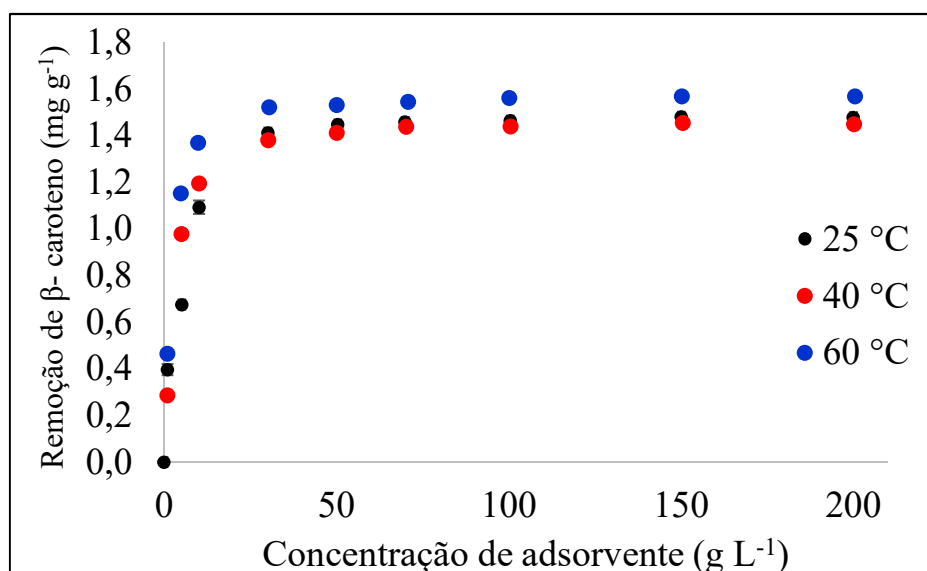
	Modelos	Parâmetros	Valores	Erro
30 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	50,8	0,72
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,6	0,06
		$r^2$	0,97	-
		chi-square	5,77	-
	Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	53,01	0,52
		$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,02	0,001
		$r^2$	0,99	-
		chi-square	2,17	-
50 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	35,19	0,44
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,53	0,05
		$r^2$	0,98	-
		chi-square	2,13	-
	Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	36,76	0,63
		$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,02	0,003
		$r^2$	0,97	-
		chi-square	3,08	-

Interação mais forte entre adsorvente e adsorvato



# Purificação da glicerina bruta por adsorção

- Isotermas de adsorção



# Purificação da glicerina bruta por adsorção

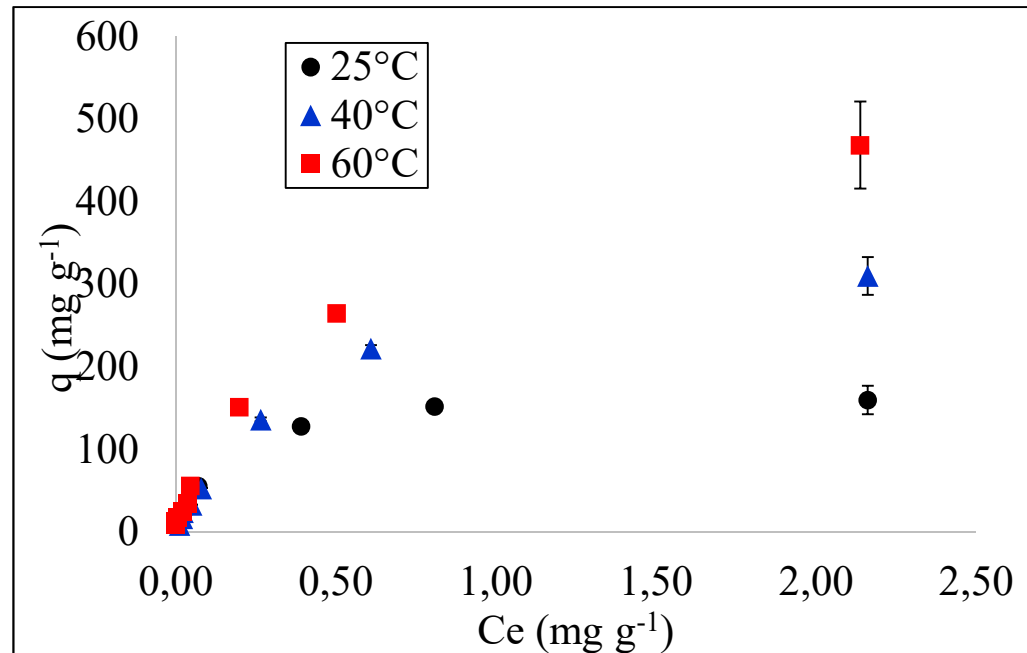
- Isotermas de adsorção

**Endotérmico**

**Inclinação convexa:** favorável.

**Tipo I:** superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto.

Interação entre adsorvente e adsorvato é forte.



# Purificação da glicerina bruta por adsorção

- Caracterização da glicerina

	Glicerina adsorvida	Glicerina PA	Glicerina bruta
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	159,05 ± 2,57	548,62 ± 16,47	216,34 ± 7,05
Teor de glicerol (%)	78,62 ± 0,39	95,1 ± 0,4	78,9 ± 0,6
Acidez (mgKOH/g)	0,041 ± 0,000	0,01 ± 0,00	0,31 ± 0,05
Umidade (%)	13,79 ± 0,7	1,32 ± 0,02	9,96 ± 0,08
pH	4,68 ± 0,10	3,98 ± 0,06	6,37 ± 0,20
Remoção de cor (%)	100,00	100,00	0,00
β-caroteno (mg g <sup>-1</sup> )	0,00	0,00	2,20 ± 0,44

## CONCLUSÕES DESTE PROJETO

**As melhores condições operacionais para a purificação da glicerina por adsorção foram:**

- Velocidade de agitação de 200 rpm;
- Equilíbrio atingido a partir de 30 min;
- Concentração de adsorvente de 30 g L<sup>-1</sup>;
- Maior capacidade de adsorção obtida na temperatura de 60 °C;
- Remoção de 100 % da cor da glicerina bruta.

## **Uso de Adsorventes Alternativos na Purificação de Alguns Materiais**

### **1. Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar por Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Bagaço de Cana**

Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira

Participantes: Gilberto da Cunha Gonçalves  
Elisabete Scolin Mendes

### **2. Tratamento de Efluentes Têxteis por Adsorção em Bagaço de Laranja**

Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira

Participantes: Leila Denise Fiorentin Ferrari  
Sueli Teresa Davantel de Barros  
Aparecido Nivaldo Módenes

### **3. Utilização do Epicarpo e do Mesocarpo de Coco Verde e da Casca de Banana na Bioadsorção de Íons Fluoreto**

Coordenador: Nehemias Curvelo Pereira

Participante: César Augusto Cancian

# **AGRADECIMENTOS**

**Ao Comitê organizador do EBA 2018**

**Na pessoa de seu presidente**

**Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto**



# APOIO



## CONTATO

### **Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira**

Universidade Estadual de Maringá  
Departamento de Engenharia Química  
Campus Universitário  
Av. Colombo, 5790, Bloco D90  
CEP. 97020-900 - Maringá-PR  
TELEFONE: (044) 3011-4780  
E-mail : [nehemias@deq.uem.br](mailto:nehemias@deq.uem.br)







