



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617033-1 A2**

(22) Data de Depósito: 08/09/2006
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/02 2006.01

(54) Título: **ADSORVENTE, MÉTODO PARA FAZER UM ADSORVENTE, PROCESSO PARA REMOVER OS GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE AR ÚMIDO E MÉTODO PARA PRODUZIR UM ADSORVENTE**

(30) Prioridade Unionista: 08/09/2005 US 60/715,788, 14/03/2006 US 60/782,593, 17/05/2006 US 60/801,545

(73) Titular(es): Research Foundation Of The City University Of New York

(72) Inventor(es): Teresa J. Randosz

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034961 de 08/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/030677 de 15/03/2007

(57) Resumo: ADSORVENTE, MÉTODO PARA FAZER UM ADSORVENTE, PROCESSO PARA REMOVER OS GASES ACIDOS DE CORRENTES DE AR MIDO E MÉTODO PARA PRODUZIR UM ADSORVENTE. Resíduos industriais derivados de adsorventes foram obtidos por pirólise de lodo de água de esgoto, lodo de metais, lodo de resíduos oleosos e resíduos de tabaco em algumas combinações. Os materiais foram utilizados como um meio para remover sulfeto de hidrogênio em temperatura ambiente em presença de umidade. Os adsorventes iniciais e exauridos após os testes de ruptura foram caracterizados usando a adsorção de nitrogênio, análise térmica, XRD, ICP, e medidas de pH de superfície. Misturar tabaco e lodos resulta em um sinergismo forte melhorando as propriedades catalíticas dos adsorventes. Durante a pirólise novas fases minerais são formadas como um resultado da reação em estado sólido entre os componentes dos lodos. A alta temperatura da pirólise é benéfica para os adsorventes devido à ativação melhorada da fase dos carbonáceos e da estabilização química de fase inorgânica. As amostras obtidas em baixa temperatura são sensíveis à água, o que desativa seus centros catalíticos.

"ADSORVENTE, MÉTODO PARA FAZER UM ADSORVENTE, PROCESSO PARA REMOVER OS GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE AR ÚMIDO E MÉTODO PARA PRODUIR UM ADSORVENTE".

Histórico da invenção

5 Campo invenção

A invenção refere-se à formação de adsorventes catalíticos formados a partir da pirólise de tipos diferentes de lodos sozinhos ou em combinação com materiais compostos. Os lodos incluem resíduos
10 municipais, industriais, resíduos oleosos e lodos com base em metais.

Discussão do estado da técnica

O crescimento refere-se ao meio resultante para desenvolvimento de novas tecnologias ambientalmente
15 favoráveis, novos materiais, e novos caminhos para reduzir e minimizar os resíduos. Um dos resíduos produzidos por meio da sociedade contemporânea em quantidades abundantes é o lodo de água de esgoto municipal, freqüentemente relacionado aos bio-
20 sólidos. Os bio-sólidos são uma mistura da biomassa exaurida produzida na digestão aeróbica e anaeróbica dos constituintes orgânicos da água de esgoto municipal junto com materiais inorgânicos tais como areia e óxidos de metais. Outros lodos
25 incluem resíduos obtidos de indústrias como estaleiros, de fundição, ou fábricas/ moendas de papéis. É estimado que cerca de 10 milhões de toneladas secas de lodo de água de esgoto são produzidos nos Estados Unidos. Além disso, a Suécia sozinha contribui
30 com 220,000 toneladas secas de lodo a 8-10 milhões de toneladas de lodo seco produzidas pela União Européia.

Vários métodos foram utilizados para dispor de ou utilizar o lodo de água de esgoto municipal, incluindo
35 incineração, aterro sanitário, recapeamento de estrada, conversão em fertilizante, compressão em blocos de construção e carbonização. Uma vez que 1976, várias

patentes foram emitidas em carbonização de lodo de água de esgoto e várias aplicações do material final. A carbonização do lodo em presença de agentes ativadores químicos, tais como cloreto de zinco e ácido sulfúrico, produz novos agentes absorvedores, com aplicações patenteadas em processos tais como remoção de orgânicos nos estágios finais de água limpa e remoção de orgânicos clorados. Os lodos industriais após os processos de desaguamento/secagem são éteres utilizados em aterro sanitário ou são dispensados, principalmente, como resíduos perigosos.

A carbonização do lodo para remoção de poluentes também a partir de gás em fase líquida está baseada no fato de que os carbonos ativados são tipicamente escolhidos. Isto ocorre devido à sua grande área superficial e elevado volume de poros. Muitas vezes, estas características do carbono ativado não são suficientes para manter determinadas moléculas, especialmente, as menores, com as quais as interações dispersivas com a superfície do carbono são, particularmente, fracas. Em tais casos, a superfície de carbono tem que ser modificada para impor as interações específicas. Estas interações incluem ligação de hidrogênio, complexação, reações ácido/base ou processos de oxidação-redução. Infelizmente, no caso dos carbonos, várias tecnologias conduzem às superfícies modificadas existentes e são relativamente fáceis de se conseguir. Os exemplos são oxidação com vários oxidantes tais como ácidos fortes, ozônio, ou ar, impregnação com metais catalíticos ou compostos de redução/oxidação, tratamento a quente em presença de fontes de heteroátomos tais como compostos de cloro ou nitrogênio, e outros.

Como um resultado dos tratamentos mencionados acima, novas espécies de grupos funcionais/químicos são introduzidas na superfície. Eles impõem as interações específicas e/ou químicas com as espécies a serem removidas. Para ter o processo de remoção eficiente, o estado químico destas espécies e sua dispersão na

superfície são questões importantes. Um outro importante objetivo é a preservação da porosidade do carbono que é uma propriedade crucial para a retenção/armazenamento de poluentes. Assim, as modificações de superfície podem ser feitas de maneira que neste caminho ocorre uma diminuição mínima na área da superfície/ocorrência de poro.

Levando em consideração os requerimentos acima, em alguns casos, as modificações de uma superfície de carbono, apesar de ser um desafio, podem também estar associadas aos altos custos, especialmente, quando metais nobres ou catalíticos estão envolvidos. Os lodos industriais, como àqueles vindos de estaleiros ou de outras indústrias de metais pesados, são ricos em metais catalíticos de transição. Pela pirólise destes materiais, não apenas o volume de resíduo é reduzido, como também àqueles resíduos prejudiciais ao meio ambiente podem ser reciclados e convertidos em produtos valiosos. Estes produtos, quando utilizados, podem ser seguramente dispostos uma vez que a lixiviação dos materiais é significativamente reduzida pela mineralização daqueles metais através de reações em estado sólido em altas temperaturas.

Os processos de carbonização de lodos de água de esgoto foram estudados em detalhes previamente e estão descritos na literatura. Os materiais obtidos como resultado de um tratamento tem áreas de superfície entre 100 e 500 m²/g. Seu desempenho como adsorvente de sulfetos de hidrogênio, dióxido de enxofre, corantes básicos ou ácidos, fenol ou mercúrio foi relatado como comparável ou melhor que àquele dos carbonos ativados. Em muitos processos a excelente capacidade de adsorção destes materiais está ligada à ação catalítica dos metais presentes em várias formas no produto final. Sua forma química junto com a localização na superfície foram relatadas como fatores importantes para governar a capacidade de remoção do poluente. Em alguns casos, os resíduos foram mesclados e, devido à sinergia entre os componentes, foram obtidos

adsorventes mais eficientes.

Os adsorventes obtidos por pirólise do lodo podem ser considerados como materiais pseudo-compostos complexos. Entretanto, o processo de carbonização dos bio-sólidos foi estudado em detalhes previamente e ele está descrito na literatura. Foi recentemente demonstrado que pela simples pirólise do lodo da água de esgotos municipais derivados de fertilizantes, Terrene®, podem ser obtidos, excepcionalmente, bons adsorventes para remoção do enxofre contendo gases. A capacidade de remoção é duas vezes maior que àquela da casca de coco baseado em carbono ativado. Entretanto, ela foi atribuída a uma combinação específica de óxidos inorgânicos dos referidos metais como ferro, cobre, zinco ou cálcio. A influência predominante da fase inorgânica ou uma combinação de óxidos, que também é comumente, muito utilizada como catalisador para oxidação de sulfeto de hidrogênio ou adsorção de dióxido de enxofre, foi conduzida com base no desempenho de uma fase inorgânica pura na remoção de enxofre contendo gases. A capacidade da fase inorgânica pura aquecida a 950°C foi insignificante. Os dados também demonstraram que a oxidação do sulfeto de hidrogênio ocorre até todos os microporos (principalmente, aqueles com um tamanho de cerca de 6 Å), provavelmente, dentro de depósitos carbonáceos ou na interface carbono/óxido, são preenchidos com os produtos de reação. A forma daqueles depósitos carbonáceos é importante e àquele depósito pode desempenhar um papel muito importante na capacidade de adsorção.

Os produtos de oxidação imobilizados na superfície são armazenados lá. A tabela 1 mostra a capacidade dos materiais derivados de lodo de água de esgoto, como adsorventes de enxofre contendo gases. Para uma remoção de um gás tóxico contendo enxofre reduzido, a capacidade é muito maior do que àquela dos carbonos ativados. Isto ocorre apesar do fato daquele conteúdo de carbono ser pequeno (cerca de 20%) e tem um volume de poro muito

menor do que àquele dos carbonos.

TABELA 1

H₂S e SO₂ capacidade de penetração pelo lodo derivado de adsorventes (série SC) e carbono ativado (S208). O número após SC refere-se à temperatura de tratamento à quente em graus centígrados.

Amostra	Capacidade de penetração de H ₂ S	Capacidade de penetração de SO ₂
SC-400	8,2	5,1
SC-600	14,9	9,5
SC-800	23,6	22,2
SC-950	82,6	29,8
S208	48,8	48,2

Uma vez que o volume de poros parece ser um fator limitante para a capacidade de materiais derivados do lodo de água de esgoto, um aumento no conteúdo de depósito de carbonáceos e no volume de poro com manutenção do conteúdo desejado de uma fase ativa cataliticamente parece ser a direção desejada da característica da pesquisa. Estudos recentes demonstraram que o volume de poro ativo na remoção dos referidos compostos como sulfeto de hidrogênio não precisa ser de poros com tamanhos similares para a molécula adsorvente. Uma vez que a oxidação catalítica é o mecanismo predominante da adsorção, descobriu-se que os poros grandes, (meso- e macroporo) onde os produtos de oxidação são armazenados são benéficos.

Um outro fator importante é a química de uma fase catalítica, sua dispersão, localização na superfície, compatibilidade com a fase de carbono e os efeitos de ambas as fases no processo de remoção (adsorção/catalítica oxidação/armazenamento). Foi descoberto que a excelente capacidade de um catalisador de dessulfurização caro, US Filter Carbon Midas®, está ligada à presença de óxidos de cálcio e de magnésio dispersos dentro dos microporos do carbono ativado. Neste catalisador, o sulfeto de hidrogênio é oxidado com base nos centros de óxidos de metais alcalino terrosos e o

enxofre é formado. O fato deste carbono ser capaz de manter até 60% em peso de enxofre está ligado à uma reatividade limitada de MgO e CaO. Em sua superfície, devido ao pH básico e à presença de umidade, o enxofre é formado e devido à uma maior proximidade da fase de carbono, que os migrantes de enxofre aos centro de adsorção de alta energia, poros menores. Neste caminho, os centros catalisadores são renovados e os adsorventes trabalham até que os poros menores sejam preenchidos pelo enxofre.

Os materiais baseados em lodos de água de esgoto também foram descobertos como adsorventes eficientes para a remoção de mercúrio a partir de resíduos aquosos e de cobre. Outros poluentes industriais comuns que podem ser eficientemente removidos usando àqueles materiais que são corantes básicos e ácidos. No caso destes adsorventes de alta capacidade serem ligados à superfície de natureza química (sítios básicos e ácidos) e aos poros relativamente grandes que são similares em tamanho com àquelas moléculas e corantes orgânicos.

Em altas temperaturas, a matéria orgânica vaporiza, a de-hidrogenação ocorre e o carbono pode ser depositado atrás de uma superfície de um suporte inorgânico como nanotubos de carbono em filamentos. Isto pode ocorrer devido à presença de metais ativos cataliticamente altamente dispersos. Uma vez que este processo assemelha-se à deposição de vapor químico (CVD), ele está relacionado à deposição de vapor químico auto-imposta (SICVD). O processo de crescimento de nanotubos de carbono nos catalisadores contendo níquel ou cobalto é bem conhecido e descrito na literatura. Os nanotubos e os filamentos de carbono crescem em "sementes" de metais e seu tamanho efetivo depende do tamanho das sementes. A introdução de mais fases de carbono pode aumentar a porosidade conduzindo a mais espaços para armazenamento de produtos de oxidação e também pode conduzir à formação de uma maior quantidade de novas entidades de carbono no

processo de CVD. A figura 1 mostra uma imagem SEM dos nanotubos de carbono crescidos na superfície dos materiais derivados de lodos de água de esgoto.

O conteúdo de carbono e de nitrogênio do lodo desempenha um papel importante na formação e nas propriedades dos adsorventes. Enquanto o lodo de água de esgoto municipal é um material promissor para uso como uma base com outros resíduos do lodo, outros resíduos baseados em carbono ou nitrogênio também podem ser utilizados. Apesar de a formação de novas entidades de carbono em presença dos metais catalisadores como resultado do tratamento a quente os novos compostos ativos do tipo espinel/ do tipo mineral podem ser formados. Atualmente, alguns lodos de água de esgoto contendo ferro e cálcio as entidades cataliticamente importantes foram identificados como ferrita dicálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$).

Sumário da invenção

Definições

O termo "adsorção" refere-se a um fenômeno onde a superfície de um sólido que acumula uma concentração de moléculas a partir de seus meios gasosos ou líquidos.

O termo "adsorvente" refere-se a um material que é capaz de adsorver gases ou vapores sob determinadas condições.

O termo "pirólise" refere-se a um tratamento a quente (por exemplo, em uma temperatura acima de 400°C) em uma atmosfera inerte de materiais tendo origem orgânica.

O termo "ativação química" refere-se a um tratamento de precursores orgânicos com determinados químicos durante a pirólise.

O termo "carbono ativado" refere-se a um material carbonáceo obtido por pirólise de precursores orgânicos (por exemplo, carvão, madeira, turfa, etc.) em temperaturas elevadas seguidas por sua ativação usando vários agentes físicos ou químicos (por exemplo, em uma temperatura entre cerca de 600°C e 1.000°C).

O termo "carbono impregnado com corrosivos" refere-se aos carbonos ativados impregnados com KOH e NaOH de modo a

aumentar seu pH e sua capacidade de adsorção para os gases ácidos.

5 O termo "capacidade de penetração" refere-se à quantidade de substância adsorvida na superfície adsorvente até a substância ser detectado em um ar efluente em um determinado nível de concentração.

10 O termo "gases ácidos" refere-se aos gases que são capazes de transformar-se em ácidos, ou gases que são capazes de interagir como ácido (por exemplo, aceptores de elétron).

O termo "área de superfície específica" refere-se a uma área de superfície de adsorvente considerada como uma área onde a adsorção de várias moléculas poderia ocorrer. O termo "volume de poro" refere-se ao volume de poros em
15 um adsorvente calculado como disponível para as moléculas de nitrogênio em seu ponto de fusão.

O termo "oxidação" refere-se a uma mudança no estágio químico de uma substância associada com uma perda de elétron. A carga na espécie torna-se mais positiva.

20 O termo "tempo de residência" refere-se ao tempo médio tomado pelas moléculas do reagente para passar através de um reator.

O termo "material composto" refere-se a um material individual que é compostado.

25 O termo "composto" refere-se tanto a uma mistura que consiste amplamente da matéria orgânica deteriorada quanto da ação de conversão de materiais compostos em composto.

O lodo de resíduos oleosos, o lodo de resíduos metálicos
30 (ambos de um estaleiro, mas a origem dos lodos pode ser a partir de qualquer indústria pesada de facilitação, onde a transição de metais como ferro, zinco, cobre, níquel e cromo seja utilizada) foi misturado com o lodo de água de esgoto municipal em diferentes proporções, então
35 pirolisados em atmosfera de nitrogênio a 650°C e 950°C durante dois períodos de tempo diferentes (uma hora e uma hora e meia). Amostras adicionais foram pirolisadas em

atmosfera de nitrogênio em uma temperatura baixa, por exemplo, cerca de 600°C, 625°C, 675°C, ou 700°C ou menor, e em uma temperatura alta, por exemplo, cerca de 900°C, 925°C, ou 975°C, 1000°C, 1.100 ou superior. Como
5 utilizado aqui, o termo "lodo industrial" inclui qualquer lodo que não seja um lodo de resíduos aquosos domésticos. Isto inclui o lodo de rejeitos aquosos de fábricas ou processamento de materiais crus, produtos intermediários, produtos finais ou outras atividades que incluem
10 poluentes de fontes de resíduos/rejeitos aquosos não domésticos. O lodo de rejeitos/resíduos "municipais" ou "domésticos" pode ser produzido em plantas servindo a população geral e podem conformar o "Padrão de 10 Estados".

15 As combinações de compostos/materiais compostos e lodo municipal/industrial, ao longo da pirolisação em uma atmosfera de nitrogênio, pode conduzir à formação de novos adsorventes. Os novos adsorventes podem consistir de uma fase inorgânica (70-95% e 80-98%) e uma fase
20 carbonácea (5-30% e 10-30%). A fase inorgânica pode conter metais catalíticos carbonáceos tais como ferro, níquel, cobre, zinco, cromo, e óxidos de cálcio e de magnésio, alumina, sílica, etc..

Como resultado de sinergia, uma fase cerâmica/tipo
25 mineral é formada. Esta fase reage com o gás nitrogênio quando exposta às temperaturas elevadas. As áreas de superfície específicas são de cerca de 10m²/g a cerca de 200 m²/g. Por exemplo, as áreas de superfície específicas podem ser de cerca de 10m²/g, 20m²/g, 30m²/g, 40m²/g,
30 50m²/g, 60m²/g, 70m²/g, 80m²/g, 90m²/g, 100m²/g, 110m²/g, 120m²/g, 130m²/g, 140m²/g, 150m²/g, 160m²/g, 170m²/g, 180m²/g, 190m²/g, 200m²/g, ou maior. O volume de poro específico é de cerca de 0,002 cm³/g a cerca de 0,074 cm³/g. Por exemplo, os volumes de poros específicos são
35 de cerca de 0,002 cm³/g, 0,005 cm³/g, 0,015 cm³/g, 0,025 cm³/g, 0,035 cm³/g, 0,045 cm³/g, 0,055 cm³/g, 0,065 cm³/g, 0,074 cm³/g ou maior. Um aspecto importante da textura é

um volume significativo de mesoporos alcançando cerca de 0,8 cm³/g. Todos os materiais têm um pH básico, por exemplo, um pH acima de 9. Eles são capazes de adsorver até cerca de 10, 15, 20, 25, ou 30% em peso de sulfeto de hidrogênio, principalmente, como enxofre elementar.

As reações em estado sólido descobertas formam fases cristalográficas cerâmicas/do tipo mineral. Os compostos do tipo espinel foram encontrados, quando formados de lodos municipal/industrial é pirolisado a 950°C, tais como wurtzita (ZnS), ferroan (Ca₂(Mg, Fe)₅(SiAl)₈O₂₂(OH)₂, chalcocita (Cu_{1,96}S), espinel (MgAl₂O₄), e feroxihiita (FeO(OH)). Nos materiais baseados em resíduos/rejeitos oleosos além do ferro metálico, bornita (Cu₅FeS₄), hibonita (CaAl₁₂O₁₉), zincita (ZnO), ankerita (Ca(Fe, Mg)(CO₃)₂), estão presentes. Em lodos metálicos baseados em alumínio adsorvente, existem ferro metálico, cobre, zinco, piropa (Mg₃Al₂(SiO₄)₃), perrohotita (Fe₇S₈), chalocopirita (CuFeS₂), triolita (FeS), e fersilicita (FeSi). Os lodos industriais misturados com compostos ou materiais compostos podem resultar em sinergia melhorada das propriedades catalíticas que podem estar ligadas à formação de novas entidades tais como safirina (Mg_{3,5}Al₉Si_{1,5}O₂₀), maghemita (Fe₂O₃), cohenita (Fe₃C), lawsonita (CaAl₂Si₂O₇(OH)2H₂O), smithsonita (ZnCO₃), sfalerita (ZnS) e hematita (Fe₂O₃).

As novas entidades podem ser formadas durante a pirólise que reage com o gás nitrogênio quando exposto a temperaturas elevadas (200-600°C). Isto pode resultar em um aumento em peso entre 0-3%. Algumas destas entidades podem ser nitreto. A área de superfície específica e o volume de poro total dos adsorventes estão entre 10-210 m²/g e 0,15-0,85 cm³/g, respectivamente. Um importante aspecto da textura pode ser um volume significativo dos mesoporos alcançando 0,8 cm³/g (entre 0,14-0,77 cm³/g). Todos os materiais têm pH básico entre 7-12. Eles são capazes de adsorver até 30% em peso do sulfeto de hidrogênio principalmente como enxofre elementar. A

exposição em sulfeto de hidrogênio e a deposição de enxofre resultam em um aumento no volume dos mesoporos de até 25% como resultado da formação de novos espaços de poros entre o enxofre depositado e poros grandes. Os componentes importantes além dos metais alcalinos terrosos e metais de transição são óxido de ferro e hidroxí-óxidos (mas não apenas) uma vez que contribuem para a oxidação do sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar. Os materiais desenvolvidos também são bons adsorventes de corantes catiônicos ou iônicos e os de metais pesados (até 80 mg/g de cobre e até 130 mg/g de corantes). A fase do tipo espinel formada durante a pirólise contribui para as reações de troca, complexação e precipitação do cátion. Durante estas reações apenas pequenas quantidades de cálcio e zinco são liberadas para a solução como resultado de um processo de troca catiônica.

A presente invenção utiliza a combinação de compostos e/ou materiais compostos e resíduos de lodos municipais e/ou industriais para formar adsorventes. O sucesso é resultado dos fertilizantes e dos lodos municipais utilizados para criar adsorventes, devido ao seu conteúdo, em parte, de grandes quantidades de carbono e de nitrogênio. Outros resíduos estão disponíveis, os quais são ricos em carbono e nitrogênio para uso como um material básico. Um resíduo é composto de material composto. Os materiais compostos podem ser divididos em duas categorias: "marrom" - alto teor de carbono e, "verde" - alto teor de nitrogênio.

Os materiais compostos marrons, podem ser folhas caídas, plantas envelhecidas, palha e feno, agulhas de pinheiro, pequenos brotos e carvão de madeira, serragem de madeira, jornais picados, casca de ovos, sabugo de milho, pão e grãos, cinzas/brasas de madeira, terra de plantação velha, toalhas de papel e guardanapos sujos de comida, flores secas, resíduos de fábrica de cerveja, lúpulo e póla, papelão sujo de comida (reciclado se limpo, mas

composto se sujo), farinha envelhecida, cereais, especiarias, cereais/grão, casca de noz, detritos de carne e de peixe.

Os materiais compostos verdes podem ser frutas e
5 fragmentos de vegetais, grãos de café e filtros, sacos de chá, folhas frescas, plantas verdes, podas e cerca-viva, restos, recortes de gramas, erva daninha, bouquet de flores, algas, penas/plumas, estrume de cavalo, estrume e estratificações obtidos de pequenos animais tais como
10 Hamsters e coelhos, amido de milho e outros materiais orgânicos embalados, e caldos estragados.

Adicionalmente, acima de 70.000 toneladas de resíduos de tabaco é produzido a cada ano durante a produção de cigarros. A Índia sozinha, a mais de 20 anos atrás,
15 produziu quase 100.000 toneladas de resíduos de tabaco, e mais é produzido a cada ano. Os resíduos do tabaco são atualmente utilizados como um material composto e fertilizante. Os resíduos de tabaco passam pelo processo completo de fabricação de cigarros a partir do
20 crescimento e da coleta da produção final. Os tipos de resíduos gerados durante a prática da pré- e pós-colheita do tabaco incluem os resíduos de brotos secundários, caules, nervura mediana, folhas e restos. Por exemplo, restos verdes são produzidos tanto quando os caules e/ou
25 as folhas são colhidas e separadas quanto a partir de seus caules para cura. Após a cura, determinadas variedades de tabaco são debulhadas (por separação de nervuras medianas das folhas) produzindo resíduos em partículas e o caule pode também ser removido neste
30 estágio, dependendo do tipo de tabaco. Os caules são removidos a partir do tabaco curado e amadurecido e as folhas e os caules são cortados e misturados. Os restos do tabaco podem ser formados durante os estágios de corte e da mistura. O resíduo pode ainda ser produzido com o
35 tabaco cortado formado dentro das vergas de tabaco e, finalmente, embalados em papel. Algumas características químicas do resíduo do tabaco estão listadas na Tabela 2.

TABELA 2

O.M (%)	41
pH (1/5)	5,80
EC(1/5) ($\mu\text{m}/\text{cm}$)	10700
Ca ($\mu\text{g}/\text{g}$)	8050
Mg ($\mu\text{g}/\text{g}$)	9400
N (%)	2,35
K (%)	1,95
($\mu\text{g}/\text{g}$)	973
Na ($\mu\text{g}/\text{g}$)	572
Fe ($\mu\text{g}/\text{g}$)	3150
Cu ($\mu\text{g}/\text{g}$)	84
Zn ($\mu\text{g}/\text{g}$)	90
Mn ($\mu\text{g}/\text{g}$)	279

O uso do composto e/ou material composto foi determinado a partir de estudos usando combinações de lodos de água de esgoto municipal e lodos industriais e municipais e
 5 resíduos de fábrica de papel. O resíduo de papel é utilizado por seu alto conteúdo de carbono. O papel foi moído finalmente e adicionado ao lodo. Os materiais compostos podem ser moídos de modo que o papel e o resíduo do tabaco esteja na forma particulado/em pó. A
 10 serragem é um material composto marrom que tem alto teor de carbono. A madeira doméstica/cinzas também pode ser utilizada com base em seu conteúdo de carbono.

A invenção pode combinar o composto/material composto com o lodo industrial ou com uma mistura de lodo municipal e
 15 industrial. O composto/material composto pode ser umidificado quando for misturado ou pode conter uma umidade natural suficiente para ser misturado diretamente. A proporção de composto do lodo pode variar entre 25% e 75%. Adicionalmente, o hidróxido de cálcio
 20 pode ser adicionado para auxiliar na influência da dissociação do sulfeto de hidrogênio.

Breve descrição dos desenhos

Os objetivos acima e ainda outros objetivos, características e vantagens da presente invenção tornar-
 25 se-ão aparentes durante a consideração da descrição detalhada a seguir de uma concretização específica da

mesma, especialmente, quando considerada em conjunto com os desenhos que acompanham a presente solução bem como as referências numéricas das várias figuras que são utilizadas para designar o tipo de componente e sendo

5 que:

A figura 1 representa uma imagem SEM dos nanotubos de carbono na superfície do adsorvente derivado de lodo de água de esgoto da técnica anterior;

As figuras 2A e 2B são gráficos representando o volume previsto e medido dos meso- e dos microporos, respectivamente, para o adsorvente derivado da mistura de

10 lodo industrial e municipal;

A figura 3 é um gráfico representando a dependência da capacidade de remoção de H_2S em relação ao volume de mesoporos nos adsorventes derivados do lodo municipal e

15 industrial;

A figura 4 é um gráfico representando uma comparação da capacidade de penetração de H_2S , prevista e medida para os adsorventes derivados do lodo de água de esgoto municipal e industrial;

20

A figura 5 é um gráfico representando as curvas DTG no nitrogênio para os adsorventes selecionados para as amostras (E) iniciais e com exposição ao H_2S ;

A figura 6 é um gráfico representando as curvas DTG no nitrogênio para os adsorventes selecionados para as amostras (E) iniciais e com exposição ao H_2S ;

25

As figuras 7A e 7B ilustram o padrão de difração em raio-X a 650° e $950^\circ C$, respectivamente;

A figura 8 ilustra a mudança na distribuição do tamanho dos poros após a adsorção de H_2S ;

30

A figura 9 ilustra as curvas DTG em nitrogênio para as amostras iniciais e exauridas;

A figura 10 demonstra o padrão de difração em raio-X para as amostras obtidas a $650^\circ C$;

A figura 11 ilustra a comparação do volume medido e previsível dos mesoporos para as amostra WOSS obtidas em várias condições;

35

A figura 12 ilustra uma comparação da capacidade de penetração medida e previsível de H_2S para as amostras obtidas em várias condições;

5 A figura 13 ilustra as curvas da capacidade de penetração de H_2S para os adsorventes obtidos a $650^{\circ}C$;

A figura 14 ilustra as curvas de penetração de H_2S para os adsorventes obtidos a $950^{\circ}C$;

10 A figura 15 ilustra a dependência da capacidade de penetração de H_2S em relação a quantidade de água pré-adsorvida;

A figura 16 ilustra uma comparação da capacidade de penetração de H_2S medida e calculada (assumindo a mistura física dos componentes);

15 A figura 17 ilustra o padrão XRD para as amostras derivadas do tabaco;

A figura 18 ilustra o padrão XRD para os adsorventes derivados de lodo de resíduos oleosos e metálicos;

20 A figura 19 ilustra um padrão de difração XRD para o compósito de adsorventes baseado em lodo de tabaco/ de metais;

A figura 20 ilustra o isoterma de adsorção do nitrogênio para as amostras pirolisadas a $650^{\circ}C$;

A figura 21 ilustra o isotérmico de adsorção do nitrogênio para as amostras pirolisadas a $950^{\circ}C$;

25 A figura 22 ilustra a distribuição do tamanho dos poros para uma amostra de componente simples;

As figuras 23A e 23B ilustram a distribuição do tamanho dos poros para as amostras pirolisadas a $650^{\circ}C$;

30 As figuras 24A e 24B ilustram a distribuição do tamanho dos poros para as amostras pirolisadas a $950^{\circ}C$;

A figura 25 mostra uma comparação do volume dos microporos medido e calculado assumindo a mistura física dos componentes;

35 A figura 26 mostra uma comparação do volume dos mesoporos medido e calculado assumindo a mistura física dos componentes;

A figura 27 ilustra a dependência da capacidade de

penetração de H_2S em relação ao volume de poros (microporos e mesoporos para as amostras pirolisadas em duas temperaturas);

A figura 28 ilustra as curvas DTG no nitrogênio para uma amostra de componente simples;

As figuras 29A e 29B ilustram as curvas DTG no nitrogênio para as amostras pirolisadas a $650^{\circ}C$;

As figuras 30A e 30B ilustram as curvas DTG no nitrogênio para as amostras pirolisadas a $950^{\circ}C$;

10 Descrição detalhada da invenção

Os lodos industriais tais como lodos de resíduos oleosos e lodos de resíduos metálicos podem ser utilizados usando a pirólise para produzir novos adsorventes catalisadores. Um resultado importante da mistura é a melhora nas propriedades dos adsorventes baseados em lodos de água de esgoto acima mencionados. Apesar de apenas os lodos de resíduos oleosos poderem conduzir a adsorventes com uma capacidade excepcional para a dessulfurização com 30% em peso da capacidade de remoção, a presença de lodo de água de esgoto é um método economicamente viável de utilização deste material abundante.

A mistura de lodos e sua pirólise resultou em propriedades melhoradas comparado à mistura física de componentes únicos pirolisados. As figuras 2A e 2B mostram a comparação do volume dos poros medidos e previsíveis para a mistura física dos lodos de resíduos oleosos (WO), lodos de água de esgoto (SS) e lodos de metais (MS). A tendência geralmente observada indica que os lodos misturados resultam no desenvolvimento de um volume de poro adicional. Aquele volume de poro, especialmente os mesoporos, foi indicado como um dos fatores que direciona a capacidade de adsorção. A figura 3 mostra a dependência da capacidade de remoção de H_2S do volume dos mesoporos. Uma vez que a análise do pH dos materiais e a termo-adsorção indicou enxofre elementar como um produto de oxidação, apenas os mesoporos podem armazenar a referida quantidade do enxofre quando

encontrado a partir dos testes de capacidade de penetração de H_2S (até 30% em peso).

Além da porosidade, a superfície química também é alterada durante a pirólise da mistura do lodo quando comparado com os componentes simples. A figura 4 mostra a
5 comparação da capacidade medida e previsível baseada no desempenho dos componentes individuais assumindo a mistura física. A ampla melhora encontrada, alcançando 100%, é o resultado da mudança na composição e na
10 distribuição de superfície de uma fase inorgânica. Os lodos estudados contém ferro, cobre, níquel, zinco, cálcio, cromo e outros metais em quantidades significantes. Sua reação em altas temperaturas, em presença da fase de carbono, pode conduzir a um único
15 componente do tipo espinal/do tipo mineral ativo nas reações de oxidação.

A figura 5 ilustra um aumento de massa da amostra obtida em pirólise em altas temperaturas. A figura 5 mostra as curvas DTG em nitrogênio para os adsorventes selecionados
20 para as amostras (E) iniciais e expostas ao H_2S . O fenômeno não foi observado para as amostras pirolisadas em baixas temperaturas. Embora não se pretenda ater-se a teoria, o aumento pode ser um resultado da formação de nitreto. Foi descoberto que determinados materiais
25 cerâmicos, quando expostos ao nitrogênio em presença de carvão, são capazes de formar nitreto. A formação destas cerâmicas pode ser crucial para o desempenho catalítico.

Apesar dos melhores adsorventes serem obtidos em cerca de $650^{\circ}C$, a sinergia é mais predominante em cerca de $950^{\circ}C$
30 quando uma fase do tipo mineral/cerâmica é formada. Além disso, um aumento na massa da amostra sob nitrogênio em cerca de 600° indica que os componentes cerâmicos dos adsorventes formam nitritos em presença de carbono. A
35 figura 6 ilustra as curvas DTG em nitrogênio para adsorventes selecionados para as amostras (E) iniciais e expostas ao H_2S . Àquelas cerâmicas devem ser ativas em um processo de adsorventes H_2S uma vez que o aumento na

massa é significativamente diminuído após a exposição ao sulfeto de hidrogênio e água. A superfície dos adsorventes tratados em cerca de 950°C teve muito pouca afinidade para reter água (hidrofóbica). A temperatura
5 teve também um efeito na densidade do produto final, o que varia de cerca de 0,25 em 650°C a cerca de 0,50 em 950°C.

Como mencionado acima, compostos únicos existem como fases cristalográficas e eles consistem em metais tais
10 como cálcio, magnésio, alumina, cobre, ferro, zinco e não-metais tais como, enxofre de oxigênio, carbono e sílica. O nível de mineralização aumenta com um aumento na temperatura da pirólise e o tempo. Temperaturas elevadas resultam na formação de dois componentes de
15 compostos cristalográficos metais não-metálicos, com os metais em estado de baixa oxidação. As figuras 7A e 7B demonstram a alteração no padrão de difração do raio-X para as amostras obtidas em diferentes temperaturas. A figura 7A ilustra o padrão de difração do raio-X a 650°C
20 e a figura 7B a 950°C.

As vantagens da presente invenção incluem o fato de que os adsorventes obtidos a partir do lodo industrial têm uma capacidade 5 vezes maior para a remoção de sulfeto de hidrogênio do que os carbonos não-modificados. A
25 capacidade deles é comparável àquela dos carbonos impregnados com cáusticos utilizados mundialmente como adsorventes de sulfeto de hidrogênio em plantas de tratamento de água de esgoto. Além disso, a cinética do processo de remoção é muito rápida e nenhum calor é
30 liberado. Ademais, durante a adsorção, o H_2S reage com a matéria inorgânica e é oxidado em enxofre elementar. O produto é inerte no meio ambiente. Conseqüentemente, o pH do material gasto é básico, de modo que possa ser seguramente descartado. Apenas pequenas quantidades de
35 SO_2 são liberadas. Uma outra vantagem da invenção é que, uma vez que os adsorventes são obtidos a partir de lodo de água de esgoto, uma quantidade significativa de

resíduos industriais e municipais pode ser reciclada e reutilizada em plantas de tratamento de água de esgoto. Os absorventes podem também ser utilizados na dessulfurização de combustíveis gasosos (para aplicações em células combustíveis) e em ventos hidro-térmicos. Os absorventes servem para uma outra aplicação ambiental na remoção de mercúrio a partir de rejeitos aquosos. Além disso, existe a possibilidade de regeneração dos materiais gastos usando aquecimento a cerca de 300°C para remover o enxofre elementar.

EXEMPLO 1

As misturas homogêneas dos resíduos de lodos foram preparadas como listado na tabela 3 e secas a 120°C. As amostras secas foram então comprimidas e pirolisadas em uma fornalha horizontal a 950°C durante 30 minutos. A subida da temperatura foi de 10 graus/minuto. Uma atmosfera inerte foi provida por 10 ml/minuto, fluxo de nitrogênio. O rendimento, o conteúdo de cinzas e a densidade dos materiais estão listados na tabela 3.

TABELA 3

Composição de adsorvente, rendimento, conteúdo de cinzas e densidade.

Amostra	Comp. úmida	Cont. sólido	Compos. seca	Rend. (massa seca)	Conteúdo de cinzas*	γ [g/cm ³]
WO	WO:100%	23,6	WO:100%	29	92	0,48
SS	SS:100%	24,6	SS:100%	45	80	0,46
MS	MS:100%	23.4	MS:100%	47	@	0,85
WOSS	WO:50% SS:50%	—	WO:49% SS:51%	34	@	0,46
WOMS	WO:50% MS:50%	—	WO:50% MS:50%	50	@	0,47
WOSSMS	WO:40% SS:40% MS:10%	—	WO:46% SS:31% MS23%	41	@	0,46

* - Determinado como massa deixada a 950° após uma corrida TA ao ar.

@ - não determinado devido à reação com ar durante a combustão.

O desempenho dos materiais como absorventes para sulfeto

de hidrogênio foi avaliado usando os testes de penetração desenvolvidos em laboratório. As amostras de adsorventes foram embaladas dentro de uma coluna (comprimento de 60 mm, diâmetro de 9 mm, volume de leito de 6 cm³) e pré-umidificadas com ar úmido (umidade relativa de 80% a 25°C) durante uma hora. A quantidade de água adsorvida foi estimada a partir do aumento de peso da amostra após a pré-umidificação (os absorventes foram removidos a partir da coluna e pesados). O ar úmido contendo 0,3% (3,000 ppm) de H₂S foi então passado através da coluna de adsorvente a 1,4 L/minuto. A penetração de H₂S foi monitorada usando um sistema de monitoramento contínuo "Interscan LD-17 H₂S" interfaceado com um programa de aquisição de dados de computador. O teste foi interrompido em uma concentração de penetração de 350 ppm. A capacidade de adsorção de cada absorvente em termos de gramas de H₂S por grama de material foi calculada por integração da área acima da curva de penetração, e a partir da concentração de H₂S na entrada do gás, proporção de fluxo, tempo de penetração e massa de absorvente. O resultado obtido foi coletado na tabela 4.

TABELA 4

A capacidade de penetração H₂S, a adsorção da água e o pH da superfície antes e depois da adsorção de H₂S (E - após exposição à H₂S).

Amostra	Capacidade Brth [mg/g]	Capacidade Bth [mg/g]	Água adsorvida [mg/g]	pH	pHE
WO	109	52	0	9,9	9,4
SS	45	21	26	10,9	10,0
MS	2,8	2,4	0	10,67	10,04
WOSS	108	50	11	10,8	9,1
WOMS	86	40	3	9,9	8,8
WOSSMS	121	56	4	10,5	9,4

Caracterização do tamanho do poro e capacidade de adsorção de materiais preparados foi acompanhada usando a medida da absorção física. Os isoterms do equilíbrio de adsorção de N₂ foram medidos por técnicas volumétricas. A

partir dos isoterms, a distribuição do tamanho do poro (PSD) foi avaliada usando a Teoria da Densidade Funcional (DFT). A área da superfície foi calculada usando a pesquisa de BET e os volumes dos microporos usando a equação de Dubini-Radushkevich (DR). Os resultados estão apresentados na tabela 5. O símbolo " Δ " representa a diferença no volume específico do poro antes e depois da deposição de enxofre. Para todas as amostras, menos para MS um aumento no volume dos mesoporos foi encontrado como resultado da deposição de enxofre elementar e da formação de novos poros dentro daquele depósito. Os exemplos de PSDs estão representados na tabela 8.

TABELA 5

Parâmetros da estrutura do poro (WO - origem: resíduo de origem oleosa; SS - origem: lodo de água de esgoto; MS - origem lodo metálico; E - após exposição ao H_2S).

Amostra	S_{BET} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	ΔV_{mic} [cm ³ /g]	V_{mes} [cm ³ /g]	ΔV_{mes} [cm ³ /g]	V_t [cm ³ /g]	V_{mic}/V_t
WO	132	0.050		0.314		0.364	14
WO-E	96	0.034	-0.16	0.355	0.041	0.389	8
SS	141	0.058		0.151		0.209	28
SS-E	121	0.032	-0.26	0.190	0.039	0.222	17
MS	10	0.002		0.015		0.017	12
MS-E	4	0.001	-0.01	0.005	-0.010	0.006	17
WOSS	150	0.061		0.163		0.224	41
WOSS-E	89	0.030	-0.31	0.258	0.096	0.288	31
WOMS	70	0.022		0.144		0.166	13
WOMS-E	60	0.017	-0.05	0.154	0.010	0.171	11
WOSSMS	144	0.053		0.267		0.320	20
WOSSMS-E	59	0.022	-0.021	0.183	-0.085	0.205	11

A análise térmica foi realizada para identificar os produtos de oxidação e para balancear a quantidade de enxofre depositada na superfície e os resultados estão listados na tabela 6 abaixo. Os picos entre 200-450°C, ilustrados na figura 9, representam a remoção do enxofre elementar.

TABELA 6

Perda de peso em várias faixas de temperatura e quantidade de enxofre adsorvido a partir do teste de capacidade de penetração de H_2S . A perda de peso é

corrigida para uma quantidade que seja adsorvida no teste de penetração de H_2S (Cap. Bth) (E - após exposição a H_2S).

Amostra	20-150°C	Δ	150-450°C	Δ	450-700°C	Δ	800-1000°C	Δ	Total	Capacidade de S Bth
WO	3.02		0.84		0.05		2.3			
WO-E	2.31	0	9.20	8.36	1.0	0.95	1.9	0.0	9.31	10.2
SS	2.40		1.15		0.12		4.96		6.22	
SS-E	3.45	1.0	1.15	0	0.03	0	2.7		6.8	4.23
WOSS	3.48		0.21		0.43		2.67			
WOSS-E	3.15	0	5.85	5.64	0.53	0.1	2.67	0	5.64	10.1
WOMS	0.58		+1.88		+0.80		2.64			
WOMS-E	0.81	0.23	2.56	4.44	+0.59	0.21	2.12	0	4.88	8.08
WOSSMS	1.77		0.006		0.55		2.83			
WOSSMS-E	3.30	1.53	2.34	2.28	0.58	0.03	4.11	1.28	5.12	11.4

A fluorescência por raio-x foi utilizada para avaliar o conteúdo de ferro, e o enxofre após exaustão. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. Apesar de a quantidade total não ser dada, a intensidade dos picos nas unidades arbitrárias está relacionada à quantidade de espécies específicas.

10 TABELA 7

Resultados de XRF.

Amostra	Fe	S (E)
WO	139.6	2496.86
SS	8584.02	ND
MS	12844.08	ND
WOSS	7321.80	ND
WOMS	12574.54	732.85
WOSSMS	12173.98	1352.93

EXEMPLO 2

As misturas homogêneas dos resíduos dos lodos foram preparadas como listado na tabela 8 e secas a 120°C. As amostras secas foram então comprimidas e pirolisadas em uma fornalha horizontal a 650°C durante 30 minutos. A elevação da temperatura foi de 10 graus/minuto. Uma atmosfera inerte foi provida por 10 ml/minuto, fluxo de nitrogênio. O rendimento, o conteúdo de cinzas e a densidade dos materiais estão listados na tabela 8.

TABELA 8

Composição de adsorvente, rendimento, conteúdo de cinzas e densidade.

Amostra	Comp. Úmida	Cont. sólido	Compos. seca	Rend. (massa seca)	γ [g/cm ³]
WOLT	WO:100%	23.6	WO:100%	32	0.26
SSLT	SS:100%	24.6	SS:100%	47	0.52
MSLT	MS:100%	23.4	MS:100%		0.47
WOSSLT	WO:50%	----	WO:49%		0.36
	SS:50%		SS:51%		
WOMSLT	WO:50%	----	WO:50%	58	0.38
	MS:50%		MS:50%		
WOSSMSLT	WO:40%	----	WO:46%	46	0.38
	SS:40%		SS:31%		
	MS: 10%		MS 23%		

* - Determinado como massa deixada a 950° após uma corrida para análise térmica ao ar.

- 5 O desempenho dos materiais como absorvente para sulfeto de hidrogênio foi avaliado usando o teste de penetração desenvolvido em laboratório. As amostras de adsorventes foram embaladas em uma coluna (comprimento 60 mm, diâmetro 9 mm, volume de leito 6 cm³) e pré-umidificadas com ar úmido (umidade relativa de 80% a 25°C) durante uma hora. A quantidade de água adsorvida foi estimada a partir do aumento no peso da amostra após a pré-umidificação (os absorventes foram removidos a partir da coluna e pesados). O ar úmido contendo 0,3% (3,000 ppm) de H₂S foi então passado através da coluna de adsorvente a 1,4 L/minuto. A penetração de H₂S foi monitorada usando um sistema de monitoramento contínuo "Interscan LD-17 H₂S" interfaceado com um programa de aquisição de dados do computador. O teste foi interrompido em uma concentração de penetração de 350 ppm. A capacidade de adsorção de cada absorvente em termos de gramas de H₂S por grama de material foi calculada por integração da área acima da curva de penetração, e a partir da concentração de H₂S na entrada do gás, proporção de fluxo, tempo de penetração, e massa de absorvente. O resultado obtido foi coletado na tabela 9.

TABELA 9

A capacidade de penetração H_2S , a adsorção da água e o pH da superfície antes e depois da adsorção de H_2S (LT - baixa temperatura, 650°C; E - após exposição ao H_2S).

Amostra	Capacidade Brth [mg/g]	Capacidade Bth [mg/cm ³]	Água adsorvida [mg/g]	pH	pHE
WOLT	315	82	48	9.3	9.3
SSLT	9	5	18	10.9	11.1
MSLT	79	37	0	7.8	7.1
WOSSLT	146	53	21	9.2	9.1
WOMSLT	130	49	14	9.8	9.4
WOSSMSLT	73	33	20	9.7	9.2

A caracterização do tamanho do poro e da capacidade de adsorção dos materiais preparados foi acompanhada usando a medida da absorção física. Os isoterms do equilíbrio de adsorção de N_2 foram medidos por técnicas volumétricas. A partir dos isoterms, a distribuição do tamanho do poro foi avaliada usando a Teoria da Densidade Funcional (DFT). A área da superfície foi calculada usando a pesquisa de BET e os volumes dos microporos usando a equação de Dubini-Radushkevich (DR). Os resultados estão apresentados na tabela 10. O símbolo " Δ " representa a diferença no volume específico do poro antes e depois da deposição de enxofre.

TABELA 10

Parâmetros da estrutura do poro (LT - baixa temperatura; 650°C; E - após exposição ao H_2S).

Amostra	S_{BET} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	ΔV_{mic} [cm ³ /g]	V_{mes} [cm ³ /g]	ΔV_{mes} [cm ³ /g]	V_t [cm ³ /g]	V_{mic}/V_t
WOLT	202	0.074		0.765		0.839	10
WOLT-E	83	0.032	-0.42	0.434	-0.321	0.517	6
SSLT	92	0.037		0.113		0.150	25
SSLT-E	79	0.029	-0.008	0.106	-0.007	0.135	27
WSLT	34	0.014		0.122		0.136	11
WSLT-E	25	0.011	-0.003	0.160	0.038	0.171	6
WOSSLT	154	0.058		0.459		0.517	12
WOSSLT-E	72	0.027	-0.031	0.281	-0.178	0.308	10
WOMSLT	92	0.036		0.270		0.306	12
WOMSLT-E	65	0.026	-0.010	0.265	-0.005	0.291	9
WOSSMSLT	110	0.042		0.372		0.415	10
WOSSMSLT-E	59	0.023	-0.011	0.250	-0.122	0.273	8

A análise térmica realizada para identificar os produtos de oxidação e para balancear a quantidade de enxofre

depositada na superfície está listada nas tabelas 11A e 11B abaixo, observando duas faixas diferentes de temperatura.

- 5 Tabelas 11A e 11B - Perda de Peso [em %] em várias faixas de temperatura e quantidade de enxofre adsorvido a partir do teste de penetração de H_2S [em %]. A perda de peso é corrigida para a quantidade adsorvida no teste de penetração de H_2S (Capacidade Bth.); (LT - baixa temperatura, 650°C; E - após exposição ao H_2S)

10 TABELA 11A

Amostra	20-150°C	Δ	150-450°C	Δ	450-700°C	Δ	800-1000°C	Δ	Total Δ	Capac. S brth
WOLT	4.70		1.85		1.00		6.69			
WOLT-E	7.21	2.51	34.6	32.75	4.88	3.88	7.28	0.59	39.7	29
SSLT	1.86		0.59		0.97		9.18			
SSLT-E	3.34	1.48	1.40	0.81	1.93	0.96	9.53	0.35	3.6	8
WOSSLT	3.56		1.49		1.04		10.46			
WOSSLT-E	5.2	1.64	15.9	14.41	2.87	1.83	12.17	1.71	19.59	13

TABELA 11B

Amostra	20-150°C	Δ	150-400°C	Δ	400-650°C	Δ 150-650°C	Total Δ	Capac. S brth
WOLT	4.7		1.71		0.77			
WOLT-E	5.42	0.72	23.35	21.64	3.41	2.64	31.6	31
SSLT	1.86		0.46		0.68			
SSLT-E	3.08	1.22	1.03	0.57	1.48	0.80	1.38	0.9
MSLT	3.66		1.37		0.78			
MSLT-E	4.48	0.82	13.3	11.93	2.28	1.5	15.2	14.3
WOSSLT	1.01		0		2.49			
WOSSLT-E	1.16	0.15	6.62	6.62	2.13	0	7.14	7.7
WOMSLT	3.31		0		0.93			
WOMSLT-E	2.86	0	6.13	6.13	2.78	1.85	9.00	12.7
WOSSMSLT	1.52		0		3.23			
WOSSMSLT-E	4.65	3.13	8.2	8.2	3.16	0	9.20	12.0

EXEMPLO 3

- 15 A mistura homogênea dos lodos residuais foi preparada como listado na Tabela 12 e secas a 120°C. As amostras secas foram então comprimidas e pirolisadas em uma fornalha horizontal a 950°C durante 60 minutos. A elevação da temperatura foi de 10 graus/minuto. Uma atmosfera inerte foi provida por meio de 10 ml/minuto de fluxo de nitrogênio. O rendimento e a densidade dos

materiais estão listados na tabela 12.

Tabela 12

Composições adsorventes e suas densidades

Amostra	Composição úmida	Conteúdo de sólidos	Composição seca	γ [g/cm ³]
WO60	WO:100%	23.6	WO:100%	0.47
SS60	SS:100%	24.6	SS:100%	0.46
MS60	MS:100%	23.4	MS:100%	0.84
WOSS60	WO:50% SS:50%	----	WO:49% SS:51%	0.41
WOMS60	WO:50% MS:50%	----	WO:50% MS:50%	0.46
WOSSMS60	WO:40% SS:40% MS:10%	----	WO:46% SS:31% MS 23%	0.45

O desempenho dos materiais, como absorvente para sulfeto de hidrogênio, foi avaliado usando o teste de penetração desenvolvido em laboratório. As amostras de adsorventes foram embaladas em uma coluna (comprimento 60 mm, diâmetro 9 mm, volume de leito 6 cm³) e pré-umidificadas com ar úmido (umidade relativa de 80% a 25°C) durante uma hora. A quantidade de água adsorvida foi estimada a partir do aumento no peso da amostra após a pré-umidificação (os absorventes foram removidos da coluna e pesados). O ar úmido contendo 0,3% (3,000 ppm) de H₂S foi então passado através da coluna de adsorvente a 1,4 L/minuto. A penetração de H₂S foi monitorada usando um sistema de monitoramento contínuo "Interscan LD-17 H₂S" interfaceado com um programa de aquisição de dados do computador. O teste foi interrompido em uma concentração de penetração de 350 ppm. A capacidade de adsorção de cada absorvente em termos de gramas de H₂S por grama de material foi calculada por integração da área acima da curva de penetração, e a partir da concentração de H₂S na entrada do gás, proporção de fluxo, tempo de penetração, e massa de absorvente. O resultado obtido foi coletado na tabela 13.

TABELA 13

A capacidade de penetração H₂S, a adsorção da água e pH

da superfície antes e depois da adsorção de H_2S (E - após exposição ao H_2S).

Amostra	Capacidade Brth [mg/g]	Capacidade Bth [mg/cm ³]	Água adsorvida [mg/g]	pH	pHE
WO60	61	29	11	10.7	10.2
SS60	78	36	26	10.5	9.3
MS60	2	1.7	0	9.8	9.6
WOSS60	78	32	36	11.8	9.8
WOMS60					9.4
WOSSMS60	73	33	20	10.7	10.2

EXEMPLO 4

As medidas da difração por raio-X foram conduzidas nas amostras de adsorvente de WO, SS, MS, WOSS e WOSSMS utilizando o procedimento de difração em pó padrão. Os adsorventes foram fixados com metanol em um pequeno almofariz de ágata. A moagem dos adsorventes pelas mãos garantiu partículas com um tamanho entre 5-10 μm , o que previne uma linha ampliada nos picos de difração. A mistura foi montada espalhada sobre a janela de quartzo em fundo-zero de um dispositivo do tipo Philips e permitiu o ar seco. As amostras foram analisadas por radiação CU $K\alpha$ produzida por um difractômetro de raio-X XRG 300 Philips. Um slide padrão quartzo fez a corrida para checar o trânsito do instrumento e para obter uma localização apurada dos picos 2θ .

Na amostra do lodo baseado em resíduos oleosos, aquecida a $650^\circ C$ (WO650), apenas o cobre metálico foi detectado como uma fase cristalográfica separada. Ver, figura 10. No caso de SS650, o quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2), truscotita ($Ca_{14}Si_{24}O_{58}(OH)_8 \cdot 2H_2O$), e ferro metálico estão presentes. Após a mistura de dois componentes e aquecimento a $650^\circ C$, além do quartzo, cristobalita e ferro e cobre metálicos, anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) e diasopora ($AlO(OH)$) foram detectados.

A comparação do padrão de difração apresentado na figura 10 mostra claramente o efeito cinegético na composição química dos materiais. Novos componentes formados tiveram sua origem na adição de sílica (vinda do lodo de água de

esgoto), e o ferro e o zinco do lodo de resíduos oleosos. Estes resultados indicaram a formação de novas fases com um aumento na temperatura e no tempo de pirólise. A figura 10 mostra a alteração na química após a pirólise durante uma hora e meia a 650°C enquanto as figuras 7A e 7B comparam a amostra pirolisada a 950°C.

Os exemplos das fases cristalográficas encontradas para as amostras pirolisadas em várias condições estão apresentados nas tabelas 14 e 15. O cabeçalho indica a composição da amostra, a temperatura em que ela foi pirolisada e a duração da pirólise. Por exemplo, SS650-0,5 é um lodo de água de esgoto pirolisado a 650°C durante 30 minutos.

TABELA 14: Fases cristalográficas identificadas com base na análise XRD

SS 650-0,5	WO 650-0,5	WOSS 650-0,5	SS 950-0,5	WO 950-0,5	WOSS 950-0,5
Alumínio	Alúminio	Anortita			
Al	Al	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$			
Ferro, Fe		Ferro, Fe		Ferro, Fe	
					Bayerite
					$\text{Al}(\text{OH})_3$
			Bornita	Bornita	Bornita
			Cu_5FeS_5	Cu_5FeS_4	Cu_5FeS_4
					Maghemita
					Fe_2O_3
					Cohenita
					Fe_3C
					Lawsonita
					$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (OH) $_2\text{H}_2\text{O}$
				Hibonite	
				$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	
		Diaspora		Ankerita	
		$\text{AlO}(\text{OH})$		$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3)_2$	
Calcita	Huntita			Vaterita	Vaterita
Magnésio	$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$			CaCO_3	CaCO_3
Sapfirina	Sapfirina				Sapfirina
(Mg_4Al_4) Al_4Si_2 O_{20}	(Mg_4Al_4) Al_4Si_2 O_{20}				(Mg_4Al_4) Al_4Si_2 O_{20}
			Espinel		Espinel
			MgAl_2O_4		MgAl_2O_4
				Zincita	Zincita

	Barringerita Fe_2P			ZnO	ZnO
			Wurtizita		Wurtzita
			ZnS		ZnS
	Goetita $\text{FeO}(\text{OH})$		Ferroxihi ta, goetita $\text{FeO}(\text{OH})$	Lepidicro- cita, $\text{FeO}(\text{OH})$	
	Almandina				Smithsonita
Quartzo Cristoba- lita SiO_2	Fe_3Al_2 $(\text{SiO}_4)_3$		Quartzo SiO_2	Quartzo SiO_2	ZnCO_3

TABELA 15

Fases cristalográficas identificadas com base na análise XRD

MS650	MS950	WOSSMS650	WOSSMS950
Alumínio	Alumínio Al		
Ferro, Fe	Ferro, Fe	Ferro Fe	
	Cobre, Cu Zinco, Zn	Cobre, Cu	Huntita $\text{Mg}_5\text{Ca}(\text{CO}_3)$
			Hematita, Fe_2O_3
	Fersilicita, FeSi		
Moisanita, Sic Margarita, $\text{CaAl}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Almandina $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$		Sfalerita, ZnS	
	Pirrotita, Fe_{1-x}S Triolite, FeS Piropa, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Pirrotita, Fe_{1-x}S Triolite, FeS	Pirrotita, Fe_{1-x}S Triolite, FeS Espinél MgAl_2O_4
	Chalocopirita CuFeS_2 Pirrohotita Fe_7S_8		Sfalerita ZnS
		Zanghengita, CuZn Quartzo, SiO_2	
Quartzo, Cristobalita SiO_2		Moganita, SiO_2	

Assim, nos materiais com origem em lodos de água de esgoto obtidos a 950°C tais como compostos do tipo espinel, como wurtzita (ZnS), ferroan ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{SiAl})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), chalcocita ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$), espinel 5 (MgAl_2O_4), e feroxihiita ($\text{FeO}(\text{OH})$) foram encontrados. Nos materiais baseados em resíduos/rejeitos oleosos, além do ferro metálico, bornita (Cu_5FeS_4), hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), zincita (ZnO), ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$), estão presentes. Em lodos metálicos baseados em alumínio 10 adsorvente, existem ferro metálico, cobre, zinco, piropa ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), perrohotita (Fe_7S_8), chalocopirita (CuFeS_2), triolita (FeS), e fersilicita (FeSi). Os lodos misturados resultam em uma sinergia melhorada das propriedades catalíticas que está ligada à formação de 15 novas entidades tais como safirina ($\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_9\text{Si}_{1,5}\text{O}_{20}$), maghemita (Fe_2O_3), cohenita (Fe_3C), lawsonita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$), smithsonita (ZnCO_3), sfalerita (ZnS) e hematita (Fe_2O_3).

Os materiais obtidos a 650°C diferem, significativamente, 20 daqueles obtidos a 950°C. Neste último, mais de duas fases cristalográficas de componentes (metal-não-metal) estão presentes com os metais em baixo estado de oxidação. As amostras pirolisadas a 650°C contêm mais alumínio-silicato com cálcio, magnésio e cátions de 25 ferro.

EXEMPLO 5

O desempenho dos adsorventes obtidos a 650°C e 950°C durante 0,5 hora e 1 hora quando uma remoção média de H_2S foi comparada. Os resultados estão apresentados nas 30 Tabelas 16-18.

TABELA 16

A capacidade de penetração H_2S , a adsorção da água e valores de pH para os absorventes iniciais e exauridos.

Amostra	Capacidade Brth [mg/g]	Capacidade Bth [mg/cm ³]	Água adsorvida [mg/g]	pH	pHE
WO650-0.5	315	82	48	9.3	9.3
WO950-0.5	109	52	0	9.9	9.4
WO950-1	62	29	11	10.7	10.2
SS650-0.5	9	5	18	10.9	11.1
SS950-0.5	42	21	26	10.9	10.0
SS950-1	78	36	26	10.5	9.3
WOSS950-0.5	146	53	21	9.2	9.1
WOSS950-0.5	108	50	11	10.8	9.1
WOSS950-1	78	32	36	11.8	9.4

TABELA 17

Troca do pH - ΔpH entre as amostras iniciais e exauridas, quantidade de enxofre esperada com base na capacidade de penetração de H₂S - S_{BT} , perda de peso entre 150-400°C, ΔW , e seletividade para a oxidação para o enxofre elementar, S_{e1}

Amostra	ΔpH	S_{BT} [%]	ΔW [%]	S_{e1} [%]
WO650-0.5	0	30.8	22.52	73
WO950-0.5	0.5	10.7	6.04	56
WO950-1	0.5	6.1	4.39	72
SS650-0.5	0	0.8	0.15	19
SS950-0.5	0.9	4.1	2.02	47
SS950-1	0.8	7.7	4.32	56
WOSS650-0.5	0.1	14.2	11.91	83
WOSS950-0.5	1.7	10.6	4.58	42
WOSS950-1	2.4	7.7	6.32	82

TABELA 18

Parâmetros estruturais calculados a partir dos isoterms de adsorção do nitrogênio

Amostra	S_{BET} [m ² /g]	ΔV_{mic} [cm ³ /g]	V_{mes} [cm ³ /g]	V_t [cm ³ /g]	V_{mes}/V_t
WO650-0.5	202	0.074	0.765	0.839	0.92
WO650-0.5E	83	0.032	0.434	0.517	0.84
WO950-0.5	132	0.050	0.314	0.364	0.86
WO950-0.5E	96	0.054	0.355	0.389	0.91
WO950-1	92	0.037	0.303	0.340	0.89
WO950-1E	64	0.024	0.275	0.299	0.92
SS650-0.5	92	0.037	0.113	0.150	0.75
SS650-0.5E	79	0.029	0.106	0.135	0.78
SS950-0.5	141	0.058	0.151	0.209	0.72

SS950-0.5E	121	0.032	0.190	0.222	0.85
SS950-1	125	0.049	0.138	0.187	0.74
SS950-1E	47	0.018	0.124	0.132	0.94
WOSS650-0.5	154	0.058	0.459	0.517	0.89
WOSS650-0.5E	72	0.027	0.281	0.308	0.91
WOSS950-0.5	150	0.061	0.163	0.224	0.73
WOSS950-0.5E	89	0.030	0.258	0.288	0.89
WOSS950-1	199	0.075	0.377	0.447	0.84
WOSS950-1E	79	0.031	0.269	0.300	0.90

Os resultados demonstram a possibilidade de obter os valores dos catalisadores de dessulfurização a partir da mistura dos lodos dos resíduos oleosos e lodos de águas de esgoto. Até 30% em peso de sulfeto de hidrogênio pode ser retido em sua superfície. A propriedade da superfície, tais como porosidade, seletividade, ou atividade catalítica pode ser modificada através da mudança das condições de pirólise. A atividade catalisadora e o sulfeto de hidrogênio removem a capacidade de estarem diretamente relacionados às novas superfícies químicas formadas por reações em estado-sólido durante a pirólise. Esta química pode também ser controlada para determinados graus através da variação da composição da mistura precursora. Como um resultado da sinergia entre os componentes de lodos, novos químicos e a porosidade é formado com melhora de ambas as propriedades físico-químicas dos materiais e seu desempenho. A figura 11 mostra a comparação do previsível (com base na composição e no rendimento dos componentes individuais) e volume medido dos mesoporos enquanto a figura 12 compara a capacidade de penetração de H_2S prevista e medida.

EXEMPLO 6

Os estudos do equilíbrio para adsorção do ácido vermelho e da fucsina básica foram conduzidos em uma série de frascos de Erlenmeyer de 100 ml em 293 K. Cada frasco foi preenchido com 10 ml de solução de corante com concentrações entre 10-1000 mg/l. Após o equilíbrio, as amostras foram filtradas, analisadas quanto ao seu conteúdo de corante e a capacidade de adsorção de

equilíbrio foi calculada. Os dados de equilíbrio foram adaptados ao assim denominado isoterma soluto único de Langmuir-Freundlich. Os resultados estão apresentados na Tabela 19. A variável q_m é a capacidade de adsorção por unidade em grama de adsorvente, K é a constante de equilíbrio do tipo Langmuir, e o termo exponencial n é o parâmetro de heterogeneidade do sítio de energia.

TABELA 19

Ajuste de parâmetros para o isoterma Langmuir-Freundlich

Amostra	q_m [mg de corante/g]	K [l/mg]	n	R^2
SS	45.00	0.10	0.44	0.9706
WO	46.35	0.14	0.23	0.9757
WOSSO	71.19	0.17	0.75	0.9610
WOSS650	68.40	0.15	0.74	0.9325
WVA	71.42	0.029	0.76	0.9919
SS	70.36	0.03	0.36	0.9969
WO	94.21	0.18	0.65	0.9851
WOSS	126.89	0.29	0.59	0.9929
WOSS650	105.94	0.15	0.57	0.9804

A capacidade de adsorção é muito maior do que para o carbono ativado comercial e, é atribuída ao alto volume de mesoporos e a presença de estruturas do tipo mineral, que pode participar em reações de troca de íons e reações de precipitação.

EXEMPLO 7

Para checar o efeito da exposição à água na porosidade das amostras, os materiais foram dispersos em água e agitados em temperatura ambiente durante 24 horas. Após a secagem da área da superfície, os volumes dos poros e a média do tamanho dos poros foram determinados. Os resultados indicaram um aumento no volume dos mesoporos ocorrem como resultado da reação dos óxidos inorgânicos/sais com água. Os resultados estão presentes na tabela 20. Δ é a média do tamanho dos poros.

TABELA 20

Parâmetros estruturais

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mic}/V_t	Δ ($\text{\AA}$)
SS950	103	0.043	0.100	0.143	0.301	56
SS950-H ₂ O	100	0.041	0.095	0.136	0.302	55
W950	128	0.047	0.363	0.414	0.114	130
WO950-H ₂ O	109	0.040	0.390	0.431	0.093	158
WOSS950	192	0.077	0.279	0.356	0.216	74
WOSS950-H ₂ O	174	0.068	0.301	0.369	0.184	85
WOSS650	108	0.043	0.317	0.356	0.121	132
WOSSO650-H ₂ O	199	0.077	0.253	0.332	0.232	67

EXEMPLO 8

Os estudos do equilíbrio para adsorção do cobre foram conduzidos em uma série de frascos de Erlenmeyer de 100 ml a 20°C. Cada frasco foi preenchido com 10 ml de uma solução de cloreto de cobre com concentrações entre 10-1000 mg/l. Após o equilíbrio, as amostras foram filtradas, analisadas quanto ao seu conteúdo de cobre e da capacidade de adsorção de equilíbrio foi calculada. Os dados do equilíbrio foram adaptados ao assim denominado isoterma soluto único de Langmuir-Freundlich. Os resultados estão apresentados na Tabela 21. A variável q_m é a capacidade de adsorção por unidade em grama de adsorvente, K é a constante de equilíbrio do tipo Langmuir, e o termo exponencial n é o parâmetro de heterogeneidade do sítio de energia. A capacidade de adsorção, especialmente para as amostras obtidas a 650°C é muito maior do que a do carbono ativado.

TABELA 21

Amostra	q_m [mg de Cu^{2+}/g]	K [1/mg]	n	R^2
SS650	63.48	0.009	0.65	0.9985
WO650	74.28	0.025	0.72	0.9964
WOSS650	69.72	0.018	0.78	0.9978
SS950	34.01	0.001	0.51	0.9970
WO950	15.88	0.006	0.92	0.9834
WOSS950	47.08	0.001	0.43	0.9957

EXEMPLO 9

O conteúdo de Fe, Ca, Cu, Zn, e Mg foi determinado nas amostras de componente único, e baseado na composição da mistura da amostra, o conteúdo destes elementos foi avaliado. Os resultados estão apresentados na tabela 22.

TABELA 22

Amostra	Fe [%]	Ca [%]	Mg [%]	Cu [%]	Zn [%]	Cr [ppm]
SS650	4.9	4.8	1.3	0.13	0.19	58
SS950	6.1	5.1	1.1	0.17	0.09	90
WO650	3.2	4.0	11.0	0.20	0.54	140
WO950	3.7	5.1	8.4	0.25	0.51	280
MS950	2.2	14	0.46	0.77	0.16	6700
WOSS650*	4.0	4.4	6.15	0.16	0.36	99
WOSS950*	4.9	5.1	4.75	0.21	0.3	185
WOSSMS950*	4.4	6.9	3.89	0.32	0.27	1488

*avaliado, assumindo o mesmo rendimento de cada componente (50%).

EXEMPLO 10

5 Materiais

Dois lodos industriais, lodo de resíduos oleosos (WO) e lodo de resíduos metálicos (M) a partir do estaleiro de Newport News, foram misturados com composto de tabaco seco, homogeneizado, seco a 120°C durante 48 horas e então carbonizado a 650°C e 950°C em nitrogênio em uma fornalha horizontal. A taxa de aquecimento foi de 10 graus/minutos com uma hora do tempo de espera. O peso do lodo industrial úmido (ele contém 75% de água) foi ajustado para ter 10% e 50% do componente do lodo industrial baseado na massa seca. Os nomes dos adsorventes obtidos, suas composições junto com o rendimento, o conteúdo de cinzas e a densidade do volume estão coletados na tabela 23. O resíduo do tabaco está relacionado com um TC.

O lodo residual oleoso foi tratado com CaCl_2 , Na_3PO_4 , NaOH e alume. O histórico do tratamento do lodo metálico inclui a adição do ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para o ajuste do pH, Al_2SO_4 , para coagulação, polímeros aniônicos e catiônicos, bissulfeto de sódio para redução do cromo, calcário e CaCl_2 . Assim, além do composto contendo o elemento alcalino ou alcalino terroso e ferro, o lodo de resíduo oleoso também contém 0,4% de Cu, 2% de Zn, e entre 200 e 1000 ppm de cromo, chumbo e níquel. No lodo metálico existe menos que 1% de cada, cádmio, cromo,

cobre, chumbo, manganês, selênio, vanádio e zinco. O conteúdo dos compostos voláteis em ambos, no lodo de resíduos oleosos e em lodos de resíduos metálicos alcançando 40% de sua massa seca, enquanto o conteúdo de água em materiais como recebidos é de cerca de 75%.

TABELA 23

Nomes dos adsorventes, suas composições, temperatura de pirólise, rendimento, densidade do volume e conteúdo de cinzas.

Amostra	Composição de resíduos secos	Temp. de pirólise [°C]	Rendimento [%]	Densid. Do Volume [g/cm ³]	Cont. de cinzas [%]
CTCA	TC:100%	650	52	0.63	67
CTCB	TC:100%	950	51	0.52	76
CWOB	WO:100%	950	30	0.48	92
CMB	M:100%	950	47	0.58	ND
CTCWO-1A	TC90%;WO10%	650	52	0.42	72
CTCWO-2A	TC50%;WO50%	650	53	0.41	67
CTCWO-1B	TC90%;WO10%	950	45	0.40	78
CTCWO-2B	TC50%;WO50%	950	38	0.40	86
CTCM-1A	TC90%;M10%	650		0.55	63
CTCM-2A	TC50%;M50%	650	65	0.52	86
CTCM-1B	TC90%;M10%	950		0.58	95
CTCM-2B	TC50%;M50%	950	57	0.30	96

10 Avaliação da capacidade adsorção de H₂S

Um teste dinâmico de adaptação-planejamento foi utilizado para avaliar o desempenho dos adsorventes quanto à adsorção de H₂S a partir das correntes de gases como descrito acima. As amostras de adsorventes foram pulverizadas (1-2 mm do tamanho da partícula) e embaladas dentro de uma coluna de vidro (comprimento de 370 mm, diâmetro interno de 9 mm, volume do leito de 6 cm³), e pré-umidificado com ar úmido (umidade relativa de 80% a 25°C) durante uma hora. A quantidade de água adsorvida foi estimada a partir de um aumento no peso da amostra. O ar úmido (umidade relativa e 80% a 25°C) contendo 0,3% (3,000 ppm) de H₂S foi passado através da coluna de adsorvente a 0,5 L/minuto. A proporção de fluxo foi controlada usando um medidor de fluxo Cole Parmer. A

penetração de H_2S foi monitorada usando o sensor de foto-ionização MultiRae. O teste foi interrompido em uma concentração de penetração de 100 ppm. A capacidade de adsorção de cada adsorvente, em termos de mg de sulfeto de hidrogênio, por grama de adsorvente foi calculada por integração da área acima da curva de penetração, e a partir da concentração de H_2S na entrada de gás, proporção de fluxo, tempo de penetração, e massa de adsorvente. Para cada amostra o teste foi repetido pelo menos duas vezes. Além de H_2S , o conteúdo de SO_2 na saída do gás também foi monitorado usando o sensor de foto-ionização MultiRae. O adsorvente exaurido após a adsorção de H_2S foi designado pela adição de uma letra E em seu nome.

15 Caracterização da estrutura do poro dos absorventes

Nos materiais obtidos na adsorção de nitrogênio em seu ponto de fusão foi realizado usando ASAP 2010 (Micrométricos). Antes do experimento, as amostras tiveram uma remoção dos gases por aquecimento a $120^\circ C$ em vácuo constante (10^{-4} torr). A partir dos isotermos, as áreas de superfície (método BET), volume total de poros, V_t , (a partir do último ponto do isoterma em relação à pressão igual a 0,99) volumes de microporos, V_{mic} (DR), volume de mesoporo V_{mes} , volume total de poro, V_t , junto com as distribuições do tamanho do poro foram calculados (DFT).

pH

O pH de uma suspensão de amostra carbonácea provê a informação à cerca da acidez e da basicidade da superfície. Uma amostra de 0,4 g de pó de carbono seco foi adicionada a 20 mL de água destilada e a suspensão foi agitada durante a noite para alcançar o equilíbrio. Então o pH da suspensão foi medida.

Análise termal

35 A análise termal foi realizada usando um analisador TA "Instrument Thermal". O ambiente no instrumento foi: taxa de aquecimento $10^\circ C/minuto$ e uma atmosfera de nitrogênio

com 100 mL/minuto de proporção de fluxo. Para cada medida, cerca de 25 mg de uma amostra de adsorvente pulverizada foram utilizados. Para análise dos resultados as curvas termogravimétricas (curvas DTG) foram utilizadas. O conteúdo de cinza foi determinado a partir do resíduo deixado a 800°C após o aquecimento da amostra ao ar.

Análise elementar

O conteúdo de metal nos adsorventes foi determinado usando ICP em LSL de laboratório, Syracuse, Nova York.

XRD

A medida de difração por raio-X foi conduzida usando o procedimento de difração do pó padrão. Os adsorventes foram pulverizados com metanol em um pequeno almofariz de ágata. A moagem dos adsorventes pelas mãos garantiu partículas com um tamanho entre 5-10 μm , o que previne a ampliação da linha de picos de difração. A mistura foi montada espalhada sobre a janela de quartzo do fundo zero de um dispositivo do tipo Philips e permitiu a secagem ao ar. As amostras foram analisadas por radiação Cu K α produzida por um difractômetro de raio-X XRG 300 Philips. Um slide padrão quartzo fez a corrida para checar o trânsito do instrumento e para obter uma localização apurada dos 20 picos.

As curvas de penetração de H₂S estão apresentadas na figura 13 e 14. Como entendido com base em um aumento elevado nas curvas de penetração todo o tabaco baseado nos materiais tiveram uma zona de difusão curta e quase imediatamente após o H₂S ser detectado, na saída de gás, o término da absorção no trabalho permite provocar a passagem química do gás facilmente através do leito. Nenhuma concentração de SO₂ foi detectada, o que indica que todos os H₂S é convertido em enxofre. No caso do lodo de metal e do óleo derivado de materiais em pequenas concentrações de dióxido de enxofre, até poucos ppm foram medidos ao mesmo tempo em que o sulfeto de hidrogênio aparece na saída do gás. Mesmo após a mistura com 50% de

resíduo de tabaco e 50% de resíduo oleoso, a cinética da característica do sulfeto de hidrogênio para o tabaco foi predominante ainda uma vez que forma a inclinação da curva não parece com um obtido a partir do adsorvente derivado do resíduo oleoso.

Os resultados da medida da capacidade de penetração H_2S estão resumidos na tabela 24 onde além da capacidade expressa em unidade de massa por grama dos adsorventes e por volume de unidade do leite, a quantidade de água adsorvida durante a pré-umidificação e o pH da superfície antes e após o processo de adsorção estão relatados.

Como visto na Tabela 24, a capacidade elevada é encontrada para as composições de lodo de resíduo oleoso e de tabaco, pirolisados a $950^\circ C$. Apesar do elevado conteúdo de lodo oleoso ser benéfico ao desempenho mesmo que apenas 10% do lodo de resíduo oleoso aumentam o desempenho de cerca de 100% comparado ao material baseado do resíduo de tabaco puro. Para o material CTC de alta temperatura de pirólise também aumenta significativamente a capacidade. Os resultados sugerem a predominância da influência do resíduo do tabaco na realização uma vez que o lodo de resíduo oleoso, derivado dos materiais foi relatado por ter a melhor capacidade em baixa temperatura. De fato, a comparação da capacidade obtida por ambos os lodos de resíduos do tabaco e os oleosos baseados nos materiais obtidos a $950^\circ C$ mostraram claramente o efeito sinérgico; a capacidade obtida pela mistura é muito maior tanto para um quanto para outro de seus componentes.

TABELA 24

Capacidade de penetração de H_2S , quantidade de água adsorvida e valor de pH das superfícies adsorventes.

Amostra	Capacidade de penetração de H_2S		Água adsorvida [mg/g]	pH	
	[mg/g]	[mg/cm ³]		inicial	exaurido
CWOB	40.2	21.1	11	10.7	10.2
CMB	5.0	2.9	0	11.2	11.2

CTC-A	6.6	4.2	51.8	11.2	10.7
CTC-B	23.1	12.1	38.2	11.3	11.3
CTCWO-1A	16.1	6.7	45.4	10.6	9.6
CTCWO-2A	0.9	0.4	82.0	9.2	9.2
CTCWO-1B	42.6	17.8	35.4	10.0	9.8
CTCWO-2B	90.2	36.4	43.3	10.3	9.3
CTCM-1A	13.0	7.2	29.6	10.6	10.5
CTCM-2A	22.5	11.7	11.2	9.4	9.3
CTCM-1B	23.1	13.5	21.5	11.2	11.1
CTCM-2B	18.9	5.7	10.8	10.8	10.6

Como visto na tabela 24, a alta capacidade é encontrada para as misturas do lodo do resíduo de tabaco e de óleo pirolisado a 950°C. Apesar do alto conteúdo do lodo oleoso ser benéfico ao desempenho, mesmo apenas 10% do lodo de resíduo oleoso aumenta o desempenho em cerca de 100% comparado ao material baseado no resíduo do tabaco puro. Para o material CTC, a temperatura elevada de pirólise também melhora significativamente a capacidade. Estes resultados sugerem a influência predominante do resíduo do tabaco no desempenho, uma vez que o lodo do resíduo oleoso, derivado de materiais, foi relatado por ter a melhor capacidade em baixa temperatura. De fato, a comparação da capacidade obtida tanto para o material baseado em lodo do resíduo de tabaco e de óleos obtidos a 950°C demonstra, claramente, o efeito sinérgico; a capacidade obtida para a mistura é muito maior tanto para um quanto para o outro de seus componentes.

A pirólise da mistura de lodos de resíduos oleosos e de tabaco a 650°C com um alto conteúdo do componente do lodo de resíduo oleoso tem um efeito prejudicial na capacidade. Apesar de a superfície desta amostra ter uma alta quantidade de água adsorvida, a capacidade é negligenciada. Uma vez que os materiais a partir do lodo do resíduo oleoso pirolisado a 650°C teve uma capacidade muito alta (alcançando 30% em peso), o componente de tabaco impede a capacidade quando o tratamento de baixa temperatura é aplicado. De outro modo, quando o lodo de metal é utilizado e a mistura é pirolisada em baixa temperatura, a capacidade é melhorada quando comparada

com o lodo de metal puro ou do tabaco puro. A pirólise daquelas duas misturas em altas temperaturas melhora a capacidade para um baixo conteúdo do lodo indicando uma vez novamente a importância da fase de tabaco para o sulfeto de hidrogênio que remove o adsorvente composto.

Levando em consideração a variação no comportamento das amostras dentro de sua temperatura de pirólise, a relação entre a quantidade de água pré-adsorvida e a capacidade de penetração de H_2S foi analisada. Como visto na figura 15, para as amostras pirolisadas em baixa temperatura tiveram um efeito prejudicial na capacidade de penetração de H_2S . Isto pode estar ligado ao baixo grau de mineralização e de reatividade da superfície. É provável que a exposição à água causa sua reação com os óxidos metálicos e a formação de hidróxidos, que foi observada previamente. Se os pequenos poros estão presentes, àqueles hidróxidos pode bloquear sua entrada e assim, diminuir o espaço disponível para a adsorção de H_2S e o armazenamento enxofre. Este problema é redirecionado abaixo sendo a porosidade discutida.

No caso dos exemplos pirolisados a $950^{\circ}C$, a água melhora aparentemente a capacidade. Isto pode estar ligado à sua retenção física na superfície e na formação de um filme de água, no qual o pH básico existe. Isto possibilita a alta concentração de íons de HS e, assim, sua oxidação em enxofre elementar.

Todas as amostras tiveram pH básico, o que auxilia na remoção do sulfeto de hidrogênio. Os pH menores são encontrados para a amostra CTCWO-2A, que teve também uma capacidade de remoção de H_2S muito baixa. Esse pH é muito menor do que o pH de seus componentes. A razão para isto pode estar tanto na oxidação da fase de carbono quanto na química específica formada como resultado do efeito sinérgico entre os componentes compósitos.

A checagem do efeito sinérgico na capacidade de penetração de H_2S , o valor medido foi comparado àquele calculado, assumindo que as misturas físicas dos

componentes, e levando em conta seu rendimento. Os resultados estão apresentados na figura 16. Enquanto no caso do lodo metálico apenas uma melhora leve na capacidade, é observada como resultado da mistura, para os compósitos de lodos de resíduos oleosos/ resíduos de tabaco, tendo um efeito sinérgico significativo que é verificado por ser quatro vezes maior do que o aumento da capacidade para CTCWO-2B.

Esse feito sinérgico pode ser o resultado tanto da nova fase catalítica formada, quando dos materiais que são misturados e expostos à alta temperatura, a formação de novos poros melhorando a adsorção física e o armazenamento dos produtos de oxidação, um aumento da dispersão da fase catalítica, ou mais provavelmente, a combinação de todos estes fatores.

Usando a difração por raio-X, uma pode ser ambas tanto a alteração no grau da cristalinidade dos adsorventes quanto à formação de novas fases, como resultado da reação do estado sólido. A figura 17 mostra a comparação do padrão XRD para os adsorventes CTC obtidos a 650 e 950°C. Como visto a partir da análise do conteúdo de cinzas (Tabela 23) de todos os adsorventes, mesmo àqueles derivados apenas do resíduo de tabaco tendo a maioria da fase inorgânica. No caso de CTCA apenas o quartzo, e o magnésio de ferrosilita ((Fe, Mg)SiO₃) são identificados. O aquecimento a 950°C resulta na formação de mais fases cristalinas identificadas como baierita (Al(OH)₃), anortita ordenada (CaAl₂SiO₈), antofilita ((Mg, Fe)₇Si₈O₂₂(OH)₂), e barrigerita (Fe₂P). Alguns destes minerais tais como barrigerita, também foram identificados em materiais derivados de lodo de água de esgoto no qual uma adsorção melhorada de H₂S foi encontrada. O Magnésio, o cálcio e o ferro a partir destes minerais podem contribuir para a oxidação catalítica de sulfeto de hidrogênio para enxofre. No caso do ferro metálico CWOB, bornita (Cu₅FeS₄), hibonita (CaAl₁₂O₁₉), zincite (ZnO) e ankerita (Ca(Fe, Mg)(CO₃)₂)

são detectados (Figura 18). O aquecimento do lodo metálico 950°C resultou na formação de fases cristalinas numerosas (padrão múltiplos picos) a partir do qual a pirrohotita (Fe_{1-x}S), troilite (FeS), pirope
 5 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), e cobre metálico, zinco e ferro tiveram uma alta probabilidade de existir.

Um padrão de múltiplos picos também foi observado para as misturas do tabaco com o lodo metálico de várias composições e pirolisado em duas temperaturas diferentes.
 10 A comparação das figuras 17, 18 e 19 demonstra claramente que as novas fases são detectadas. Os exemplos destas novas fases para CTCM-1A são espinel (MgAl_2O_4), margarite ($\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3), cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), pigeonita (Fe, Mg, Ca) SiO_3),
 15 corundum (Al_2O_3), tenorita (CuO), magnesioferrita (MgFe_2O_4), moissanita (SiC) e ferro metálico. Através da pirólise a 950°C, a mistura contendo mais fases derivadas do lodo metálicas resulta ainda em um complexo químico com estruturas predominantes de
 20 cálcio de ferro misturado e silicatos de magnésio e alumina-silicatos. Alguns deles, como ferrocilita, anortita estavam presentes em CTC-A. Exemplos são fosterita (Mg_2SiO_4), huntita ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$), aragonita (CaCO_3), wollastonita (CaSiO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$),
 25 cohenita, (Fe_3C) fersilicita (FeSi), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), grunerita ($\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), hardystonita ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) ou akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Neste caso, comparado com as amostras pirolisadas em 650°C, mais carbonatos estão presentes, provavelmente, os resultados
 30 da gaseificação do carbono, menos alumínio está envolvida na fase cristalina, e mais dois compostos-elementos apareceram.

Muitos complexos e diferentes formas de estruturas de compostos parentes são obtidos para CTCWO-2B (Figura 19).
 35 Neste caso, além de uma quantidade significativa de quartzo, acima de 50 novos compostos foram detectados. Eles foram, principalmente, alumínio, silicato com

magnésio, cálcio, ferro, sódio, cobre e chumbo. Exemplos incluem: sodiano e anortita $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, forsterita $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$, albita $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, riquiterita $(\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$, renhanita $(\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2))$, Dahllita

5 $(\text{Ca}_{9-35}\text{Na}_{1-07}(\text{PO}_4)_{5,46}\text{CO}_3)$, roquibridgeita $(\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5)$.

Apesar de a química da superfície participar de uma regra crucial no processo de oxidação do sulfeto de hidrogênio na superfície dos materiais estudados, seu efeito não pode ser discutido no isolamento a partir da descrição da

10 estrutura porosa. Os isotermos da adsorção de nitrogênio são colhidos nas figuras 20 e 21. Suas formas e o entendimento do nitrogênio indicam as diferenças nos tamanhos e no volume dos poros. Enquanto os adsorventes derivados de tabaco são tanto muito micro-porosos, a

15 adição de lodos de resíduos oleosos e componentes de lodos de resíduos metálicos contribui para o desenvolvimento de meso-porosidade. Os parâmetros estruturais calculados a partir dos isotermos de adsorção de nitrogênio são coletados na tabela 25. Tampouco o lodo

20 de resíduos oleosos ou a adição de lodos metálicos aumentam as áreas de superfície de amostras obtidas a 950°C contrariando o fato de que as áreas de superfície tanto dos componentes pirolisados separadamente são muito menores. Isto indica o efeito sinérgico benéfico. O

25 desenvolvimento da porosidade pode ser causado pela gaseificação da fase de carbono pelos metais alcalinos terrosos presentes nos lodos, que podem ser considerados como auto-ativadores. A adição de mais lodos de resíduos oleosos aumenta a área de superfície, volume de

30 microporos e volume de mesoporos. Apesar de este último estar presente em um volume muito maior nos adsorventes CWOB, o novo volume de microporos é o resultado da ativação durante a pirólise. Por outro lado, a adição de lodos metálicos, mesmo que apenas em pequenas quantidades

35 parece ser mais benéfica do que as misturas de lodos de resíduos de tabaco/metais. Estes materiais têm um novo volume de mesoporos formados, que não existe tanto nos

materiais baseados em lodos de resíduos de tabaco quanto nos metálicos. A gaseificação pode ser importante aqui. Muito mais metais alcalinos terrosos do que os lodos com resíduos oleosos resultam (tabela 26) na formação de grandes poros no depósito carbonáceo. É interessante que as áreas de superfícies menores e o volume de poros sejam obtidos de misturas de lodos de tabaco e metálico com uma proporção de 50/50 da composição pirolisada a 650°C. Isto é consistente com esta amostra de baixa capacidade para remoção do sulfeto de hidrogênio. Uma vez que ambas as amostras derivadas de tabaco têm quase sempre parâmetros estruturais idênticos, as diferenças em seu desempenho como adsorventes de sulfeto de hidrogênio deve ser atribuído a diferentes na superfície química mencionada acima.

TABELA 25

Parâmetros estruturais calculados a partir da adsorção de nitrogênio.

Amostra	S_{BET} [m ² /g]	S_{mic} [cm ³ /g]	S_{meso} [m ² /g]	S_t [cm ³ /g]	S_{mic}/V_t	D_{BJH} [Å]	D_{DA} [Å]	D_o [kJ /mol]
CTCA	73	0.037	0.016	0.053	0.698	69	15	25.06
CTCAE	0	0	0	0	0	0	0	0
CTCB	78	0.039	0.020	0.059	0.661	41	16	21.82
CTCB-E	42	0.017	0.039	0.056	0.304	44	17	19.28
CTCWO-1A	71	0.041	0.051	0.092	0.446	95	16	23.80
CTCWO-1AE	33	0.014	0.088	0.102	0.137	100	17	17.62
CTCWO-2A	35	0.015	0.165	0.180	0.083	123	21	10.09
CTCWO-2AE	13	0.009	0.127	0.136	0.066	144	21	9.61
CTCWO-1B	120	0.055	0.096	0.151	0.364	56	16	20.65
CTCWO-1BE	37	0.019	0.072	0.091	0.209	68	17	17.55
CTCWO-2B	162	0.069	0.180	0.249	0.277	61	17	20.01
CTCWO-2BE	59	0.026	0.163	0.189	0.138	85	18	15.45
CTCM-1A	77	0.035	0.071	0.106	0.330	63	15	23.94
CTCM-1AE	8	0.006	0.047	0.053	0.113	138	17	18.79
CTCM-2A	74	0.031	0.144	0.175	0.177	79	17	18.67
CTCM-2AE	24	0.013	0.115	0.128	0.102	124	18	16.36
CTCM-1B	96	0.043	0.113	0.156	0.276	62	16	20.53
CTCM-1BE	46	0.018	0.097	0.115	0.157	99	18	15.62
CTCM-2B	59	0.031	0.061	0.092	0.337	82	16	20.19
CTCM-2BE	49	0.022	0.109	0.131	0.168	107	18	16.67

Após a remoção de H₂S a área da superfície e volumes dos microporos diminuí significativamente. Para a maioria das

amostras, mas para CTC-BE, CTCWO-1AE e CTCM-2BE o volume dos mesoporos aumenta. Este fenômeno foi observado antes e foi atribuído à formação de novos poros dentro tanto dos depósitos de enxofre em grandes poros, se a capacidade foi alta e/ou se a formação de hidróxidos na superfície como resultado da exposição à água durante a pré-umidificação. Apesar de no caso de CTCM-2BE apenas pequenas quantidades de água terem sido adsorvidas com uma quantidade relativamente alta de H_2S , levando em consideração a área de superfície pequena da amostra, um aumento quase significativo de 100% no volume dos mesoporos pode ser atribuído àqueles depósitos. A superfície em grandes poros dos materiais deve ser ativa uma vez que a gaseificação extensiva auxilia na alta dispersão dos catalisadores na superfície. Para CTCWO-1AE, o aumento pode ser atribuído à formação de hidróxidos, uma vez que a superfície é ativa e grande quantidade da água seja adsorvida, e também para o depósito de enxofre. Estes hidróxidos podem bloquear totalmente a porosidade nos depósitos de carbono quando mais fases derivadas dos lodos estão presentes e a amostra é exposta à umidade a partir da atmosfera. Isto acontece, conseqüentemente, no caso de CTCWO-2A, que foi inativo totalmente no processo de adsorção de H_2S , contrário apenas ao lodo de resíduos oleosos e baseados nas amostras cuja capacidade foi verificada por ser previamente significativa e foi atribuída ao alto volume de mesoporos, que, devido ao seu grande tamanho, não pode ser bloqueado pelos hidróxidos. Como pode ser visto a partir da tabela 25, a média de tamanho dos poros calculados usando o método de Dubini-Astakhov estão relacionados aos valores das características de energia de adsorção, que é maior para CTC-A, CTCWO-1A, e CTCM-1A. Estes materiais são obtidos em baixas temperaturas de modo que eles podem ser considerados como carbonos de serviço de limpeza ou "sub-ativados".

TABELA 26

Conteúdo dos metais catalisadores

Amostra	Fe[%]	Ca[%]	Mg[%]	Cu[%]	Zn[%]	Cr [ppm]
CWOB	3.7	5.1	8.4	0.25	0.51	280
CMB	22	14	0.46	0.77	0.16	6700
CTCB	1.45×10^{-4}	0.0115	0.00255	1.55×10^{-5}	2×10^{-5}	ND

Os detalhes a cerca das diferenças na porosidade de nossas amostras estão presentes nas figuras 22, 23A & 23B e 24A & 24B como distribuição do tamanho dos poros. Para todas as amostras nas distribuições duas regiões podem ser vistas. Uma consiste de microporos que são muito mais heterogêneos do que seus tamanhos para as séries CTC e CTWO de amostras do que para CTCM. Por outro lado, a heterogeneidade dos mesoporos é muito maior para o último grupo das amostras. Após a adsorção de H_2S , os poros menores não são vistos mais, indicando que o enxofre está depositado lá, ou em suas aberturas, e os novos poros aparecem, especialmente, com uma faixa de tamanho entre 50-200 Å. No mesmo caso isto acontece com o consumo de macroporos. Isto mostra a importância da grande porosidade com a superfície ativa cataliticamente ao processo da oxidação de sulfeto de hidrogênio. Se apenas a adsorção física foi predominante daqueles poros, ela não participaria de qualquer regra e teria um efeito negativo no desempenho dos materiais baseados no volume unitário do leito. Assim, no caso deste grupo, de materiais adsorventes muito leves, poder ser utilizado, ele pode aumentar a efetividade de custo dos processos de remoção.

O efeito sinérgico do desenvolvimento da porosidade em nossos materiais está apresentado nas figuras 25 e 26 onde os volumes medidos de micro e mesoporos são comparados àqueles calculados assumindo a mistura física dos componentes e levando em conta o rendimento dos materiais. Como discutido acima, os efeitos sinérgicos dos componentes do lodo na ativação dos produtos finais é claramente visto com os efeitos muito pronunciados dos lodos dos resíduos oleosos no volume dos microporos e nos

lodos metálicos - no volume dos mesoporos.

Para checar a regra da porosidade para a adsorção de H_2S , a dependência da capacidade do volume dos poros foi analisada. Os resultados estão apresentados na figura 27.

5 Como visto, um bom relacionamento é encontrado para o volume de microporos. Eles tiveram sua origem conseqüentemente na fase de carbono derivado do tabaco assim, este componente do processo de adsorção de H_2S tem um mecanismo similar em todas as amostras contendo
10 tabaco. A tendência linear também é observada para o volume dos mesoporos, mas apenas para os materiais obtidos a $950^\circ C$. Como foi demonstrado acima, a água teve um efeito prejudicial na química de baixa temperatura na amostra pirolisada, assim a tendência linear neste caso
15 não é esperada. A relação linear entre a capacidade e o volume dos mesoporos indica a atividade de grandes poros no processo de oxidação do sulfeto de hidrogênio.

A comparação das curvas DTG antes e depois da adsorção de sulfeto de hidrogênio é apresentada nas figuras 28, 29 e
20 30. Os picos nas curvas representam à perda de peso devido à decomposição/adsorção das espécies de superfície. Para algumas amostras iniciais como CTCB, CTCM-1A, CTC-1B um aumento no peso (picos negativos) é observado entre 150 e $400^\circ C$ e entre 600 e $800^\circ C$. O
25 último pico negativo também é encontrado para CTCWO-2B. Este estranho comportamento foi observado previamente para alguns dos lodos metálicos, lodo de resíduos oleosos e ainda pra os adsorventes baseados em lodos de água de esgoto. Uma vez que apenas o nitrogênio esteja presente,
30 a formação de nitrito foi dada apenas, com uma explicação plausível. Após a adsorção de H_2S um pico negativo está presente apenas em altas temperaturas variando para CTCM-2BE. Em outras amostras é compensado pela perda de peso causada pela remoção do enxofre depositado entre 200 -
35 $400^\circ C$. Apesar desta perda de peso/pico de intensidade poder proporcionar uma quantidade de sulfeto de hidrogênio depositado na superfície no caso do material

pirolisado a 650°C a adição à perda de peso ocorre como resultado da de-hidroxilação da superfície a temperatura menor do que 600°C. Os hidróxidos foram formados quando as amostras foram expostas à água durante a pré-umidificação e a adsorção de H₂S.

A pirólise do composto de resíduos de tabaco e lodos industriais a partir as indústrias pesadas conduz ao desenvolvimento do catalisador efetivo para a dessulfurização do ar. Uma regra importante da fase de carbonáceo derivada do resíduo de tabaco está em seu conteúdo relativamente alto de carbono. Àquele carbono contribui para o desenvolvimento da porosidade em ambas, as faixas de micro e mesoporos. Isto acontece através da auto-ativação dos materiais de carbono pelos metais alcalinos terrosos e água liberada a partir da decomposição da matéria inorgânica durante o tratamento a quente. Como resultado das reações em estado sólido em altas temperaturas novas espécies de catalisadores são formadas na superfície de adsorventes como resultado da sinergia entre os componentes dos lodos. A localização destas espécies nos mesoporos é benéfica para o processo de dessulfurização. A superfície daqueles poros retém um filme de água onde o sulfeto de hidrogênio pode se dissociar no meio básico. O enxofre formado na reação de oxidação pode ser armazenado em grandes quantidades sem a desativação rápida dos centros catalisadores por meio de atrasos entéricos. Altas temperaturas de pirólise são benéficas para os adsorventes devido à ativação melhorada da fase de carbonáceos e estabilização química da fase inorgânica. As amostras obtidas em baixa temperatura são sensíveis à água, que desativa seus centros catalisadores.

A presente invenção não está limitada ao escopo por meio das concretizações específicas descritas aqui. Ao contrário, várias modificações da invenção em adição àquelas descritas aqui se tornarão aparentes aos técnicos no assunto a partir da descrição aqui mencionada e pelas

figuras que acompanham a solução. As referidas modificações pretendem abranger o escopo de proteção das reivindicações anexas.

5 Deve ainda ser entendido que todos os valores são aproximados e estão providos pela descrição.

As patentes, os pedidos de patente, as publicações, as descrições de produtos, e os protocolos que foram citados durante este pedido, a descrição dos quais foram expressamente incorporadas aqui por referência em sua
10 íntegra para todos os propósitos.



REIVINDICAÇÕES

1. Adsorvente, caracterizado pelo fato de ser derivado de um dos compostos ou materiais e lodo composto compreendendo de: (a) 20-30% de carbono poroso com espécies de nitrogênio orgânico incorporado; e (b) 70-80% de matéria inorgânica, onde o lodo é pelo menos um dos lodos industrial ou municipal.
2. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a matéria inorgânica incluir óxidos catalíticos altamente dispersos.
3. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de os óxidos catalíticos serem um ou mais de óxido de cobre, óxido de zinco, óxido de ferro, óxido de cálcio, sílica e alumina.
4. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as espécies de nitrogênio compreenderem grupos amina ou piridina.
5. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a área de superfície do Adsorvente ser de 100-500 m²/g.
6. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de a área de superfície do Adsorvente ser de 100-200 m²/g.
7. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o adsorvente conter microporos e o volume dos microporos serem de pelo menos 0,03 cm³/g.
8. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pH do adsorvente ser maior do que 10.
9. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pH do adsorvente estar entre 7 e 10.
10. Adsorvente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pH do adsorvente estar entre 4 e 7.
11. Método para fazer um adsorvente, caracterizado pelo

fato de compreender as etapas de:

(a) compostar os materiais compostos;

(b) secar termicamente o lodo de água de esgoto desaguado para formar fertilizante orgânico granulado;

5 (c) misturar o fertilizante orgânico e o composto; e

(d) pirolizar a mistura a temperaturas entre 600°C e 1000°C.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a taxa de aquecimento estar
10 entre 5 e 10°C/minuto e o tempo de espera estar entre 60 e 90 minutos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 800 e 1000°C.

15 14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 900 e 1000°C.

15. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise
20 estar entre 600 e 900°C e o adsorvente ser tratado ainda com 15-20% de HCl.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 800 e 900°C.

25 17. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de tratar a mistura com, entre cerca de 5 e cerca de 30% em peso de óleo mineral, e sendo que o óleo mineral é selecionado de óleo mineral leve, óleo mineral pesado,
30 óleo mineral natural, óleo mineral sintético, óleo usado de motor e combinações dos mesmos.

18. Processo para remover os gases ácidos de correntes de ar úmido, caracterizado pelo fato de compreender colocar um adsorvente compreendendo de 20-30% em peso de carbono
35 poroso com espécies de nitrogênio orgânico incorporado e 70-80% em peso, de matéria inorgânica, derivada de lodo de água de esgoto, em contato com a corrente de ar úmida

e deixar o adsorvente para adsorver os gases ácidos.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de os gases ácidos serem um ou mais de sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre, cianeto de hidrogênio e dióxido de nitrogênio.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de o gás ácido ser sulfeto de hidrogênio que reage com a matéria inorgânica a ser oxidizada em dióxido de enxofre ou enxofre elementar e formas de sais dos mesmos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de a corrente de ar úmido ser efluente de uma planta de tratamento de água de esgoto, combustível gasoso, ou gases de ventos hidro-térmicos.

22. Processo pra remover os gases ácidos de correntes de ar úmido, caracterizado pelo fato de compreender: compostar os materiais compostos; formar um adsorvente por meio da secagem térmica do lodo de água de esgoto desaguado para formar um fertilizante orgânico granulado; misturar o composto com o fertilizante orgânico; e pirolizar a referida mistura em temperaturas entre 600-1000°C, colocar o referido adsorvente em contato com a corrente de ar úmido, e deixar o adsorvente adsorver os gases ácidos.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de os gases ácidos serem um ou mais de sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre, cianeto de hidrogênio e dióxido de nitrogênio.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 800 e 1000°C.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 900 e 1000°C.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 600 e 900°C e o adsorvente ser tratado ainda

com 15-20% de HCl.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise estar entre 800 e 900°C.

5 28. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de o adsorvente poder ser regenerado por aquecimento a 300-500°C para remover enxofre elemental e dióxido de enxofre.

29. Método para produzir um adsorvente, caracterizado
10 pelo fato de compreender as etapas de: combinar um primeiro lodo e pelo menos um de um segundo lodo e um material composto para formar uma mistura; secar termicamente a mistura; pirolizar a mistura em uma temperatura entre cerca de 600°C e 1.100°C; e formar pelo
15 menos um de wurtizita, ferroan, chalcocita, espinel, feroxihiita, bornita, hibonita, zincita, ankerita, piropa, perrohotita, chalocopirita, triolita, fersilicita, safirina, maghemita, cohenita, lawsonita, smithsonita, sfalerita, goethita, huntita, anortita, diaspora,
20 vaterita, lepidirocita, bayerita, moghemita, pirohotita, hematita, esfalerita, almandina, e hematita durante a etapa de pirólise.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de o material composto ser pelo
25 menos um de resíduo de tabaco, resíduo de papel e carvão de madeira, ou uma combinação dos mesmos, sendo que o primeiro lodo é um lodo municipal ou um lodo industrial; e sendo que o segundo lodo é um lodo municipal ou um lodo industrial e diferente daquele primeiro lodo.

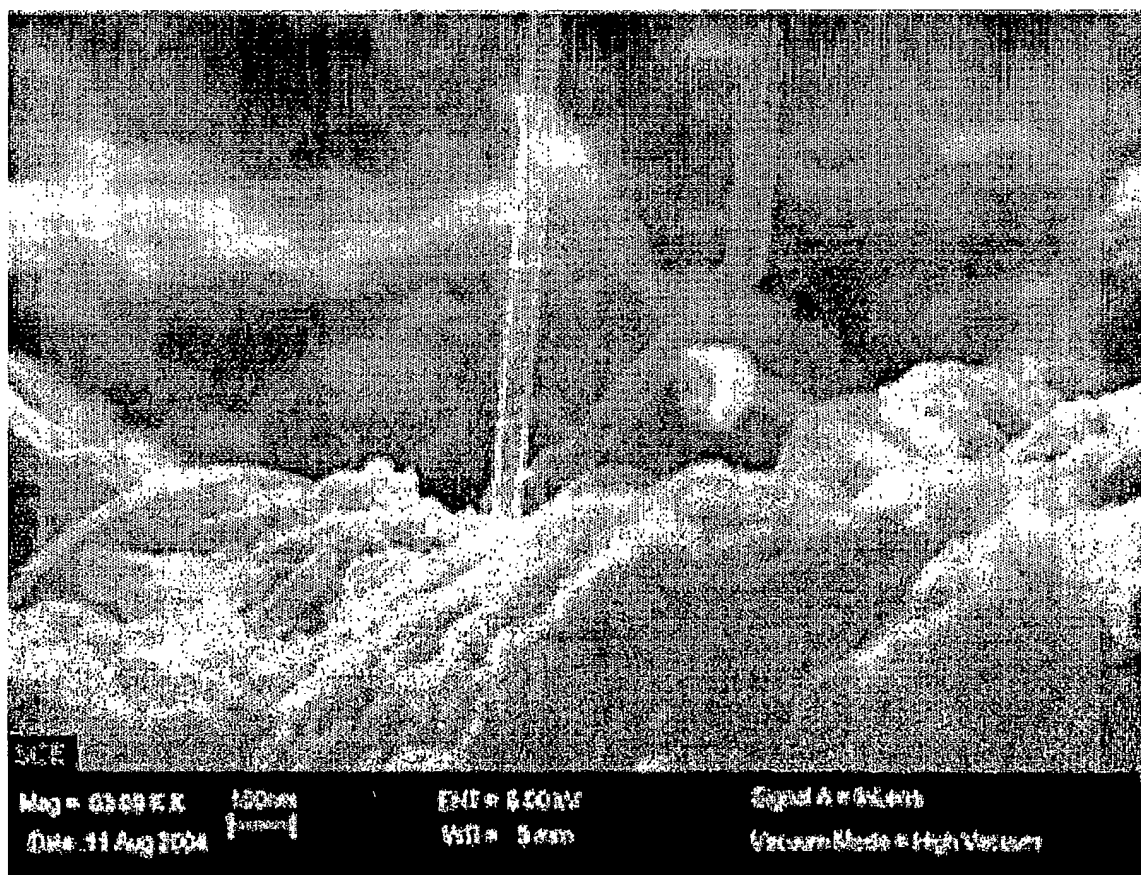


FIG.1
TÉCNICA ANTERIOR

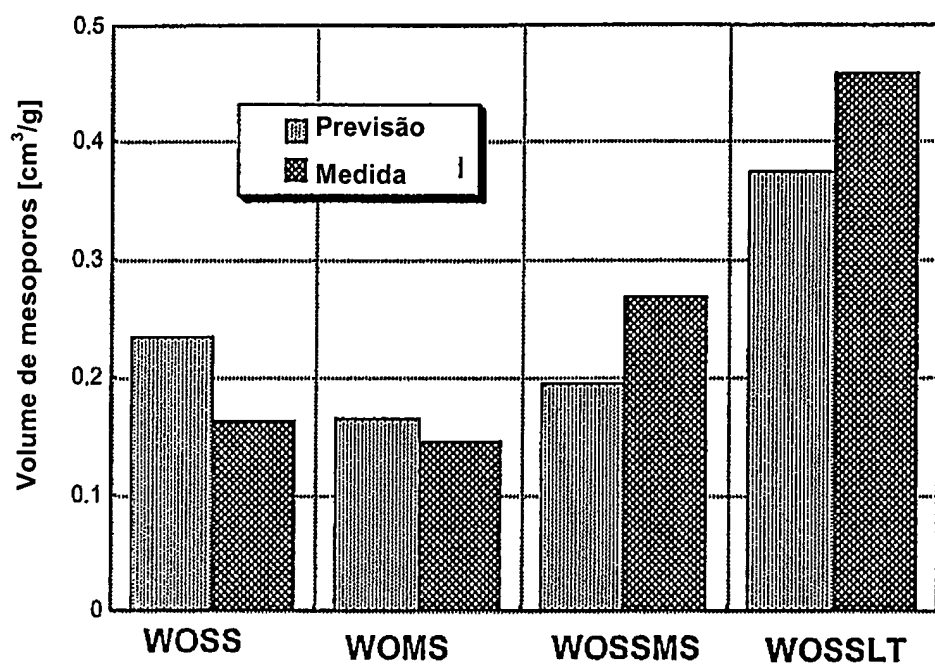


FIG.2A

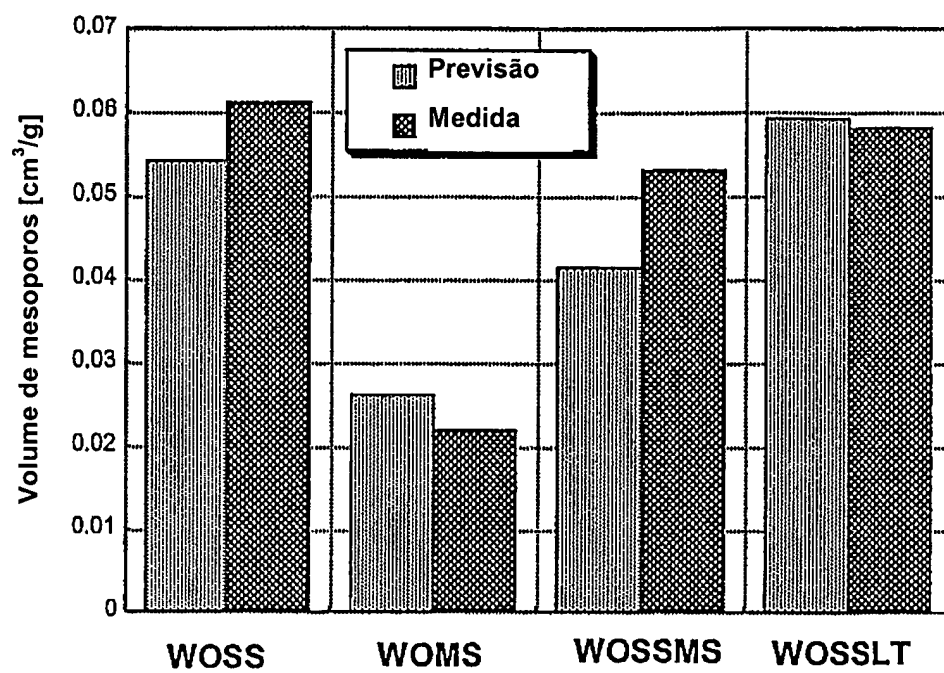


FIG.2B

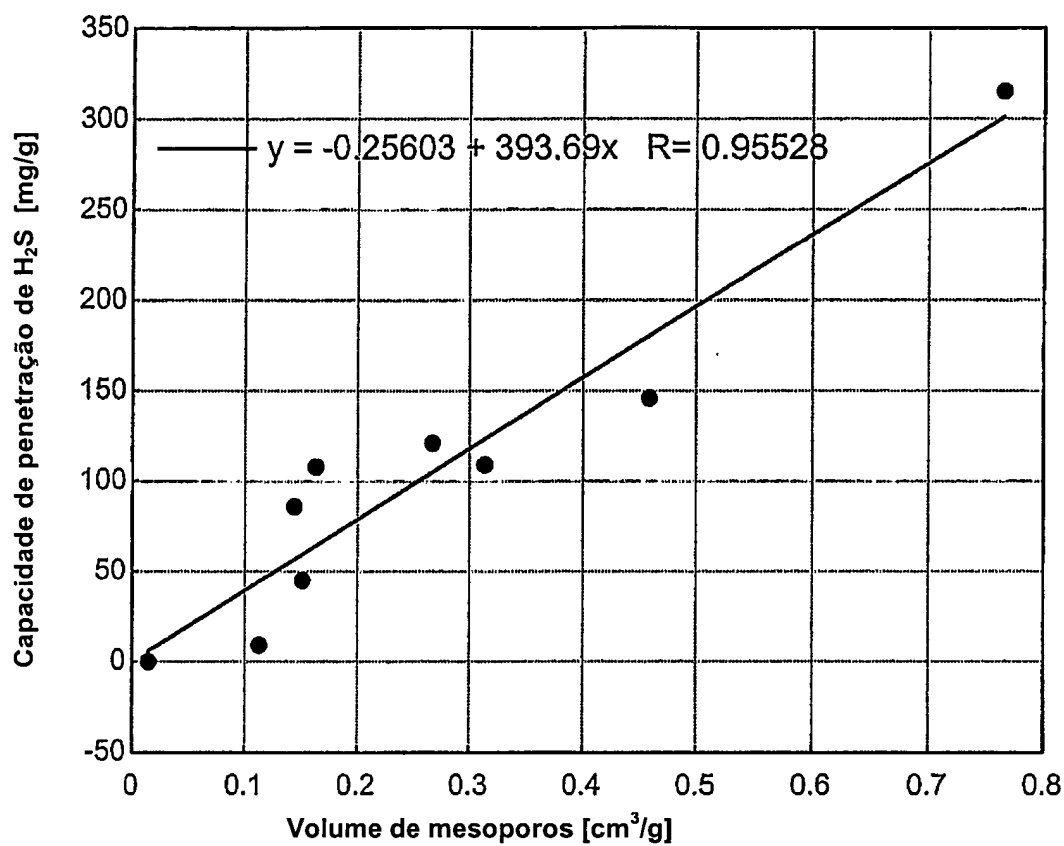


FIG.3

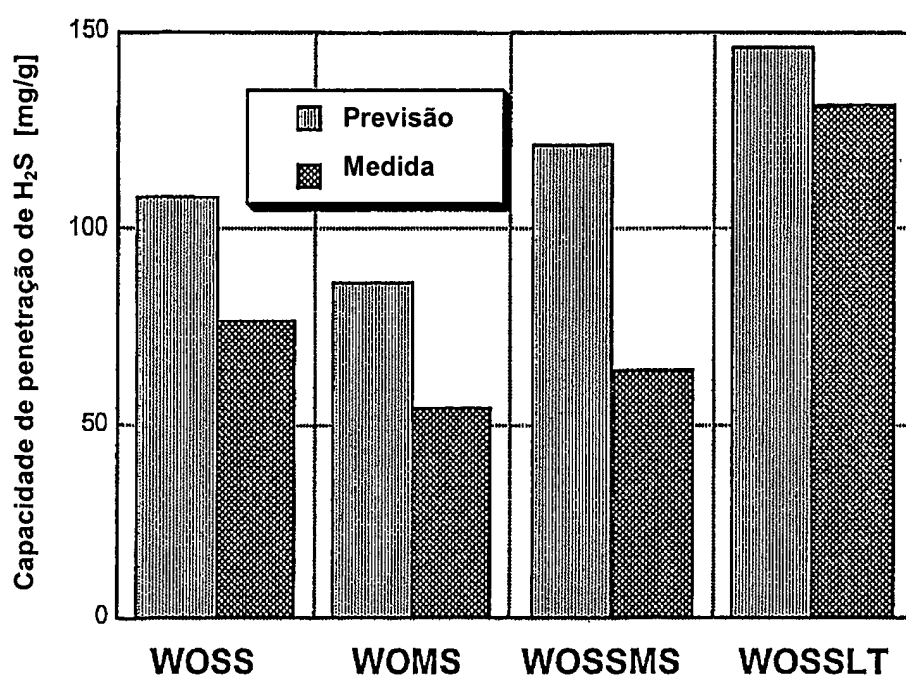


FIG.4

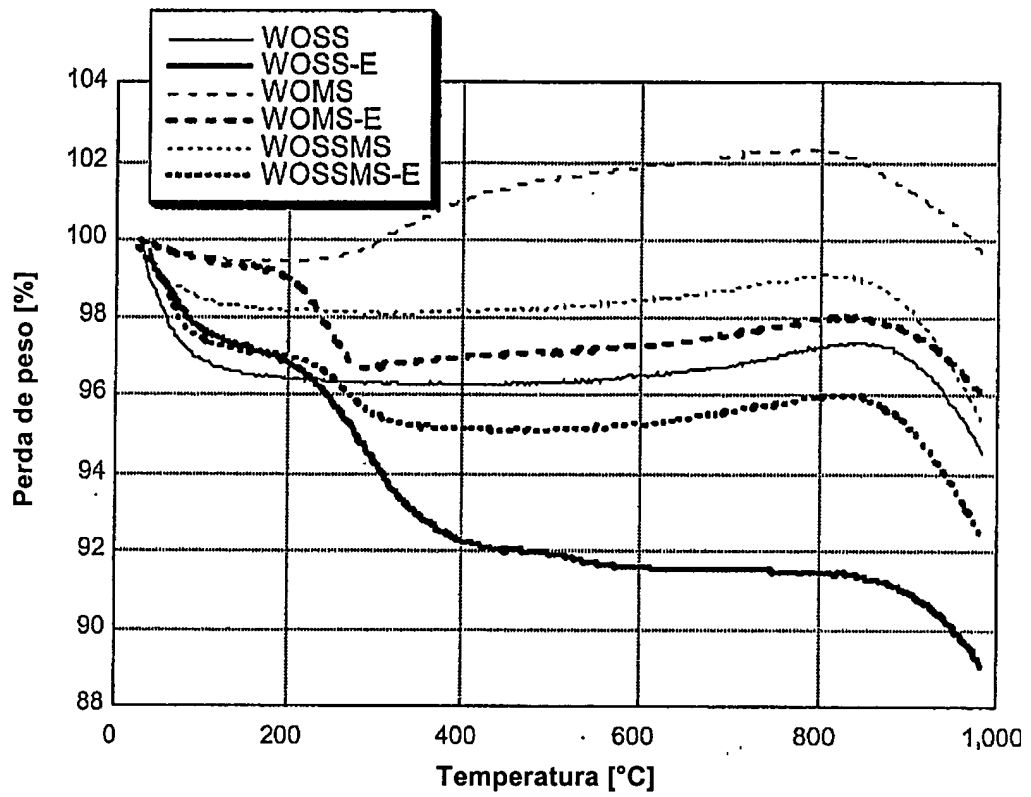


FIG.5

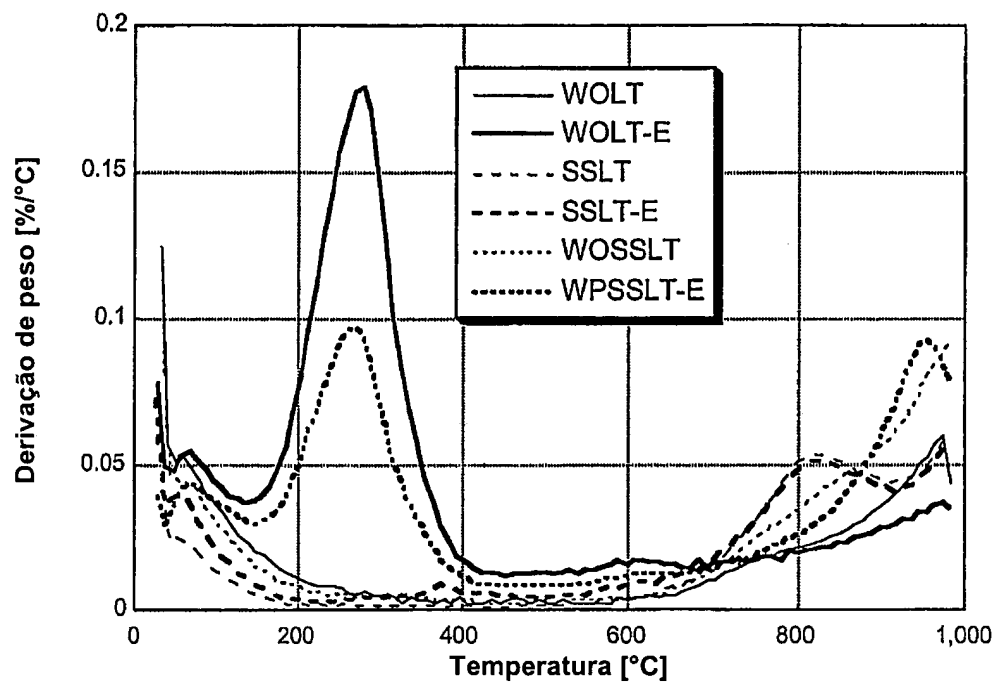


FIG.6

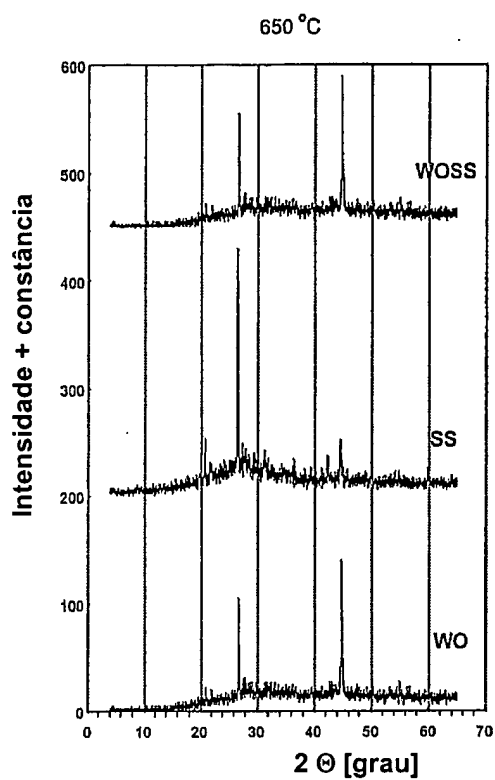


FIG.7A

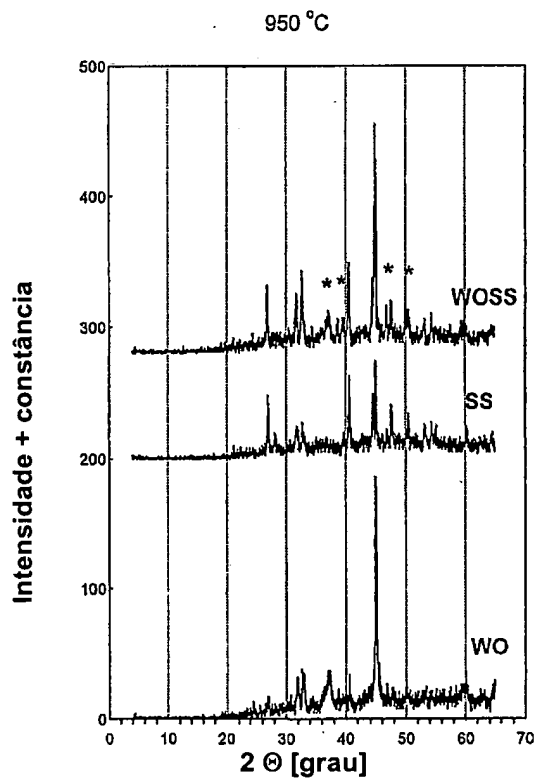


FIG.7B

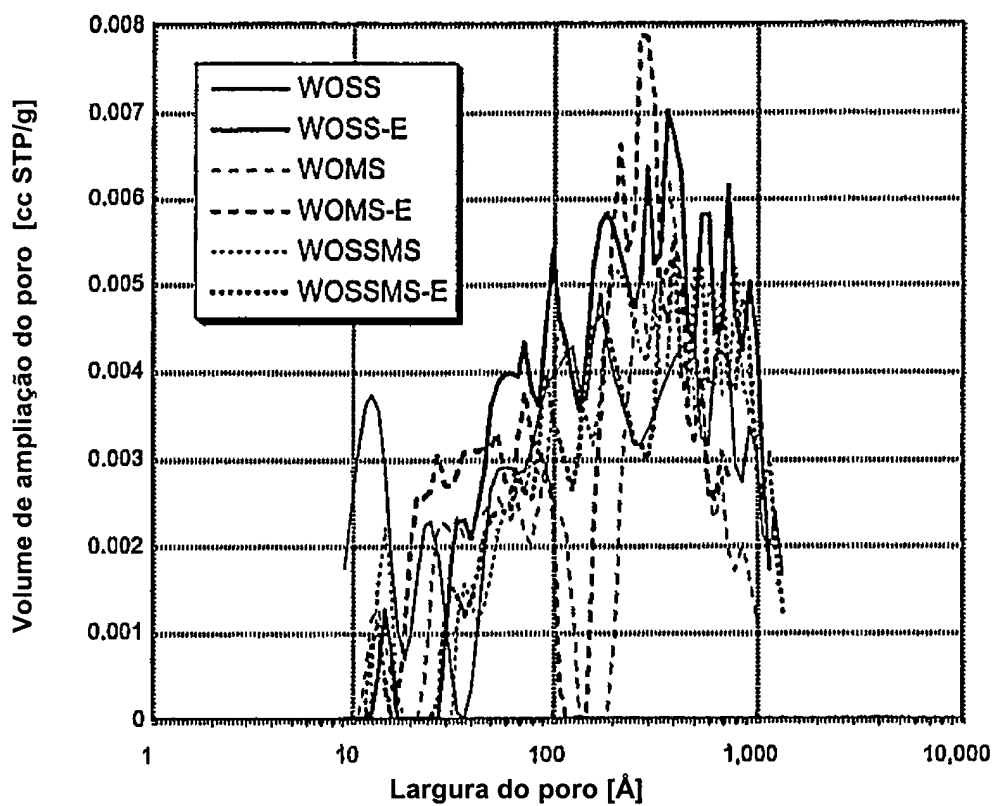


FIG.8

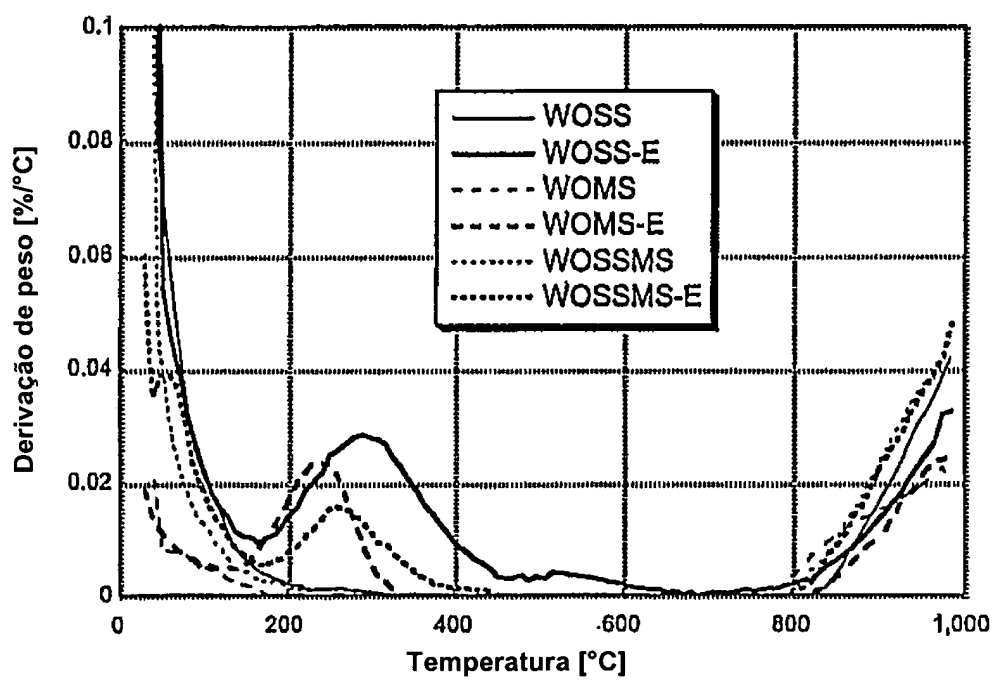


FIG.9

7/19

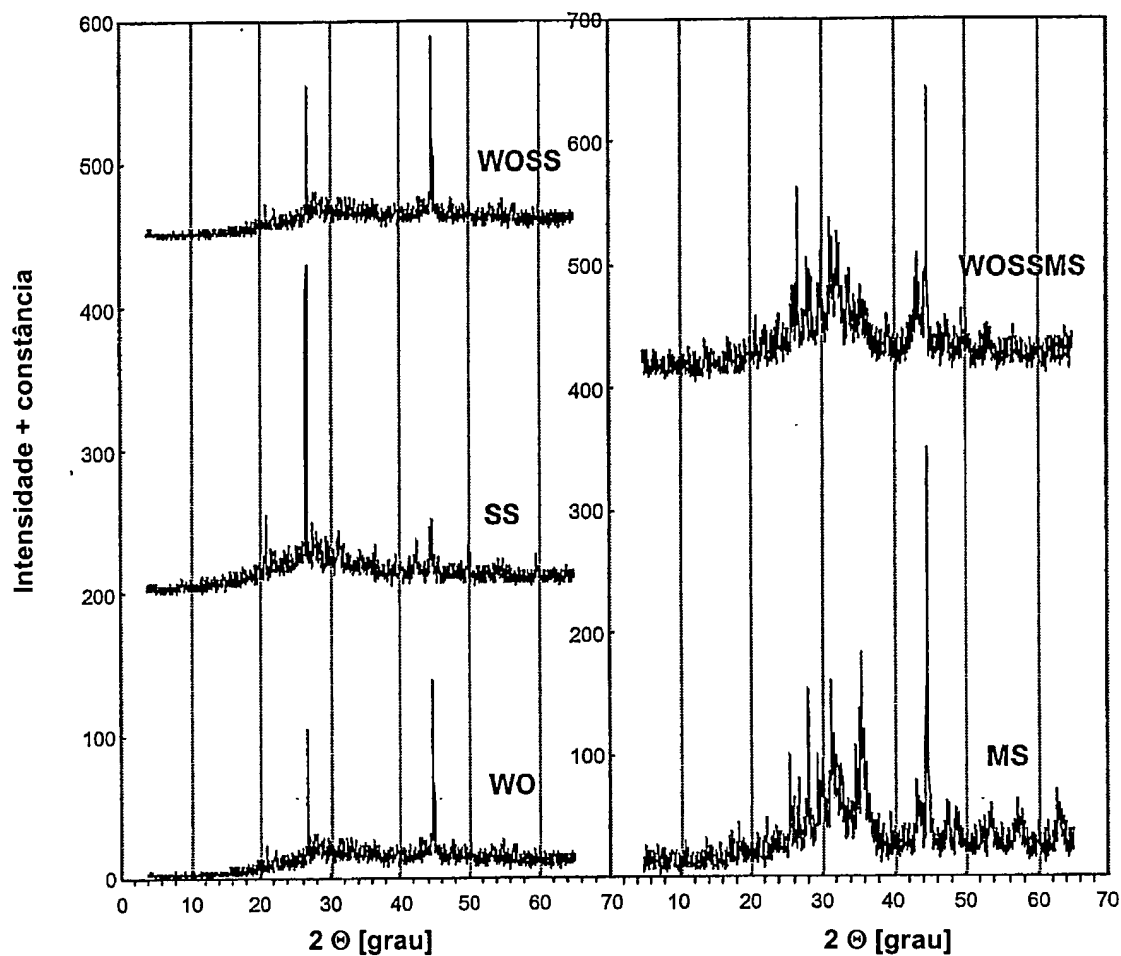


FIG.10

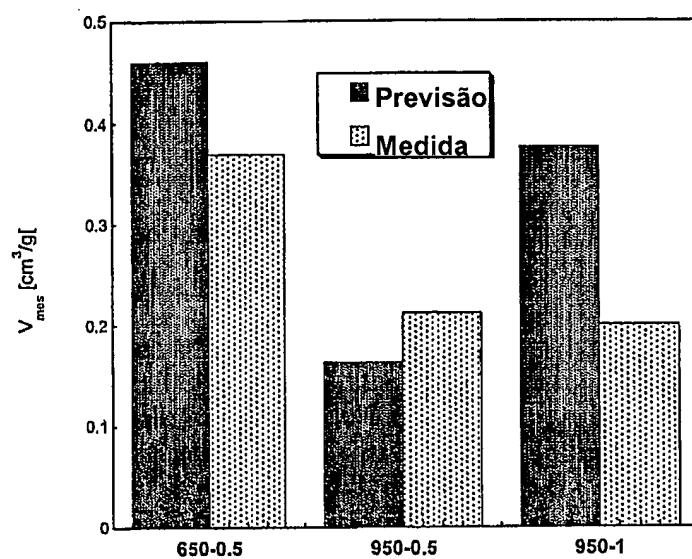


FIG.11

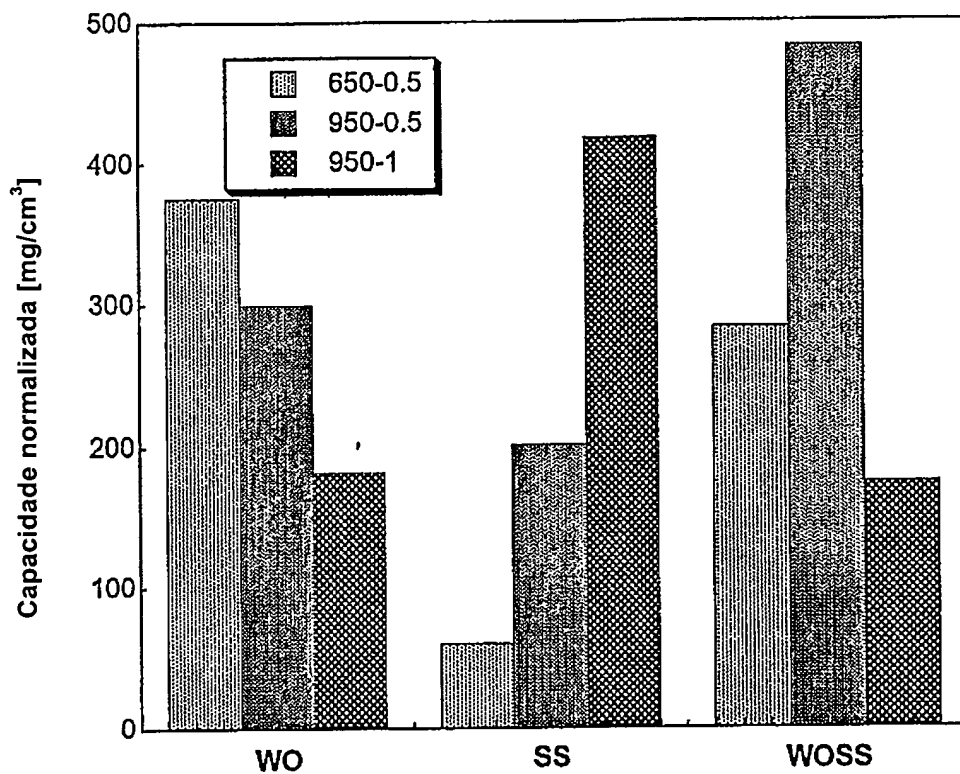


FIG.12

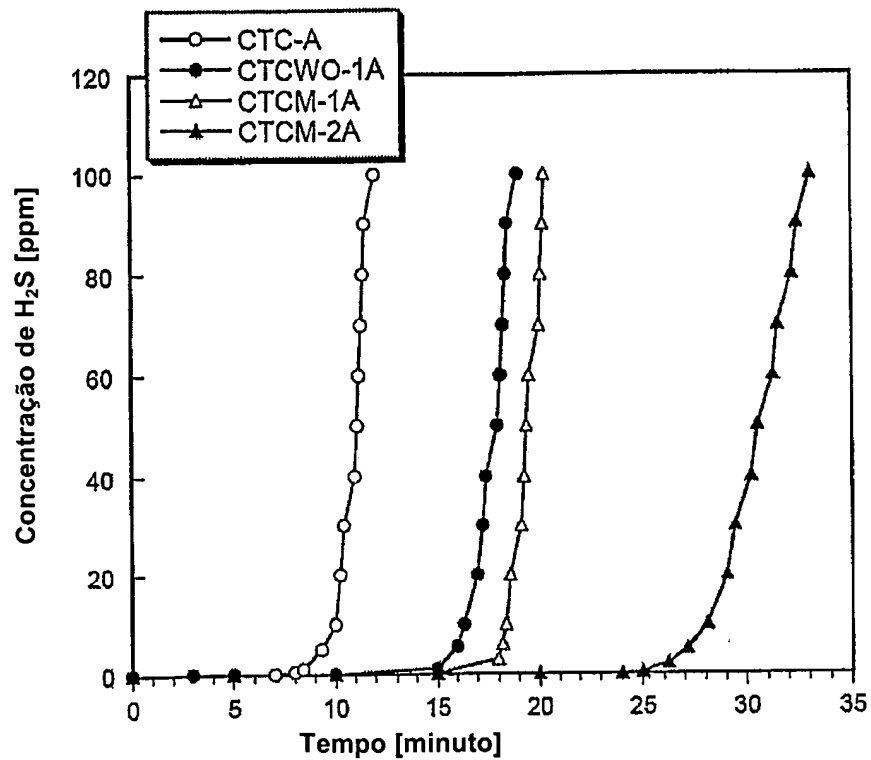


FIG.13

9/19

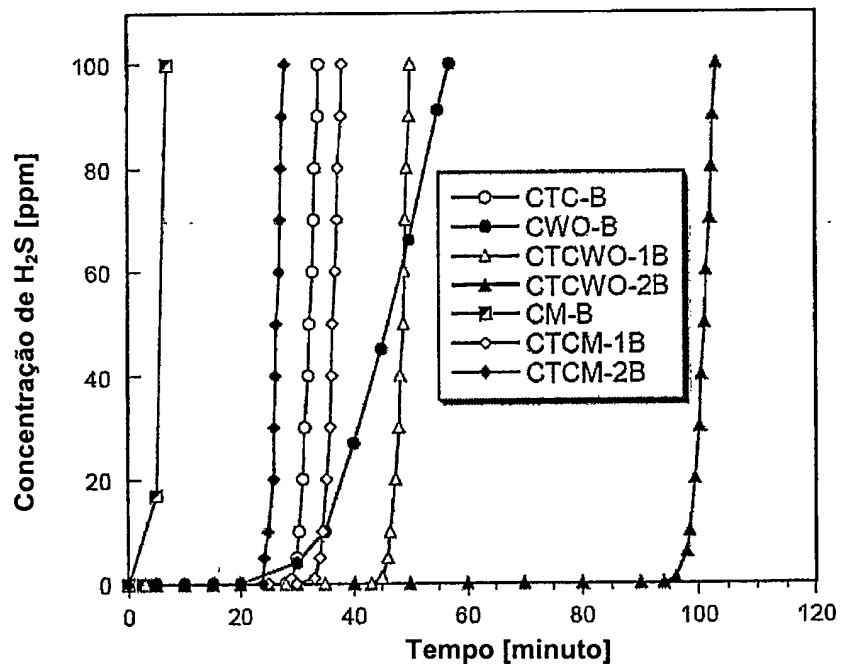


FIG.14

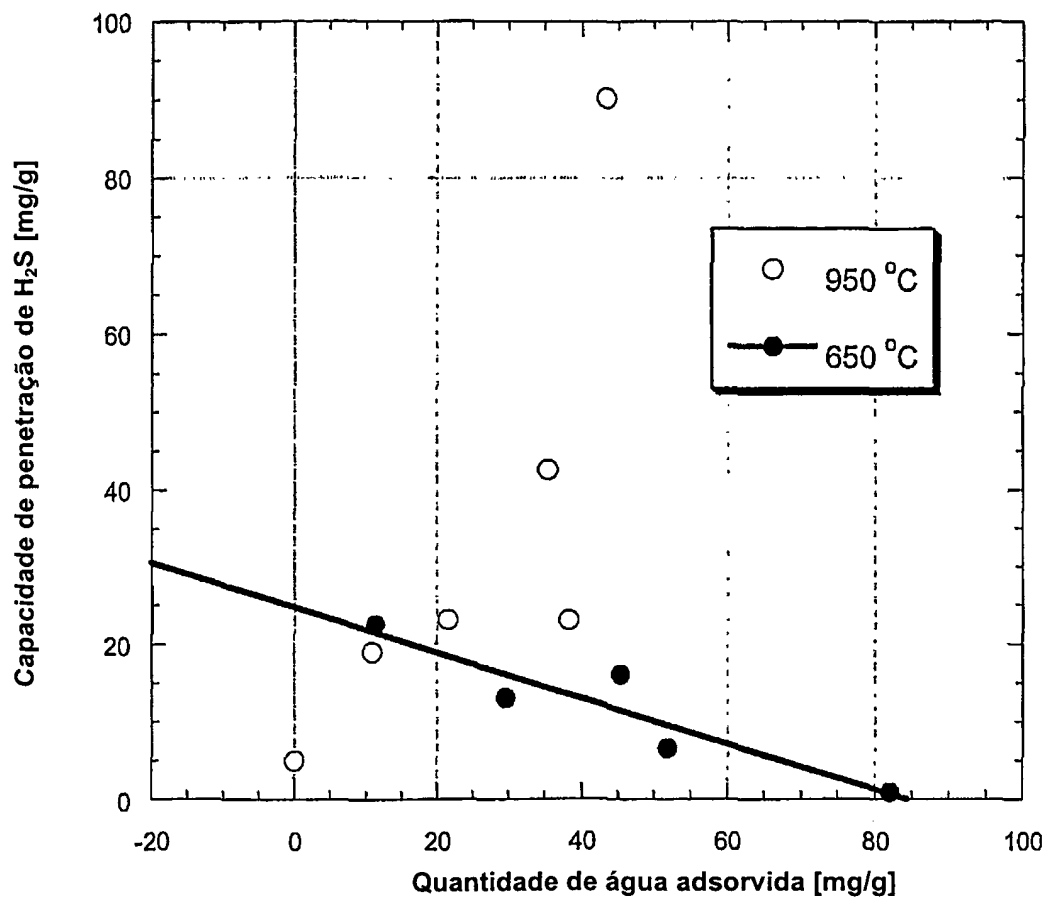


FIG.15

10/19

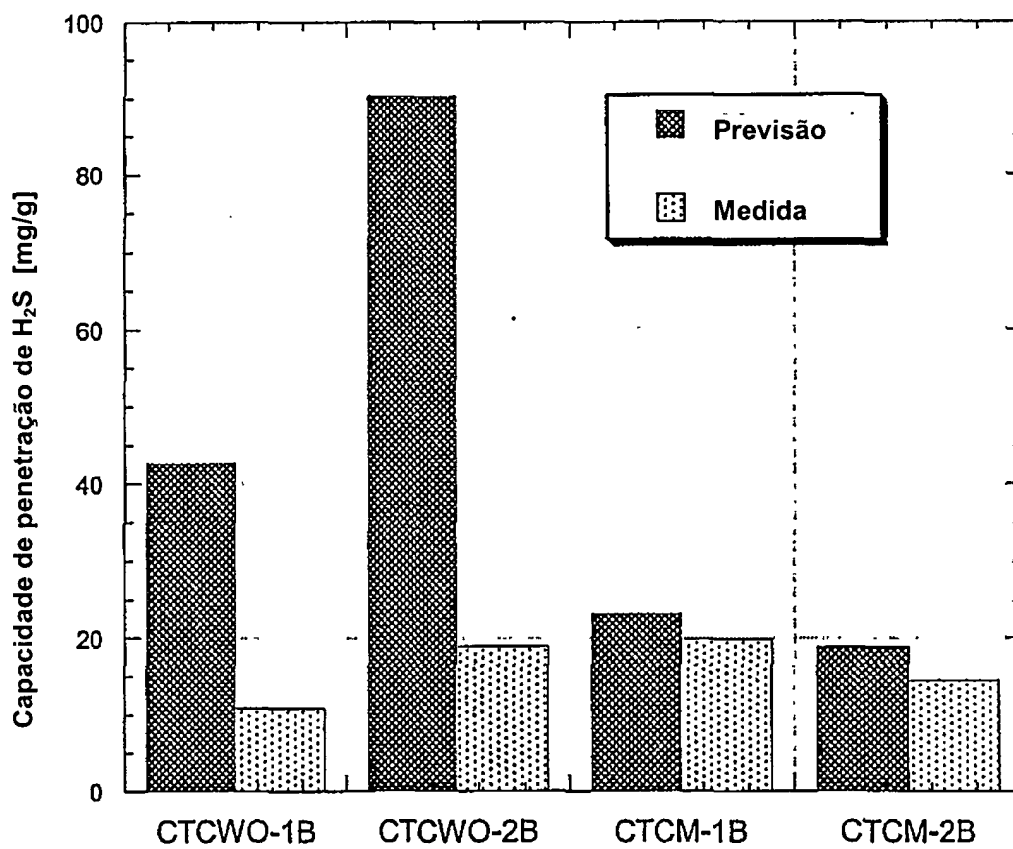


FIG.16

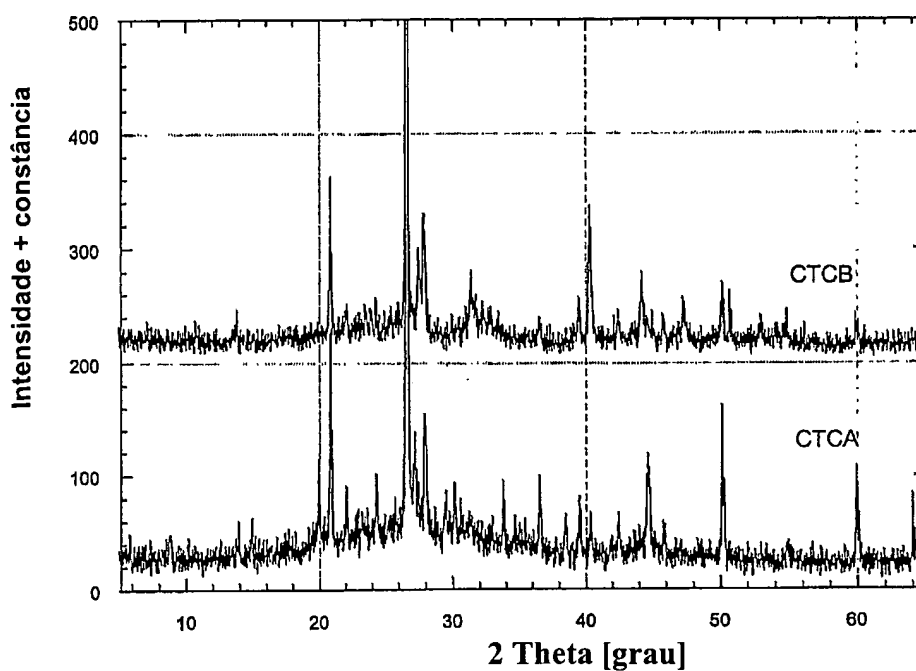


FIG.17

11/19

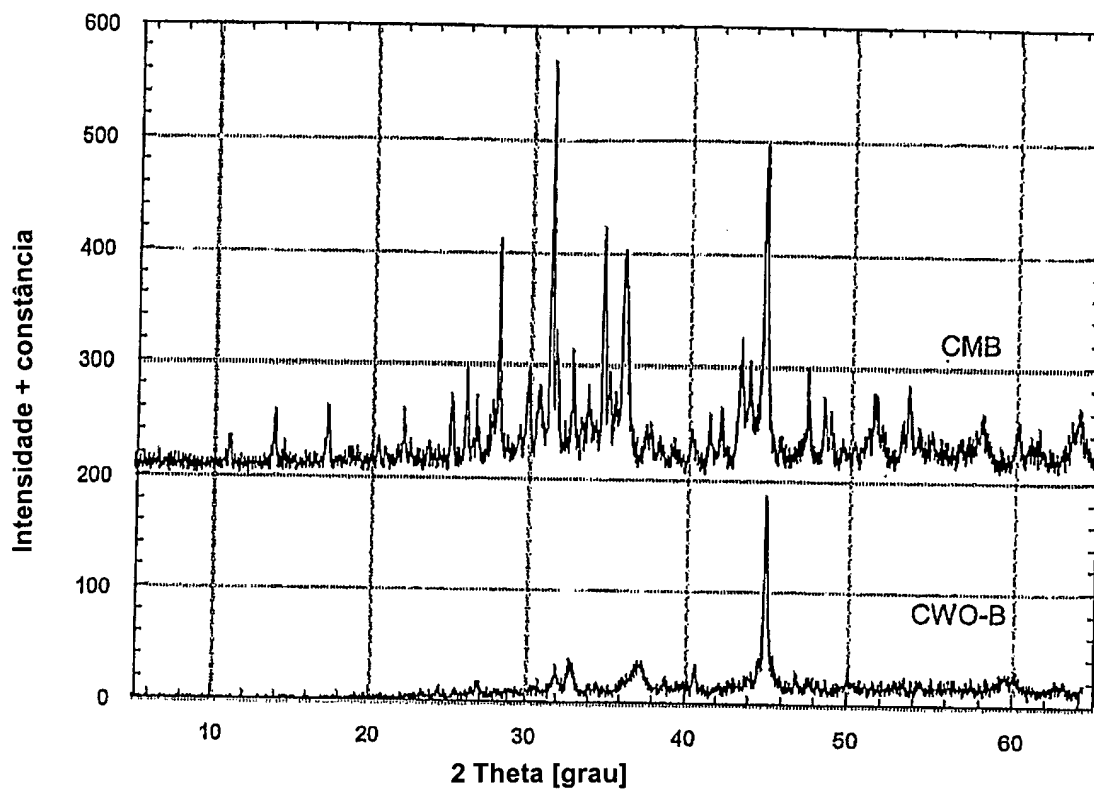


FIG.18

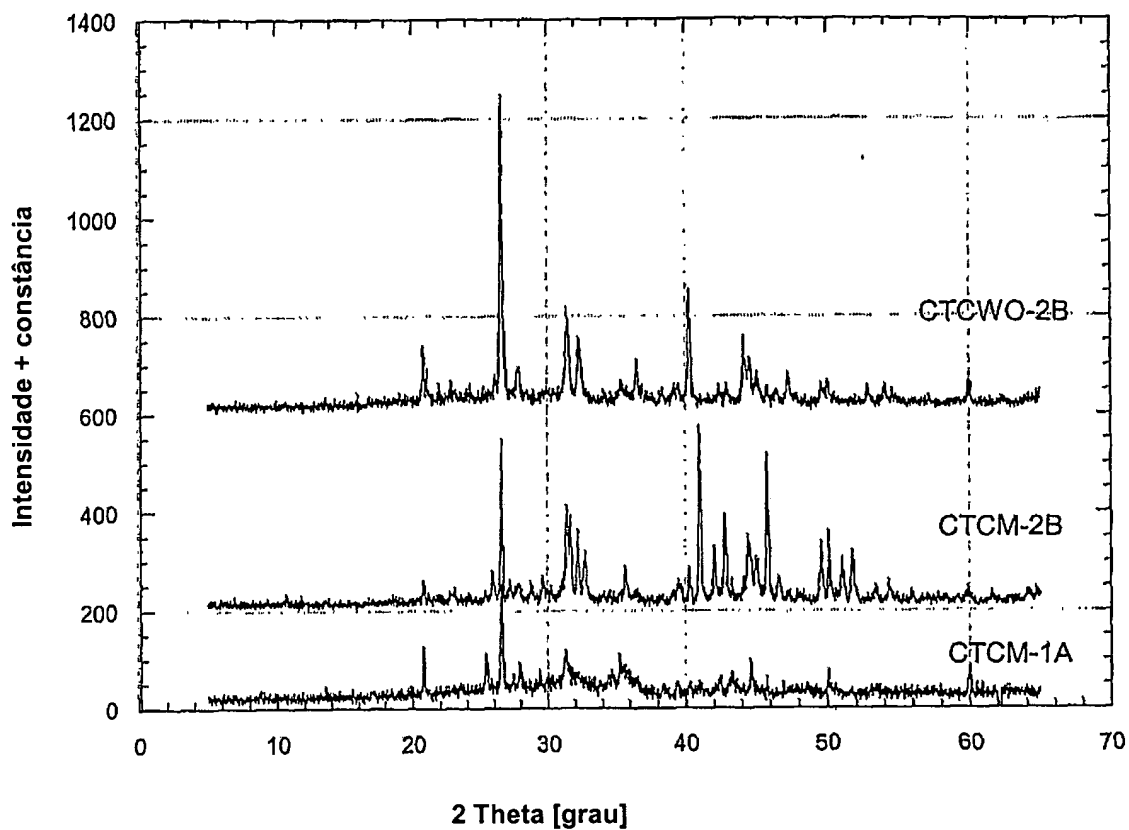


FIG.19

12/19

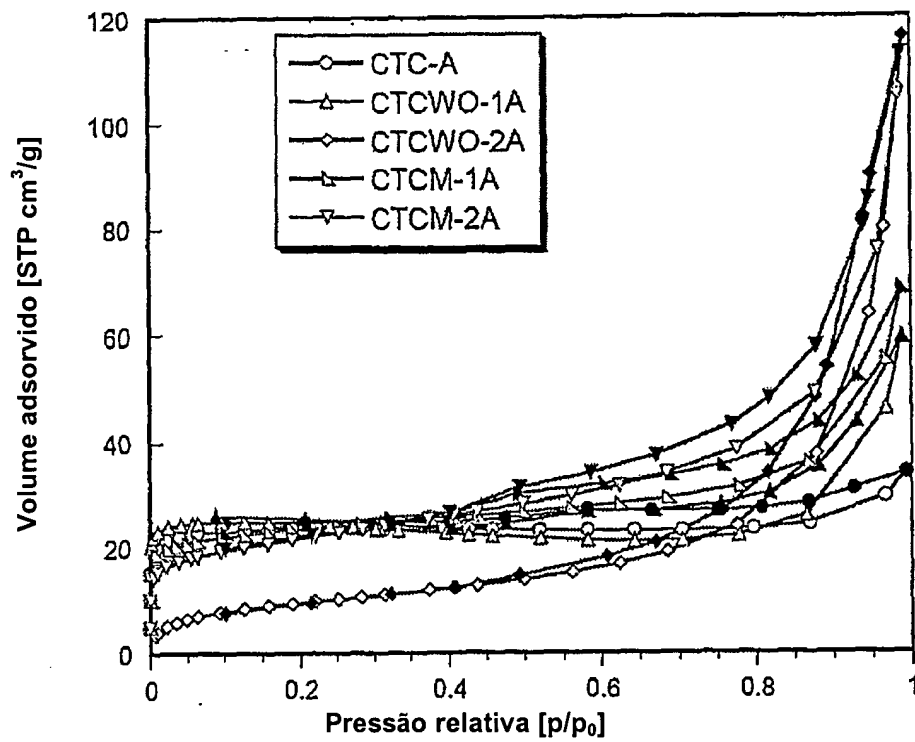


FIG.20

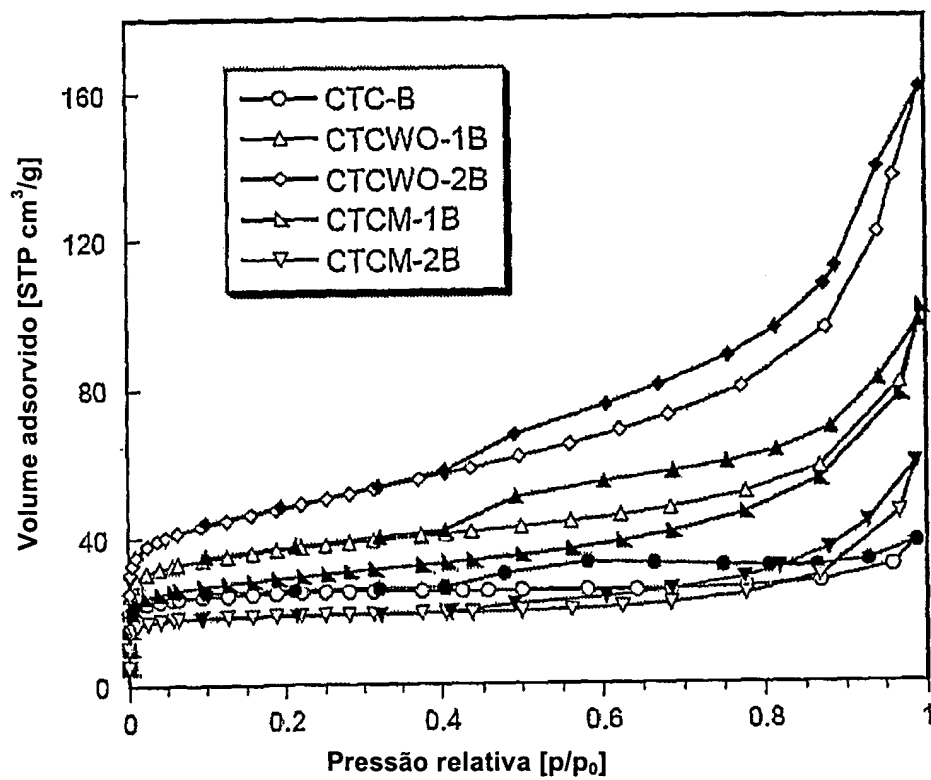


FIG.21

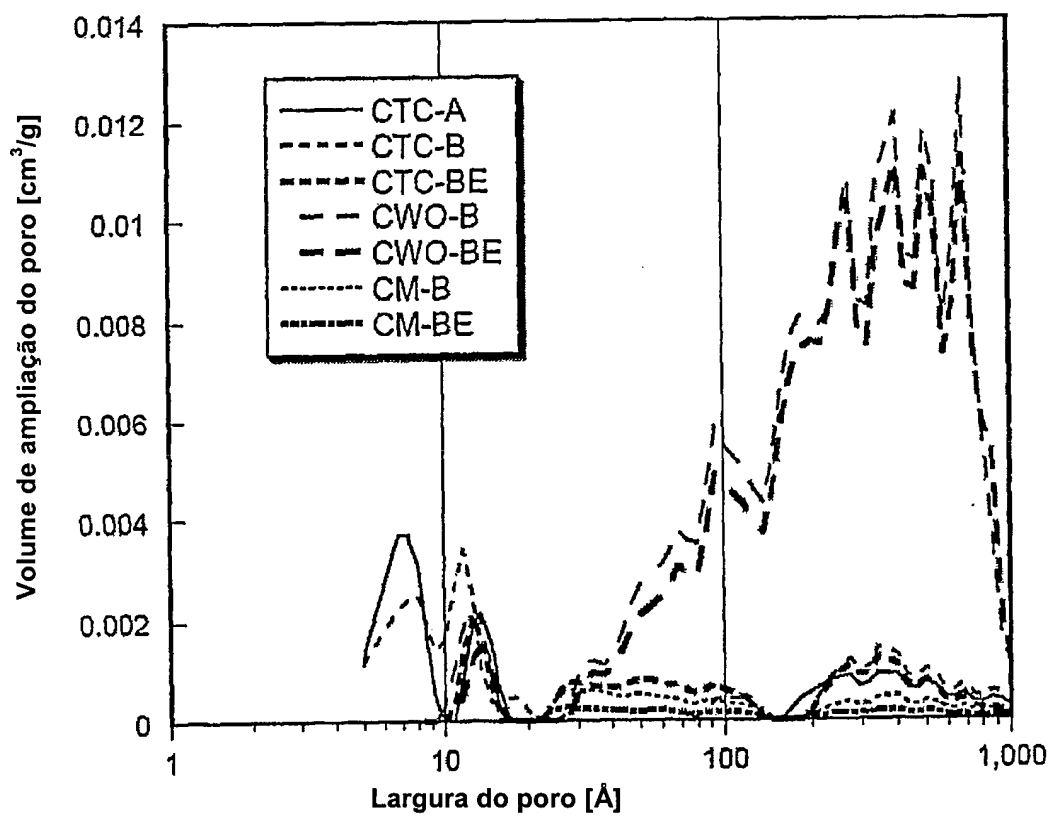


FIG.22

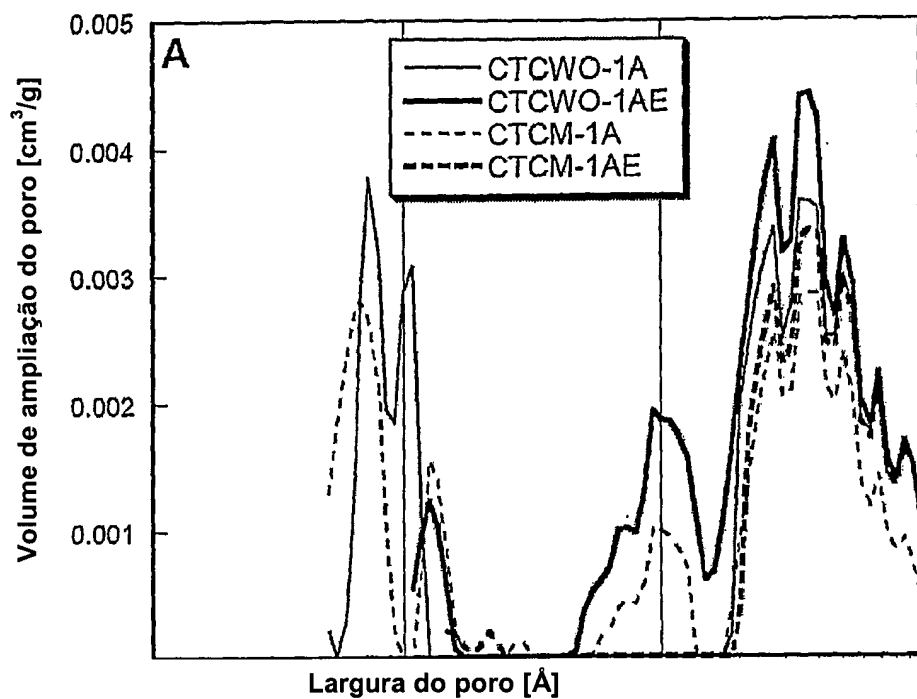


FIG.23A

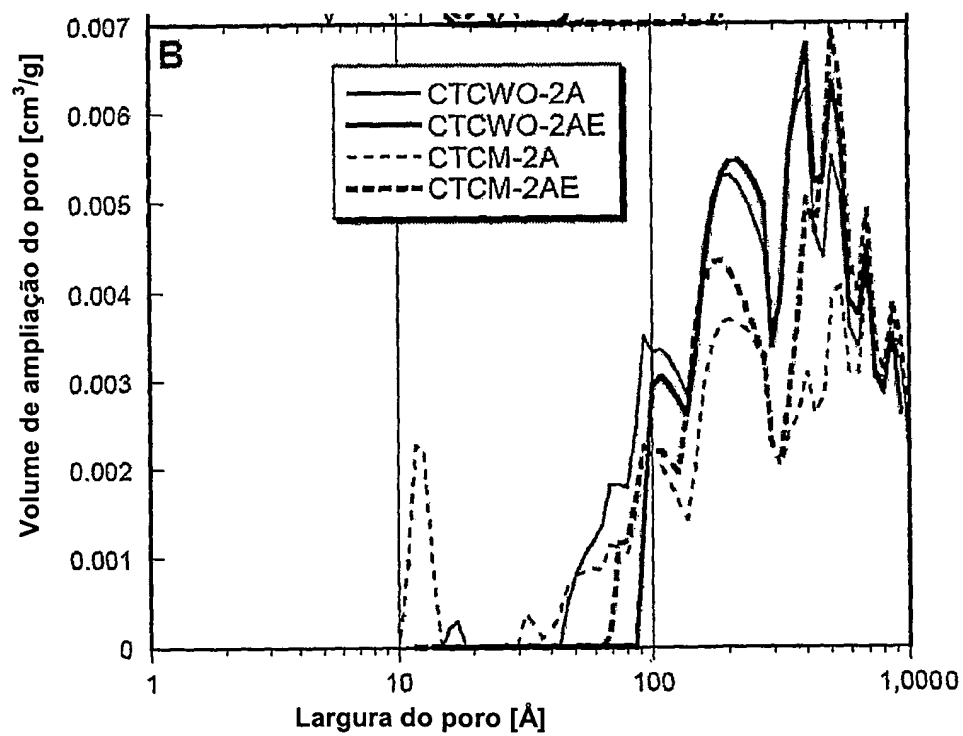
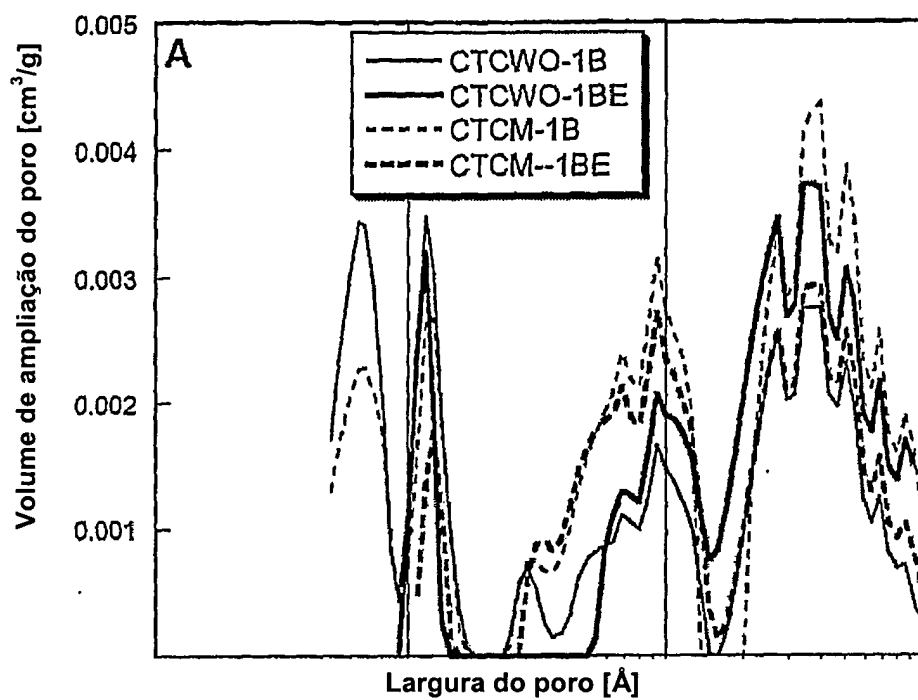
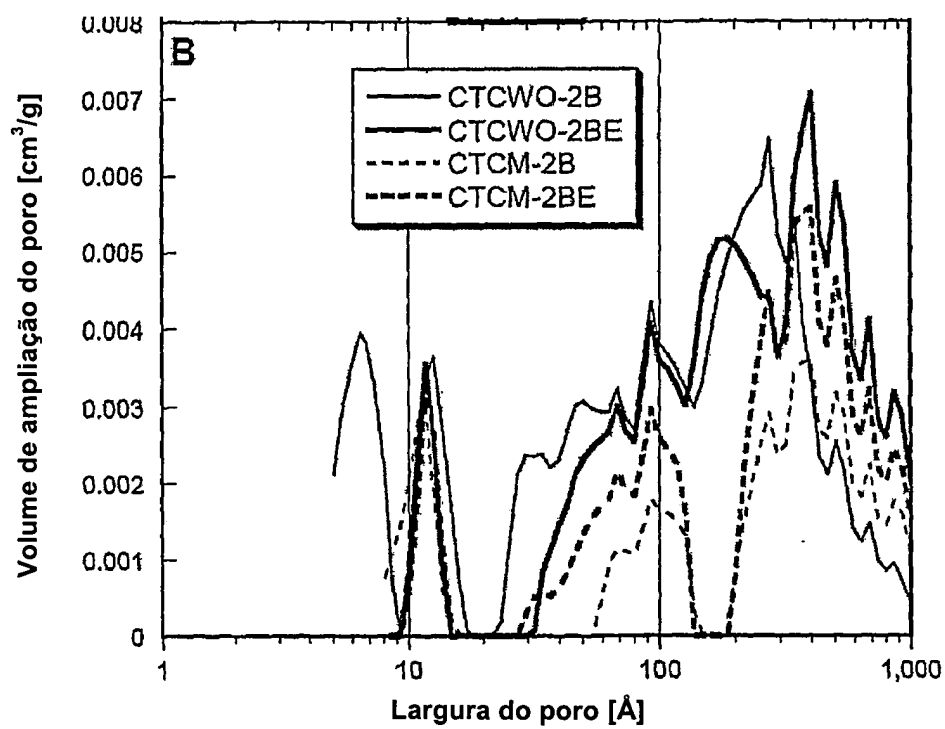


FIG.23B

**FIG.24A****FIG.24B**

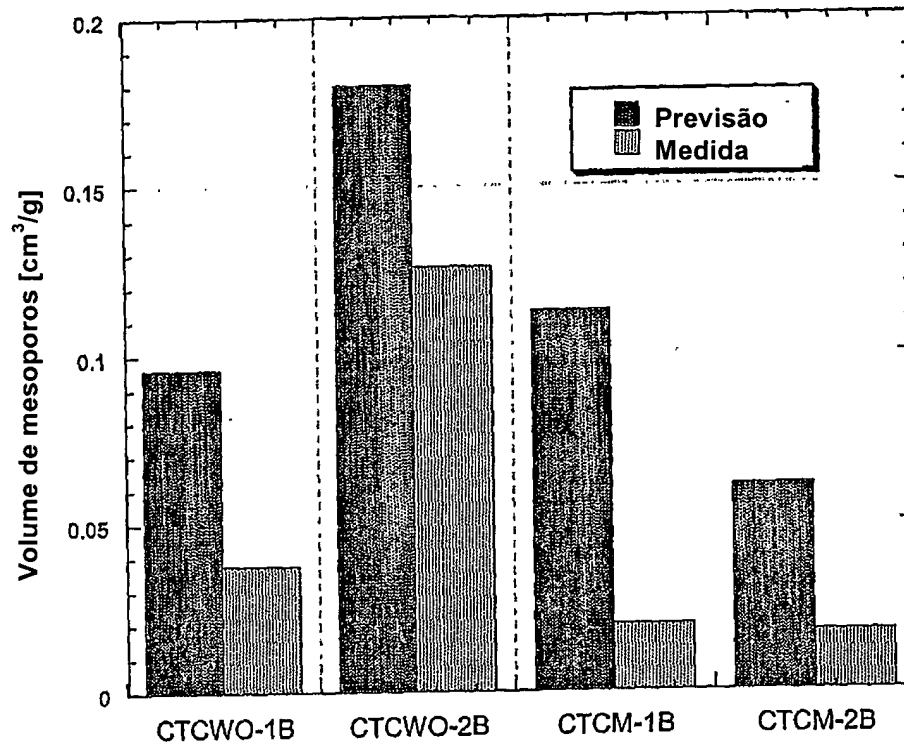


FIG.25

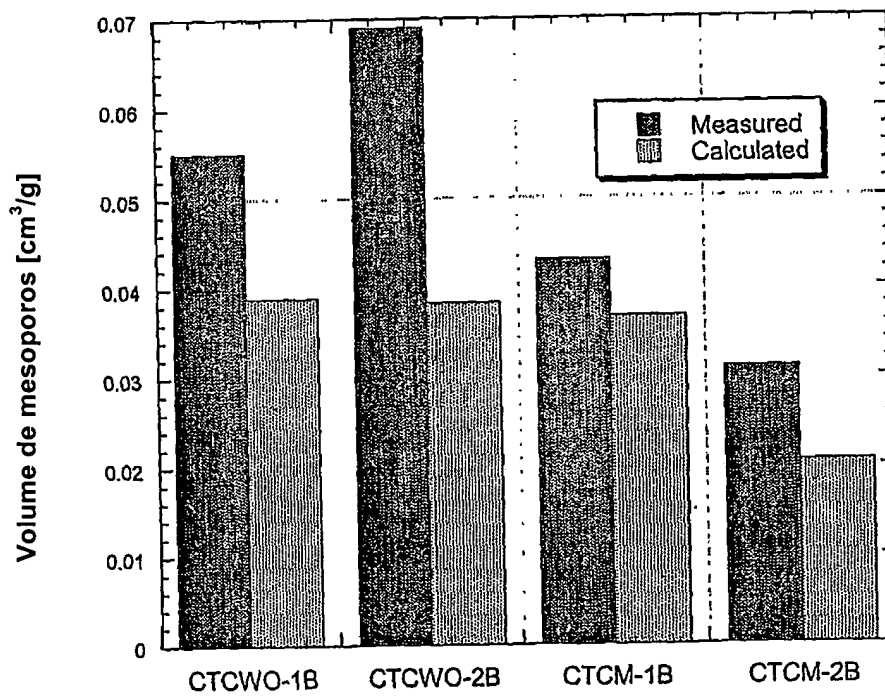


FIG.26

17/19

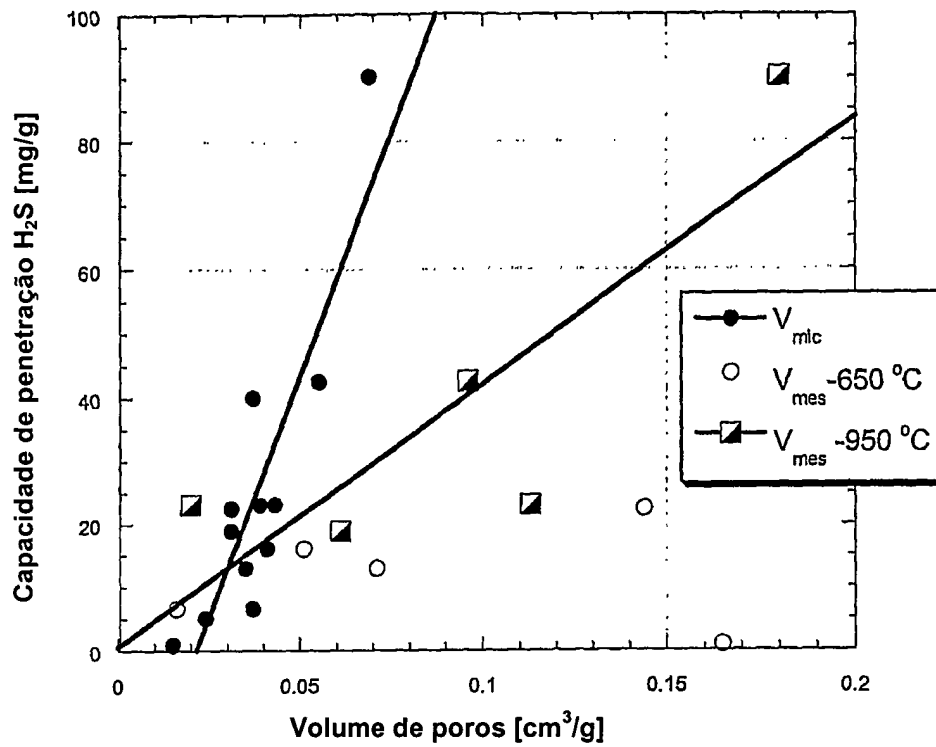


FIG.27

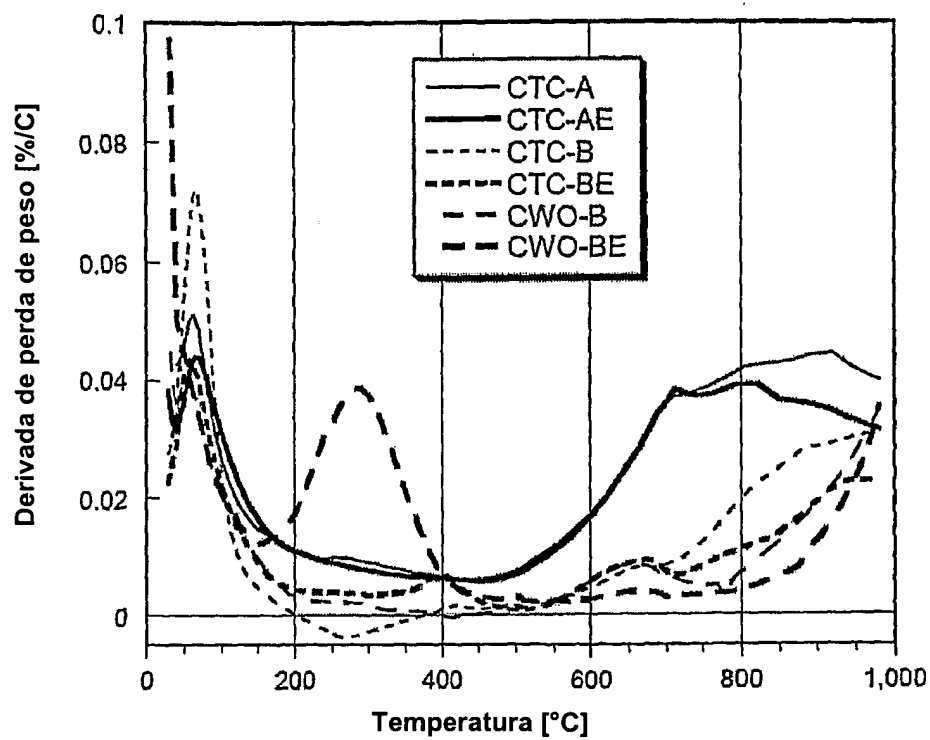


FIG.28

18/19

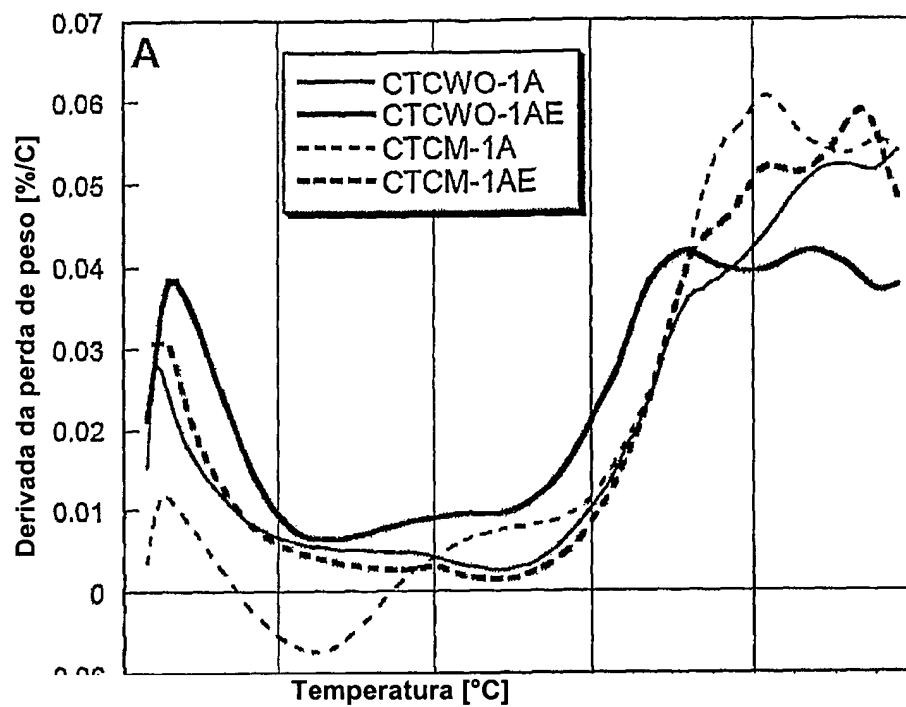


FIG.29A

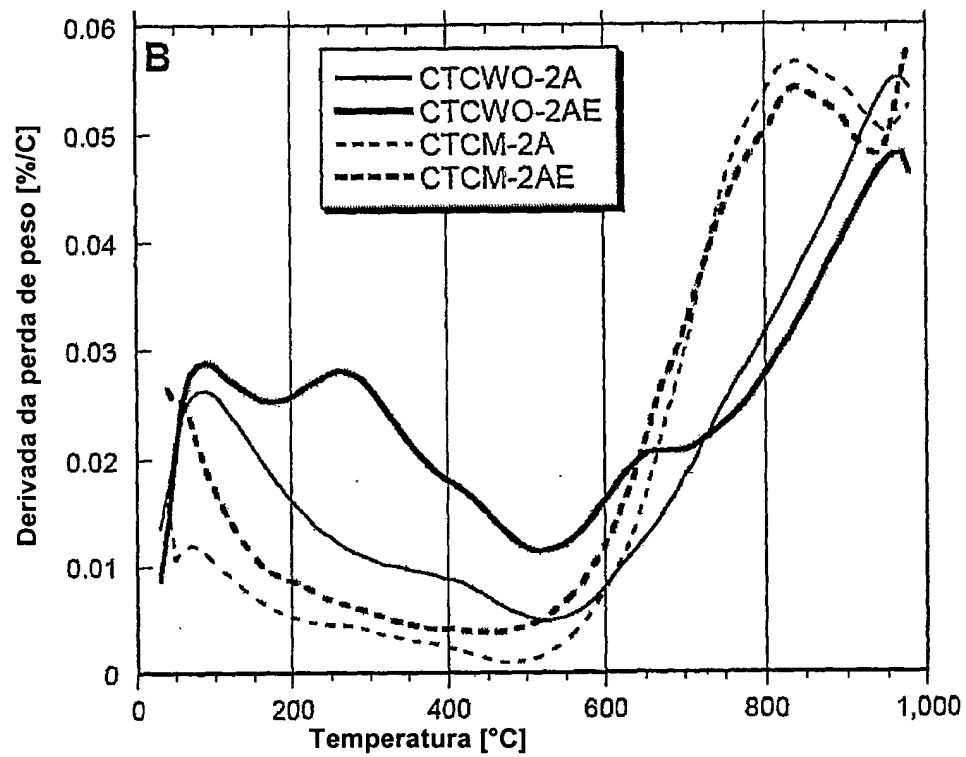


FIG.29B

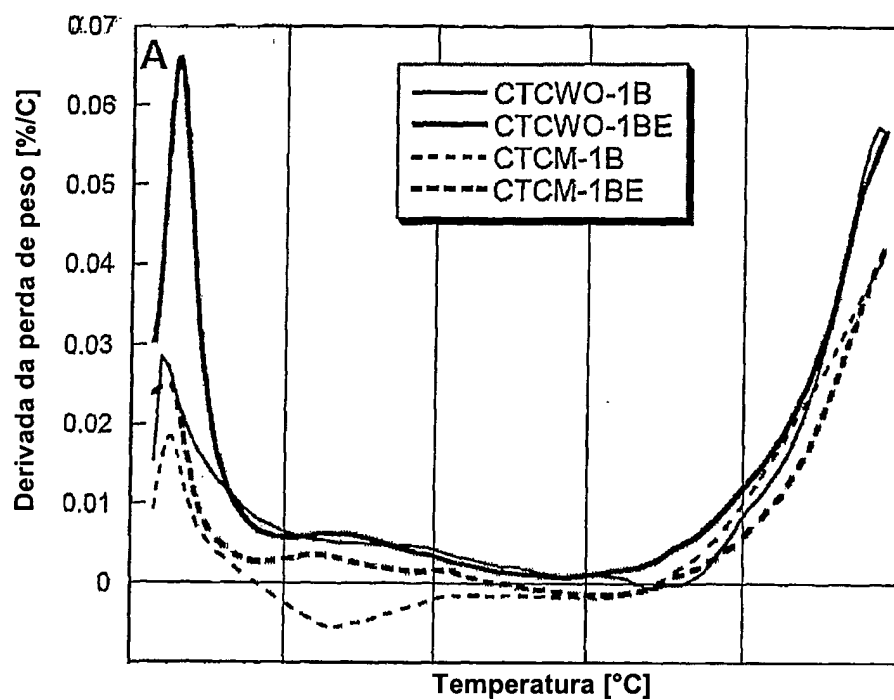


FIG.30A

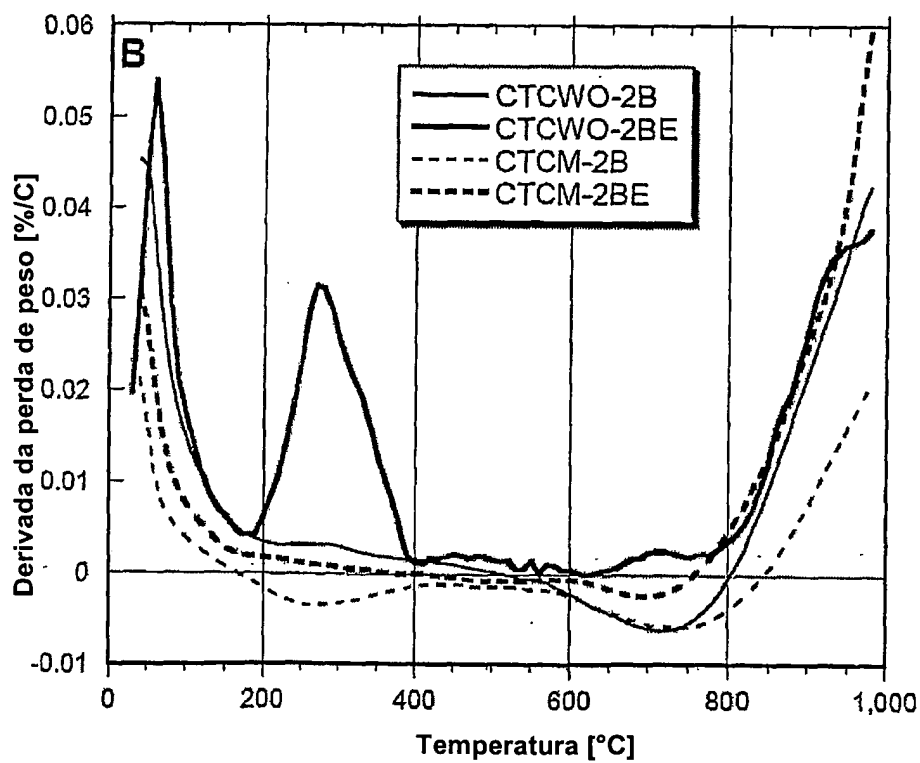


FIG.30A

P0617033-1

RESUMO

"ADSORVENTE, MÉTODO PARA FAZER UM ADSORVENTE, PROCESSO PARA REMOVER OS GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE AR ÚMIDO E MÉTODO PARA PRODUIR UM ADSORVENTE".

- 5 Resíduos industriais derivados de adsorventes foram obtidos por pirólise de lodo de água de esgoto, lodo de metais, lodo de resíduos oleosos e resíduos de tabaco em algumas combinações. Os materiais foram utilizados como um meio para remover sulfeto de hidrogênio em temperatura
- 10 ambiente em presença de umidade. Os adsorventes iniciais e exauridos após os testes de ruptura foram caracterizados usando a adsorção de nitrogênio, análise térmica, XRD, ICP, e medidas de pH de superfície. Misturar tabaco e lodos resulta em um sinergismo forte
- 15 melhorando as propriedades catalíticas dos adsorventes. Durante a pirólise novas fases minerais são formadas como um resultado da reação em estado sólido entre os componentes dos lodos. A alta temperatura da pirólise é benéfica para os adsorventes devido à ativação melhorada
- 20 da fase dos carbonáceos e da estabilização química de fase inorgânica. As amostras obtidas em baixa temperatura são sensíveis à água, o que desativa seus centros catalíticos.