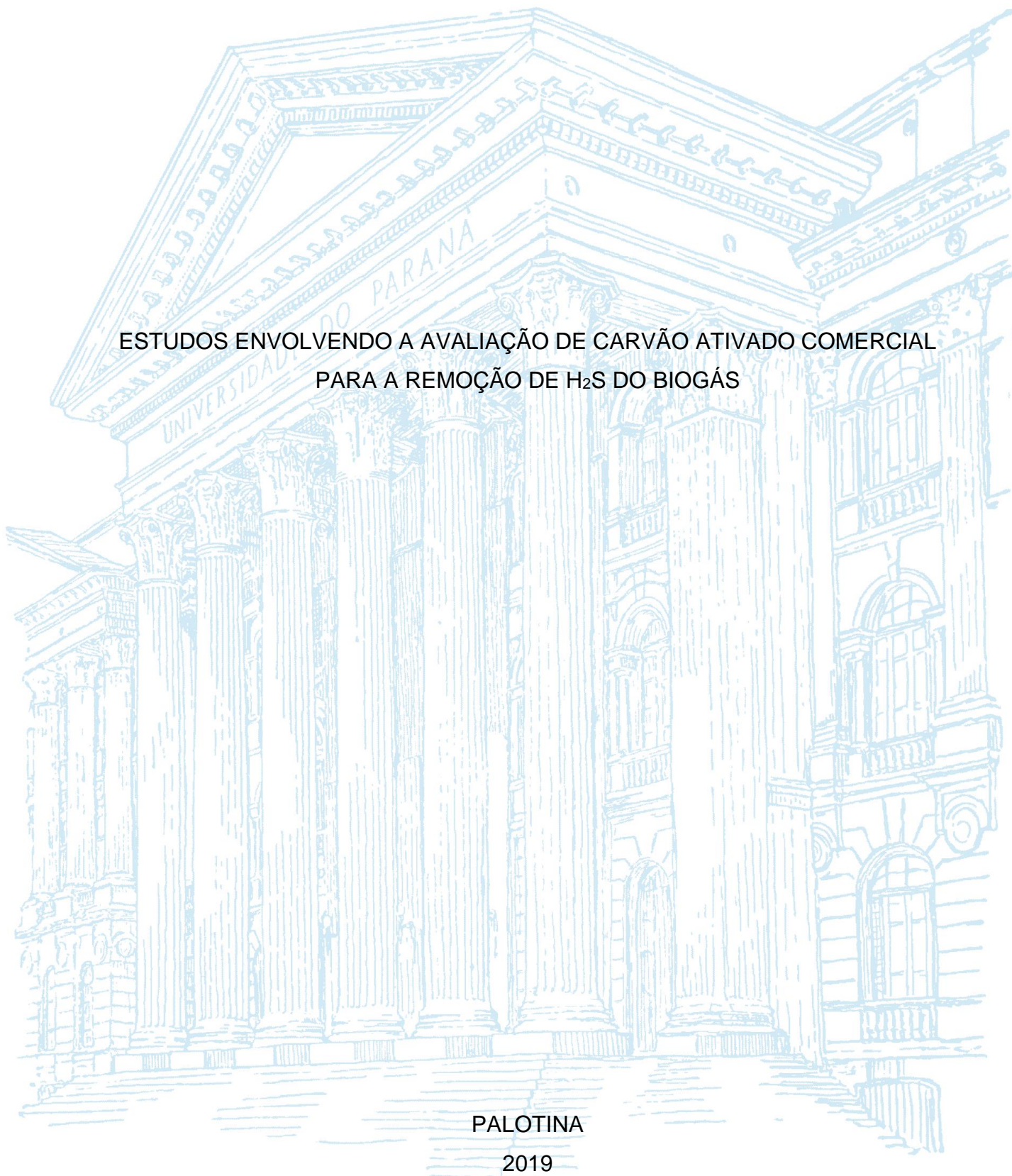


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIANE SOARES DA SILVA

ESTUDOS ENVOLVENDO A AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL  
PARA A REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS



PALOTINA

2019

ELIANE SOARES DA SILVA

ESTUDOS ENVOLVENDO A AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL  
PARA A REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como requisito parcial para conclusão do Curso  
Superior de Engenharia de Energia da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA

2019

## TERMO DE APROVAÇÃO

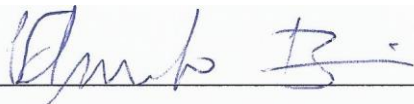
ELIANE SOARES DA SILVA

### ESTUDOS ENVOLVENDO A AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL PARA A REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS

Trabalho de conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Energia, Setor de Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.



Prof. Dr. Helton José Alves  
Orientador - Departamento de Engenharias e Exatas – UFPR



Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin  
Departamento de Engenharias e Exatas - UFPR



Prof.ª Dr.ª Letycia Lopes Ricardo  
Departamento de Engenharias e Exatas - UFPR

Palotina, 05 de Julho de 2019.

Dedico este trabalho a minha família, que sempre estiveram ao meu lado e por serem meu apoio, minha base.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus em me conceder a oportunidade de me profissionalizar nesta área de Engenharia em Energia pela Universidade Federal do Paraná.

Agradeço a toda minha família, especialmente a minha mãe Edite, meu pai Rodolfo *in memoriam*, minha irmã Ediane e a minha prima Edilene.

Ao professor Dr. Helton José Alves, pela orientação, dedicação, confiança e oportunidade em realizar projetos de Iniciação Científica de 2014 até o momento do TCC.

Aos professores Fabiano Bisinella e ao Rodrigo Sequinel, pela ajuda durante o projeto.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo e Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)– Campus Toledo, pela disponibilidade de caracterização das amostras.

Ao Cibiogás, pela parceria de projeto com a UFPR – Setor Palotina

Aos colegas de Trabalho, Lázaro Gasparini, Rodolfo Schaffner, Laressa Cassiano e Anderson Heydt que me ajudaram em diversas etapas experimentais.

E por último e não menos importante, agradeço a toda equipe do LabCatProBio, e aos demais amigos da UFPR, que me ajudaram direta ou indiretamente durante essa trajetória.

Muito obrigada!

Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.

(AYRTON SENNA)

## RESUMO

O biogás é um gás inflamável, utilizado para iluminação, aquecimento e geração de energia, sendo definido como uma mistura gasosa combustível, proveniente da biodigestão anaeróbia de diversos tipos de matéria orgânica. O metano é o componente do biogás com maior valor agregado devido ao seu alto poder calorífico, possui aplicação na geração de calor e eletricidade, como também combustível veicular. As impurezas contidas no biogás limitam sua aplicação e eficiência, além de corroer estruturas de equipamentos metálicos, sendo assim necessário medidas de purificação do mesmo. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi realizar a purificação do biogás, através da remoção do contaminante sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) por adsorção com carvão ativado comercial (CAC). Realizou-se uma avaliação das variáveis operacionais Pressão ( $P = 1$  e  $2$  bar), Temperatura ( $T = 25$  e  $45^\circ C$ ) e Altura do Leito ( $H_{leito} = 8,1$  e  $9,7$  cm) empregando-se um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$ , no qual determinou-se a influência destes fatores sobre a variável resposta capacidade de remoção do  $H_2S$ . Os testes foram realizados em unidade experimental multipropósito disponível no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio da UFPR. Os ensaios foram conduzidos em linha, onde acoplou-se a unidade experimental ao Cromatógrafo a Gás (CG), e definiu-se o tempo de saturação do CAC com o padrão de  $H_2S$  de 500 ppm e saturação completa com os padrões 50, 500 e 1000 ppm. Foram realizadas caracterizações de Difractometria de Raios X - DRX, Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS, Fisissorção de Nitrogênio – BET/BJH, e Densidade Absoluta. A unidade experimental multipropósito mostrou-se eficiente na avaliação de materiais adsorventes potencialmente empregados na purificação do biogás. A operação da unidade é de fácil execução, indicando boa estabilidade e reprodutibilidade nos experimentos. Por meio do planejamento fatorial completo  $2^3$  foi possível avaliar a influência das condições operacionais pressão, temperatura e altura do leito, sendo que menores temperaturas ( $25^\circ C$ ), maiores pressões (2 bar) e maiores alturas do leito (9,7 cm) favorecem o processo. Verificou-se que para uma concentração de 50 ppm na corrente gasosa, a capacidade de adsorção na ruptura ( $qb$ ) foi de  $10,54 \text{ mg g}^{-1}$  para um tempo de ruptura ( $tb$ ) 909,4 min, sendo possível atingir uma eficiência de aproveitamento do leito de 87% para a respectiva concentração de  $H_2S$ .

Palavras-chave: Biogás. Dessulfurização. Carvão ativado.

## ABSTRACT

Biogas is a flammable gas, used for lighting, heating and power generation, and is defined as a combustible gaseous mixture from the anaerobic biodigestion of various types of organic matter. Methane is the component of biogas with higher added value due to its high calorific value, has application in the generation of heat and electricity, as well as vehicular fuel. The impurities contained in the biogas limit its application and efficiency, besides corrode structures of metallic equipment, thus being necessary purification measures of the same. In this sense, the objective of the present work was to perform the biogas purification by removing the hydrogen sulfide contaminant (H<sub>2</sub>S) by adsorption with commercial activated charcoal (CAC). An evaluation of the operational variables Pressure (P = 1 and 2 bar), Temperature (T = 25 and 45 ° C) and Bed Height (Hite = 8.1 and 9.7 cm) was carried out using an experimental design factorial 2<sup>3</sup>, in which the influence of these factors on the response variable capacity of H<sub>2</sub>S removal was determined. The tests were carried out in a multipurpose experimental unit available at the Laboratory of Catalysis and Biofuels Production - LabCatProBio of UFPR. The assays were conducted in a line, where the experimental unit was coupled to the Gas Chromatograph (GC), and the saturation time of the CAC with the 500 ppm H<sub>2</sub>S standard was defined and the saturation was complete with the standards 50, 500 and 1000 ppm. Characterization of X - Ray Diffractometry - XRD, Infrared Region Spectroscopy - FTIR, Scanning Electron Microscopy - SEM and Dispersive Energy Spectroscopy - EDS, Nitrogen Fisition - BET / BJH, and Absolute Density. The multipurpose experimental unit proved to be efficient in the evaluation of adsorbent materials potentially used in biogas purification. The operation of the unit is easy to perform, indicating good stability and reproducibility in the experiments. By means of the complete factorial planning 2<sup>3</sup>, it was possible to evaluate the influence of the operating conditions pressure, temperature and bed height, with lower temperatures (25 ° C), higher pressures (2 bar) and higher bed heights (9.7 cm) favor the process. It was found that for a concentration of 50 ppm in the gas stream, the adsorption capacity at break (q<sub>b</sub>) was 10.54 mg g<sup>-1</sup> for a breaking time (t<sub>b</sub>) 909.4 min, it being possible to achieve an efficiency of 87% for the respective H<sub>2</sub>S concentration.

Keywords: Biogas. Desulphurisation. Activated Charcoal.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	ROTAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MATÉRIA ORGÂNICA (COM REDUÇÃO DE SULFATO) .....	22
FIGURA 2-	CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS (MW).....	25
FIGURA 3 -	ASPECTO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	37
FIGURA 4-	DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES DA UNIDADE EXPERIMENTAL MULTIPROPÓSITO .....	41
FIGURA 5 -	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> (a) E CO <sub>2</sub> (b) PARA O CAC.....	46
FIGURA 6 -	DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS POR FISISSORÇÃO DE N <sub>2</sub> (a) E DISTRIBUIÇÃO DE RAIOS DE POROS POR FISISSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> (b) PARA O CAC .....	48
FIGURA 7-	DRX PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	49
FIGURA 8 -	MEV PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL NOS AUMENTOS DE 1000 VEZES (a) E 10.000 VEZES (b).....	50
FIGURA 9 -	FTIR PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	51
FIGURA 10 -	HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARVÃO ATIVADO .....	53
FIGURA 11 -	CURVAS DE RUPTURA PARA OS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE H <sub>2</sub> S PELO CAC SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> PARA: (a) HL = 9,7 CM; E (b) HL = 8,1 CM .....	54
FIGURA 12 -	SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S EM FUNÇÃO DE: (a) P × HL (T = 25°C); E (b) P × T (HL = 9,7 CM). .....	56
FIGURA 13 -	GRÁFICO DE PARETO PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> PARA A ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	58
FIGURA 14 -	CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA A ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CARVÃO ATIVADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: P = 2 BAR, T = 45°C, Q = 1,8 L/MIN, H_LEITO = 8,08 CM).....	60

FIGURA 15 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO PARA A ADSORÇÃO DO  
H<sub>2</sub>S PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E AJUSTE DO  
MODELO DA ISOTERMA DE LANGMUIR. ....61

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- UTILIZAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE BIOGÁS E REQUISITOS DE PROCESSAMENTO .....	28
QUADRO 2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS BIOLÓGICOS PARA REMOÇÃO DO H <sub>2</sub> S DO BIOGÁS IN NATURA.....	31
QUADRO 3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA REMOÇÃO DO H <sub>2</sub> S DO BIOGÁS IN NATURA.....	31
QUADRO 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS FÍSICOS PARA REMOÇÃO DO H <sub>2</sub> S DO BIOGÁS IN NATURA.....	33

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÕES TÍPICAS DO BIOGÁS .....	24
TABELA 2 -	COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	35
TABELA 3 -	ESPECIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>3</sup> NA ADSORÇÃO DE H <sub>2</sub> S PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	44
TABELA 4 -	MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>3</sup> PARA A ADSORÇÃO DE H <sub>2</sub> S EM LEITO FIXO PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	45
TABELA 5 -	CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	47
TABELA 6 -	COMPOSIÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE EDS.....	50
TABELA 7 -	VALORES DE DENSIDADE ABSOLUTA PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL .....	52
TABELA 8 -	PARÂMETROS DOS MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O CARVÃO ATIVADO.....	53
TABELA 9 -	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CAC EM LEITO FIXO SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>3</sup> .....	55
TABELA 10 -	ESTIMATIVA DOS EFEITOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>3</sup> PARA A ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	55
TABELA 11 -	CONDIÇÕES OPERACIONAIS E PARÂMETROS EMPREGADOS NA MODELAGEM DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	59
TABELA 12 -	PARÂMETROS DE PERFORMANCE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	60

TABELA 13 - PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO ESTIMADOS PARA A ISOTERMA DE LANGMUIR PARA A ADSORÇÃO DO H <sub>2</sub> S PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	62
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANOVA	- Análise de Variância
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BJH	- Barret-Joyer-Halenda
BSE	- Elétrons Retroespalhados
CAC	-Carvão Ativado Comercial
DFT	- Density Functional Theory
DRX	- Difractometria de Raios X
EDS	- Espectroscopia Eletrônica de Energia Dispersiva
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GGs	- Gates-Gaudin-Schulman
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
LDF	- Força Motriz Linear
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	- Parte por milhão
RRB	- Rosin-Rammler-Bennet
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UNIOESTE	- Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UTFPR	- Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	- Ångström
C	- Concentração
$C_0$	- Concentração de entrada
$C_e$	- Concentração de equilíbrio na fase gasosa
$\text{cm}^3$	- Centímetros cúbicos
g	- Grama
h	- Hora
$H_u$	- Altura útil do leito
L	- Litro
$\text{m}^2$	- Metro quadrado
mg	- Miligrama
min	- Minuto
mL	- Mililitro
Q	- Vazão volumétrica
$q_b$	- Capacidade de adsorção até ruptura
$q_{\text{max}}$	- Capacidade máxima de adsorção
$q_{\text{sat}}$	- Capacidade de adsorção na saturação do leito
s	- Segundos
$t_b$	- Tempo de ruptura
v/v	- Relação volume/volume
$X_1$	- Temperatura do leito
$X_2$	- Pressão absoluta
$X_3$	- Altura do leito
Y	- Variáveis respostas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivos gerais	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>20</b>
2.1	BIOGÁS	20
2.2	CENÁRIO MUNDIAL ENERGÉTICO DO BIOGÁS	24
2.3	TRATAMENTO DO BIOGÁS	26
2.3.1	Tecnologias para a remoção de H <sub>2</sub> S do biogás	29
2.3.2	Dessulfurização do biogás com carvão ativado	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1	CARVÃO ATIVADO - MATERIAL ADSORVENTE	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	37
3.2.1	Fisissorção de N <sub>2</sub> e Fisissorção de CO <sub>2</sub>	38
3.2.2	Difração de raios X (DRX)	38
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS)	38
3.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
3.2.5	Picnometria de gás Hélio	39
3.2.6	Análise granulométrica	39
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PROCEDIMENTO ANALÍTICO	41
3.3.1	Avaliação das condições operacionais – Planejamento Experimental	44
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>46</b>
4.1.	Caracterização estrutural dos carvões ativados comerciais	46
4.1.1.	Fisissorção de N <sub>2</sub> e Fisissorção de CO <sub>2</sub>	46
4.1.2.	Difração de raios X (DRX)	49
4.1.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS)	49



4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	51
4.1.5. Picnometria de gás Hélio .....	51
4.1.6. Caracterização granulométrica .....	52
4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....	53
4.2.1. Avaliação das condições operacionais – Planejamento Experimental .....	53
4.2.2. Equilíbrio de adsorção do H <sub>2</sub> S .....	59
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>6. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O planejamento da utilização da biomassa moderna para desenvolvimento de tecnologias que visem a diminuição da dependência das fontes fósseis de energia, tem despertado o interesse de pesquisadores do mundo todo. Geralmente, tais tecnologias são desenvolvidas levando em consideração impactos ambientais, segurança energética, custo do processo e possibilidade de gerar benefícios sociais.

Fatores que contribuem para o aumento da geração excessiva de resíduos orgânicos e inorgânicos, é o crescimento da população mundial, industrialização e atividades agrícolas. Tais resíduos vêm sendo aplicados no processo de biodigestão anaeróbia, sendo assim utilizados para fins energéticos (SILVA et al., 2014; ZABANIOTOU et al., 2010; COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

O processo de biodigestão anaeróbia gera o biocombustível biogás, que por sua vez, possui alto valor agregado, além de uma gama de aplicações. O mesmo é composto majoritariamente pelos gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), contudo, o metano proveniente da decomposição anaeróbia é 25 vezes mais poluidor que o dióxido de carbono (AMARAL, 2004). Sendo assim, torna-se importante a utilização do biogás como fonte de energia, o que conseqüentemente diminui a emissão de metano na atmosfera, além de que a utilização deste meio para produção de energia, causa benefícios ambientais, econômicos e sociais. (BARANCELLI, 2007).

Além da presença do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , o biogás é composto por traços de outros diversos compostos, como amônia ( $\text{NH}_3$ ), Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (BALAT E BALAT, 2009).

A presença do  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás, limita sua aplicação, pelo fato dele ser extremamente corrosivo mesmo em baixas concentrações, portanto, sua remoção é fundamental para evitar a diminuição da vida útil de equipamentos e tubulações (ALVES et al., 2013).

As técnicas de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , envolvem processos químicos (BARBA et al., 2013; LIN et al., 2014), físicos (YUAN E BANDOSZ, 2007; ARESACOCHAGA et al., 2014) e microbiológicos (RAMÍREZ et al., 2011; RAMOS et al., 2013). Neste sentido,

a purificação do biogás torna-o um produto enriquecido e com maior valor agregado, possibilitando sua aplicação nos diversos setores econômicos.

### 1.1 JUSTIFICATIVA

Grande parte das tecnologias criadas atualmente, precisam estar direcionadas a tríade de crescimento sustentável, econômico e social. Neste sentido, a utilização de resíduos agrícolas, agroindustriais, domésticos e esterco animal são fontes de matérias primas de grande potencial para produção do biogás, sendo que, dessa forma, grande quantidade de resíduo é reaproveitado e utilizado para obtenção de um biocombustível de alto valor agregado, aplicado na geração de energia.

No Brasil por exemplo, a região Oeste do Estado do Paraná destaca-se das demais regiões, por possuir grande potencial de produção de biogás, em consequência da geração de efluentes agroindustriais orgânicos, resíduos de confinamento de animais, suínos, bovinos e aves. O biogás pode ser aplicado diretamente para a geração de energia térmica e elétrica, visto que para outros diversos processos o mesmo precisa passar por etapas de remoção de impurezas (COIMBRA et al., 2014).

Diante dos diversos processos nos quais o biogás pode ser aplicado, tem-se a grande necessidade de conhecer os obstáculos que tornam sua utilização viável. Por exemplo, o poder calorífico do biogás, é a sua principal característica, para utilização na conversão em energia e, em consequência disso, diversas técnicas de remoção de impurezas são empregadas para o enriquecimento do metano, utilizadas principalmente para a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (CHMIELEWSKI et al., 2013).

As técnicas de dessulfurização do biogás são realizadas por métodos físicos, químicos e biológicos, através do uso de adsorventes, absorção com substâncias químicas e biofiltro, respectivamente (SILVA, 2008).

Neste sentido, o desenvolvimento desse trabalho visa agregar maior valor ao biogás, por meio da avaliação das variáveis operacionais (pressão, temperatura e altura do leito) sobre o desempenho do carvão ativado comercial quanto à capacidade de remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  em coluna de adsorção de leito fixo.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivos gerais

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito das variáveis operacionais sobre o desempenho do carvão ativado comercial (CAC) quanto à capacidade de remoção do H<sub>2</sub>S em coluna de adsorção de leito fixo.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) Realizar caracterizações do CAC por Difractometria de Raios X – (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Fisissorção de Nitrogênio (BET/BJH) e Densidade Absoluta;
- b) Avaliar o efeito das variáveis pressão, temperatura e altura do leito sobre o desempenho do carvão ativado na remoção de H<sub>2</sub>S;
- c) Realizar um levantamento das curvas de ruptura em 50, 500 e 1000 ppm<sub>mol</sub> até atingir a condição de saturação;
- d) Levantamento de dados experimentais cinéticos e de equilíbrio.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 BIOGÁS

As energias alternativas vêm ganhando grande espaço por propiciar o desenvolvimento econômico aliado à diminuição de impactos ambientais, sendo impulsionadores da política energética nacional de qualquer país. O biogás por exemplo, é um combustível limpo, barato e renovável, obtido a partir de resíduos orgânicos que produz energia direta a partir da aplicação para geração de energia elétrica e térmica (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

O biogás é um gás inflamável, utilizado para iluminação, aquecimento e geração de energia, sendo definido como uma mistura gasosa combustível, proveniente da biodigestão anaeróbia (sem presença de oxigênio) de diversos tipos de matéria orgânica. A concentração de cada gás que compõe o mesmo varia de acordo com a matéria prima utilizada em sua produção, que pode ser desde lixo doméstico, lodo de esgoto, efluentes industriais até resíduos vegetais e animais (MOURA, 2014; WANG *et al.*, 2018).

O processo de decomposição anaeróbia ocorre em biodigestores planejados especificamente para cada fonte de biomassa. A mistura de gases produzida pode ser utilizada como combustível por possuir alto poder calorífico e o lodo deixado como resíduo se torna um ótimo biofertilizante para aplicação em plantações ou lavouras (PECORA, 2006).

No processo de produção do biogás a atividade bacteriana (digestão anaeróbia) depende da temperatura, pH, nível de carga, toxicidade, tempo de retenção hidráulica (TRH) e nutrientes (MAO *et al.*, 2015).

A temperatura ótima resulta do volume de gás a produzir, tempo de retenção e grau de fermentação. A mesma varia da faixa psicrófila (10 a 25°C), mesófila (20 a 45 °C) e termófila (50 a 65°C), pois a atividade enzimática é fraca a 10°C e nula acima de 65°C. Outro importante parâmetro na digestão anaeróbica é o pH do meio, sendo o pH=7 ótimo, porém a biodigestão ocorre na faixa de pH de 6,6 e 7,6 (MOURA, 2014).

O nível de carga é responsável pela quantidade de sólidos voláteis (SV) e está diretamente ligado a quantidade de produção de biogás.

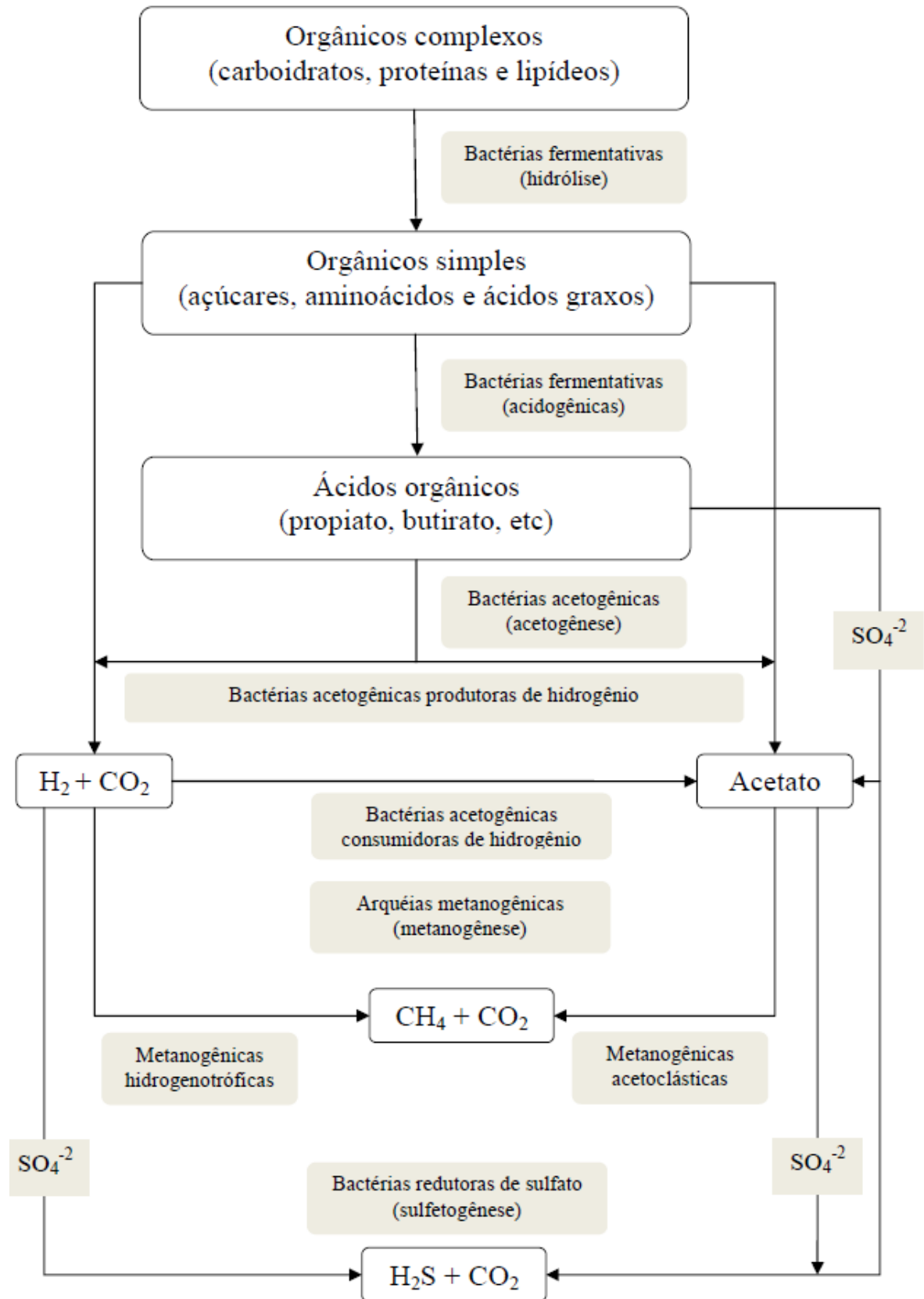
Segundo Bowen et al. (2014), em relação a toxicidade, a presença de alguns tipos de compostos pode afetar a atividade bacteriana e, conseqüentemente, afetar a produção de biogás. Portanto, deve-se ter precaução para evitar a entrada de substâncias químicas sintéticas, desinfetantes, sarnicidas e bactericidas.

Algumas fontes de nutrientes necessárias para a atividade dos microrganismos além do carbono orgânico, são nitrogênio e fósforo. A relação ótima de carbono/nitrogênio (C/N) está entre 20 e 30, onde a mesma pode ser aumentada por meio de acréscimo de folhas, galhos, dejetos entre outros. Caso a relação C/N seja menor que 8 a atividade bacteriana é inibida devido a formação de amônia em excesso (YEN; BRUNE, 2007; PUÑAL et al., 2000).

O TRH utilizado atualmente no Brasil está entre 22 e 30 dias, e define-se como o período que a matéria prima para produção de biogás permanece dentro do biodigestor de maneira que seja digerida pelas bactérias anaeróbias (MAO et al., 2015).

No processo de biodigestão anaeróbia a matéria orgânica é decomposta por bactérias metanogênicas sem a presença de oxigênio e ocorre em quatro etapas conforme FIGURA 1.

FIGURA 1 – ROTAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MATÉRIA ORGÂNICA (COM REDUÇÃO DE SULFATO)



FONTE: Lettinga et al. (1996) apud Souza (2010).

De acordo com Bitton (2005), as etapas da digestão anaeróbia Hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese estão descritas a seguir:

- a) Hidrólise: Este processo ocorre quando as grandes partículas de resíduos como, carboidratos, proteínas e lipídeos precisam ser degradadas para se tornar moléculas mais simples (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos) e possibilitar a metabolização pelas bactérias. Microrganismos facultativos convertem os materiais orgânicos (particulados complexos) em compostos dissolvidos mais simples que são capazes de atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas.
- b) Acidogênese: Os compostos formados na fase de hidrólise são convertidos em vários tipos de compostos mais simples, como álcoois, ácido láctico, hidrogênio, amônia, gás sulfídrico e ácidos graxos voláteis.
- c) Acetogênese: Nesta fase são gerados hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. As bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênica em substratos específicos para as bactérias metanogênicas.
- d) Metanogênese: É a etapa final do processo de biodigestão, ou seja, ocorre conversão do ácido acético e do hidrogênio gasoso em metano e dióxido de carbono por ação das bactérias metanogênicas (KUNZ; OLIVEIRA, 2006).

As bactérias redutoras de sulfato podem converter ácidos orgânicos e hidrogênio, utilizando os derivados de enxofre como aceptores finais de elétrons, como: sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados, que são reduzidos a sulfeto (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Pacheco (2006), biogás é um biocombustível que possui propriedades semelhantes ao gás natural, é formado principalmente por hidrocarboneto de cadeia simples, sendo formado majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e também por outros compostos em menores quantidades como o Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), oxigênio e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



A TABELA 1 apresenta a composição do biogás com o respectivo poder calorífico de cada substância.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÕES TÍPICAS DO BIOGÁS

<b>Composto</b>	<b>Percentual</b>
CH <sub>4</sub>	55 – 70 (vol%)
CO <sub>2</sub>	30 – 45 (vol%)
H <sub>2</sub> S	500 – 4000 (ppm)
NH <sub>3</sub>	100 – 800 (ppm)
H <sub>2</sub>	<1 (vol%)
N <sub>2</sub>	<1 (vol%)
O <sub>2</sub>	<1 (vol%)
H <sub>2</sub> O	<1 (vol%)
Poder calorífico inferior (MJ.N <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	16 – 23

FONTE: Adaptado de (ALVES et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013).

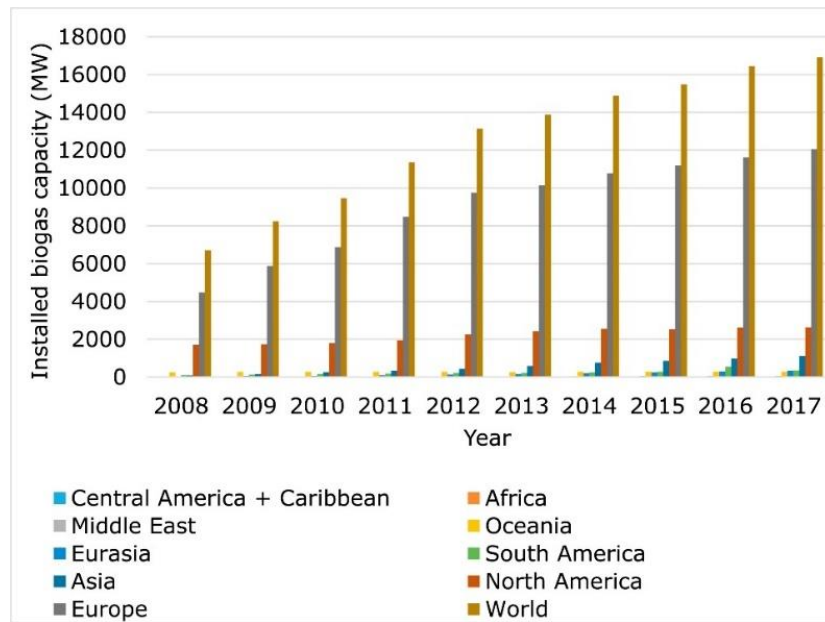
## 2.2 CENÁRIO MUNDIAL ENERGÉTICO DO BIOGÁS

Quando o assunto é biogás em nível mundial, encontramos os mais diversos níveis de desenvolvimento em torno desse setor e em números de usinas.

O aumento de demanda energética mundial está diretamente associado ao crescente interesse no uso de fontes alternativas de energia, com foco no desenvolvimento sustentável. Dessa forma, nos últimos anos, a gestão adequada de resíduos urbanos e industriais vêm sendo cada vez mais exploradas, de forma a aumentar a rede de energias alternativas para a diversificação energética mundial (SCHIAVON MAIA et al., 2017).

Neste sentido, de acordo com a FIGURA 2, países como Alemanha e China mostraram elevado crescimento durante os últimos dez anos. A capacidade mundial de geração de biogás foi de 16,5 GW em 2017, acima de 6,7 GW em 2008 (ALEXANDER; HARRIS; MCCABE, 2019). A FIGURA 2 mostra a capacidade de biogás dos anos de 2008 a 2017 em diferentes regiões do mundo.

FIGURA 2- CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS (MW)



FONTE: ALEXANDER; HARRIS; MCCABE (2019).

Segundo USEPA (2017), apud Alexander; Harris; McCabe, (2019), a maior parte do biogás produzido na União Européia é utilizado como combustível para aquecimento residencial, geração de eletricidade e cogeração. A Europa lidera o setor de capacidade instalada de biogás com 17.662 usinas fornecendo 9985 MW, depois vem os EUA com mais de 2200 biodigestores com capacidade instalada de 977MW. Nos EUA, a produção de biogás ocorre de diversas maneiras, com o uso de resíduo bovino ou em aterros sanitários.

No quesito de usinas de biogás em grande escala, a Alemanha segue liderando. Já a China lidera com mais de 40 milhões de biodigestores domésticos (para cozinhar ou iluminar) (ZUZHANG, 2013). O volume anual de resíduos produzidos, na China, é de 50 bilhões de toneladas de esgoto (CHEN et al., 2019) e 170 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos com um aumento de 8-10% ao ano (XIN-GANG et al., 2016). Segundo Gregory (2010), essa quantidade de biodigestores domésticos na China (40 milhões) foi responsável em abater 1,2% do consumo total de energia do país em 2010.

Países desenvolvidos têm parado de absorver o setor de implantações de biodigestores em pequena escala enquanto as nações em desenvolvimento vêm investindo nessa tecnologia principalmente nas áreas rurais, como o caso da África

que vem apoiando a construção de biodigestores domésticos, pois até janeiro de 2017 o país continha 58791 biodigestores de pequena escala (ABPP, 2019).

A Austrália possui aproximadamente 242 estações de biodigestão anaeróbia, onde que a maior parte delas provém do tratamento de água residuária do município e a unidade de gás de aterro sanitário. Já as plantas de áreas rurais utilizam como biomassa o resíduo suíno, chorume de laticínios e aves (FAGERSTROM, 2018).

O Brasil se caracteriza por ser um país de grande potencial para a geração e consumo de energias renováveis, uma vez que apresenta variedade climática e de vegetação (SCHIAVON MAIA et al., 2017). Além disso, os crescentes avanços no setor agroindustrial, vêm colaborando para o aumento significativo na geração de biomassa, a qual pode ser beneficiada na forma da geração de energia (ANGHEBEN, 2017).

Entre os resíduos agrícolas para produção do biogás, destaca-se a utilização da vinhaça (resíduo da produção de etanol) (FERREIRA et al., 2016), outra matéria prima que tem sido aplicada e se destaca nesse tipo de produção, é o uso de esterco suíno, visto que o Brasil possui regiões com forte ramificação na atividade de suinocultura (MEYER; RIBEIRO; POMBO, 2017). É possível dar-se destaque para o estado do Paraná, o qual possui gigantesco potencial de geração de biomassa residual a partir das cooperativas agroindustriais e das produções de bovinos, suínos e aves (SCHIAVON MAIA et al., 2017; SOUZA et al., 2016).

### 2.3 TRATAMENTO DO BIOGÁS

O metano é o componente do biogás com maior valor agregado devido ao seu alto poder calorífico, auxilia na diminuição de gases do efeito estufa, em decorrência de sua utilização e potencial substituição de combustíveis fósseis. Possui aplicação na geração de calor e eletricidade, como também combustível veicular (SAHOTA et al., 2018).

Normalmente, o poder calorífico do biogás é de 21,5 MJ/m<sup>3</sup>, enquanto que o do gás natural é de 35,8 MJ/m<sup>3</sup>. Essa diferença de poder calorífico entre biogás e gás natural, é consequência da parte incombustível do biogás (principalmente CO<sub>2</sub>), que depois do CH<sub>4</sub> é o composto presente em maior quantidade (SAHOTA et al., 2018).

Quando a concentração do metano for maior que 96,5%, o biogás passa a ser chamado de biometano, que pode ser utilizado como um substituto do gás natural, desde que sua composição final atenda aos padrões de qualidade do gás natural (ANP, 2015).

Segundo Bharathiraja et al. (2018) as impurezas contidas no biogás prejudicam sua eficiência energética e estruturas de equipamentos, sendo assim necessário medidas de purificação do mesmo. Isto requer a remoção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

A remoção do H<sub>2</sub>S reduz a corrosão em tubulações, motores e estruturas de armazenamento de biogás e a formação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) decorrentes do processo de combustão.

A presença do ar/O<sub>2</sub> pode causar explosões dependendo da concentração presente RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Já a redução de CO<sub>2</sub> contribui para aumentar o teor de metano e o poder calorífico do biogás e reduz o custo do transporte, por resultar em um aumento na autonomia do veículo (POSADAS et al., 2017).

Caso a aplicação final do biogás requiera a remoção do CO<sub>2</sub>, realiza-se a remoção desse composto, logo após a remoção dos demais componentes secundários (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ar/O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Visto que, durante esse processo pequenas quantidades de CH<sub>4</sub> também são removidas. Neste sentido deve-se minimizar as perdas do metano por questões econômicas e também ambientais, já que o CH<sub>4</sub> é mais prejudicial ao meio ambiente quando comparado com o CO<sub>2</sub>.

Um dos métodos mais acessíveis economicamente para a remoção do CO<sub>2</sub> é a absorção por meio de água pressurizada, que consiste na compressão e alimentação do biogás bruto no fundo de uma coluna de leito empacotado, enquanto a água pressurizada é espriada a partir do topo; esse processo dissolve o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S na água e são coletados no fundo da torre (MAGALHÃES, 2004).

A água causa corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores devido a reação com H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e geração de ácidos; acumulação de água em canos; condensação e/ou congelamento quando submetido a alta pressão.

A remoção da água é geralmente realizada pelos métodos de separação física de água condensada ou secagem química (adsorção ou absorção) (DADA; MBOHWA, 2017).

No processo físico de condensação da água o gás deve ser comprimido antes de ser resfriado e posteriormente expandido até a pressão desejada. Dessa forma, a corrosão é impedida já que não há contato da água com os equipamentos a jusante.

Os possíveis métodos de secagem química são: absorção de vapor de água em sílica, alumina ou componentes químicos iguais que podem se ligar a moléculas de água e método de absorção de água em trietilenoglicol e sais higroscópicos (LAR; LI, 2009).

O QUADRO 1 apresenta um resumo das tecnologias que utilizam o biogás e seus parâmetros de processamento.

QUADRO 1- UTILIZAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE BIOGÁS E REQUISITOS DE PROCESSAMENTO

TECNOLOGIAS	REQUISITOS RECOMENDADOS PARA O PROCESSAMENTO DO GÁS
<b>Aquecimento (caldeiras)</b>	H <sub>2</sub> S < 1000 ppm Pressão de 0,8 - 2,5 KPa Necessária a remoção de vapor d'água Para fogões de cozinha: H <sub>2</sub> S < 10 ppm
<b>Motores de Combustão Interna</b>	H <sub>2</sub> S < 100 ppm Pressão de 0,8 - 2,5 KPa Necessária a remoção de vapor de água e siloxanos (motores de ciclo Otto são mais susceptíveis a H <sub>2</sub> S do que os motores a diesel)
<b>Upgrading do biogás a gás natural</b>	H <sub>2</sub> S < 4 ppm CH <sub>4</sub> > 96,5% CO <sub>2</sub> < 2% H <sub>2</sub> O < 0,00005 ppm Necessária a remoção de vapor de partículas de siloxanos > 3000 kPa de pressão

FONTE: Adaptado de (Arias, 2010; ANP, 2015).

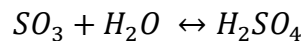
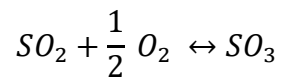
O QUADRO 1, aborda a quantidade máxima de cada impureza do biogás que é permitida quando o mesmo é aplicado em tecnologias de aquecimento em caldeiras, motores de combustão interna e enriquecimento do biogás com CH<sub>4</sub> para ser considerado biometano (potencial substituinte do gás natural). Dessa forma, pode-se

verificar o quão fundamental são os processos de remoção de impurezas do biogás para torna-lo um produto com alto valor agregado (YOOSUK; METHAKHUP; PRASASSARAKICH, 2017).

### 2.3.1 Tecnologias para a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) caracteriza-se pelo seu forte odor, corrosividade e toxicidade. É um gás altamente prejudicial para dispositivos de conversão térmica ou termocatalítico de biogás, além de apresentar ameaças tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente quando liberado na atmosfera (ABATZOGLU; BOIVIN, 2009).

Se o H<sub>2</sub>S for oxidado a dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), pode facilmente ser convertido em ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e retornar na forma de chuva ácida, conforme a reação abaixo (OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).



A concentração máxima de H<sub>2</sub>S permitida é de 10 a 500 ppmv e menor que 5 ppmv quando o biogás é aplicado em geração de calor e energia, e como combustível, respectivamente (DÍAZ et al., 2011).

Através da atividade bacteriana que degrada a biomassa em condições anaeróbicas é originado o H<sub>2</sub>S. Durante a produção do biogás, na etapa de metanogênese bactérias redutoras de sulfato, responsáveis pela geração de H<sub>2</sub>S, atuam simultaneamente na decomposição da matéria orgânica, tornando-se concorrentes às bactérias metanogênicas (OLIVEIRA, 2013).

Diversas metodologias com técnicas físico-químicas de dessulfurização de biogás, como adsorção, absorção, oxidação química tem sido abordadas na literatura, porém alguns empecilhos são encontrados durante o ciclo de purificação, como elevados custos de operação (energia e produtos químicos), além da geração

de subprodutos (material sólido adsorvente ou solução absorvente) que necessitam de tratamento (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; MUÑOZ et al., 2015).

Outra rota para a purificação do H<sub>2</sub>S tem sido a biofiltração de gases com biofilmes bacterianos (*levedura Saccharomyces cerevisiae*), onde os microrganismos se aderem a uma matriz polimérica. Esse tipo de tecnologia de purificação é interessante em decorrência da sua economia de energia e baixos custos operacionais. No entanto, este método também traz alguns problemas como, entupimento, diluição, acúmulo de biomassa nos leitos de biofiltro, risco de explosão e dificuldade de controle dos parâmetros operacionais (CLINE et al., 2003; YANG et al., 2010).

O tratamento de H<sub>2</sub>S com membranas de fibra oca porosas também tem sido uma alternativa, pelo fato desse processo oferecer vantagens práticas de simplicidade e baixo custo de energia e operacional (GABELMAN; HWANG, 1999). O ponto negativo é o entupimento dos poros da membrana causado pela penetração de solventes que entram nos poros das mesmas ao longo de sua utilização, já no caso de membranas poliméricas densas não porosas, esses problemas não ocorrem (TILAHUN; SAHINKAYA; ÇALLI, 2018).

O interesse das pesquisas no processo de purificação de biogás, é encontrar métodos realmente eficientes, com baixo custo operacional e que se insiram em uma rota renovável sem geração de subprodutos.

Deve-se levar em consideração algumas condições para que o processo de remoção do H<sub>2</sub>S do biogás seja classificado como ideal, sendo eles: volume do gás a ser purificado, aplicação do produto final, custo do processo, concentração do gás contaminante, pressão, temperatura, razão CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>S (JENSEN; WEBB, 1995; KWAŚNY; BALCERZAK, 2016).

Apesar de atualmente haver métodos bem estabelecidos, grande parte das tecnologias empregadas para a remoção do H<sub>2</sub>S não incluem estabilidade e eficiência a longo prazo, além de que, em alguns casos, exigir um alto custo de operação e consumo de energia (LIED et al., 2018).

Nos QUADROS 2, 3 e 4 estão descritos respectivamente, os principais métodos biológicos, químicos e físicos, para remoção do H<sub>2</sub>S do biogás *in natura*, abordando as principais vantagens e desvantagens de cada técnica.

QUADRO 2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS BIOLÓGICOS PARA REMOÇÃO DO H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS IN NATURA

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Referências</b>
Biológico (com Ar/O <sub>2</sub> )	Baixo custo de implementação e operação; Fácil operação e manutenção;	Baixa eficiência; Contaminação do biogás com Ar/O <sub>2</sub> ;	(DADA; MBOHWA, 2017; JENSEN; WEBB, 1995; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)
Filtro Biológico (bactérias oxidativas - H <sub>2</sub> S)	Elevada eficiência (≈97%); Baixo custo de implementação; Fácil operação	Limitado controle de processo; Limitado a baixos volumes de gás;	(DADA; MBOHWA, 2017; DORADO et al., 2010; JENSEN; WEBB, 1995; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012)

QUADRO 3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA REMOÇÃO DO H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS IN NATURA

FeCl <sub>3</sub> /FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> (no biodigestor)	Baixo custo de implementação e operação; Fácil operação e manutenção;	Baixa eficiência; Alto consumo de reagente; Alteração no pH do meio;	(DADA; MBOHWA, 2017; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub> (leito)	Elevada eficiência (<99%);	Elevado custo de implementação e operação; Sensível a água;	(DADA; MBOHWA, 2017; OLIVEIRA et al., 2013; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; THANAKUNPAISIT; JANTARACHAT; ONTHONG, 2017)
Alcanolaminas	Elevada eficiência (≈95%); Seletividade para H <sub>2</sub> S;	Elevado custo de implementação; Pode gerar subprodutos tóxicos;	(JENSEN; WEBB, 1995; OLIVEIRA et al., 2013; SRICHAT; SUNTIVARAKORN; KAMWILAIK, 2017; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012)



QUADRO 3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA REMOÇÃO DO H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS IN NATURA

Limalha/palha de aço	Baixo custo de implementação;	Elevado custo de operação; Problemas de descarte; Ciclo de vida curto; Geração de subprodutos tóxicos;	(JENSEN; WEBB, 1995; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)
Absorção em H <sub>2</sub> O	Baixo custo de implementação (H <sub>2</sub> O disponível); Remove CO <sub>2</sub> simultaneamente;	Elevado custo de operação; Pode ocorrer entupimento das colunas de absorção; Geração de efluentes;	(DADA; MBOHWA, 2017; MA et al., 2017; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012)
Absorção química NaOH/FeCl <sub>3</sub>	Baixa perda de CH <sub>4</sub> ;	Elevado custo de implementação e operação; Ciclo de vida curto (não regenerável);	(DADA; MBOHWA, 2017; OLIVEIRA et al., 2013; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)
Absorção química Fe(OH) <sub>3</sub> /Fe-EDTA	Elevada eficiência (95%–100%); Baixo custo de operação; Elevada seletividade para H <sub>2</sub> S; Baixo consumo de reagente; Ciclo de vida longo (regenerável);	Difícil operação e manutenção (remoção depósitos de enxofre);	(ANGHEBEN, 2017; OLIVEIRA et al., 2013; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; SCHIAVON MAIA et al., 2017; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012)

QUADRO 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÉTODOS FÍSICOS PARA REMOÇÃO DO H<sub>2</sub>S DO BIOGÁS IN NATURA

Adsorção com carvão ativado	Elevada eficiência (<99%); Baixa temperatura de operação; Técnica compacta; Alta capacidade de carga; Ciclo de vida longo (regenerável);	Elevado custo de implementação e operação; Baixa seletividade para H <sub>2</sub> S; Regeneração a altas temperaturas (500 °C);	(BONATTO, 2013; DADA; MBOHWA, 2017; DANTAS et al., 2011; KWAŚNY; BALCERZAK, 2016; OLIVEIRA et al., 2013; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014)
Adsorção com carvão ativado modificado (Cu, Zn, Fe)	Elevada eficiência (<99%); Baixa temperatura de operação; Técnica compacta; Alta capacidade de carga; Seletividade para H <sub>2</sub> S;	Elevado custo de implementação; Regeneração a altas temperaturas (500 °C);	(BALSAMO et al., 2016; CUI; TURN; REESE, 2009; KWAŚNY; BALCERZAK, 2016)
Adsorção em argila bruta	Ciclo de vida mais longo frente ao carvão ativado puro; Baixo custo de implementação;  Não gera subprodutos tóxicos;	Baixa eficiência; Baixa seletividade para H <sub>2</sub> S;	DORADO et al., 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2008)
Adsorção em argilas modificadas (Cu, Zn, Fe)	Melhor eficiência frente a argila bruta; Melhor seletividade para H <sub>2</sub> S frente a argila bruta;	Elevado consumo de reagentes; Elevado custo de implementação;	(DORADO et al., 2010; LOUHICHI et al., 2016)
Adsorção em Zeólitas	Baixo custo de implementação; Ciclo de vida longo (regenerável);	Baixa seletividade para H <sub>2</sub> S;	(KWAŚNY; BALCERZAK, 2016; OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015)
Adsorção em Zeólitas modificadas (Cu, Zn, Fe)	Melhor eficiência frente à zeólita pura; Melhor seletividade frente a zeólita pura; Ciclo de vida longo (regenerável);	Elevado custo de implementação e operação frente a zeólita pura;	(MICOLI; BAGNASCO; TURCO, 2014; OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015)

Existem demais tecnologias que apresentam bons resultados para a remoção do  $H_2S$  e que são fontes de pesquisas como: peneiras moleculares MCM-41, Si-MCM-48 e Si-MCM-50 (HUSSAIN et al., 2012; YOOSUK; METHAKHUP; PRASASSARAKICH, 2017).; materiais silicatos e aluminosilicatos; remoção direta com carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) (JENSEN; WEBB, 1995); carbonato de propileno (PC), cloreto de colina aquoso (CHCl)/ureia (AQDES), polímeros como éter dimetílico de polietilenoglicol (DEPG), (MA et al., 2017) e adsorventes a base de óxido de cobre (CuO) (WANG et al., 2017).

De acordo com a aplicação final do biogás e das técnicas empregadas para a purificação das impurezas do mesmo, que se escolhe o método correto para remoção do  $H_2S$ .

Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011), relatam que os métodos de absorção utilizando compostos de ferro ( $Fe_2O_3$ ) demonstram-se uma alternativa mais viável para a remoção do  $H_2S$  quando se leva em consideração a eficiência do processo.

### 2.3.2 Dessulfurização do biogás com carvão ativado

A adsorção física com carvão ativado se mostra como umas das técnicas mais promissoras para a remoção do  $H_2S$  do biogás, sendo uma das alternativas mais viáveis do ponto de vista custo x benefício (SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012).

Autores como Zanella, Tessaro e Féris (2014), relatam sobre a saturação de uso do carvão ativado com relação a sua regeneração, sendo citados estudos como: regeneração térmica, por ultrassom, micro-ondas, eletroquímica, microbiológica, fluido supercrítico, regeneração com uso de solventes e regeneração química (oxidativa e/ou catalítica). Neste caso, estudos apontam que a regeneração térmica é uma das técnicas mais aplicada e bem difundida no quesito de recuperação do carvão ativado.

A dessulfurização do biogás a partir da utilização de leitos de carvão ativado é mais eficaz frente a zeólitas e óxidos adsorventes. Neste sentido, os processos de adsorção e absorção são os únicos capazes de remover até 99% do  $H_2S$  presente no biogás, segundo a literatura consultada (KWAŚNY; BALCERZAK, 2016). Neste

sentido, a TABELA 2 traz um levantamento de acordo com a literatura, a respeito de pesquisas desenvolvidas em torno da utilização do carvão ativado para purificação do H<sub>2</sub>S.

TABELA 2 - COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S EM COLUNA DE LEITO FIXO

<b>Condições Operacionais</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>BET/BJH (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>q sat (mg/g)</b>	<b>Referência</b>
<u>Composição:</u> ≈47%CH <sub>4</sub> e ≈ 40%CO <sub>2</sub>	MCW (PA) 3h MCW (PA) 2h	820/0,35 630 / 0,25	15,5 0,65	(SURRA et al., 2019)
<u>Condições Operacionais:</u> C <sub>0,H<sub>2</sub>S</sub> = 1000 - 1800 ppmv T = 25°C, P = 1 atm, H <sub>L</sub> = 5 cm, Q = 400 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	AC – MCW (LD) CAR-MCW(LD)	38,0/0,02 8,0/ n.q.	0,47 0,25	
<u>Composição:</u> ≈99% N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S (balanço) <sup>a</sup> ≈60% N <sub>2</sub> , 40% CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> S (balanço) <sup>b</sup> ≈60% N <sub>2</sub> , 40% CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S (balanço) <sup>c</sup>	CAC Darco AC  ZnO-CuO suportados em Carvão Ativado Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> /AC	641 / 0,23  570 / 0,20	6,82 <sup>a</sup>  49,76 <sup>a</sup> 48,39 <sup>b</sup> 51,12 <sup>c</sup>	(BALSAMO et al., 2016)
<u>Condições Operacionais:</u> C <sub>0,H<sub>2</sub>S</sub> = 3000 ppmv, T = 30°C, P = 1 bar, Q = 1,5 SL/min				
<u>Composição:</u> ≈99% N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S (balanço)	Carvão ativado de casca de coco	863,04 / 0,413	2,00	(ZULKEFLI et al., 2017)
<u>Condições Operacionais:</u> C <sub>0,H<sub>2</sub>S</sub> = 1000 ppm T= room temperature, P = 1.5 – 5 bar, H <sub>L</sub> = 10 cm, Q = 0,2 L/min	Carvão ativado de casca de dendê	6,156 / 0,007	3,39	
<u>Composição:</u> ≈99,9% N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S (balanço)	Carvão ativado	1007/0,266	8,31	(BAK et al., 2019)
<u>Condições Operacionais:</u> C <sub>0,H<sub>2</sub>S</sub> = 1900 ppm P = 1 atm, H <sub>L</sub> = 0,4 cm, Q = 0,3 L/min T = 25°C	Carvão Ativado Impregnado Na <sub>(1%)</sub> ,Mg <sub>(1%)</sub> , Ca <sub>(1%)</sub>	969/0,218	7,67	

TABELA 2- COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S EM COLUNA DE LEITO FIXO

<u>Composição:</u>				(MENESEZ, 2017)
≈99,9% He e H <sub>2</sub> S (balanço)	Mistura de Carvão ativado	815/0,38	8,16	
<u>Condições Operacionais:</u>	Betuminoso e casca de coco			
$C_{0,H_2S} = 100$ ppm <sub>mol</sub> ,				
$P = 1$ atm,				
$H_L = 7,4$ cm,				
$Q = 100$ mL/min				
$T = 25^\circ\text{C}$				

$q_{sat}$  (mg/g) = Capacidade de adsorção em miligramas de H<sub>2</sub>S por grama de carvão na saturação

MCW(LD) = Carvão de resíduo de milho impregnado com líquido digerido anaeróbio

CAR-MCW(LD) = Carvão de resíduo de milho previamente carbonizado e impregnado com líquido digerido anaeróbio.

MCW (PA) 2h e 3h – Carvão de resíduo de milho ativado fisicamente por CO<sub>2</sub>, durante 2 e 3 horas

H<sub>L</sub> = Altura do leito

Q = Vazão volumétrica

AC = Carvão ativado

n.q. = Não quantificado

$C_{0,H_2S}$  = Concentração Inicial de H<sub>2</sub>S

Balsamo et al., (2016) estudaram a adsorção do H<sub>2</sub>S por carvão ativado comercial (Darco AC) e ZnO-CuO suportados em carvão ativado e verificaram capacidade de adsorção de 6,82 mg/g para o carvão comercial, bem como valores de 49,76, 48,39 e 51,12 mg/g para o carvão impregnado Cu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>/AC, respectivamente, para H<sub>2</sub>S em (a) N<sub>2</sub>, em (b) 60% N<sub>2</sub>/40% CH<sub>4</sub> e (c) 60% N<sub>2</sub>/40% CO<sub>2</sub>. Os autores verificaram, portanto, que a influência da presença de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> é pouco expressiva sobre a capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S, indicando que as moléculas não competem pelos sítios ativos no material adsorvente. Dentre as diversas técnicas de purificação do biogás, especificamente a técnica que abrange conceito de adsorção, as possibilidades de estudos que podem ser aplicados em torno da mesma são inúmeros. Neste sentido, é interessante e inovador a realização de estudos envolvendo diferentes materiais sólidos, a fim de selecionar a alternativa mais eficiente para a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás in natura, com ensaios em diferentes condições experimentais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARVÃO ATIVADO - MATERIAL ADSORVENTE

Utilizou-se para a adsorção do  $H_2S$  do biogás, um material sólido de elevada área superficial e porosidade, o carvão ativado comercial (CAC), proveniente de cascas de coco babaçu, fornecido pela empresa Brascarbo agroindustrial Ltda, conforme apresentado na FIGURA 3.

FIGURA 3 - ASPECTO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: O autor (2019).

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

O carvão ativado comercial (CAC) foi disponibilizado pelo Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio (UFPR – Setor Palotina). O mesmo foi caracterizado pelas técnicas de: Fisissorção de  $N_2$ , Fisissorção de  $CO_2$ , Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS), Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Picnometria de gás Hélio e Análise Granulométrica. Estas caracterizações são necessárias a fim de avaliar as propriedades texturais, morfologia, porosidade, tamanho da partícula, presença de fase cristalina ou amorfa e propriedades qualitativas e semi-quantitativas da amostra.

Visto que, um material adsorvente com elevada porosidade e alta área superficial, dentre outras características, são fundamentais para o processo de adsorção.

### 3.2.1 Fisissorção de N<sub>2</sub> e Fisissorção de CO<sub>2</sub>

Analisou-se o CAC em aparelho da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e, disponível no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina. Para as análises de N<sub>2</sub> a área específica foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) enquanto que o diâmetro e volume de poros foi obtido por meio de análises de Barret-Joyer-Halenda (BJH). Para as análises de CO<sub>2</sub>, a área específica e o volume de poros foram obtidos por meio de análises de Density Functional Theory (DFT).

### 3.2.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo, em um difratômetro Bruker, modelo D2-PHASER, utilizando as amostras na forma de pó, com granulometria abaixo de 106 µm. As leituras foram efetuadas no intervalo do 2θ entre 0,5 e 80, com radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å) e filtro de níquel, com 30 kV, corrente de 10 mA e varredura contínua de 0,02 min<sup>-1</sup> do 2θ e tempo por passo de 1,0 s.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS)

Realizou-se a análise de MEV e EDS na Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 440 e o equipamento Penta FET Precision OXFORD INSTRUMENTS para as análises de EDS. Secou-se previamente a amostra em estufa por 24 h a 100 °C, em forma de pó. A mesma foi espalhada no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente seca e metalizada com uma fina

camada (5 nm) de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas em diversas ampliações em módulo BSE (scattering) utilizando detector de elétrons retro espalhados.

### 3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a análise de FTIR na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Toledo em aparelho Perkin Elmer, modelo spectrum 65, 32 scans em faixa de leitura de 600 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução espectral de 0,5 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.5 Picnometria de gás Hélio

A análise de Picnometria de gás Hélio foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos em equipamento Quantachrome Ultrapycnometer 1000, a fim de possibilitar a determinação do volume verdadeiro de um sólido, descontando os espaços vazios dos poros, mediante variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido, conforme descrito na EQUAÇÃO 1.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (1)$$

Na qual:  $P_1$  é a pressão inicial;  $P_2$  é a pressão final ( $P_1 > P_2$ );  $V_a$  o volume da câmara da amostra;  $V_e$  o volume da câmara de expansão;  $V_s$  é o volume do sólido.

### 3.2.6 Análise granulométrica

A análise granulométrica para o CAC, foi realizada em peneiras vibratórias da série Tyler, com um tempo de peneiramento inicial de 10 min, repetindo-se por 10 min até atingir massa constante em cada uma das peneiras (ALLEN, 1990). As faixas



granulométricas avaliadas foram: 4,0-2,0 mm, 2,0-1,0 mm, 1,0-0,710 mm, e 0,710 mm-Fundo.

Para determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente utilizou-se o modelo do diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_p$ ), apresentado pela EQUAÇÃO 2.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \left( \frac{\Delta\phi_i}{\bar{d}_{p_i}} \right)} \quad (2)$$

Em que,  $\Delta\phi_i$  é a fração mássica das partículas retidas em cada peneira  $i$  (%) e  $\bar{d}_{p_i}$  o diâmetro médio das partículas em cada peneira (mm), o qual relaciona o diâmetro de abertura da peneira que permite a passagem ( $d_n$ ) de uma dada fração do material particulado e aquela que o retêm ( $n + 1$ ), conforme a EQUAÇÃO 3.

$$\bar{d}_{p_i} = \frac{d_n + d_{n+1}}{2} \quad (3)$$

Além disso, visando validar a caracterização granulométrica dos materiais realizada experimentalmente, também foram ajustados os modelos de distribuição granulométrica de Gates-Gaudin-Schulman (GGS) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB), os quais descrevem a dependência da fração mássica em função do diâmetro de partícula, respectivamente descritos pelas EQUAÇÕES 4 e 5.

$$\Delta\phi_i = \left( \frac{d_n}{d_{GGS}} \right)^{m_{GGS}} \quad (4)$$

$$\Delta\phi_i = 1 - \exp\left(-\frac{d_n}{d_{RRB}}\right)^{n_{RRB}} \quad (5)$$

Em que,  $d_n$  é o diâmetro de abertura da peneira  $n$  (mm),  $d_{GGS}$  (mm) e  $m_{GGS}$  (adimensional) são parâmetros ajustáveis do modelo de Gates-Gaudin-Schulman;  $d_{RRB}$  (mm) e  $n_{RRB}$  (adimensional) são os parâmetros ajustáveis do modelo de Rosin-Rammler-Bennet.

Também, a partir dos parâmetros estimados pelos modelos GGS e RRB para estes modelos a partir dos dados experimentais, é possível determinar o diâmetro de Sauter, conforme representado pelas EQUAÇÕES 6 e 7.

$$\bar{d}_p = \frac{(m_{GGS} - 1)d_{GGS}}{m_{GGS}} \quad (6)$$

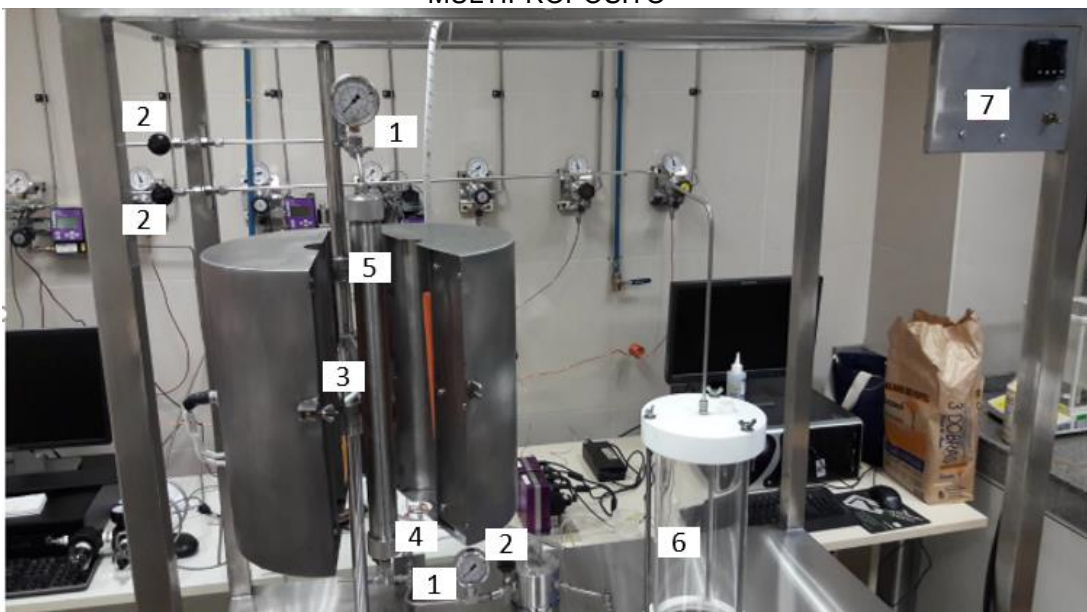
$$\bar{d}_p = \frac{d_{RRB}}{\Gamma(1 - 1/n_{RRB})} \quad (7)$$

Em que, para o modelo RRB (Eq. 5) o diâmetro médio de Sauter é calculado a partir de uma função gama ( $\Gamma$ ) (para  $n > 1$ ).

### 3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Realizou-se a remoção do  $H_2S$  na Unidade Experimental Multipropósito, do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio (UFPR – Setor Palotina). Na FIGURA 4, pode-se observar os componentes presentes na Unidade Experimental.

FIGURA 4- DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES DA UNIDADE EXPERIMENTAL MULTIPROPÓSITO



FONTE: O autor (2019).

Conforme FIGURA 4, pode-se observar nos pontos (1) Manômetro – Sensor de Pressão; (2) Válvula agulha (pontos de coleta para a análise da composição em Cromatografia Gasosa); (3) Termopar – Sensor de Temperatura; (4) Engate do Kit de Coleta (entrada do Biogás); (5) Leito de adsorção (estudo de materiais sólidos); (6) Leito de absorção (estudo de materiais líquidos); (7) Painel de controle. Os componentes destacados são importantes para proporcionar o estudo das seguintes variáveis: i) teor de  $H_2S$  nas amostras de Biogás in natura; ii) temperatura do sistema durante a remoção de  $H_2S$  (25 e 45°C); iii) pressão do Biogás no sistema (1 e 2 atm); iv) vazão do Biogás no sistema (medido por um bolhomêtro); v) tempo de saturação dos materiais empregados; vi) altura e empacotamento do leito, bem como, utilização de diferentes combinações de preenchimento de leitos.

Os ensaios de adsorção de  $H_2S$  em coluna de leito fixo para o CAC foram realizados na Unidade Experimental Multipropósito, a qual consiste de um leito de teflon com 2,5 cm de diâmetro interno, revestido por aço inox, e 48,5 cm de altura total, a coluna possui controle de temperatura por meio de uma resistência que envolve o leito dentro de um forno.

Os experimentos de adsorção consistiram no levantamento de curvas de ruptura, nas quais quantificou-se a concentração de  $H_2S$  na saída do leito, que por sua vez, foi empacotado com uma massa definida de carvão ativado, em função do tempo ( $C(t)|_{z=L}$ ). Em todos os ensaios de adsorção utilizou-se uma vazão volumétrica de 1,8 L/min (30 mL/s) em fluxo ascendente.

Quantificou-se as amostras do gás padrão (antes de iniciar os experimentos de adsorção) e das amostras coletadas na saída do leito, em um cromatógrafo a gás Micro GC modelo C2V-200, Thermo Scientific, com um nano detector TCD e colunas do tipo Plot - MS5A (Molecular Sieve 5A) e do tipo Bond-U (divinylbenzene type U). O gás de arraste utilizado foi Hélio (99,99%).

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram conduzidos nas seguintes etapas:

a) Avaliação de variáveis operacionais:

Inicialmente, realizou-se uma avaliação de variáveis operacionais (Pressão, Temperatura e Altura do Leito) empregando-se um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$ , no qual quantificou-se a concentração de  $H_2S$  (concentração inicial de 500 ppm ( $\mu mol_{H_2S}/mol$ )) somente até o tempo de

ruptura ( $t_b$ )<sup>1</sup>, visando avaliar a influência destes fatores sobre a capacidade de remoção do H<sub>2</sub>S. A descrição das condições operacionais empregadas nesta etapa é apresentada na SEÇÃO 3.3.1.

b) Levantamento de dados de equilíbrio e cinéticos:

Com base na definição das condições operacionais a partir da etapa anterior, realizou-se o levantamento de curvas de ruptura, na qual quantificou-se a concentração de H<sub>2</sub>S na saída do leito até atingir a condição de saturação ( $t_t$ ), visando o levantamento de dados experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção. Para isto, realizaram-se experimentos empregando as concentrações de alimentação de 50, 500 e 1000 ppm ( $\mu\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mol}$ ) balanço em N<sub>2</sub>.

A partir dos dados experimentais de curvas de ruptura, determinou-se a capacidade de adsorção na ruptura ( $q_b$ ) e na saturação ( $q_{sat}$ ) da coluna em cada ensaio, sendo estes valores associados aos tempos de ruptura ( $t_b$ ) e total ( $t_t$ ) de operação da coluna, conforme apresentado nas EQUAÇÕES 8 e 9.

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

$$q_{sat} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

Em que,  $q_b$  e  $q_{sat}$  são as concentrações de equilíbrio na fase sólida (capacidades de adsorção) na ruptura e na saturação ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente;  $C_0$  é a concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa na alimentação ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão volumétrica de alimentação da corrente gasosa no leito ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente em base seca (g),  $C|_{z=L}$  é a concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa na saída

---

<sup>1</sup> Obs: Considerou-se o tempo de ruptura ( $t_b$ ), como aquele em que se atingiu a concentração limítrofe de H<sub>2</sub>S em biogás permitida pela ANP (*i.e.*  $C = 10$  ppm) (Resolução ANP n° 8/2015).

da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $t_b$  e  $t_t$  são os tempos total de ruptura e total de operação do leito (min).

Para os experimentos que atingiram a completa saturação do adsorvente, calculou-se a eficiência do leito, dada pela EQUAÇÃO 10.

$$\eta = 100 \frac{q_b}{q_{sat}} \quad (10)$$

Em que,  $\eta$  é a eficiência do leito (%)

### 3.3.1 Avaliação das condições operacionais – Planejamento Experimental

Visando avaliar a influência das condições operacionais sobre o potencial de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  pelo carvão ativado em sistema leito fixo empregou-se a metodologia de superfície de resposta por meio de um planejamento experimental do tipo fatorial completo  $2^3$ , avaliando-se o tempo de ruptura ( $t_b$ ) e a capacidade de adsorção até a ruptura ( $q_b$ ) como variáveis resposta (Y). Os parâmetros operacionais avaliados no processo de adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$  pelo carvão ativado foram:  $X_1$  – a temperatura do leito (T);  $X_2$  – a pressão absoluta (P); e  $X_3$  – a altura do leito ( $H_{\text{leito}}$ ).

Na TABELA 3 apresenta-se a especificação dos níveis do planejamento fatorial  $2^3$ , com a variação avaliada de cada um dos parâmetros, empregado na adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$  pelo CAC.

TABELA 3 - ESPECIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO  $2^3$  NA ADSORÇÃO DE  $\text{H}_2\text{S}$  PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Variáveis	Níveis	
	(-1)	(+1)
$X_1 - T$ (°C)	25	45
$X_2 - P$ (bar)	1	2
$X_3 - H_{\text{leito}}$ (cm)	8,1	9,7

FONTE: O autor (2019).

A matriz do planejamento fatorial completo  $2^3$  é apresentada na TABELA 4, na qual é possível observar a descrição das condições utilizadas em cada ensaio experimental em termos das suas variáveis codificadas e reais.

TABELA 4 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO  $2^3$  PARA A ADSORÇÃO DE  $H_2S$  EM LEITO FIXO PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Ensaio	Parâmetros (X)					
	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$T$ (°C)	$P$ (bar)	$H_{leito}$ (cm)
1	-1	-1	1	25	1	9,7
2	1	-1	1	45	1	9,7
3	-1	1	1	25	2	9,7
4	1	1	1	45	2	9,7
5	-1	-1	-1	25	1	8,1
6	1	-1	-1	45	1	8,1
7	-1	1	-1	25	2	8,1
8	1	1	-1	45	2	8,1

FONTE: O autor (2019).

A interpretação e análise dos dados foi realizada no *software* Statistica®, na qual a capacidade de adsorção ( $q_b$ ) (variável resposta –  $Y_1$ ) e o tempo de ruptura ( $t_b$ ) foram avaliados por um modelo empírico linear para investigar sua dependência com os parâmetros operacionais utilizando o método de regressão, conforme a EQUAÇÃO 9.

$$Y_j = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i \quad (9)$$

Em que,  $Y_j$  corresponde a uma das variáveis resposta investigadas,  $X_i$  são as variáveis independentes (parâmetros operacionais),  $\beta_i$  são os coeficientes do modelo linear, os quais são estimados a partir dos dados experimentais.

A análise de variância (ANOVA), considerando um intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05), foi aplicada para realizar a validação estatística do modelo obtido, bem como das variáveis significativas.

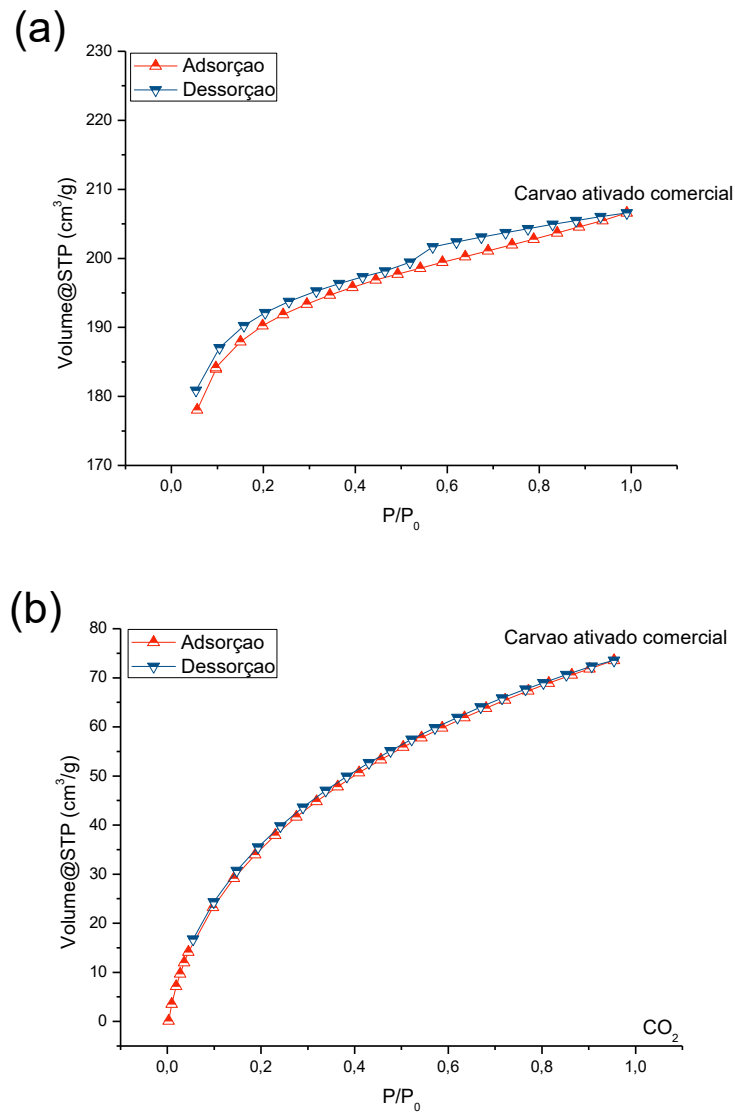
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização estrutural dos carvões ativados comerciais

#### 4.1.1. Fisissorção de N<sub>2</sub> e Fisissorção de CO<sub>2</sub>

Na FIGURA 5 é possível observar a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e de CO<sub>2</sub> em (b) para o carvão ativado comercial.

FIGURA 5 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> (a) E CO<sub>2</sub> (b) PARA O CAC



FONTE: O autor (2019).

Percebe-se, através dos resultados dispostos na FIGURA 5 (a) e (b), que o material possui isoterma semelhante a do tipo Ib, segundo a classificação da IUPAC, típica de sólidos microporosos largos com superfícies externas relativamente pequenas e com possível presença mesoporos estreitos. A histerese, evidenciada na FIGURA 5 em (a) proveniente do processo de condensação capilar, pode ser classificada como do tipo H4 de acordo com a IUPAC, que é característica de carvões ativados e esta indica também a presença de mesoporos no material (THOMMES et al., 2015).

Na TABELA 5 é possível observar os valores de área específica, volume de poros e diâmetro de poros para a amostra de CAC. Os valores foram obtidos a partir das metodologias de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e *Barret-Joyer-Halenda* (BJH), usualmente utilizada para análise de mesoporos e macroporos, e pela metodologia de *Density Functional Theory* (DFT), a qual é usualmente utilizada para análise de mesoporos e microporos.

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Amostra	Método	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (Å)
CAC	BET/BJH	584	0,025	22,57
CAC	DFT	322	0,09	7,8

FONTE: O autor (2019).

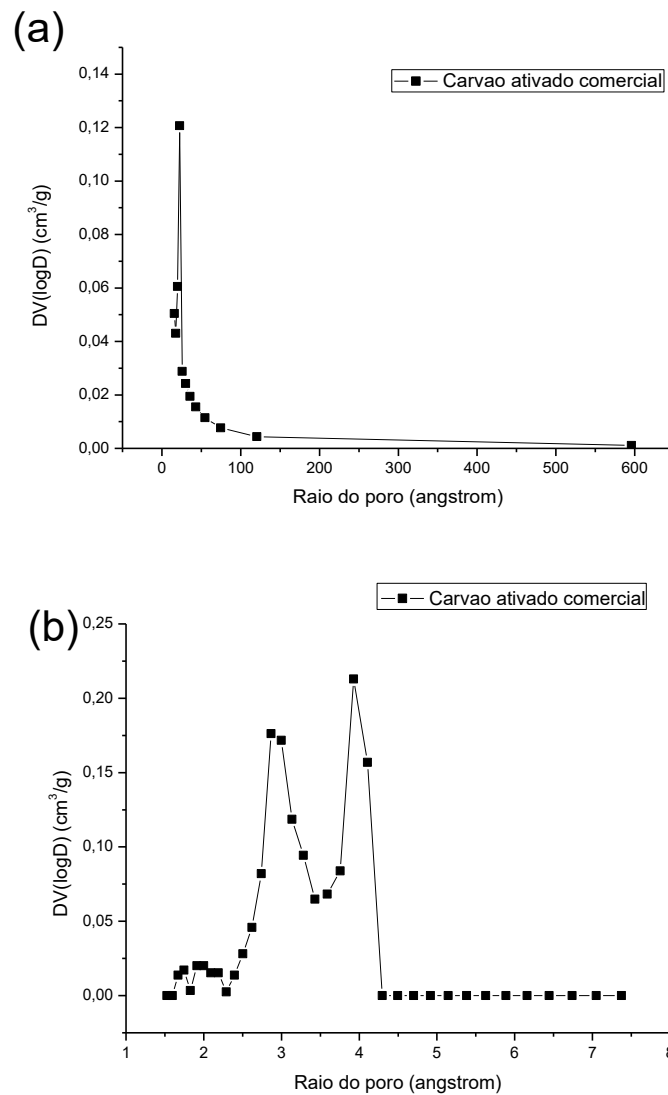
É possível observar, a partir dos dados apresentados para a metodologia DFT, que o CAC apresentou valores de área específica e volume de microporos, e diâmetro médio de poros de 322 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 0,09 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 7,8 Å, respectivamente. O valor encontrado para área específica está diretamente relacionado ao volume de poros, ou seja, o valor de área específica, de 322 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, está associado ao valor de volume de microporos, de 0,09 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Quando analisa-se o mesmo material por fisissorção de N<sub>2</sub> nota-se que a área específica e o diâmetro de poros aumentam, uma vez que esta técnica é mais adequada para análise de microporos maiores, e, principalmente, mesoporos. Neste sentido, pode-se evidenciar que cada técnica empregada indicou elevada porosidade dentro da faixa de poros na qual a técnica possui maior precisão.



Na Figura 6 é possível observar o gráfico de distribuição de diâmetro de poros por fisissorção de  $N_2$  (a) obtido através da metodologia BJH e o gráfico de distribuição de raios dos poros por fisissorção de  $CO_2$  em (b) obtido pela metodologia DFT para o CAC.

FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS POR FISSORÇÃO DE  $N_2$  (a) E DISTRIBUIÇÃO DE RAIOS DE POROS POR FISSORÇÃO DE  $CO_2$  (b) PARA O CAC



FONTE: O autor (2019).

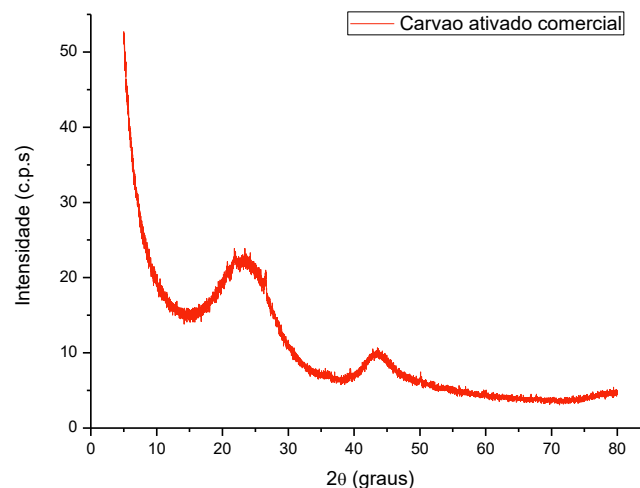
Por meio da FIGURA 6 (a) é possível observar que o material possui a predominância de microporos, de tamanhos compreendidos abaixo de 20 Å, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). A FIGURA 6 (b)

apresenta uma distribuição bimodal de poros, onde os valores estão compreendidos entre duas faixas (2.5 e 3.5) Å e entre (3.5 e 4.5) Å; e está associado ao tipo de granulometria do material, que por sua vez depende do método de obtenção aplicado. A menor resistência à difusão do CO<sub>2</sub> favoreceu seu acesso a poros menores, antes não acessados por N<sub>2</sub> na temperatura do experimento, possibilitando a identificação da faixa de poros menores (microporos) (MENEZES, 2017).

#### 4.1.2. Difração de raios X (DRX)

Na FIGURA 7 é possível observar o resultado de DRX para o material CAC, onde observa-se que, há a presença de fase amorfa associada à estrutura de carbono que compõe a amostra (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2018), com dois halos em 25 e 45 graus (2 $\theta$ ).

FIGURA 7- DRX PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



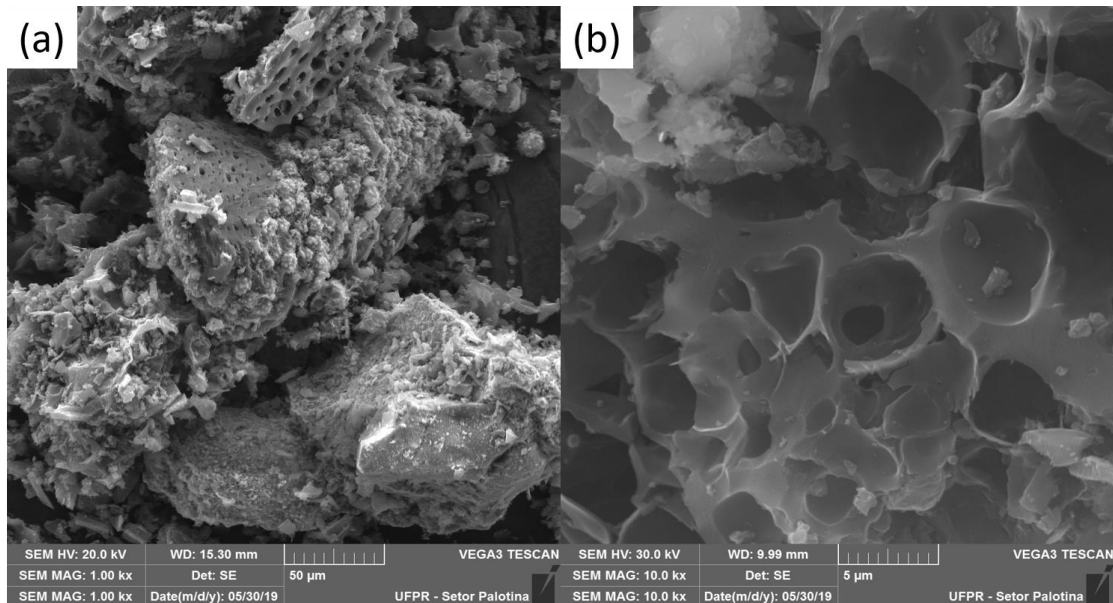
FONTE: O autor (2019).

#### 4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS)

Na FIGURA 8 é possível observar as imagens obtidas através da análise de MEV para o CAC em aumentos de 1000 vezes, em (a), e 10.000 vezes em (b).

Observa-se que, o carvão ativado possui estrutura de elevada heterogeneidade morfológica com partículas de tamanhos e formatos irregulares, estrutura porosa, de forma que nos diferentes aumentos, a presença de poros ora são regulares e ora não (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2018).

FIGURA 8 - MEV PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL NOS AUMENTOS DE 1000 VEZES (a) E 10.000 VEZES (b)



FONTE: O autor (2019).

Na TABELA 6 são apresentados os resultados de EDS para o carvão ativado em questão.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE EDS

Amostra	Elemento - Massa (%)		
	C	O	Si
CAC	90,7	8,2	1,1

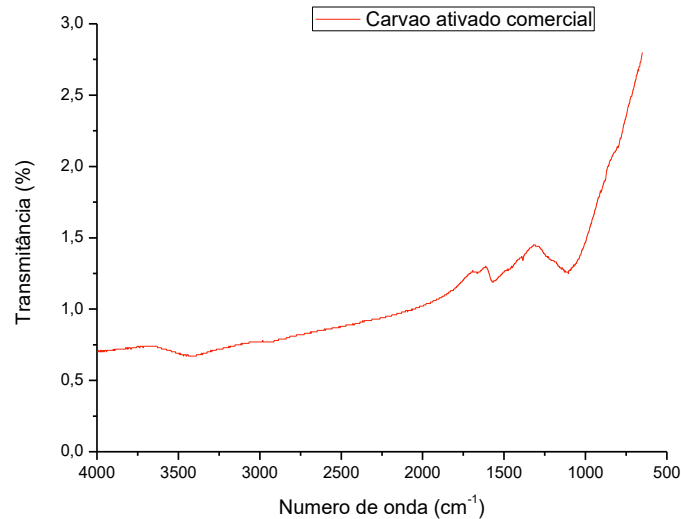
FONTE: O autor (2019).

Através dos resultados apresentados, na amostra de CAC identificou-se o carbono como componente majoritário e presença significativa de oxigênio, que por sua vez, pode ser remanescente do processo de obtenção do carvão ou do processo de ativação. Também, foi identificado através da análise a presença de componentes secundários como é o caso do silício, presente com baixo teor no carvão ativado (1,1%).

#### 4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na FIGURA 9 está apresentado o gráfico de FTIR para o carvão ativado comercial

FIGURA 9 - - FTIR PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: O autor (2019).

Na imagem apresentada na FIGURA 9 é possível atribuir a banda alargada em torno de 3500  $\text{cm}^{-1}$  a presença de grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) associados a presença de umidade nas amostras. Em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 1000  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar bandas referentes a ligação  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}=\text{C}$  de anéis aromáticos e  $\text{C}=\text{C}$  de cadeias alifáticas, respectivamente, referente à disposição dos átomos de carbono na morfologia do material (COSTA; COSTA; FURMANSKI, 2015).

#### 4.1.5. Picnometria de gás Hélio

Na TABELA 7 estão apresentados os valores de densidade absoluta, obtidos através da análise de Picnometria de gás Hélio, para o carvão ativado comercial.

TABELA 7 - VALORES DE DENSIDADE ABSOLUTA PARA O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Material	Densidade absoluta (g cm <sup>3</sup> )
CAC	2,704 ±0,001

FONTE: O autor (2019).

O valor de densidade absoluta obtida no presente trabalho para o carvão ativado de babaçu foi de 2,704 g cm<sup>-3</sup>, sendo um valor de densidade maior que o obtido por Ferraz e Lisbôa (2011). Para o carvão ativado proveniente de mineral betuminoso nas granulometrias de 0,605 e 0,855 mm de diâmetro, estes autores apresentaram em seu trabalho, resultados de densidade real igual a 1,97 e 2,06 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

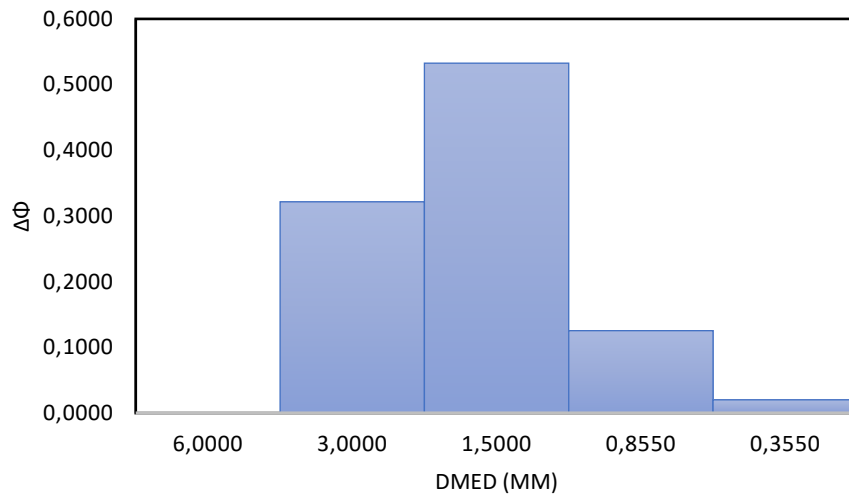
#### 4.1.6. Caracterização granulométrica

O histograma do estudo da distribuição granulométrica para o CAC é apresentado na FIGURA 10. Nota-se que o carvão apresenta um comportamento granulométrico disperso e relativamente normal, na qual o diâmetro de partícula mais expressivo ocorreu para o diâmetro médio de 1,5 mm.

Com base nos dados granulométricos obtidos, realizou-se a determinação do tamanho médio das partículas empregando-se o diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_p$ ), o qual foi calculado a partir da EQUAÇÃO (2) e, também, estimado por meio do modelos de distribuição granulométrica de Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB). Na TABELA 8 apresentam-se os parâmetros estimados dos modelos ajustados aos dados experimentais de distribuição granulométrica, bem como os respectivos valores de diâmetro médio de Sauter estimados por cada um dos modelos empregados.

Analisando-se a TABELA 8, pode-se verificar que o modelo RRB que melhor representou os dados experimentais de distribuição granulométrica do carvão ativado, evidenciado pelo maior valor de coeficiente de determinação ( $r^2 = 0,960$ ). Desta forma, o diâmetro médio de Sauter determinado pelo modelo RRB, em concordância com o valor observado pelo histograma, foi de 1,5 mm.

FIGURA 10 - HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: O autor (2019).

TABELA 8 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O CARVÃO ATIVADO

Material	Método	Parâmetros	$r^2$	$\bar{d}_p$ (mm)
CAC	GGS	$d_{GGS} = 2,133$ $m_{GGS} = 3,198$	0,853	1,699
	RRB	$d_{RRB} = 1,856$ $n_{RRB} = 3,728$	0,960	1,485
	Histograma	-	-	1,501

FONTE: O autor (2019).

## 4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

### 4.2.1. Avaliação das condições operacionais – Planejamento Experimental

Visando avaliar a influência dos parâmetros operacionais  $X_1$  - Temperatura,  $X_2$  - Pressão e  $X_3$  - Altura do Leito sobre a adsorção do  $H_2S$  pelo material em coluna de leito fixo empregou-se o planejamento fatorial completo  $2^3$ , avaliando-se como variáveis resposta  $Y_1$  – Capacidade de Adsorção na Ruptura ( $q_b$ ) e  $Y_2$  – Tempo de Ruptura ( $t_b$ ), como uma variável complementar.

Para isto, realizou-se curvas de ruptura de adsorção de  $H_2S$  pelo carvão ativado em coluna de leito fixo, sob diferentes condições operacionais destas variáveis com o objetivo de determinar o tempo de ruptura, bem como a capacidade de adsorção de  $H_2S$  até a ruptura. Os resultados das curvas de ruptura obtidas nas condições

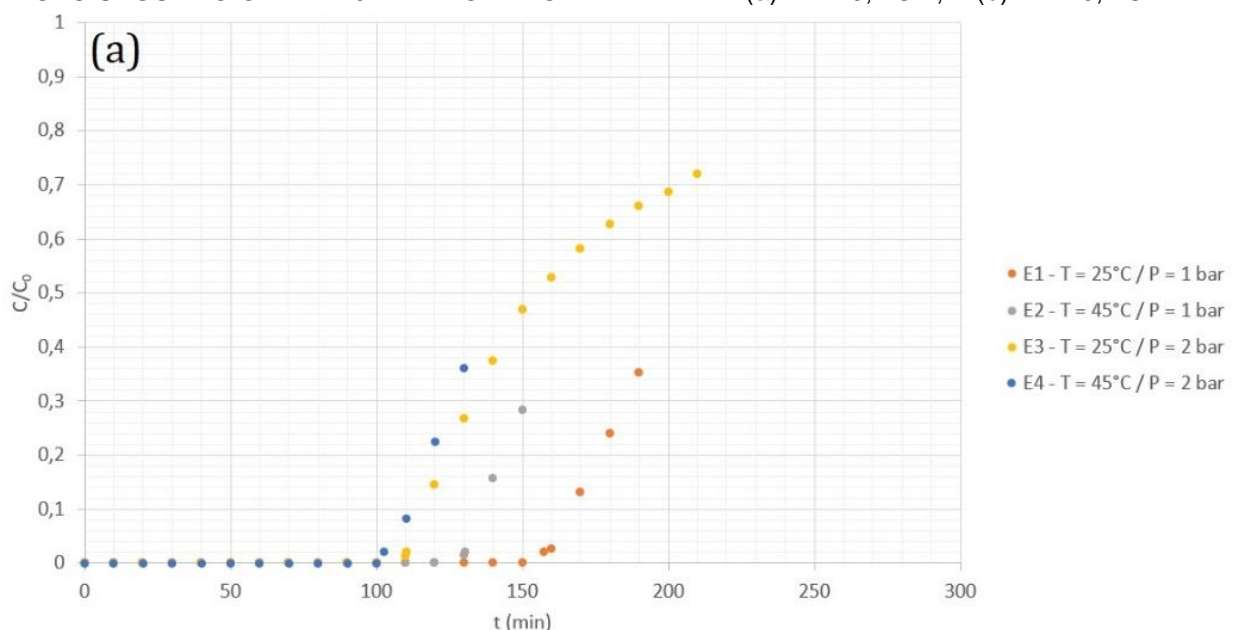
experimentais definidas pelo planejamento fatorial  $2^3$  (TABELA 5) são apresentados nas FIGURAS 11 (a) e 11 (b). Os resultados experimentais de ambas as variáveis resposta avaliadas no planejamento (capacidade de adsorção na ruptura –  $q_b$  e tempo de ruptura –  $t_b$ ) em função das condições operacionais são apresentados na TABELA 9.

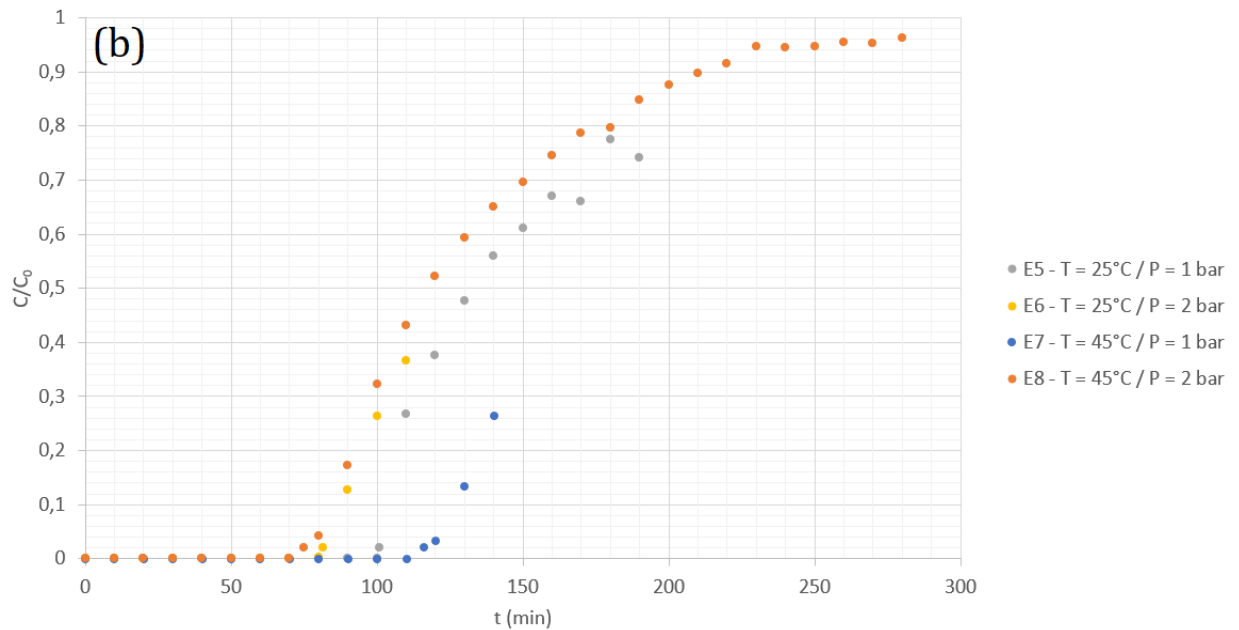
Observando-se a TABELA 9, verifica-se que a condição experimental que atingiu a maior capacidade de adsorção de  $H_2S$  foi observada no Ensaio 3 ( $q_b = 11,99$  mg/g), seguida pelo Ensaio 4 ( $q_b = 11,42$  mg/g), ambas condições na pressão de 2 bar e altura do leito de 9,7 m, nas temperaturas de 25 e 45°C, respectivamente. Além disso, a condição em que se verificou maior tempo de ruptura foi o Ensaio 1 ( $t_b = 157,52$  min).

Visando avaliar estatisticamente a influência dos parâmetros operacionais foram interpretados os valores dos coeficientes de cada variável a partir dos dados experimentais, conforme apresentado na Tabela de Efeitos (TABELA 10).

Na TABELA 10, são apresentados os valores dos coeficientes de cada um dos parâmetros operacionais sobre remoção do  $H_2S$  pelo carvão ativado. Observa-se pelo p-valor ( $p < 0,05$ ) que as variáveis pressão e altura do leito foram estatisticamente significativas, enquanto a variável temperatura não foi significativa dentro da região estudada no planejamento.

FIGURA 11 - CURVAS DE RUPTURA PARA OS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE  $H_2S$  PELO CAC SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  PARA: (a) HL = 9,7 CM; E (b) HL = 8,1 CM





FONTE: O autor (2019).

TABELA 9 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CAC EM LEITO FIXO SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>3</sup>

Ensaio	Parâmetros operacionais			Respostas	
	X <sub>1</sub> - T (°C)	X <sub>2</sub> - P (bar)	X <sub>3</sub> - H <sub>L</sub> (cm)	Y <sub>1</sub> - q <sub>b</sub> (mg/g)	Y <sub>2</sub> - t <sub>b</sub> (min)
1	25 (-1)	1 (-1)	9,7 (+1)	9,27	157,52
2	45 (+1)	1 (-1)	9,7 (+1)	7,07	130,40
3	25 (-1)	2 (+1)	9,7 (+1)	11,99	110,54
4	45 (+1)	2 (+1)	9,7 (+1)	11,42	102,53
5	25 (-1)	1 (-1)	8,1 (-1)	6,74	100,75
6	25 (-1)	2 (+1)	8,1 (-1)	10,75	81,50
7	45 (+1)	1 (-1)	8,1 (-1)	7,18	116,06
8	45 (+1)	2 (+1)	8,1 (-1)	9,23	74,78

FONTE: O autor (2019).

TABELA 10 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>3</sup> PARA A ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO

Notação	Variável	p-valor	Coefficiente (β <sub>i</sub> )	Desvio
β <sub>0</sub>	Intercepto	0,000004*	9,2062	1,500
β <sub>1</sub>	T (°C)	0,133882	-0,4799	1,837
β <sub>2</sub>	P (bar)	0,003025*	1,6422	1,837
β <sub>3</sub>	H <sub>L</sub> (cm)	0,045959*	0,7314	1,837

\* Variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05);

r<sup>2</sup> = 0,92972; r<sup>2</sup><sub>aj</sub> = 0,87702.

FONTE: O autor (2019).

É possível notar que os coeficientes das variáveis *P* e *H<sub>L</sub>* além de significativos são positivos, ou seja, ambas variáveis levam ao aumento da capacidade de adsorção

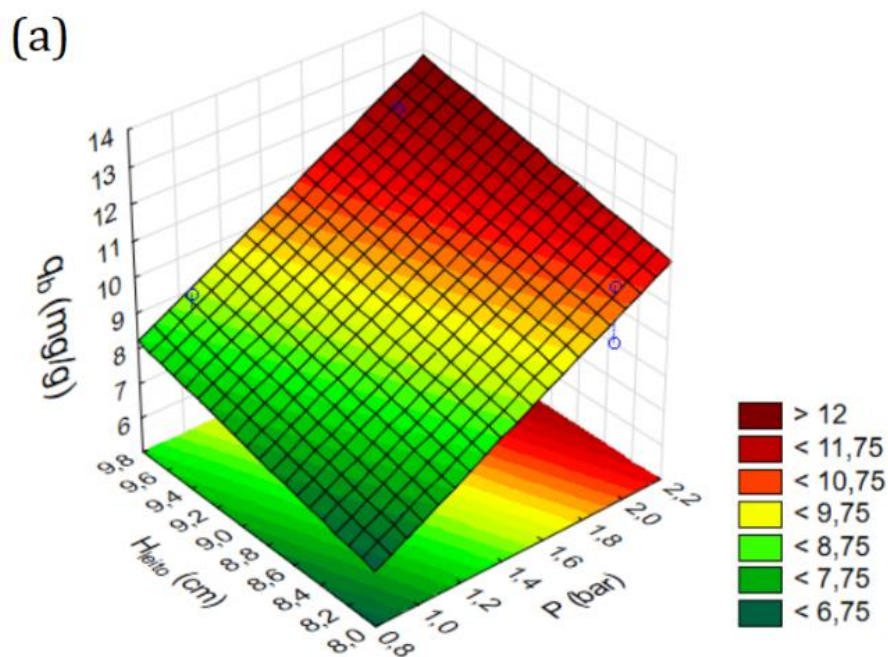


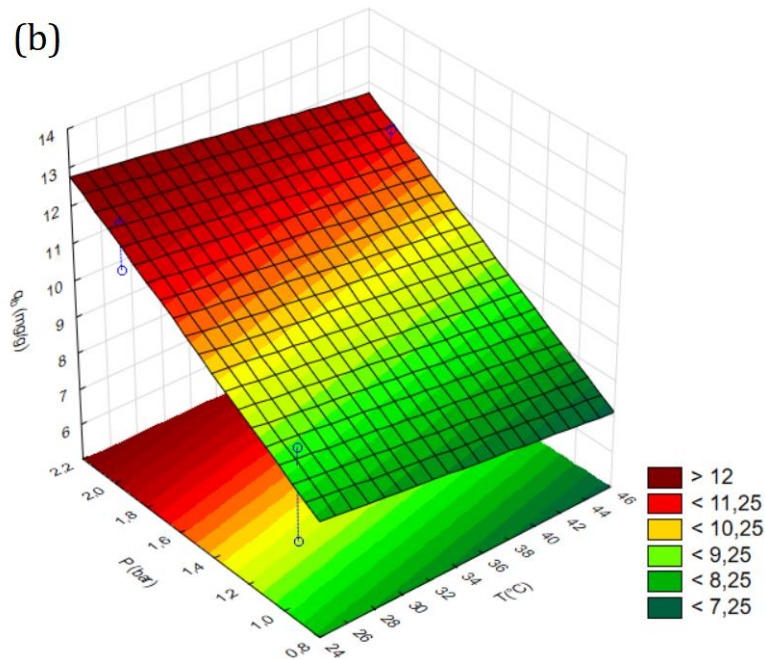
do  $H_2S$ . Já a temperatura apresenta um coeficiente negativo, indicando que o aumento dessa variável prejudica a capacidade de adsorção. O comportamento observado pelos resultados experimentais é coerente com o esperado para este tipo de sistema. A elevação da pressão absoluta na fase gasosa, tende a causar uma maior probabilidade da transferência de massa do  $H_2S$  e, conseqüente, mudança de fase para a superfície do material adsorvente.

No que se refere à temperatura, tendo em vista que o processo empregado na adsorção do  $H_2S$  neste sistema ocorre em baixas temperaturas (temperaturas dentro de condições ambiente – 25 a 45°C), espera-se que o processo de adsorção seja majoritariamente de caráter físico, o qual caracteriza-se como um processo regenerável. Desta forma, em processos de adsorção física em fase gasosa, o aumento da temperatura tende a favorecer a dessorção do adsorbato.

A partir dos resultados experimentais de capacidade de adsorção do  $H_2S$ , conforme apresentados na TABELA 9, em função dos parâmetros operacionais avaliados no planejamento fatorial  $2^3$  elaborou-se as superfícies de resposta para o processo, conforme apresentado na FIGURA 12.

FIGURA 12 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO  $H_2S$  EM FUNÇÃO DE: (a)  $P \times HL$  ( $T = 25^\circ C$ ); E (b)  $P \times T$  ( $HL = 9,7 \text{ CM}$ ).





FONTE: O autor (2019).

Analisando-se a superfície de resposta obtida para a pressão e altura do leito (FIGURA 12 a), observa-se uma dependência positiva da capacidade de adsorção do  $H_2S$  tanto com a  $P$  quanto com  $H_L$ , sendo a influência da pressão mais expressiva, conforme discutido e observado na Tabela de Efeitos e Gráfico de Pareto (TABELA 10 e FIGURA 13). Tal fator  $H_L$  está relacionado à melhor utilização do leito para colunas de maiores dimensões, a qual é vinculado à menor incidência de caminhos preferenciais e efeito menos expressivo da dispersão radial, levando à uma maior eficiência do leito (SAUSEN et al., 2018). Desta forma, maiores pressões e alturas de leito levam à uma maior remoção do  $H_2S$  pelo carvão ativado (ANEXO C).

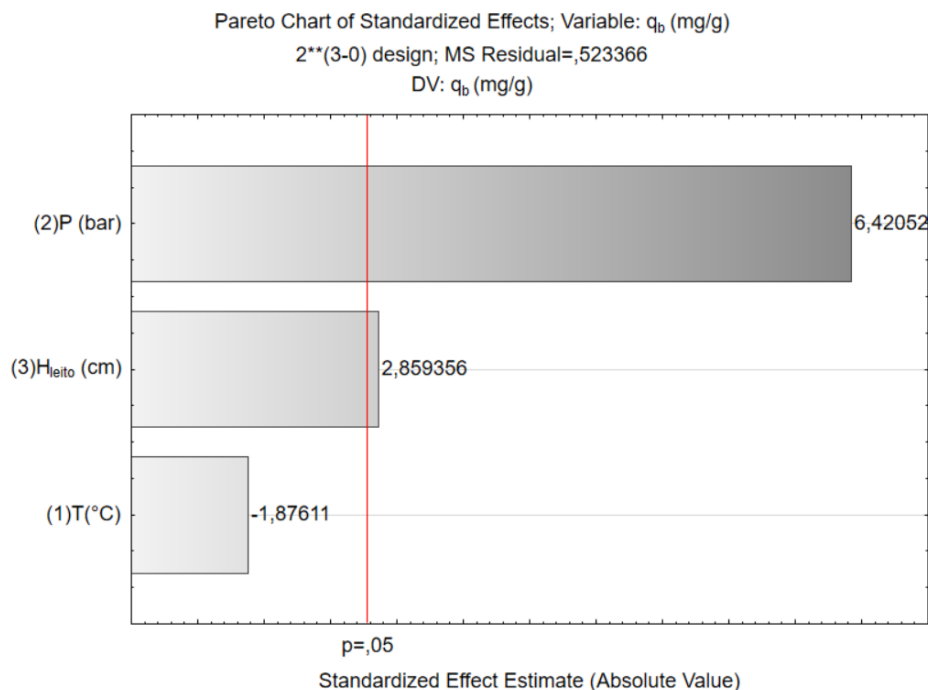
Pela FIGURA 12 (b), observa-se a influência negativa da temperatura sobre a remoção do sulfeto de hidrogênio. Desta forma, apesar de este parâmetro não ter sido significativo, conforme discutido anteriormente, o processo de adsorção é favorecido em baixas temperaturas.

De maneira geral, com base nos resultados verificados pelas Superfícies de Resposta (FIGURA 12) e Tabela de Efeitos (TABELA 10), este comportamento justifica o melhor resultado experimental obtido (Ensaio 3:  $T = 25^\circ C$ ;  $P = 2$  bar; e  $H_L = 9,7$ ), o qual atingiu uma capacidade de adsorção de  $H_2S$  de 11,99 mg/g.

O coeficiente de correlação obtido para o modelo linear, ajustado aos dados experimentais de adsorção, foi de  $r^2 = 0,92972$  ( $r^2_{aj} = 0,87702$ ), o que indica que o modelo descreve adequadamente os dados experimentais associados ao planejamento fatorial  $2^3$ .

Na FIGURA 13 temos a representação do Gráfico de Pareto, no qual é possível visualizar a significância e a dependência das variáveis operacionais sobre a resposta investigada no planejamento fatorial  $2^3$ , considerando-se um nível de confiança de 95%. Observa-se que a variável pressão (P) apresentou-se como o parâmetro mais influente, sendo significativo juntamente com a altura do leito ( $H_L$ ). A variável temperatura (T) não foi significativa, dentro da faixa estudada pelo planejamento, em comparação às demais variáveis operacionais, apesar disso apresentou um efeito negativo sobre a capacidade de adsorção do  $H_2S$ .

FIGURA 13 - GRÁFICO DE PARETO PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  PARA A ADSORÇÃO DO  $H_2S$  PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: O autor (2019).

Considerando-se os resultados obtidos pelo planejamento fatorial, foi possível verificar que a pressão se apresentou como um fator preponderante sobre a capacidade de adsorção do  $H_2S$ , desta forma, para o levantamento dos dados de

equilíbrio de adsorção se utilizou a condição de pressão igual a 2 bar. A temperatura por sua vez, apesar de não significativa dentro dos valores avaliados, apresentou influência negativa, de forma que menores temperaturas favorecem o processo. No entanto, visando simular uma condição extrema, e desfavorável, de temperatura que pode vir a ocorrer em situações reais durante o verão na nossa região, empregou-se a pior condição de temperatura ( $T = 45^{\circ}\text{C}$ ) nos experimentos subsequentes. Além disso, empregou-se a menor altura de leito para os experimentos de equilíbrio.

#### 4.2.2. Equilíbrio de adsorção do $\text{H}_2\text{S}$

Após a definição das condições operacionais a partir do planejamento experimental, realizaram-se curvas de ruptura para o levantamento de dados de equilíbrio e cinéticos de adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$  nas concentrações nominais de 50, 500 e 1000  $\text{ppm}_{\text{mol}}$ . Na TABELA 11 são apresentadas as condições operacionais empregadas nestes experimentos, bem como parâmetros empregados na simulação dos experimentos.

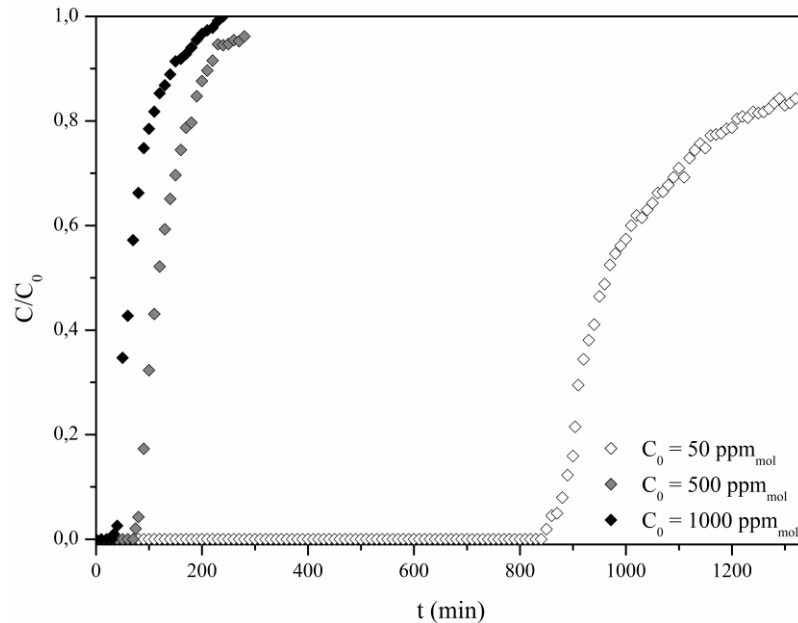
TABELA 11 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS E PARÂMETROS EMPREGADOS NA MODELAGEM DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO  $\text{H}_2\text{S}$  PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO

<b>Condições Operacionais</b>			
$C_0$ ( $\text{ppm}_{\text{mol}}$ )	46,5	490,3	999,9
$m$ (g)	18,6139	18,4052	18,3893
$P$ (bar)		2	
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )		45	
$Q$ (L/min)		1,8	
<b>Propriedades da partícula</b>			
$\rho_p$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,704	
$\bar{d}_p$ (cm)		0,150	
<b>Propriedades do leito</b>			
$H_L$ (cm)		8,08	

FONTE: O autor (2019).

A partir das curvas de saturação completa obtidas para diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  na alimentação (50, 500 e 1000  $\text{ppm}_{\text{mol}}$ ) (vide FIGURA 14) foram determinados os dados experimentais de equilíbrio, conforme apresentados na FIGURA 15.

FIGURA 14 - CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA A ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CARVÃO ATIVADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: P = 2 BAR, T = 45°C, Q = 1,8 L/MIN, H\_LEITO = 8,08 CM)



FONTE: O autor (2019).

Observando-se os perfis obtidos para as curvas de ruptura em função da concentração, conforme FIGURA 14, verifica-se o perfil sigmoidal característico dos experimentos em leito fixo. Observa-se que tempos de ruptura mais longos foram observados para a menor concentração de 50 ppm ( $t_b = 909,4$  min), seguida pelos experimentos com 500 ppm ( $t_b = 75$  min) e 1000 ppm ( $t_b = 34$  min), respectivamente.

Na TABELA 12 são apresentados os parâmetros de performance das curvas de ruptura obtidas nas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S.

TABELA 12 - PARÂMETROS DE PERFORMANCE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO FIXO

$C_0$ (ppm)	Parâmetro					
	$t_b$ (min)	$t_t$ (min)	$H_U$ (cm)	$q_b$ (mg/g)	$q_{sat}$ (mg/g)	$\eta$ (%)
46,5	909,4	1044	7,04	10,54	12,1	87,1
490,3	74,7	139,5	4,33	9,23	17,24	53,6
999,9	33,9	79,4	3,45	8,54	20,02	42,7

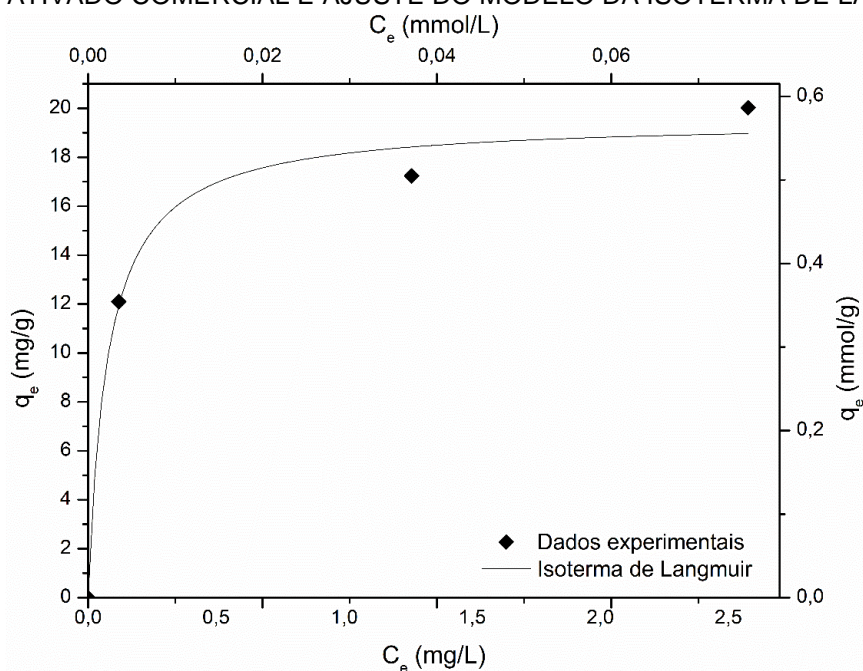
FONTE: O autor (2019).

Observa-se na TABELA 12, maiores valores de altura útil do leito ( $H_U$ ) (ANEXO D), para a menor concentração (50 ppm), o que leva à maiores valores de eficiência do leito. Desta forma, verifica-se que a concentração de  $H_2S$  na alimentação exerce uma influência expressiva na eficiência do leito, ou seja, baixas concentrações levam à um maior aproveitamento do leito. Ao contrário, as menores eficiências foram observadas para concentrações mais elevadas, no entanto, tais valores não são comumente encontrados no biogás. Geralmente, os valores de concentração de  $H_2S$  variam entre 500 a 4000 ppm (TABELA 1).

No que se refere à capacidade de adsorção, verifica-se um comportamento crescente da capacidade na condição da saturação do leito ( $q_{sat}$ ) em função da concentração do  $H_2S$  na fase gasosa.

Os dados de equilíbrio do  $H_2S$  entre as fases sólida e gasosa são apresentados na FIGURA 15, na qual verifica-se um comportamento típico de uma isoterma favorável (Geankoplis, 1993), indicando que o carvão possui uma elevada afinidade pelo  $H_2S$  mesmo para baixas concentrações do soluto na fase gasosa. Apresenta-se também os dados experimentais de equilíbrio, obtidos a partir das curvas de ruptura em 50, 500 e 1000 ppm<sub>mol</sub>, juntamente com o ajuste da isoterma de Langmuir.

FIGURA 15 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO PARA A ADSORÇÃO DO  $H_2S$  PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E AJUSTE DO MODELO DA ISOTERMA DE LANGMUIR.



FONTE: O autor (2019).

Pela FIGURA 15, observa-se que a maior capacidade de adsorção H<sub>2</sub>S experimentalmente obtida foi 20,02 mg g<sup>-1</sup>, para a concentração de 999,9 ppm na corrente gasosa.

Verifica-se um comportamento assintótico para os dados de equilíbrio, indicando a saturação do carvão em altas concentrações, conforme visualiza-se pelos parâmetros da isoterma de Langmuir, em que a capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo foi  $q_{max} = 19,52 \text{ mg g}^{-1}$  (vide TABELA 13). O elevado valor de  $b$  (13,178 L mg<sup>-1</sup>), o qual está relacionado com a constante de equilíbrio entre as fases, evidencia a elevada afinidade para o sistema carvão-H<sub>2</sub>S

TABELA 13 - PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO ESTIMADOS PARA A ISOTERMA DE LANGMUIR PARA A ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CAC EM COLUNA DE LEITO FIXO

Parâmetros	Valores ± d.p.
$q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	19,525 ± 0,957
$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	13,178 ± 3,931
$r^2$	0,9839

FONTE: O autor (2019).

São diversas as tecnologias empregadas para a dessulfurização do biogás, portanto, a fim de comparação com o resultado de capacidade de adsorção H<sub>2</sub>S experimentalmente obtida neste trabalho, 20,02 mg g<sup>-1</sup>, para a concentração de 999,9 ppm, abaixo serão abordados os resultados de capacidade de adsorção com carvão ativado de alguns trabalhos, visto que as condições operacionais dos mesmos estão descritos na TABELA 2.

Bak et al. (2019), para uma concentração de 1900 ppm de H<sub>2</sub>S, obtiveram como resultados no trabalho, uma capacidade de adsorção de 8,31 e 7,67 mg g<sup>-1</sup>, utilizando como material adsorvente carvão ativado (AC) e carvão ativado impregnado Na(1%),Mg(1%),Ca(1%) (IAC), respectivamente. A área superficial do AC é de 1007 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume de poros de 0,266 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para IAC com volume de poros de 0,218 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Menezes (2017), obteve como resultado em seu trabalho, a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S (100 ppm) de 8,16 mg g<sup>-1</sup>, utilizando como material adsorvente a mistura de carvão ativado betuminoso com casca de coco, com características de área superficial 815 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume de poros 0,38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

Zulkefli et al. (2017), trabalharam com carvão ativado de casca de coco (área superficial  $863,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros  $0,413 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e carvão ativado de casca de dendê (área superficial  $6,156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,007 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e obteve valores de 2,00 e 3,39  $\text{mg g}^{-1}$  de capacidade de adsorção, respectivamente, a uma concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  de 1000 ppm.

Balsamo et al., (2016) estudaram a adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$  por carvão ativado comercial (Darco AC) (área superficial  $641 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e ZnO-CuO suportados em carvão ativado (área superficial  $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poros de  $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e verificaram valores, de capacidade de adsorção de 6,82  $\text{mg/g}$  para o carvão, bem como valores de 49,76, 48,39 e 51,12  $\text{mg/g}$  para o  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}/\text{AC}$ , respectivamente, para  $\text{H}_2\text{S}$  em (a)  $\text{N}_2$ , em (b) 60%  $\text{N}_2/40\% \text{CH}_4$  e (c) 60%  $\text{N}_2/40\% \text{CO}_2$ .

Observam-se valores consideravelmente superiores aos encontrados no presente trabalho, no entanto, ressalta-se que o material adsorvente possui óxidos de zinco e cobre impregnados ao carvão ativado, o que agregam custos relativos ao material adsorvente. Além disso, a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  na alimentação era 3 vezes maior, portanto, espera-se maiores capacidades de adsorção.

Deve-se ressaltar que os resultados obtidos, até o momento, neste projeto caracterizam-se por uma mistura binária de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{N}_2$ . Desta forma, os valores de capacidade em comparação aos valores obtidos em misturas mais complexas ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) podem diferir, tendo em vista a influência mútua entre as espécies e competição por sítios ativos, alterações de propriedades difusionais, alterações de condições operacionais, como densidade, viscosidade, as quais podem alterar tanto o equilíbrio quanto o comportamento cinético de adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$ .

Neste sentido, com base nos resultados obtidos neste projeto, juntamente com os resultados reportados na literatura, evidencia-se a elevada afinidade e capacidade de adsorção verificada para o carvão ativado, considerando-se a operação em condições amenas de temperatura e pressão, o que é uma vantagem técnico-operacional.



## 5. CONCLUSÃO

A partir dos experimentos realizados, no presente trabalho verifica-se as seguintes conclusões:

- a) A unidade experimental multipropósito construída mostrou-se eficiente na avaliação de materiais adsorventes potencialmente empregados na purificação do biogás. A operação da unidade é de fácil execução, indicando boa estabilidade e reprodutibilidade nos experimentos;
- b) Considerando a caracterização dos materiais, bem como os resultados de adsorção verifica-se um elevado potencial de adsorção do H<sub>2</sub>S carvão ativado comercial, sob baixas pressões e temperaturas ambientes;
- c) Por meio do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> foi possível avaliar a influência das condições operacionais pressão, temperatura e altura do leito, sendo que menores temperaturas (25°C), maiores pressões (2 bar) e maiores alturas do leito (9,7 cm) favorecem o processo, apesar disso observou-se capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S em todas as condições avaliadas;
- d) Os dados de equilíbrio indicaram uma elevada afinidade e capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S pelo carvão ativado, sendo que o comportamento foi descrito adequadamente pela isoterma de Langmuir;
- e) Os dados cinéticos obtidos pelas curvas de ruptura indicaram uma cinética favorável para o processo, sendo observados tempos de ruptura elevados, especialmente para concentrações mais baixas (50 ppm);
- f) Verificou-se a dependência da eficiência do leito em função da concentração, sendo possível atingir até 87% de aproveitamento do leito;

Dessa forma, verificou-se uma elevada afinidade e capacidade de remoção do H<sub>2</sub>S pelo carvão ativado, sob condições de baixas pressões e temperaturas ambiente, de forma que tal processo possui um potencial de aplicação, tendo em vista a não necessidade de sistemas de aquecimento, o que potencializa o processo técnico-economicamente, não havendo requerimentos uma infraestrutura elaborada para os sistemas de tratamento de H<sub>2</sub>S.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

- a) Avaliação de outras variáveis operacionais (vazão volumétrica)
- b) Avaliar capacidade de regeneração térmica do carvão (calcinação em diferentes temperaturas)
  - Realizar TGA dos carvões
- c) Testar outros materiais em fase sólida e em fase líquida
  - Carvão ativado 8x30, com ativação usando NaOH
  - Carvão ativado 8x30, impregnado com metais
  - Outros materiais sólidos micro e mesoporosos de interesse
  - Soluções diversas com distintos íons metálicos, agentes complexantes, polímeros, etc
- d) Ensaio com mistura de gases simulando o biogás (60% CH<sub>4</sub> e 40% CO<sub>2</sub>)
- e) Ensaio com biogás real (*in natura*)
- f) Estudo da influência de condições operacionais sobre a performance do leito (simulações)
- g) Especificação e *scale-up* de sistema real de adsorção de H<sub>2</sub>S

## 7. REFERÊNCIAS

A PUÑAL,. Influence of C: N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors. **Water Research**, Milano, v. 34, n. 9, p.2614-2619, 15 jun. 2000.

ABATZOGLOU, Nicolas; BOIVIN, Steve. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining. Quebec**. v. 3, n. 1, p.42-71, jan. 2009.

ABBPP. **Africa Biogas Partnership Programme. 2019**. Disponível em: <<https://www.africabiogas.org/about-us/>>. Acesso em: 04 abr. 2019.

AGUILERA, P.G., GUTIÉRREZ ORTIZ, F.J. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H<sub>2</sub>S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. **Chem. Eng. J.**, v. 289, p. 93–98, 2016.

ALEXANDER, Samuel; HARRIS, Peter; MCCABE, Bernadette K.. Biogas in the suburbs: An untapped source of clean energy **Clear Production**. Queensland, p. 1025-1035. jan. 2019.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement 1**, 1990. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0417-0>.

ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.

ANGHEBEN, A. A. **Estudo da remoção de H<sub>2</sub>S de biogás sob diferentes condições operacionais utilizando soluções contendo ferro em um sistema em escala de bancada**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

ANP - Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RANP 8 - 2015: Biometano**. Rio de Janeiro: Informações Técnicas, 2015.

ARESPACOCCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; MESA C.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 593-603, 2014.

ARIAS, J. A. V. Remoción del sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S (g))/ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S (aq)) en el biogás. **ECAG**, n. 506, p. 16–21, 2010.

ARTHUR WELLINGER, S.; ANNA LINDBERG, S. **BIOGAS UPGRADING AND UTILISATION task 24: energy from biological conversion of organic waste**. [s.l.] IEA bioenergy, 2011.

BAK, Chul-u et al. Multi-stage adsorptive purification process for improving desulfurization performance of biogas. **Separation And Purification Technology**, v. 227, nov. 2019.

BALAT, M.; BALAT, H. Biogas as a renewable energy source – a review. **Energy Sources Part A**, v. 31, p. 1280-1293, 2009.

BALSAMO, M. et al. ZnO-CuO supported on activated carbon for H<sub>2</sub>S removal at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 399–407, 2016.

BARBA, D.; PALMA, V.; CIAMBELLI, P. Screening of catalysts for H<sub>2</sub>S abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 328-335, 2013.

BENEDETTI, V.; PATUZZI, F.; BARATIERI, M. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. **Applied Energy**, v. 227, p. 92–99, 2018.

BHARATHIRAJA, B. et al. RETRACTED: Biogas production—A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 90, p.570-582, jul. 2018.

BIRD, R.B., STEWART, W.E., Lightfoot, E.N. **Transport phenomena**, 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2007. <https://doi.org/10.1002/aic.690070245>

BONATTO, I. DA C. **Remoção De H<sub>2</sub>S Através De Adsorção Por Carvão Ativado**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

BORBA, C.E., 2009. **Estudo do Processo de Troca Iônica do sistema multicomponente Cobre-Zinco-Sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. Universidade Estadual de Campinas.

BOWEN, Emma J. et al. Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater. **Water Science & Technology**. [s.i.], p. 1004-1013. out. 2014.

CHEN, Guanyi et al. Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: A case study in China. **Science Of The Total Environment**, Tianjin, v. 647, p.1433-1443, jan. 2019.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios**. Departamento de engenharia sanitária e ambiental – ESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 5, 2ª edição, 380 p., 2007.

CHMIELEWSKI, A. G.; URBANIAK, A.; WAWRYNIUK, K. Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 219-228, 2013.

CLINE, Cameron et al. Biological process for h<sub>2</sub>s removal from gas streams the shell-paques/thiopaq™ gas desulfurization process. Calgary, p. 1-19. fev. 2003.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; BLEY JR, C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: Production of

electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826-839, 2014.

COSTA, D.; COSTA, P. D. DE; FURMANSKI, L. M. Artigo Produção , Characterization and Application of Activated Carbon from Nutshell for Adsorption of Methylene Blue v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.

CRUZ, P., MAGALHÃES, F.D., MENDES, A. Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, v. 61, p. 3519–3531, 2006.

CUI, H.; TURN, S. Q.; REESE, M. A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 274–279, 2009.

DADA, O.; MBOHWA, C. Biogas Upgrade to Biomethane from Landfill Wastes: A Review. **Procedia Manufacturing**, v. 7, p. 333–338, 2017.

DANCKWERTS, P.V. Continuous flow systems. **Chem. Eng. Sci.**, v. 2, p. 1–13, 1953.

DANTAS, T. L. P. et al. Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 11–19, 2011.

DÍAZ, I. et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, Valladolid, v. 102, n. 4, p.3768-3775, fev. 2011.

DORADO, A. D. et al. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. **Environmental Technology**, v. 31, n. 2, p. 193–204, 2010.

FAGERSTROM, Anton et al. **IEA Bioenergy Task 37 - Country Reports Summary 2017**. Cork: Environmental Research Institute, 2018. 67 p.

FERRAZ, Danielle Lacerda Lupetti; LISBÔA, Antonio Carlos Luz. Adsorção de Fenóis em leito fixo de carvão ativado granular. **Enciclopédia Biosfera**, Campinas, v. 7, n. 12, p.1-13, maio 2011.

FERREIRA, André Luis et al. **Emissões de GEE do setor de energia, processos industriais e uso de produtos**. WRI - World Resources Institute, 2016. 72 p.

FOGLER, H.S. Elements of chemical reaction engineering, 4th ed, Prentice Hall PTR international series in the physical and chemical engineering sciences. **Prentice Hall, Upper Saddle River**, 2006.

FONTENELLE, M. et al. Evaluation of Corrosion Caused by the use of In Natura Biogas in Steam Generator Boilers of Carbon Steel Structural Elements. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 725–735, 2017.

GABELMAN, Alan; HWANG, Sun-tak. Hollow fiber membrane contactors. **Journal Of Membrane Science**, Cincinnati, v. 159, n. 1-2, p.61-106, jul. 1999.

GEANKOPLIS, C.J.J. Transport Processes and Unit Operations, **Chemical Engineering. PTR Prentice Hall**, 1993.

GLUECKAUF, E., COATES, J.I. Theory of chromatography part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **J. Chem. Soc.**, v. 1, p. 1315–1321, 1947.

GREGORY, Regina. **Biogas - China**. 2010. Disponível em: <<http://www.ecotippingpoints.org/our-stories/indepth/china-biogas.html>>. Acesso em: 11 maio 2019.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F.J., AGUILERA, P.G., OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage-sludge. **Chem. Eng. J.**, v. 253, p. 305–315, 2014.

HAGEN, M. et al. **Adding gas from biomass to the gas grid**. [s.l: s.n.].  
HURVICH, C.M., TSAI, C.L. Bias of the corrected aic criterion for underfitted regression and time series models. **Biometrika**, v. 78, p. 499–509, 1991.

HUSSAIN, M. et al. Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 222–232, 2012.

JANETAISONG, P., LAILUCK, V., SUPASITMONGKOL, S. Pelletization of Iron Oxide Based Sorbents for Hydrogen Sulfide Removal. **Key Eng. Mater.**, v. 751, p. 449–454, 2017.

JENSEN, A. B.; WEBB, C. Treatment of H<sub>2</sub>S-containing gases: A review of microbiological alternatives. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, p. 382, 1995.

KADAM, Rahul; PANWAR, N.I.. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Rajasthan, v. 73, p.892-903, jun. 2017.

KUNZ, Airton; OLIVEIRA, Paulo Armando V. de. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Política Agrícola**, Concórdia, v. 3, n. 3, p.28-35, set. 2006.

KWAŚNY, J.; BALCERZAK, W. Sorbents used for biogas desulfurization in the adsorption process. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, n. 1, p. 37–43, 2016.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.  
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

LAR, Jam Saifullah; LI, Xiujin. Removal of H<sub>2</sub>S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, Bahawalpur, v. 17, n. 2, p.273-277, abr. 2009.

LIED, E. B. et al. Photocatalytic degradation of H<sub>2</sub>S in the gas-phase using a continuous flow reactor coated with TiO<sub>2</sub>-based acrylic paint. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 3330, p. 1–14, 2018.

LIN, W. -C.; CHEN, Y. -P.; TSENG, C. -P. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 283-291, 2014.

LOUHICHI, S. et al. Properties of modified crude clay by iron and copper nanoparticles as potential hydrogen sulfide adsorption. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 123–128, 2016.

MA, C. et al. Evaluation and comparison of aqueous ChCl/Urea and other physical absorbents for biogas upgrading process. **Energy Procedia**, v. 142, p. 3631–3636, 2017.

MAGALHÃES, Edney Alves et al. Confecção e avaliação de um sistema de remoção de CO<sub>2</sub> contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 26, n. 1, p.11-19, 2004.

MENEZES, Randreanne Lybine da Costa Bandeira. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MICOLI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M. H<sub>2</sub>S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1783–1787, 2014.

MODABERI, M. R. et al. Enhanced response and selectivity of H<sub>2</sub>S sensing through controlled Ni doping into ZnO nanorods by using single metal organic precursors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 273, p. 1278–1290, 2018.

MONTE BLANCO, S.P.D., SCHEUFELE, F.B., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MARIN, P., KROUMOV, A.D., BORBA, C.E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chem. Eng. J.**, v. 307, p. 466–475, 2017.

NEUFELD, P.D., JANZEN, A.R., AZIZ, R.A. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega (I, s)^*$  for the Lennard-Jones (12–6) Potential. **J. Chem. Phys.**, v. 57, p. 1100–1102, 1972.

OLIVEIRA, M. S. F. DE et al. Metodologias para Captura do Sulfeto de Hidrogênio. **Química dos Materiais**, v. 3, n. 1–2, 2013.

OZEKMEKCI, M.; SALKIC, G.; FELLAH, M. F. Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 49–60, 2015.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNEL, J.P. The properties of gases & liquids. **McGraw-Hill Educ.**, 2001. <https://doi.org/10.1002/aic.690240634>.

RAMÍREZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; GRANADA, C.; LE BORGNE, S.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4047-4053, 2011.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANDO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H<sub>2</sub>S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

RIBEIRO, A.M., NETO, P., PINHO, C. Mean Porosity and Pressure Drop Measurements in Packed Beds of Monosized Spheres: Side Wall Effects. **Int. Rev. Chem. Eng.**, v. 2, p. 40–46, 2010.

ROSENBROCK, H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **Comput. J.**, v. 5, p. 329–330, 1963.

RUTHVEN, M. Principles of adsorption and adsorption process. **John Wiley & Sons**, New York, 1984.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.

SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. et al. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 115–123, 2008.

SAUSEN, M.G., SCHEUFELE, F.B., ALVES, H.J., VIEIRA, M.G.A., DA SILVA, M.G.C., BORBA, F.H., BORBA, C.E. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Sep. Purif. Technol.**, v. 207, p. 477–488, 2018.

SCHIAVON MAIA, D. C. et al. Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**, v. 109, p. 188–194, 2017.

SHAFEEYAN, M.S., WAN DAUD, W.M.A., SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 92, p. 961–988, 2014.

SILVA, M. B. DA. **Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H<sub>2</sub>S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário**. 2008. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

SOUZA, Cláudio Leite de. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto**



**doméstico em reatores UASB.** 2010. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOUZA, M. DE et al. **Oportunidades da Cadeia Produtiva de Biogás para o Estado do Paraná.** v. 144.

SURRA, Elena et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H<sub>2</sub>S removal from biogas. **Waste Management**, v. 94, p.136-145, jul. 2019.

SRICHAT, A.; SUNTIVARAKORN, R.; KAMWILAISAK, K. A Development of Biogas Purification System Using Calcium Hydroxide and Amine Solution. **Energy Procedia**, v. 138, p. 441–445, 2017.

SZARBLEWSKI, M. DA S.; SCHNEIDER, R. DE C. DE S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, p. 62–74, 2012.

THANAKUNPAISIT, N.; JANTARACHAT, N.; ONTHONG, U. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Laterite Materials as an Adsorbent. **Energy Procedia**, v. 138, p. 1134–1139, 2017.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

WAKAO, N., FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chem. Eng. Sci.**, v. 33, p. 1375–1384, 1978.

WANG, J. et al. Highly porous copper oxide sorbent for H<sub>2</sub>S capture at ambient temperature. **Fuel**, v. 209, n. August, p. 329–338, 2017.

YOOSUK, B.; METHAKHUP, P.; PRASASSARAKICH, P. Binary sorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S over polyamine modified fumed silica pellets in a double stage fixed-bed system. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 173–179, 2017.

YUAN, W. X.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulphide from biogas on sludge derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, n. 17-18, p. 2736-2746, 2007.

ZABANIOTOU, A.; KANTARELIS, E.; SKOULOU, V.; CHATZIAVGOUSYTIS, T. Bioenergy production for CO<sub>2</sub>-mitigation and rural development via valorisation of low value crop residues and their upgrade into energy carriers: a challenge for sunflower and soya residues **Bioresource Technology**, v. 101, p. 619-623, 2010.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. **Chemical Engineering and**

**Technology**, v. 37, n. 9, p. 1447–1459, 2014.

ZULKEFLI, N.N., MASDAR, M.S., ISAHAK, W.R.W., JAHIM, J., MAJLAN, E.H., REJAB, S.A.M., LYE, C.C. Mathematical modelling and simulation on the adsorption of Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) gas. **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.**, v. 206, 2017.

## ANEXO A – TABELA DE ANÁLISE ANOVA E TESTE F

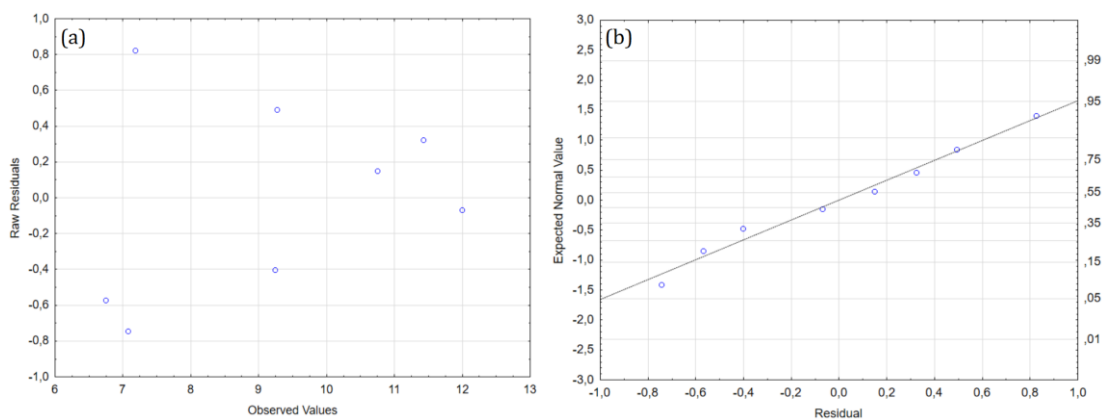
TABELA A1 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CARVÃO ATIVADO 1 PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup>

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F <sub>calc</sub>	p
<i>T</i> (°C)	1,84213	1	1,8421	3,5198	0,1339
<i>P</i> (bar)	21,57476	1	21,5748	41,2231	0,0030 *
<i>H</i> <sub>leito</sub> (cm)	4,27900	1	4,2790	8,1759	0,0460 *
Regressão	27,69589	3	9,2320	17,6396	
Resíduos	2,09346	4	0,5234		
Total	29,78935	7			

\*Variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05);

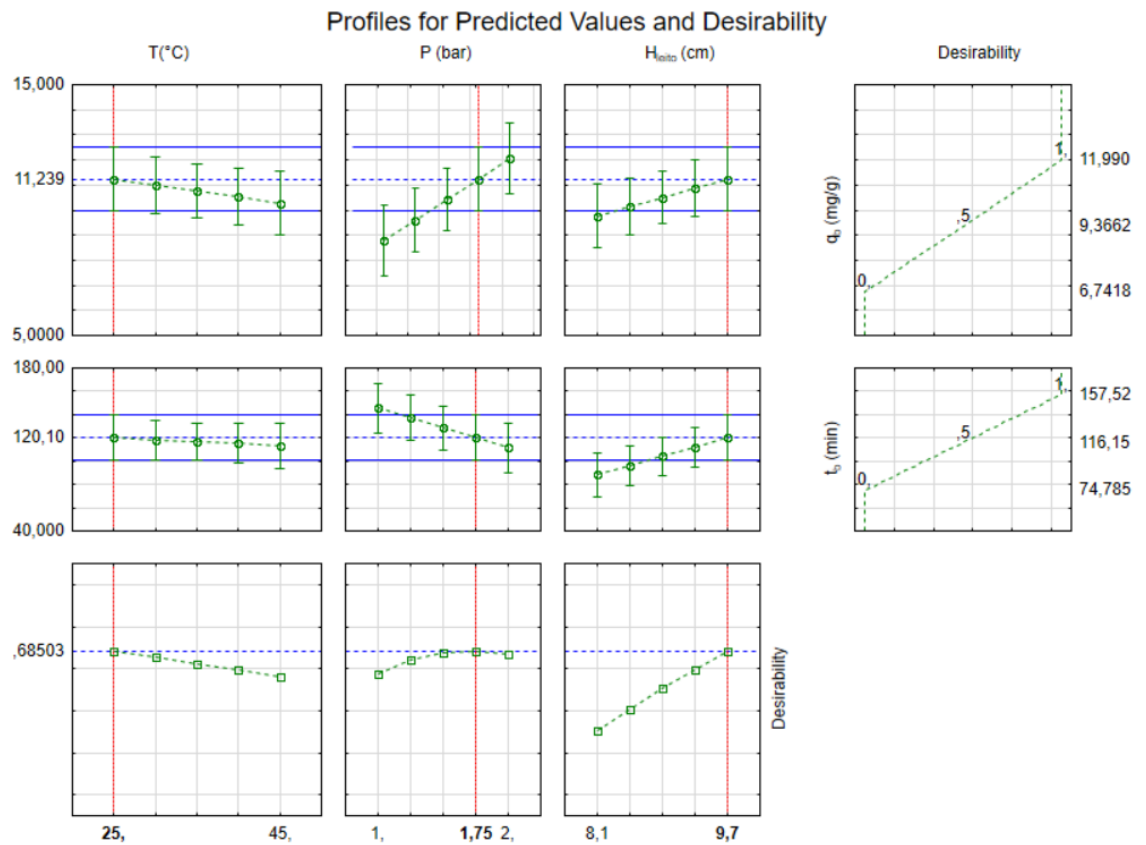
## ANEXO B – GRÁFICO RESÍDUOS VS VALORES OBSERVADOS E GRÁFICO PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS

FIGURA B1 - (a) GRÁFICO DOS RESÍDUOS VS. VALORES OBSERVADOS; (b) GRÁFICO DA PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS; PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup> EM RELAÇÃO À CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO H<sub>2</sub>S PELO CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO FIXO.



## ANEXO C – FUNÇÃO DESEJABILIDADE

FIGURA C1 - FUNÇÃO DESEJABILIDADE PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA  $Y_2$  – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NA RUPTURA ( $q_B$ ) E  $Y_2$  - TEMPO DE RUPTURA ( $t_B$ ) PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  EMPREGADO PARA A ADSORÇÃO DO  $H_2S$  PELO CARVÃO ATIVADO



## ANEXO D – PROCEDIMENTO ANALÍTICO

EQUAÇÃO D1 – Altura útil ( $H_U$ )

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T$$

EQUAÇÃO D2 - Tempo total de saturação na coluna

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt$$

Em que,  $H_U$  é a altura utilizável do leito (cm),  $t_u$  e  $t_t$  é o tempo útil e total da coluna em (min).

## ANEXO E – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

EQUAÇÃO E1 – Descrição matemática do modelo de Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e}$$

$q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$b$  é a constante de afinidade, associada à condição de equilíbrio dinâmico entre à adsorção e dessorção ( $\text{L g}^{-1}$ ),

$q_e$  e  $C_e$  são as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  no equilíbrio, na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e na fase gasosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.