



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**IMPREGNAÇÃO ALCALINA E CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE CARBONO
ATIVADO PARA A DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS**

FORTALEZA – CE

2018

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**IMPREGNAÇÃO ALCALINA E CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE CARBONO
ATIVADO PARA A DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS**

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

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.

FORTALEZA – CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N193i Nascimento, Beatriz Oliveira.
Impregnação alcalina e caracterização textural de carbono ativado para a dessulfurização de biogás /
Beatriz Oliveira Nascimento. – 2018.
58 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.
1. Adsorção. 2. Impregnação alcalina. 3. Sulfeto de hidrogênio. 4. Biogás. I. Título.

CDD 660

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**IMPREGNAÇÃO ALCALINA E CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE CARBONO
ATIVADO PARA A DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS**

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

Aprovada em: 19/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Profª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha família,
Raimunda, Ribamar e Bianca.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Raimunda, pelos seus conselhos, carinho, orações e pela companhia. Ao meu pai, Ribamar, pelo apoio. E a minha irmã, Bianca, e por me ajudar sempre, mesmo nos momentos complicados da sua faculdade. Muito obrigada, vocês são a força motriz para o meu crescimento e busca por me tornar cada vez melhor como pessoa e profissional.

Aos meus parentes e amigos que estiveram comigo nos diversos momentos da minha vida, tanto nos bons, como nos ruins. Principalmente, a minha avó materna, Maria Júlia, pelo seu exemplo como mulher forte; e ao meu avô paterno, José Francisco (*in memoriam*), pela história de superação.

Aos meus amigos, que de maneira geral, contribuíram muito com a minha formação durante as atividades, trabalhos, provas e confraternizações. Em especial ao André, Ingrid, Caiuã, Ítalo, Camila Barbosa, Camila Pontes, Aldo, Deibson, Clara, Igor, Matheus, Larissa, Laís, Deborah, Emanuel e Chastyane.

Ao Prof. Dr. Moisés por ter me dado a oportunidade de ingressar no LPA, pela sua orientação, paciência e disponibilidade para explicar e tirar dúvidas.

Ao meu colega de laboratório, Jorge. A realização desse trabalho só foi possível pela sua contribuição e esforço, obrigada por ter me ajudado tirando dúvidas e na rotina dos experimentos.

A todos do laboratório que me ajudaram tirando dúvidas e doando seus tempos para me ajudar a concluir esse trabalho (Karine, Enrique, Débora, Rafaele, Rafael Siqueira, Rafael Morales, Pedro Moura, Anderson e Bianca). A Melina e Randreanne, que mesmo de longe sempre me auxiliou quanto as questões do equipamento. A todos os outros que me acolheram e fizeram desse período mais agradável. E ainda, aqueles que mesmo não fazendo parte do LPACO₂ contribuíram com esse trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“Tudo o que temos de decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.”

J. R. R. Tolkien

RESUMO

O biogás é uma fonte de energia renovável que representa uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis (por exemplo, o gás natural) devido ao alto poder calorífico de seu principal constituinte, o metano, além de diminuir as emissões de gases de efeito estufa. Todavia, essa mistura gasosa apresenta contaminantes em sua composição, que inviabilizam sua utilização como combustível de alta qualidade. Um desses contaminantes é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que causa efeitos danosos à saúde e corrosão em equipamentos, sendo, portanto, imprescindível que este seja removido do biogás. Uma das tecnologias mais utilizadas na remoção de H_2S é a adsorção em carbonos ativados. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de retenção de H_2S em leito fixo de quatro carbonos ativados, sendo um deles a matriz base e os demais impregnados com soluções alcalinas de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e carbonato de sódio. Os adsorventes foram caracterizados através de medição de pH e levantamento de isotermas de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se que todas as amostras apresentaram áreas superficiais específicas e microporosidades elevadas, com destaque para uma ligeira diminuição dessas propriedades em relação à matriz base, indicando influência da impregnação na estrutura porosa do material. Os resultados dos ensaios de adsorção de H_2S em temperatura ambiente mostraram que o carbono impregnado com KOH foi o que apresentou a maior capacidade de retenção de H_2S , devido provavelmente a sua elevada alcalinidade e percentual de ultramicroporos, evidenciados pela caracterização, confirmando que a impregnação química, com consequente modificação da estrutura porosa, foi fundamental na retenção de H_2S . Entretanto, o mesmo não ocorreu com os materiais a base de NaOH e Na_2CO_3 , que apresentaram capacidades, respectivamente, igual e inferior às do material base. Os resultados dos ensaios em diferentes temperaturas mostraram que as capacidades de retenção de H_2S aumentaram com a temperatura, indicando quimissorção ou acesso de H_2S aos ultramicroporos dos materiais, cuja resistência à difusão é vencida em altas temperaturas. Por fim, as amostras saturadas com H_2S foram submetidas a novos testes de caracterização e observou-se uma diminuição das propriedades texturais, indicando que possivelmente ocorreu deposição dos produtos da reação de H_2S com os metais presentes nas superfícies das amostras, indicando que a adsorção foi predominantemente química.

Palavras-chave: Adsorção. Impregnação alcalina. Sulfeto de hidrogênio. Biogás.

ABSTRACT

The biogas is a renewable source of energy that represents an alternative to the use of fossil fuels (from example, natural gas) due to the high calorific value of its main constituent, methane, in addition to reducing emissions of greenhouse gases. However, this gaseous mixture presents contaminants in its composition, which make it impossible to use it as a high-quality fuel. One of these contaminants is hydrogen sulfide (H_2S), which causes harmful effects to health and corrosion in equipment. Hence, it must be removed from biogas. One of the technologies most used in the removal of H_2S is the adsorption on activated carbons. The objective of this work was to evaluate the capacity of H_2S retention in fixed bed of four activated carbons, one being the base matrix and the other impregnated with alkaline solutions of sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium carbonate. The adsorbents were characterized by pH measurement and N_2 and CO_2 adsorption/desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ at $0\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. It was observed that all the samples showed high specific surface areas and microporosities, with a slight decrease of these properties in relation to the base matrix, indicating influence of the impregnation in the porous structure of the material. The results of H_2S adsorption tests at room temperature showed that the KOH impregnated carbon presented the highest H_2S retention capacity, probably due to its high alkalinity and percentage of ultramicropores, evidenced by the characterization, which confirms that the chemical impregnation with consequent modification of the porous structure was fundamental in the H_2S retention. However, NaOH and Na_2CO_3 based materials presented equal and lower capacities than those obtained for the base matrix, respectively. The tests at different temperatures showed that the H_2S retention capacities increased with temperature, indicating chemisorption or H_2S access to the ultramicropores of the materials, whose diffusion resistance might have been overcome at high temperatures. Finally, the H_2S -saturated samples were subjected to further characterization tests and a decrease of the textural properties was observed, indicating that the products of the reaction of H_2S with the metals present on the surface of the samples could have been deposited onto the porous or surface structure of the samples as an indicative of chemisorption.

Keywords: Adsorption. Alkaline Impregnated. Hydrogen Sulfide. Biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética brasileira.	14
Figura 2 – Corrosão de ferro por H ₂ S.	20
Figura 3 – Esquema da zona de transferência de massa em um leito fixo.	24
Figura 4 – Esquema do sistema experimental.	31
Figura 5 – Esquema do sistema experimental no interior do forno.	31
Figura 6 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ em escala linear e logarítmica.	34
Figura 7 – Distribuição do tamanho de poros para os materiais utilizando adsorção de N ₂ a -169,15 °C e kernel NLDFT.	36
Figura 8 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 0°C.	37
Figura 9 – Distribuição do tamanho de poros para os materiais utilizando adsorção de CO ₂ a 0 °C e kernel NLDFT.	38
Figura 10 – Comparativo entre as PSDs obtidas pelas isotermas de N ₂ (-196,15 °C) e CO ₂ (0 °C) utilizando NLDFT.	40
Figura 11 – Efeito da impregnação.	41
Figura 12 – Efeito da temperatura para o AC.	44
Figura 13 – Efeito da temperatura para o AC-NaOH.	44
Figura 14 – Efeito da temperatura para o AC-KOH.	45
Figura 15 – Efeito da temperatura para o AC-Na ₂ CO ₃	46
Figura 16 – Capacidades de adsorção (em mg/g CARBONO) para cada temperatura.	47
Figura 17 – Comparação das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o AC virgen e saturado a 25 °C com H ₂ S.	49
Figura 18 – Comparação entre as isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o AC-NaOH virgem e saturado a 25 °C com H ₂ S.	49
Figura 19 – Comparação entre as isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o AC-KOH virgem e saturado a 25 °C com H ₂ S.	50
Figura 20 – Comparação entre as PSDs para os carbonos virgens e após saturação com H ₂ S a 25 °C utilizando NLDFT e adsorção de N ₂ a -196,15 °C.	51
Figura 21 – Isotermas de CO ₂ a 0 °C para o material saturado.	52
Figura 22 – Comparação entre as PSDs para os carbonos virgens e após saturação com H ₂ S a 25 °C utilizando NLDFT e adsorção de CO ₂ a 0 °C.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Das composições do biogás e do gás natural.	17
Tabela 2 – Dos efeitos do H ₂ S para o organismo.	19
Tabela 3 – das principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.	22
Tabela 4 – Exemplos de processos comerciais de adsorção utilizada para a purificação de gás.	25
Tabela 5 – Valores de pH das amostras de carbono ativado e impregnado.	33
Tabela 6 – Caracterização textural dos adsorventes.	34
Tabela 7 – Áreas dos picos e percentual de poros menores que 4 Å.	39
Tabela 8 – Média final das massas de adsorventes e percentua de perda de massa para cada carbono.	41
Tabela 9 – Resumo para capacidade de adsorção a 25 °C e porcentagem de ultramicroporos.	42
Tabela 10 – Resumo das capacidades de adsorção de H ₂ S (em mg/g) com a variação da temperatura.	46
Tabela 11 – Valores de pH das amostras de carbono ativado e impregnado antes e depois do processo de dessulfurização.	48
Tabela 12 – Caracterização textural dos adsorventes virgens e saturados.	50
Tabela 13 – Áreas dos picos, percentual de poros menores que 4 Å e comparação percentual entre as áreas em relação ao AC sem impregnação e saturação.	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	15
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Biogás	17
2.2	Sulfeto de Hidrogênio	18
2.3	Tecnologias de Remoção de H₂S	21
2.4	Fundamentos de Adsorção	21
2.4.1	<i>Dinâmica da Adsorção em Leito Fixo</i>	23
2.4.2	<i>Adsorventes</i>	24
2.4.2.1	<i>Adsorventes para o Sulfeto de Hidrogênio</i>	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	Materiais	28
3.1.1	<i>Adsorventes e adsorbatos</i>	28
3.2	Métodos	28
3.2.1	<i>Impregnação alcalina do adsorvente</i>	28
3.2.2	<i>Caracterização dos adsorventes</i>	29
3.2.2.1	<i>Medidas de pH</i>	29
3.2.2.2	<i>Caracterização textural – Isotermas de N₂ e CO₂</i>	29
3.2.3	<i>Ensaio de adsorção de H₂S em leito fixo</i>	30
3.2.3.1	<i>Aparato experimental</i>	30
3.2.3.2	<i>Metodologia de obtenção das curvas de breakthrough</i>	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	Caracterização do adsorvente	33
4.1.1	<i>Medidas de pH</i>	33
4.1.2	<i>Caracterização textural</i>	33
4.1.2.1	<i>Isotermas de N₂</i>	33
4.1.2.2	<i>Isotermas de CO₂</i>	36
4.1.2.3	<i>Comparando as isotermas</i>	39
4.2	Adsorção em leito fixo	40
4.2.1	<i>O efeito da impregnação alcalina</i>	41

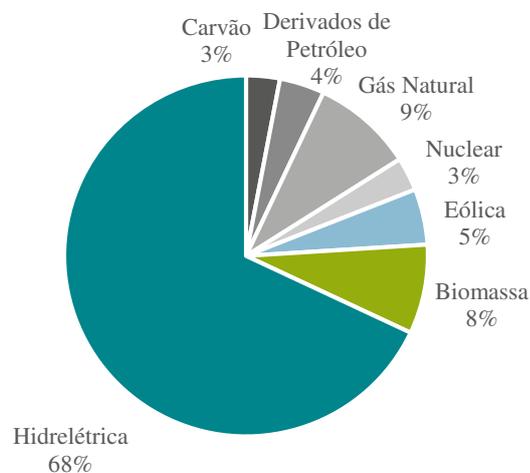
4.2.2	<i>Efeito da Temperatura</i>	43
4.3	Caracterização do adsorvente saturado	47
4.3.1	<i>Medidas de pH</i>	47
4.3.2	<i>Caracterização textural</i>	48
4.3.2.1	<i>Isotermas de N₂</i>	48
4.3.2.2	<i>Isotermas de CO₂</i>	52
5	CONCLUSÃO	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais há uma preocupação mundial em encontrar alternativas para o uso de combustíveis fósseis e, com isso, reduzir os impactos ambientais ligados a toda a cadeia de exploração, produção e consumo desses combustíveis. Dessa forma, diversos países buscam fontes renováveis e tecnologias limpas para a produção de energia. Dentro do cenário mundial, o Brasil se destaca por sua liderança como país com maior porcentagem de fontes renováveis em sua matriz e está entre os dez países com maior capacidade de geração de energia por fontes alternativas instalada com 2,6% em 2014, o que se reflete em 17,2 GW (EPE, 2017).

A Figura 1 se refere à composição da matriz brasileira de energia onde é possível inferir que 80% da produção nacional é composta por fontes renováveis. O biogás está inserido na fração de biomassa com 8% da produção nacional, em que a grande maioria dessa fração corresponde ao bagaço de cana (com 89%), o biogás contribui com cerca de 496 GWh (“Biogás E Do Biometano”, 2017).

Figura 1 – Matriz energética brasileira.



Fonte: (“Biogás E Do Biometano”, 2017)

O biogás é composto majoritariamente por metano, em torno de 60%. Esse gás apresenta um potencial poluidor 20 vezes maior que o gás carbônico (FIGUEIREDO, 2011). Esse combustível pode ter diversas origens naturais como a decomposição em terreno alagados, por exemplo, em pântanos, e no estomago de animais ruminantes. As origens podem ser ainda provocadas pelas atividades humanas, como as geradas em aterros sanitários pela degradação

dos resíduos sólidos. Estima-se que 60% do metano produzido seja em decorrência da ação humana.

A principal fonte de energia do biogás se deve à presença do metano. No entanto, em decorrência do processo de formação, este pode apresentar variados teores de dióxido de carbono o que pode reduzir seu poder calorífico. Além desses dois componentes é comum a presença de outros gases como sulfeto de hidrogênio (H_2S), o oxigênio (O_2) e o hidrogênio (H_2), sendo os dois últimos inofensivos para a utilização desse combustível. Contudo, o H_2S representa um problema, uma vez que é um gás venenoso e altamente corrosivo e em concentrações superiores a 50 ppm, a dessulfurização deve ser realizada para evitar perdas com a corrosão dos equipamentos (BREU; GUGGENBICHLER; WOLLMANN, 2008).

Existem diversas estratégias para a remoção do gás sulfídrico que vão desde os processos físico-químicos, mais comumente utilizado, em que pode haver a oxidação química ou térmica do H_2S , até os biológicos, que se baseiam na utilização de biofilmes (POTIVICHAYANON; POKETHITIYOOK; KRATRACHUE, 2006; SYED *et al.*, 2006). Os métodos químicos normalmente utilizados são dispendiosos no custo devido à grande necessidade de energia e reagentes. A adsorção em carbonos ativados também é uma alternativa para a dessulfurização.

Os carbonos ativados são amplamente utilizados para separação e remoção de vapores e gases, e o sulfeto de hidrogênio é um dos que apresenta alta eficiência de separação. Isso acontece devido as suas características como alta microporosidade e área superficial específica, além de ser um adsorvente barato quando comparado com zeólitas e sílicas, por exemplo. A eficiência de adsorção pode ser intensificada nesses materiais devido ao tratamento com produtos alcalinos como o KI, o $KMnO_4$, o KOH e o NaOH, onde o H_2S é mais rapidamente dissociado por completo e oxidado (BAGREEV; ADIB; BANDOSZ, 2001; CHOO *et al.*, 2013; SYED *et al.*, 2006). Outros compostos também podem ser utilizados para o tratamento químico e físico desse contaminante como o K_2CO_3 e o Na_2CO_3 .

1.1 Objetivos

Mediante essa problemática, o trabalho apresenta os seguintes objetivos:

1.1.1 *Objetivo Geral*

Estudar a remoção de sulfeto de hidrogênio por meio da adsorção em carbono ativado e após impregnação alcalina.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

a) A modificação química do carbono através da impregnação alcalina (com NaOH, KOH e Na₂CO₃);

b) Caracterização química das amostras através das medidas de pH, e textural através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ à 196,15°C e CO₂ á 0°C;

c) Estudo da influência da impregnação alcalina para a eficiência da dessulfurização;

d) Estudo da influência da temperatura para a capacidade de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biogás

O biogás é produto da decomposição anaeróbia e pode ocorrer em diversos ambientes, como em pântanos, em aterros sanitários, e em reatores utilizados para o tratamento de esgoto. O processo de digestão anaeróbia é resultado da ação de diversos micro-organismos e pode ser dividido em quatro fases: a hidrólise (quebra de substâncias complexas em moléculas mais simples), a acidogênese (caracterizada pela formação de ácidos orgânicos), a acetogênese (em que os produtos da fase acidogênica são convertidos em acetato, H₂ e CO₂, que serão utilizados pelos micro-organismos metanogênicos) e a metanogênese (onde os compostos orgânicos são convertidos em metano e dióxido de carbono) (CASSINI; COELHO; GARCILASSO, 2013).

Dessa forma, seus principais componentes são o gás metano (cerca de 55 a 70% em volume) e o dióxido de carbono (em torno de 25 a 40% em volume). No entanto, sua composição pode variar dependendo da origem do material e do processo de fermentação anaeróbia. Quando há quantidades significativas de sulfato ocorre a sulfetogênese, onde esses íons são utilizados como aceptores de elétrons e reduzidos a sulfeto de hidrogênio (CASSINI; COELHO; GARCILASSO, 2013). Isso faz com que sua composição varie entre 0,5 e 1% em volume no biogás.

O biogás pode ser utilizado nas mesmas aplicações do gás natural desde que este passe por um processo adequado de purificação (ZICARI, 2003). A comparação entre as composições do biogás e do gás natural são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Das composições do biogás e do gás natural.

Composição	Concentração (% vol)	
	Biogás	Gás Natural
Metano (CH ₄)	55,0 – 70,0	70,0 – 90,0
Gás Carbônico (CO ₂)	25,0 – 40,0	3,0 – 6,0
Gás Sulfídrico (H ₂ S)	0,5 – 1,0	< 0,001
Outros	< 0,01 (CO + NH ₃)	12 – 18 (Etano, Propano)

Fonte: (CASSINI; COELHO; GARCILASSO, 2013).

O poder calorífico do biogás está associado à alta concentração de metano e chega na faixa de 22.500 kJ/m³ a 25.000 kJ/m³ (SALOMON, 2007). Esse gás também está associado ao aumento do efeito estufa, tendo potencial poluidor 21 vezes maior que o dióxido de carbono, quando liberado diretamente na atmosfera. Além disso, a menor densidade do metano em comparação com outros hidrocarbonetos faz com que ele ocupe um volume maior e tenha difícil liquefação, o que dificulta o seu transporte (CASSINI; COELHO; GARCILASSO, 2013).

Os fatores que dificultam a utilização do biogás são suas contaminações pelo gás carbônico que reduz seu poder calorífico e, principalmente, pelo sulfeto de hidrogênio que o torna altamente corrosivo (CASSINI; COELHO; GARCILASSO, 2013).

2.2 Sulfeto de Hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio pode ser caracterizado como um gás incolor, inflamável, mais pesado que o ar (com 34,08 g/mol, enquanto o ar tem massa molar igual a 28,8 g/mol), hidrossolúvel (sua solubilidade em água é de 3850 mg/L a 20°C) e tóxico (MAINIER; VIOLA, 2005). E ainda apresenta um odor desagradável de ovo podre. Esse gás também é conhecido por gás sulfídrico e, quando em solução, por ácido sulfídrico.

O H₂S é formado pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou pela ação termoquímica (altas temperaturas, podendo ocorrer de duas formas pela oxidação de hidrocarbonetos ou pela decomposição térmica de compostos orgânicos sulfetados). Assim, a fonte de enxofre pode ser sulfato solúvel (SO₄²⁻), sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄). Na natureza, sua ocorrência é aleatória e suas consequências indetermináveis, pois dependendo das condições de geração sua concentração pode variar de 10 a 100.000 ppm. Ele é comumente encontrado nas jazidas de combustíveis fósseis (como o gás natural, petróleo e carvão), em pântanos, em jazidas de compostos sulfetados e também pode ser emitido durante erupções vulcânicas. Já na indústria o H₂S pode estar ligado a sistemas de tratamento de efluentes e fermentação (ação biológica) ou na lavagem de gases ácidos (MAINIER; VIOLA, 2005).

Quando o sulfeto de hidrogênio é inalado em baixas concentrações, ele entra na corrente sanguínea onde é oxidado e não leva a maiores riscos. No entanto, a medida que a concentração aumenta essa proteção não é suficiente e o H₂S em excesso passa a reagir com sais metálicos o que leva a perda de sensibilidades importantes. Continuando o aumento da concentração, ele atua no sistema nervoso impedindo o funcionamento dos pulmões e causando

asfixia (MAINIER; VIOLA, 2005).

A Tabela 2 resume o efeito do sulfeto de hidrogênio para o organismo humano em determinadas concentrações.

Tabela 2 – Dos efeitos do H₂S para o organismo.

Concentração de H₂S (ppm)	Tempo de exposição	Efeitos para o organismo humano
0,05 – 5	1 min	Identificação do odor
10 – 30	6 – 8 h	Irritação dos olhos
50 – 100	30 min – 1 h	Conjuntivite e dificuldade para respirar
150 – 200	2 – 15 min	Perda do olfato
250 – 350	2 – 15 min	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15 min	Inconsciência e convulsão
500 – 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2 min	Colapso e morte

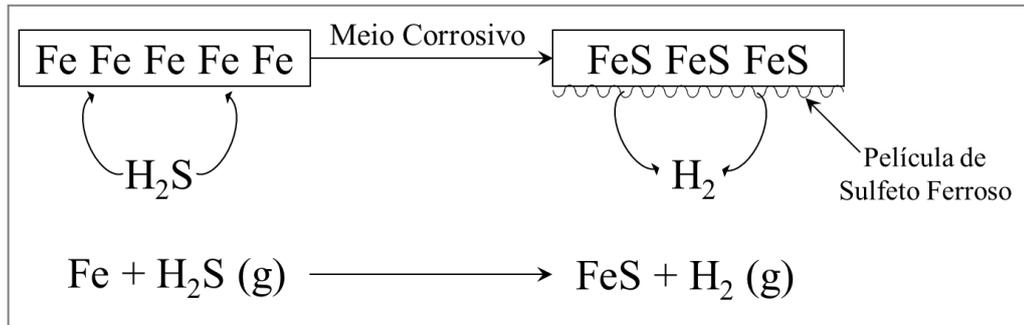
Fonte: (MAINIER; VIOLA, 2005).

Além dos efeitos para o organismo, o sulfeto de hidrogênio apresenta grande potencial corrosivo principalmente para materiais metálicos, sendo recomendada a dessulfurização do biogás quando a concentração de sulfeto de hidrogênio for superior a 50 ppm (BREU; GUGGENBICHLER; WOLLMANN, 2008). Assim, os danos totais, parciais, superficiais ou estruturais associados ao sulfeto de hidrogênio podem ser classificados como corrosão química e eletroquímica associadas ou não à atividades mecânicas (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).

Na corrosão química o sulfeto de hidrogênio ataca diretamente o material sem que haja a transferência de cargas; portanto, há ausência de corrente elétrica. Nesse processo ocorre uma reação química cujos produtos de corrosão são formados na superfície do material, o que normalmente acontece em altas temperaturas em equipamentos como fornos e caldeiras (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014). A primeira etapa desse mecanismo é a adsorção do H₂S na superfície do metal; em seguida ocorre a reação química e a formação de uma película, cujas propriedades vão depender de fatores como a rugosidade do material e a afinidade deste pelo H₂S (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007). Em alguns casos essa película pode proteger contra a corrosão o que é chamado de passivação e, ainda, alguns aços de baixa liga essa

proteção também se estende para intemperes do processo, como altas temperaturas e pressões. A Figura 2 exemplifica a corrosão de um elemento de ferro. Além desse metal o cádmio, a prata, o cobre e o zinco são sujeitos a esse processo (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Figura 2 – Corrosão de ferro por H₂S.



Fonte: Adaptado de FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014.

A corrosão eletrolítica ocorre quando há a passagem de uma corrente elétrica através de um condutor metálico, com a difusão dos íons necessários para o fechamento do circuito. A intensidade desse processo é determinada pela quantidade de carga transferida. Esse é um fenômeno espontâneo que se inicia caso o metal ou a liga entrem em contato com um eletrólito, como a água do mar, o ar úmido e até mesmo o solo. Isso proporciona as reações espontâneas de redução (catódica) e oxidação (anódica) e, dessa forma, a deterioração do metal (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

A seguir são apresentadas as reações de eletroquímicas de uma solução de sulfeto de hidrogênio em água (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).



Observa-se pelas constantes cinéticas de reação que a equação 2 é mais provável de acontecer que a equação 3, cerca de oito ordens de grandeza maior. No entanto, o pH da fração de sulfeto ácido fica em torno de 4,5 e 12 (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).

Os tipos mais comuns de corrosão eletroquímica associadas ao H₂S são a corrosão por pite, corrosão gráfrica em ferro fundido, corrosão microbiológica (promovida pelas bactérias redutoras de sulfato), corrosão sob tensão e corrosão por fadiga (MAINIER; SANDRES; TAVARES, 2007).

2.3 Tecnologias de Remoção de H₂S

Com base no que foi apresentado, observa-se que é necessária a remoção do sulfeto de hidrogênio para que seja possível a utilização do biogás, já que, além da corrosão de equipamentos e dos efeitos tóxicos, o lançamento de H₂S diretamente na atmosfera proporciona a oxidação deste pelo ozônio, resultando na geração de dióxido de enxofre (SO₂) que está associado a corrosão e poluição ambiental (MAINIER; ROCHA, 2003).

Há três princípios que podem ser utilizados para a remoção de H₂S. O primeiro deles é o bioquímico, em que ocorre a oxidação do sulfeto de hidrogênio por via microbiana. As principais plantas dessa categoria são a biofiltração, o tratamento biológico do lodo ativado e os biolavadores. No entanto, esses processos são mais eficientes para a remoção em grandes quantidades de ar com uma pequena concentração de contaminantes. O princípio químico se baseia na oxidação por meio de reação com substâncias mais agressivas, que em muitos casos, precisam de uma atenção especial por causar problemas ambientais. Esses métodos são a ozonização, a lavagem química do gás, a oxidação térmica e a catalítica. Já no princípio físico, como na adsorção com carbono ativado ou na absorção pela lavagem com água, o H₂S não é eliminado, mas transferido para um outro material que deve ser tratado ao final do processo (SILVA, 2008).

Para a escolha do melhor processo de purificação alguns fatores devem ser levados em conta, como a composição do gás, o custo energético do tratamento, a concentração de H₂S, as características e interações dos contaminantes e a quantidade absoluta de gás sulfídrico que será removida (MAINIER; ROCHA, 2003).

2.4 Fundamentos de Adsorção

Existem várias técnicas para a separação de compostos e elas representam os maiores custos das indústrias químicas e petroquímicas, pois esses processos são desfavorecidos pela segunda lei da termodinâmica. A adsorção é uma delas e se baseia no fato de a superfície dos sólidos apresentarem uma estrutura descontínua e desbalanceada de forças que ao entrar em contato com um gás propicia a formação de ligações entre essa superfície e as moléculas do fluido (YANG, 1997). Assim, há o enriquecimento do adsorvente, que o material sólido onde ocorre a adsorção, com o adsorbato, o componente da fase fluída na forma adsorvida, e esse material, quando na forma livre no fluido é o chamado adsortivo. O processo

denominado dessorção indica que o fenômeno se dá no sentido contrário do estado de equilíbrio (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999).

A destilação é uma técnica de separação amplamente utilizada pela sua simplicidade e escalabilidade. Nos casos em que a destilação não é possível, como quando a volatilidade relativa está na faixa de 1,2 e 1,5 ou o produto de interesse estiver em baixa concentração, o que exigiria altas razões de refluxo e um grande consumo energia. A adsorção se mostra uma alternativa e pode ser usada em uma série de processos de separação ou purificação, dependendo da concentração do adsorbato (YANG, 1997).

A adsorção pode ser classificada em dois fenômenos: a fisissorção e a quimissorção. A primeira está relacionada com as forças intermoleculares (como as forças de van der Waals, polarização e dipolo) e a outra está associada a formação de ligações químicas. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – das principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização).
Baixa especificidade.	Alta especificidade, pois depende da reatividade entre a superfície e o adsorbato.
Monocamada e em pressões relativamente altas; pode haver a formação de multicamadas.	Apenas monocamada, devido a necessidade de ligação entre as moléculas e os sítios reativos na superfície.
Não há dissociação nem perda da identidade das espécies do adsorbato.	Pode haver dissociação e perda da identidade.
Em baixas faixas de temperatura	Em altas temperaturas.
Rápida, não ativada e reversível.	Pode ser lenta, ativada e irreversível.
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato.	Há a transferência de elétrons o que leva a formação das ligações entre a superfície e o adsorbato.

Fonte: adaptada de Ruthven, 1984 e Rouquerol *et al*, 1999.

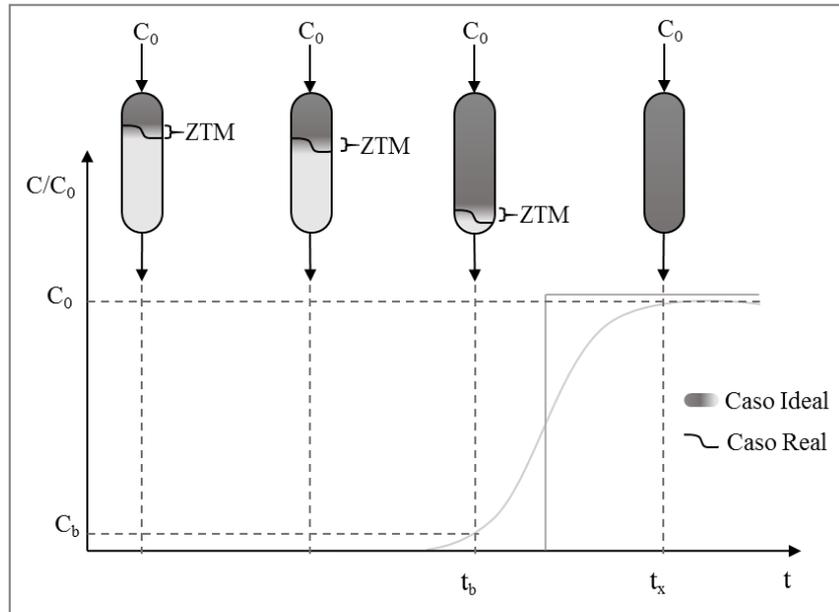
2.4.1 Dinâmica da Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é um sistema de separação de fluxo contínuo que pode ser utilizado no tratamento de grandes volumes de efluentes, além da possibilidade de regeneração que permite a reutilização do adsorvente e, assim, um aproveitamento eficiente do material (DANTAS, 2009). O sistema é composto por uma coluna, na qual os adsorventes entram em contato com a corrente a ser tratada, rica em adsorbato, que pode ser bombeada para a torre de forma ascendente ou descendente. A saída inicialmente, se encontra livre de contaminante até que ocorra a saturação da coluna, onde se inicia a detecção do contaminante (GASPAR, 2003)

A zona de transferência de massa (ZTM) corresponde à região onde o adsorbato passa de 10 a 90% do seu valor inicial, sendo limitada pelo adsorvente já saturado e pelo não saturado. A eficiência da torre depende do comprimento e da forma da ZTM, pois é nela que ocorre a maior parte da transferência de massa. A Figura 3 mostra uma representação de uma torre com alimentação descendente: à medida que a ZTM se desenvolve, ela avança ao longo da coluna até que a saturação esteja completa. A velocidade em que isso se dá depende da capacidade de adsorção do adsorvente e da taxa de alimentação (NAJA; VOLESKY, 2006).

Quando a coluna é saturada, o adsorbato começa gradualmente a ser detectado na corrente de saída da torre. O *breakpoint*, em t_b , indica que o final da coluna já está parcialmente saturado, ou seja, a corrente de saída apresenta uma C_b (concentração de saída no *breakpoint*) de 5 a 10% da concentração de alimentação. A curva de *breakthrough*, como a da Figura 3, mostra a forma da zona de transferência e, diferentemente da teoria – em que teria um perfil linear devido ao aumento instantâneo do soluto até sua concentração inicial – ela tem a aparência de um S, pois sofre influência do mecanismo de adsorção e também da própria resistência à transferência de massa e das condições em que ela ocorre (NAJA; VOLESKY, 2006). Quanto menor a influência desses fatores, menor é a ZTM, portanto mais próximo da idealidade o sistema se encontra (DANTAS, 2009).

Figura 3 – Esquema da zona de transferência de massa em um leito fixo.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO *et al.*, 2014.

No ponto em que a concentração de saída é igual a de alimentação, tem-se o tempo estequiométrico ou ponto de exaustão (t_x), que é igual ao necessário para adsorver a mesma quantidade se a curva fosse ideal, em degrau. A partir desse ponto é atingido o equilíbrio de adsorção dessa coluna para uma dada temperatura (DANTAS, 2009).

2.4.2 Adsorventes

Para que a adsorção ocorra de modo satisfatório é necessário que o adsorvente escolhido seja adequado, isto é, presente, em geral, uma estrutura microporosa, cuja distribuição de diâmetro de poro vai desde poucos Angstroms até algumas dezenas deles. Os materiais tradicionalmente usados são a sílica gel, a alumina ativada, o carvão ativado, os cristais de alumínio silicatos e as zeólitas. Os primeiros vão ter propriedades como o tamanho dos microporos, diâmetro médio de poros e faixa de distribuição do tamanho dos poros determinados pelo processo de fabricação, em quanto as zeólitas tem essas propriedades definidas pela estrutura do cristal (RUTHVEN, 1984).

O carbono ativado foi utilizado inicialmente para descolorir açúcar em 1794, largamente utilizado e desenvolvido durante a Primeira Guerra Mundial para a separação de compostos químicos nocivos do ar. Desde então tem sido utilizado como adsorvente para diversos fins (YANG, 2003). Na Tabela 4 estão exemplificadas algumas aplicações de para os principais tipos de adsorventes.

Tabela 4 – Exemplos de processos comerciais de adsorção utilizada para a purificação de gás.

Separação	Adsorvente
H ₂ O/gás natural, ar, gás de síntese, etc.	Sílica, alumina, zeólita (3A)
CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural, etc.	Zeólita, peneira molecular de carbono
Hidrocarbonetos, compostos orgânicos halogenados, solventes/Corrente de ventilação	Carbono ativado, silicatos, entre outros
Compostos sulfurados/gás natural, hidrogênio, gás liquefeito de petróleo (GLP), etc.	Zeólitas e alumina ativada
SO ₂ /corrente de ventilação	Zeólitas, carbono ativado
Odores/ar	Silicatos
Poluentes do ar/ compostos orgânicos voláteis	Carbono ativado, silicatos e resinas
Emissões de respiros/ar ou N ₂	Carbono ativado, silicatos
Hg/ efluente gasoso de células de cloro-álcalis	Zeólitas

Fonte: Adaptado de Yang, 2003.

2.4.2.1 Adsorventes para o Sulfeto de Hidrogênio

O adsorvente mais utilizado para a separação de H₂S é o carbono ativado. Este é largamente utilizada para a separação de vapores e gases devido principalmente a suas propriedades, como a alta área superficial específica (maior que 1000 m²/g), grande volume de poro, e ainda sua alta concentração de átomos de carbono dispostos em camadas que faz com que sua superfície seja hidrofóbica. Além disso, ele apresenta propriedades catalíticas em diversas reações químicas (BAGREEV; ADIB; BANDOSZ, 2001).

O carbono ativado é produzido a partir de diversos materiais orgânicos como a madeira, turfa, carvão, coque de petróleo, ossos e cascas de coco em três etapas. A primeira é a de preparação da matéria prima e a peletização. Em seguida, ele é carbonizado a baixa temperatura em torno de 400 a 500 °C. E por fim, a ativação, onde é desenvolvida a porosidade e o aumento da área superficial que pode ser feita de duas formas, sendo uma delas a gaseificação, onde há passagem de gás carbônico em altas temperaturas, cerca de 800 a 1000 °C. A outra é a ativação química, em que um composto inorgânico, como o ácido fosfórico, cloreto de zinco, sulfeto de potássio ou ainda tiocianato de potássio, é colocado em contato com uma base de lignina, sob agitação e é pré-carbonizado a temperaturas entre 500 e 900 °C. Em seguida, os componentes químicos restantes são retirados por meio de lavagens com água ou ácidos (YANG, 2003). Em determinadas situações, os carbonos passam por um

processo de impregnação química, onde compostos como o KI, o KMnO_4 , o KOH ou o NaOH são utilizados. Assim, é possível a fabricação de diversos tipos de carbonos ativados com propriedades distintas (BAGREEV; ADIB; BANDOSZ, 2001).

Diversas impregnações com componentes alcalinos (como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio e carbonato de potássio) são usadas para a remoção do sulfeto de hidrogênio por facilitar sua dissociação. No entanto, a presença de monóxido de carbono e água facilita a formação de carbonatos que, assim como no caso da impregnação com hidróxido de sódio, podem ficar depositados nos poros formando agregados de materiais e dificultar o fluxo do gás (BAGREEV; BANDOSZ, 2002).

Embora o uso de carbonos impregnado tenha aumentado a eficiência da adsorção de H_2S , seu uso deve levar em consideração as seguintes desvantagens: baixa temperatura de autoignição, perda de algumas características texturais que implicam num pior desempenho da fisissorção, precauções adicionais devido à natureza alcalina do composto, além da dificuldade na regeneração por lavagem com água (YAN *et al.*, 2002).

Bagreev e Bandosz (2002) estudaram os efeitos da impregnação alcalina com hidróxido de sódio em diversas concentrações da solução de NaOH (0, 1, 5, 7, 10, 15 e 20% em peso) na capacidade de adsorção em quatro diferentes carbonos ativados. Observou-se que houve uma redução do volume de poros nos materiais impregnados em comparação com os carbonos virgens, o que indica um efeito de bloqueio produzido pelas moléculas do material impregnante. O efeito da modificação química de modo geral foi positivo, mas há uma concentração ótima depois da qual a capacidade começa a reduzir, pois a fisissorção passa a ser muito prejudicada. A impregnação promoveu um aumento do pH na superfície do carbono e, após a exaustão com H_2S , uma redução, o que indicou uma possível formação de ácido sulfúrico como um dos produtos da oxidados.

O processo de adsorção do H_2S não é completamente compreendido. No entanto, com a impregnação há um aumento da concentração dos íons HS^- , que são fundamentais para a oxidação para enxofre elementar ou para SO_2 . As seguintes equações foram propostas para a oxidação do sulfeto de hidrogênio em presença de hidróxido de sódio e oxigênio, que pode estar adsorvido na superfície do carbono (BAGREEV; BANDOSZ, 2002).





Tsai, Jeng e Chiang (2001) relataram os efeitos da impregnação alcalina (utilizando os reagentes KOH, NaOH, K₂CO₃ e Na₂CO₃) em dois carbonos ativados comerciais. De um modo geral, a capacidade de adsorção em mg/g foi melhorada em relação aos carbonos originais. A área superficial específica dos materiais impregnados foi 18,6% menor que o carbono não impregnado. Além desta, outras propriedades texturais foram prejudicadas pela modificação. No entanto, esse bloqueio dos poros passa a ser importante apenas quando as concentrações são superiores a 50 mg de NaOH/g de carbono.

As seguintes equações foram indicadas para a oxidação do H₂S em presença de hidróxido de potássio e oxigênio adsorvidos (TSAI; JENG; CHIANG, 2001; YAN *et al.*, 2002).



Os ensaios utilizando carbono ativado impregnado com carbonato de sódio 6% em peso foram realizados por diversos pesquisadores (SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2011; TSAI; JENG; CHIANG, 2001; XIAO *et al.*, 2008a, 2008b). Nos resultados do efeito da impregnação obtidos por Xiao *et al* (2008b), o desempenho do carbono ativado foi claramente melhorado e seu tempo de *breakpoint* atrasado. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30 °C com a concentração inicial de sulfeto de hidrogênio de 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm.

Tsai, Jeng e Chiang (2001) sugeriram os mecanismos de reação que descrevem a oxidação do sulfeto de hidrogênio na presença de carbonato de sódio, que são mostradas a seguir. A dessorção na temperatura de 130 °C e vazão de 18 mL/min não foi suficiente para quebrar as ligações químicas dos materiais estudados, o material apresentou uma eficiência de 9,12% no processo de regeneração, o que indica a reação química nos sítios ativos do carbono.



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Adsorventes e adsorbatos

O material adsorvente utilizado para a modificação química e ensaios de adsorção em leito fixo foi o carbono ativado comercial do tipo granulado que será denominado AC. Segundo dados da compra desse material, essa linha foi produzida a partir de matérias primas rígidas, para que sejam evitadas perdas proveniente do manuseio e fricção, e passou por ativação física. Ele é específico para o tratamento de gases, recuperação de solventes, suporte catalítico, entre outros.

O carbono inicialmente com tamanho de partícula entre 3,50 e 8,00 mm foi triturado e peneirado de forma a ficar na faixa de 18×30 *mesh*, para evitar problemas de perda de carga e formação de caminhos preferenciais no leito fixo.

O hélio foi utilizado como gás de arraste na regeneração do material; o ar sintético e o nitrogênio são empregados no funcionamento do detecto; o sulfeto de hidrogênio diluído em hélio na concentração de 200 ppm usado para os ensaios de adsorção; e por fim, o nitrogênio e o gás carbônico foram usados na caracterização textural. Todos gases foram fornecidos pela White Martins Praxair Inc. com 99,99% de pureza.

3.2 Métodos

3.2.1 Impregnação alcalina do adsorvente

O processo de impregnação foi feito adaptando-se a metodologia de Bagreev e Badosz (2002), em que cinco gramas do carbono ativado, na granulometria adequada, foram pesados e lavados com 30 mL de solução a 50% em volume com etanol; na sequência foram feitas três lavagens consecutivas com 50 mL de água destilada. Por fim, ele foi posto em contato com 30 mL de uma solução alcalina, sob agitação por 5 h em temperatura ambiente. Após esse período, o carbono foi separado do sobrenadante e lavado mais uma vez com 50 mL de água destilada antes de ser seco em estufa por 24 h a 100 °C.

As soluções alcalinas com concentração de 10% em peso foram preparadas pela dissolução de aproximadamente 5 g da substância em água destilada suficiente para completar

50 mL. Os reagentes utilizados foram hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃), todos P. A., e produzidos pela Vetec, química fina. Para este último foram pesados 2,5 g rendendo uma solução que apresente concentração de 5% em peso.

3.2.2 Caracterização dos adsorventes

3.2.2.1 Medidas de pH

Como as reações envolvidas na quimissorção são do tipo ácido-base o pH pode ser utilizado como indicador da adequação do adsorvente e uma evidência da reação química.

Para os testes foi necessário 0,40 g, aproximadamente, do carbono ativado, que foi pesado e colocado em 20 mL de água destilada sob agitação por cerca de 16 h. Em seguida, o sobrenadante foi separado e foram feitas as medidas de pH em um pHmetro Digimed Dm 22, que foi previamente calibrado segundo o procedimento do manual.

3.2.2.2 Caracterização textural – Isotermas de N₂ e CO₂

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e CO₂ permitem determinar as características texturais como a área superficial específica, o volume total de poros, o volume de microporos e a distribuição de poros. Os experimentos foram feitos a -196,15 °C para o nitrogênio e 0 °C para o dióxido de carbono, realizados no equipamento Autosorb-iQ₃ (Quantachrome, EUA). As amostras foram previamente regeneradas a 150 °C, em vácuo de 10⁻⁶ bar, por 6 h.

O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) se baseia na teoria da adsorção física onde as forças de Van der Waals não estão limitadas à formação de uma única camada e sim em multicamadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nele é utilizada a equação BET linearizada (equação 15) para a determinação do número de mols adsorvido em uma monocamada, o n_m , através da regressão linear da curva $(p/p^0)/n(p/p^0)$ versus (p/p^0) ; sendo esse valor posteriormente utilizado na equação da área superficial específica (equação 16) (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999).

$$\frac{(p/p^0)}{n \left(1 - (p/p^0) \right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C - 1}{n_m C} \right) (p/p^0) \quad (15)$$

Onde p é a pressão do adsorbato, p^0 a pressão de saturação na temperatura do experimento e C é uma constante empírica.

$$a_{BET} = n_m N_A \sigma_S \quad (16)$$

Em que N_A é o número de Avogadro igual a $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ e σ_S é a área média ocupada por uma molécula de N_2 , que na temperatura de $-195,15 \text{ }^\circ\text{C}$ é adotado o valor de $0,162 \text{ nm}^2$.

O volume total de poros foi determinado pela regra de Gurbitsch, que se utiliza de η , que é o número de mols adsorvidos na maior pressão relativa, ou seja, (p/p^0) é aproximadamente igual a 1. A equação utilizada é apresentada a seguir (equação 17), onde M é massa molar do adsorbato, no caso do nitrogênio é igual a $28,09 \text{ g/mol}$, e ρ_{N_2} que é a densidade do nitrogênio líquido que é de $0,809 \text{ g/cm}^3$.

$$V_P = \eta \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (17)$$

O volume total de microporos foi determinado pelo método de Dubinin-Radushkevich (equação 18). Para esse cálculo é feita a regressão linear do gráfico de $\log_{10} W$ versus $\log_{10}^2(p/p^0)$; assim W_0 , que é a massa total que o material pode adsorver, é determinada e pode ser utilizada na equação 19 mediante a conversão para mols, o n_{ADS} .

$$\log_{10} W = \log_{10} W_0 - D \log_{10}^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (18)$$

Em que, W é a massa adsorvida na pressão P e D é uma constante empírica.

$$V_0 = n_{ADS} \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (19)$$

A distribuição de poros foi determinada através do método da Teoria do Funcional da Densidade não Local (NLDFT sigla em inglês) que se refere a adsorção e ao comportamento molecular da fase fluída e com isso determinar de tamanho de poros na faixa de micro e mesoporos (GOR *et al.*, 2012).

3.2.3 Ensaios de adsorção de H_2S em leito fixo

3.2.3.1 Aparato experimental

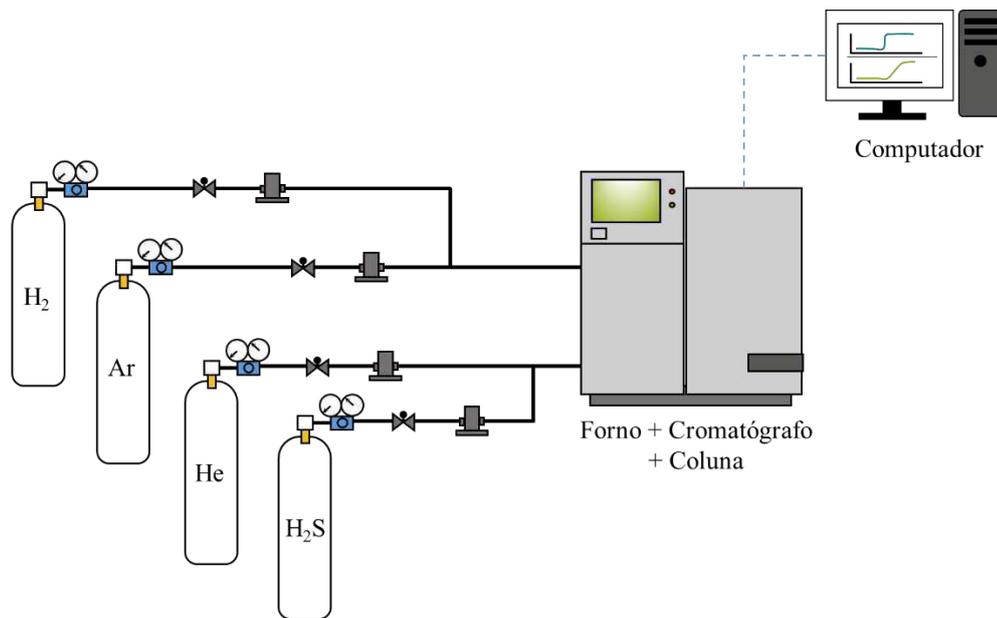
O sistema consiste dos cilindros de gases (He, H_2 , Ar sintético e H_2S diluído em He), controlador de vazão mássica, forno, coluna de leito fixo, válvula micrométrica, detector

e computador com o *software Varian Star*. O detector utilizado para monitorar a saída da coluna é seletivo para enxofre e do tipo PFPD (*pulse flame e photometric detector*).

Nele, os compostos são misturados com hidrogênio e oxigênio para serem queimados, o que leva a quebra dos compostos em moléculas simples, átomos e espécies eletronicamente excitadas, sendo as mais favorecidas pela chama rica em hidrogênio são CH, C₂ e OH. Esse tipo de detector apresenta uma série de vantagens como a alta sensibilidade, baixo consumo de combustível e alta seletividade para diversos compostos como enxofre, fósforo, nitrogênio, selênio, entre outros (GOR *et al.*, 2012).

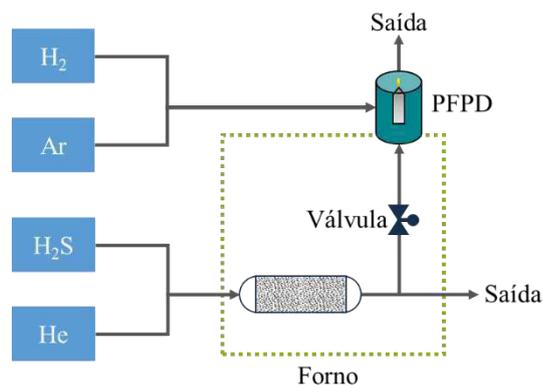
O leito fixo foi montado em uma coluna de cerca de 0,05 m de comprimento e diâmetro interno de 0,0046 m. Lã de quartzo foi utilizada para manter o adsorvente empacotado, como é mostrado nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Esquema do sistema experimental.



Fonte: Adaptado de MENEZES (2017).

Figura 5 – Esquema do sistema experimental no interior do forno.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3.2 Metodologia de obtenção das curvas de breakthrough

Para obter a curva de breakthrough, a coluna é cuidadosamente empacotada para evitar que a porosidade do leito não seja uniforme, o que pode conduzir a problemas como a formação de caminhos preferenciais durante o experimento. Então, a quantidade inicial de adsorvente é mensurada através da diferença de massas entre a coluna empacotada e coluna vazia apenas com a lã de quartzo posicionada. Após essa etapa, a coluna é montada no equipamento e é conduzida a regeneração da amostra na temperatura de 150 °C e com fluxo constante de He por volta de 15,0 ml/min durante 16 h. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 30 °C, para que seja possível a remoção da coluna para uma nova pesagem, e então determinar a massa de adsorvente após a regeneração que será posteriormente utilizada nos cálculos da capacidade adsorvida.

Depois da etapa de regeneração, a coluna é recolocada no forno e a vazão de He na saída da coluna calibrada para 100,0 mL/min, onde 2,0 mL/min são desviados para o detector através da abertura da válvula micrométrica. A medição desse fluxo é feita com o auxílio do *Electronic Flowmeter (Agilent Technologies)*. Em seguida, tem início a alimentação dos gases hidrogênio e ar sintético para que o detector seja acionado. A temperatura é então ajustada para o valor do experimento (nesse estudo foram 25, 50, 75 e 150 °C) e aguarda-se um período para que o sistema entre em equilíbrio térmico e o detector seja estabilizado. Por fim, a alimentação de hélio é interrompida e inicia-se o fornecimento da mistura de H₂S e hélio na concentração de 200 ppm que é mantida em 100 mL/min pelo *Mass Flow Controller (Bronkhorst High Tech)*.

Não foi possível a construção completa das curvas de *breakthrough*, pois o detector satura em aproximadamente 1 V e após atingir esse patamar não é viável a determinação da concentração de H₂S por curva de calibração. Assim, para a determinação da capacidade de adsorção dos carbonos foi utilizado o parâmetro denominado *breakpoint*, que foi definido com 10% da concentração inicial (cerca de 0,1 V). De posse dessa informação a capacidade de adsorção foi calculada como foi sugerido por Choo *et al.* (2003).

$$q_{tb} = \frac{C_0 t_b Q}{M_{ADS}} \quad (20)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mol/L), t_b o *breakpoint* (min), Q a vazão (mL/min) e M_{ADS} a massa de adsorvente após a regeneração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do adsorvente

4.1.1 Medidas de pH

Os valores de pH foram medidos para as amostras antes e depois da saturação e são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de pH das amostras de carbono ativado e impregnado.

Amostra	pH
AC	9,18
AC-NaOH	9,77
AC-KOH	9,59
AC-Na ₂ CO ₃	10,87

Fonte: Autoria própria.

Todos os pHs dos adsorventes foram maiores que 7, logo um valor alcalino. Espera-se que os carbonos impregnados tenham o pH mais alto devido ao uso de reagentes alcalinos, todavia, mesmo o carbono antes da modificação apresentou essa característica provavelmente pela presença de componentes básicos em sua superfície. Dessa forma todos os adsorventes são habilitados para a adsorção através de uma reação química do tipo ácido-base, sendo o maior valor aquele impregnado com Na₂CO₃, e o menor foi o do carbono não impregnado o que dá indícios da modificação química deste.

4.1.2 Caracterização textural

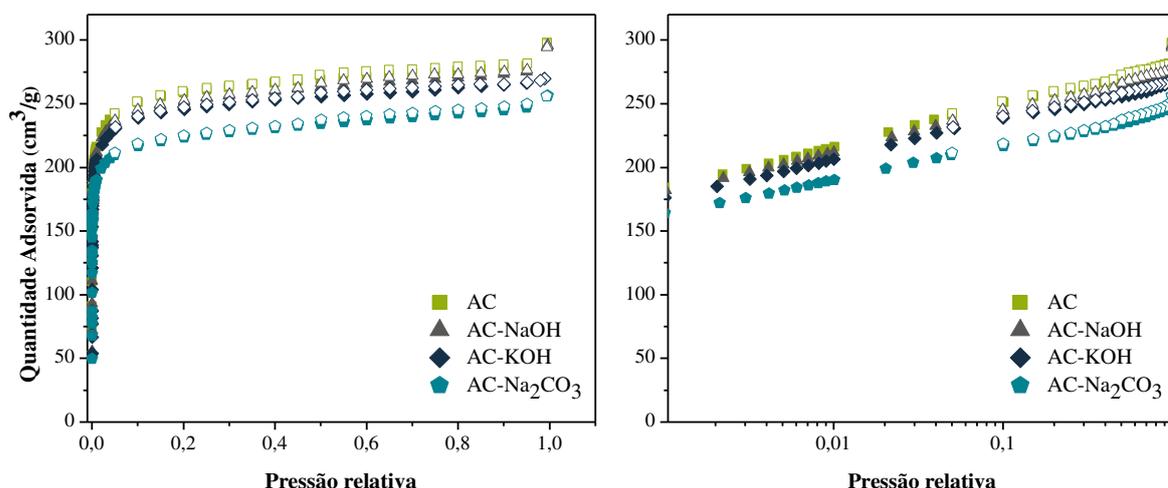
4.1.2.1 Isotermas de N₂

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção (representada pelos símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazados) para os quatro materiais. As curvas são características de materiais microporosos (diâmetro menor que 1 nm), classificados como tipo I pela IUPAC, pois apresentam alta taxa de adsorção em baixas pressões relativas e uma baixa área superficial externa, sendo esse processo limitado predominantemente pela disponibilidade dos poros (THOMMES *et al.*, 2015).

Como é possível observar, os últimos pontos exibem uma elevação em relação ao patamar, o que é bastante visível para os carbonos AC, AC-KOH e AC- Na_2CO_3 . O que, segundo a literatura esse efeito, pode estar associado a condensação capilar e a presença de mesoporos (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999).

As histereses também são características da condensação capilar, indicando a presença de poros maiores e em sólidos mais complexo, podendo haver a presença de gargalos estreitos. Durante a adsorção esses poros serão os primeiros a serem preenchidos, no entanto na dessorção, os gargalos serão esvaziados a baixas pressões e só então os poros maiores serão desocupados. Apesar de discreta, as histereses apresentadas são do tipo H_4 que é compatível com carbonos meso-microporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 6 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em escala linear e logarítmica.



Fonte: Autoria própria.

Os valores obtidos pela caracterização textural para área superficial específica, volume total de poros, volume de microporos e microporosidade são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização textural dos adsorventes.

Adsorvente	Área superficial específica (m^2/g)	Volume total de poros (cm^3/g)	Volume total de microporos (cm^3/g)	Porosidade (%)
AC	1016	0,43	0,39	89,1
AC-NaOH	969	0,41	0,36	83,0
AC-KOH	881	0,38	0,32	84,0
AC- Na_2CO_3	991	0,43	0,37	87,6

Fonte: Autoria própria.

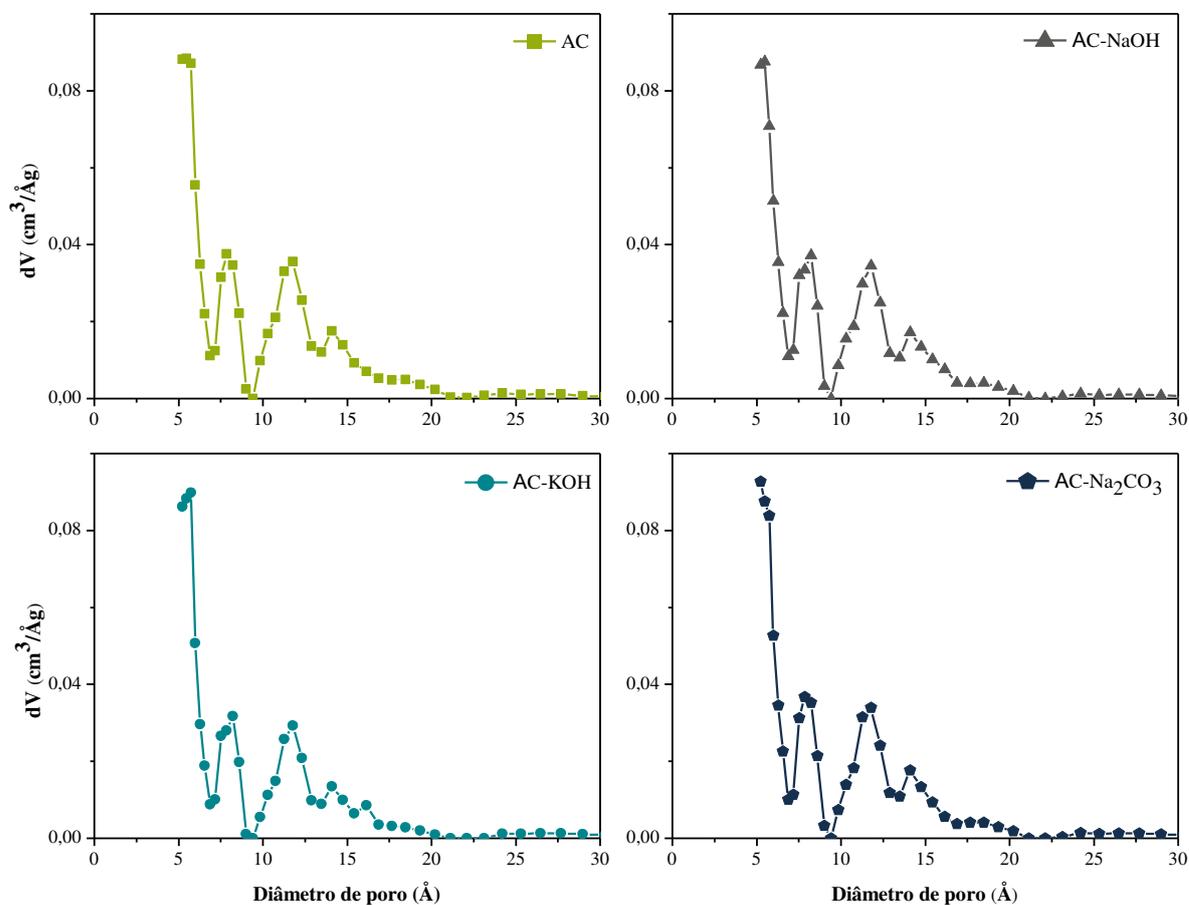
Todas as amostras apresentaram elevada área superficial específica e alta microporosidade, o que faz desses carbonos fortes atuantes na adsorção física. Observa-se que as propriedades, de maneira geral, foram reduzidas nos carbonos impregnados em relação ao não impregnado, sugerindo um bloqueio dos poros pelas moléculas de sódio e potássio.

De todos os materiais impregnados o AC- Na_2CO_3 é o que apresenta menor decréscimo das propriedades texturais, que corrobora com o fato desse material ser produzido com uma concentração 50% menor que os outros carbonos. Apesar da possível formação de grupos volumosos devido ao ânion, esse efeito não foi significativo para a adsorção de N_2 . A amostra tratada com hidróxido de potássio apresentou o pior resultado em relação as essas propriedades, principalmente, o volume de microporos (com 16,8% de perda), seguida pela área superficial específica, volume total de poro e porosidade.

Há dois tipos de análise dos microporos, onde os diversos métodos podem ser classificados. O primeiro grupo inclui procedimento macroscópicos que são mais antigos, como a equação de Dubinin-Radushkevich, que foi usado para estimar o volume de microporos na Tabela 6, mas que apresenta restrições quanto a faixa de pressão relativa devido à necessidade de uma região linear que, em alguns casos, pode não estar presente. O último grupo se baseia na mecânica estatística, como a Teoria de Densidade Funcional (DFT) e a modelagem molécula de Monte Carlo (MC), que determina o comportamento do fluido a nível molécula pela aplicação dos fundamentos da mecânica estatística. Com isso, são obtidas informações sobre a estrutura local do fluido próxima a superfície do adsorbato. A Teoria Funcional da Densidade não Local (NDLFT) é o método mais apropriado para descrever materiais nanoporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

Existem vários modelos para a determinação do diâmetro dos poros baseados no seu formato (tipo fenda, cilíndrico, esféricos ou híbridos) e no tipo de adsorvente (como carbonos ativados, zeólitas ou sílicas) (THOMMES *et al.*, 2015). Nesse trabalho foi utilizada adsorção de nitrogênio a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ em carbonos e as PSD (Pore Size Distribution) foram obtidas com o kernel de NDLFT para poros tipo fenda e são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Distribuição do tamanho de poros para os materiais utilizando adsorção de N_2 a $-169,15\text{ }^\circ\text{C}$ e kernel NLDFT.

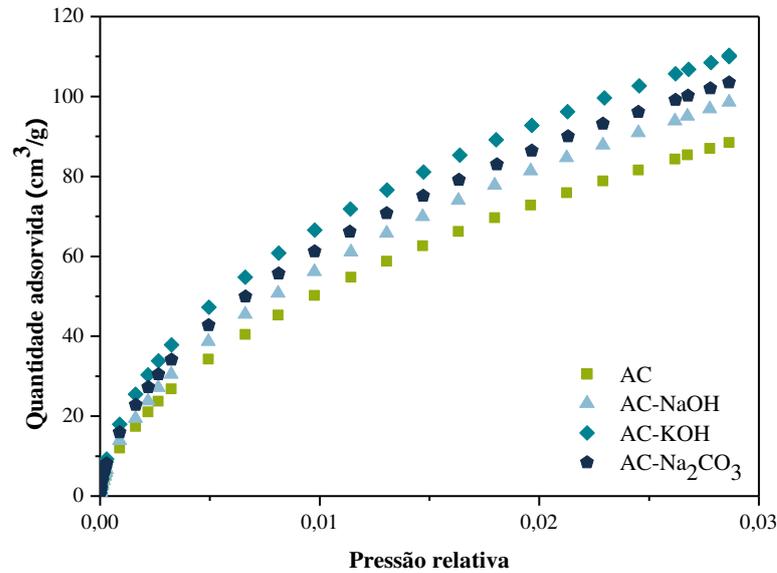


Fonte: Autoria própria.

Observa-se que em todos os materiais a grande maioria dos poros encontram-se na faixa microporosa entre 5 e 20 \AA . E, apesar de discretas variações, as curvas são muito semelhantes.

4.1.2.2 Isotermas de CO_2

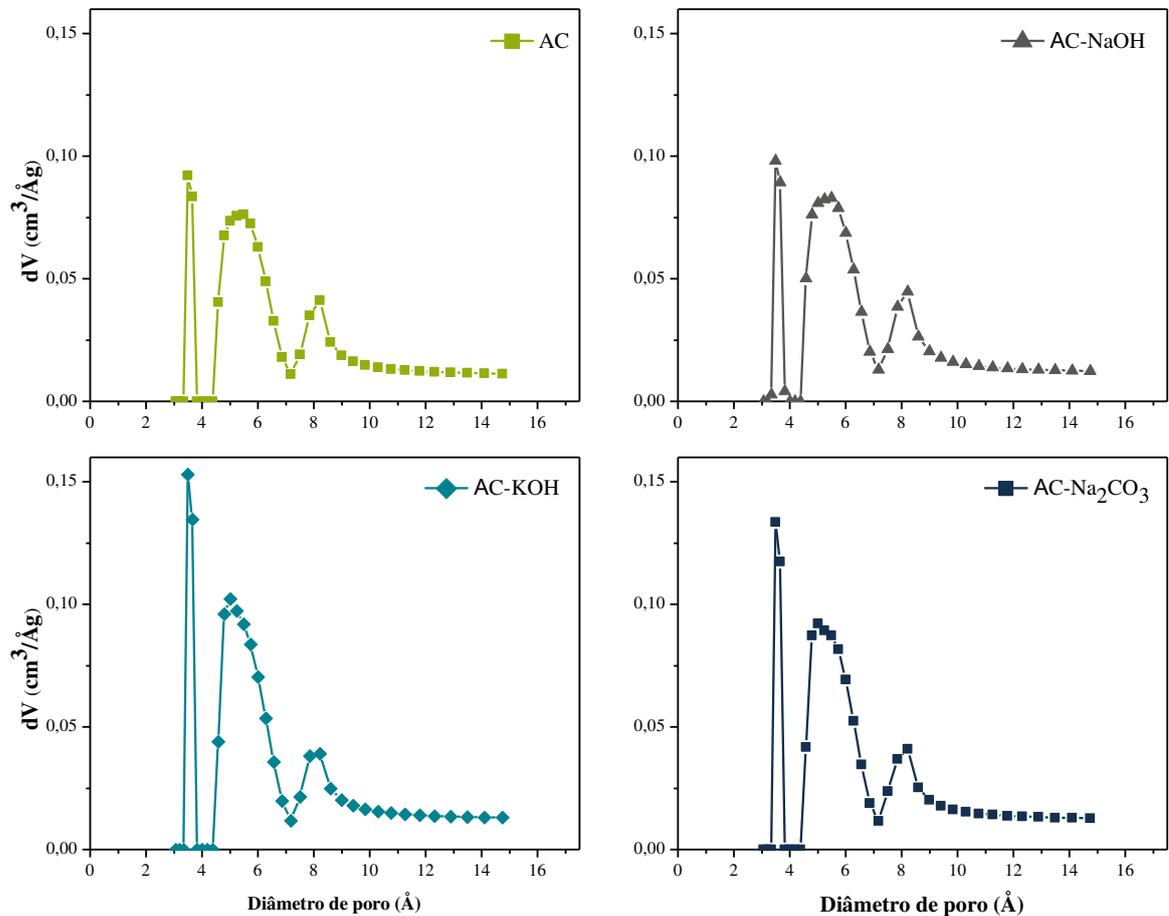
As isotermas de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas na Figura 8 para os quatro materiais. Neste caso, como o dióxido de carbono é uma molécula ácida, assim como o H_2S , esses resultados apresentam indícios do desempenho químico dos materiais, que por serem alcalinos, facilitam a adsorção através de uma reação ácido-base, sendo o AC-KOH o que apresentou melhor desempenho seguido pelo AC-NaOH.

Figura 8 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C.

Fonte: Autoria própria.

O volume e diâmetros de ultramicroporos não pode ser determinado a partir da adsorção de nitrogênio devido a restrições cinéticas nessa temperatura (-196,15 °C). O CO₂ a 0 °C apresenta dimensão cinética de 33 Å e sua pressão de vapor nessa temperatura é relativamente alta (cerca de 3,5 MPa), oferecendo uma faixa de pressão moderada para a análise. Essa combinação de pressão mais baixa e temperaturas mais altas favorece a difusão e análise dos poros menores que 4 Å. No entanto, o máximo valor de pressão relativa possível para esse sistema é de cerca de 0,03 que já está na pressão ambiente, possibilitando analisar apenas poros menores de 10 Å (THOMMES *et al.*, 2015). Com isso, as PSDs também foram obtidas através da adsorção de CO₂ a 0 °C, utilizando também o kernel NLDFT e modelo de poros tipo fenda para que fosse possível a identificação de ultramicroporos, ou seja, poros menores que 4 Å, que são apresentadas na Figura 9:

Figura 9 – Distribuição do tamanho de poros para os materiais utilizando adsorção de CO₂ a 0 °C e kernel NLDFT.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar que em todos os casos houve um pico por volta de 3 Å que não foi identificado no método utilizando N₂. Além disso, nota-se que esse resultado corrobora com os resultados anteriores em que o processo de impregnação houve um aumento dos microporos. O percentual dos poros menores que 4 Å para as todas amostras foram calculados por meio da determinação das áreas do pico, como é mostrado na Tabela 7. Esse efeito fica mais evidente ao observar-se que houve um aumento da área dos picos dos materiais impregnados em relação ao carbono sem impregnação de cerca de 63,7% para material impregnado com hidróxido de potássio, que apresentou o maior percentual, os outros foram de 42,8% para o AC-Na₂CO₃ e de 10,6% para o modificado com NaOH.

Tabela 7 – Áreas dos picos e percentual de poros menores que 4 Å.

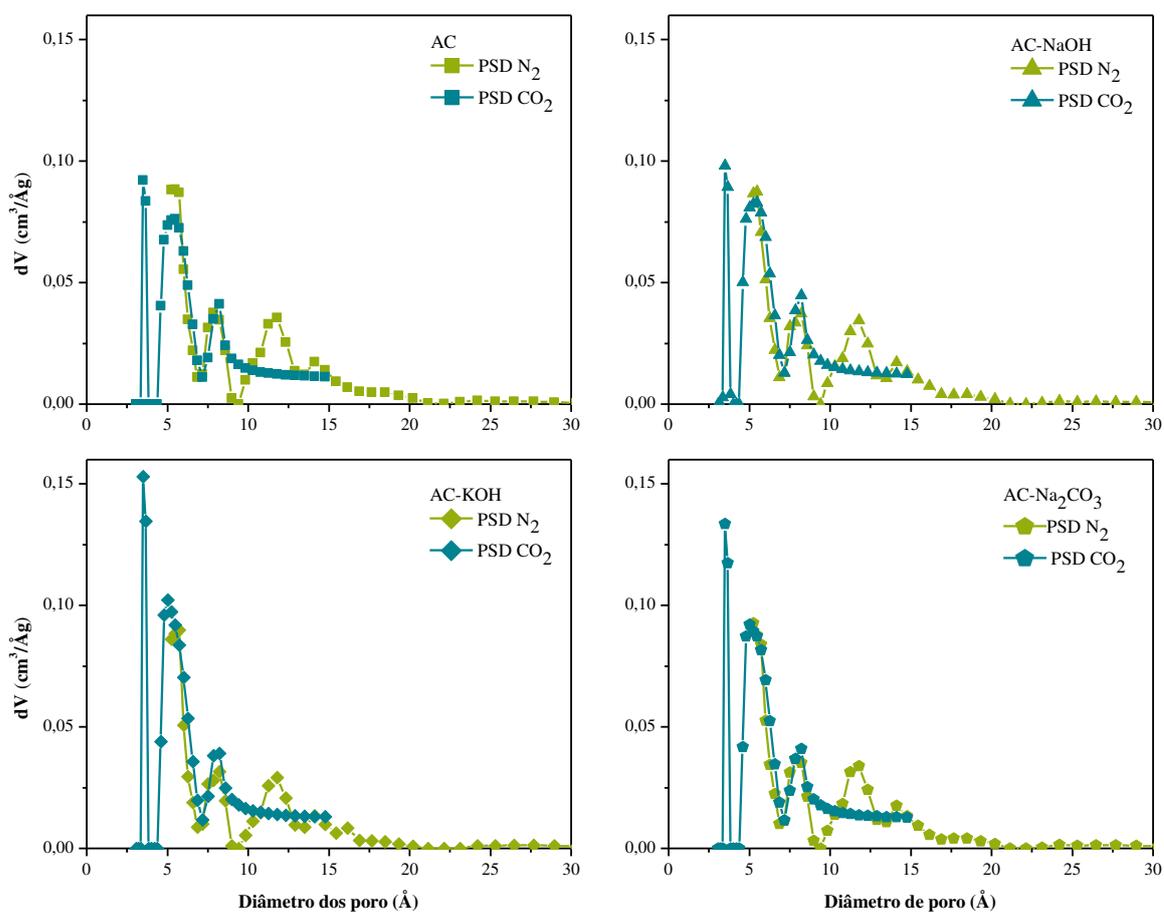
Amostra	Área da faixa menor que 4 Å	Percentual de poros menores que 4 Å (%)
AC	0,02825	12,3
AC-NaOH	0,03125	12,2
AC-KOH	0,04624	16,1
AC-Na ₂ CO ₃	0,04033	14,9

Fonte: Autoria própria.

4.1.2.3 Comparando as isotermas

Como pode ser observado na Figura 10, as PSDs com ambos os adsorbatos apresentaram resultados semelhantes em ressalva os picos para poros menores que 5 Å, visíveis apenas para as isotermas de CO₂ a 0 °C, devido as facilidades de difusão promovidas pelas condições de pressão e temperatura. Essas diferenças são devidas aos diferentes diâmetros cinéticos das moléculas de N₂ e CO₂ que são, respectivamente, 3,64 e 3,3 Å (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, 1999; THOMMES *et al.*, 2015). Como o diâmetro cinético do sulfeto de hidrogênio é igual a 3,6 Å, ele possui mobilidade no poro comparável à do nitrogênio.

Figura 10 – Comparativo entre as PSDs obtidas pelas isotermas de N₂ (-196,15 °C) e CO₂ (0 °C) utilizando NLDFIT



Fonte: Autoria própria.

4.2 Adsorção em leito fixo

Os experimentos em leito fixo para a adsorção do H₂S foram feitos em duplicatas. Os materiais foram empacotados na coluna cuidadosamente evitando espaços vazios. Estes passaram pelo processo de regeneração por 12 h, a 150 °C e com fluxo constante de He em 15 mL/min. Após isso a coluna foi novamente pesada para se obter a massa de adsorvente regenerado. Os valores dessa medida variaram nas amostras de acordo com o procedimento sofrido, indicando que o percentual de perda de massa não é uma propriedade inata, mas que depende das condições ambientais e do condicionamento do adsorvente. Além do mais, essa massa corresponde a umidade e substâncias presentes nos ambientes em que o carbono foi mantido e que ficaram adsorvidas em sua superfície. Na Tabela 8, são indicadas as massas finais dos adsorventes após a regeneração e seu respectivos percentuais de perda de massa.

Tabela 8 – Média final das massas de adsorventes e percentua de perda de massa para cada carbono.

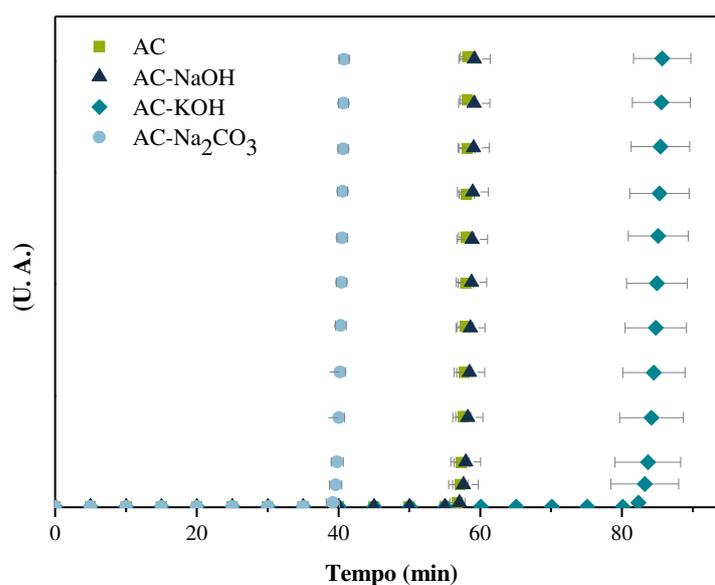
Amostra	Massa final (g)	Percentual de perda de massa (%)
AC	0,4357	16,8
AC-NaOH	0,4556	20,2
AC-KOH	0,4547	16,0
AV-Na ₂ CO ₃	0,4557	12,1

Fonte: Autoria própria.

4.2.1 O efeito da impregnação alcalina

Como indicado na Figura 11, o AC antes da impregnação por suas características inatas, apresentou alta capacidade de adsorção de H₂S e seu *breakpoint* ocorreu em 58,7 minutos. Já o AC-NaOH obteve um resultado muito próximo; com 57,9 min. O carbono modificado com KOH apresentou a maior capacidade de adsorção cerca 1,43 vezes o original, com um tempo de *breakpoint* de 83,7 min para a mesma temperatura. Em contraste com esse resultado positivo, o AC-Na₂CO₃ apresentou o pior resultado tendo sua total exaustão no tempo de 40 min, correspondendo a 0,69% do resultado para o carbono não impregnado.

Figura 11 – Efeito da impregnação.



Fonte: Autoria própria.

Apesar da modificação química, observa-se que os carbonos impregnados com sódio (AC-NaOH e AC-Na₂CO₃) para essa temperatura apresentaram um desempenho similar ou pior, respectivamente, ao não impregnado, com o prejuízo de suas características texturais pelo procedimento. Assim fica evidenciado que a adsorção nesse processo é predominantemente física. Esse resultado também foi encontrado por Sitthikhankaew *et al.* (2011) que estudou o efeito da impregnação com KOH, NaOH, Na₂CO₃ e KI em 10% (w/v) e obteve uma redução da capacidade de aproximadamente 76% para o material impregnado com hidróxido de sódio e, em média, de 5,8% para os demais carbonos. No entanto, ao comparar o resultado do AC-Na₂CO₃ com AC-NaOH, que teve um desempenho ligeiramente maior que o não impregnado (quando é feito o cálculo da capacidade desconsiderando a influência da massa na Tabela 9), observa-se que essa queda não é proporcional aos danos nas propriedades texturais, pois a redução na área superficial específica e na capacidade de adsorção de H₂S em relação ao impregnado foi, respectivamente, de 2,46 e 31,7% para o modificado com Na₂CO₃ e de 4,62 e 0,26% para o com NaOH.

Tabela 9 – Resumo para capacidade de adsorção a 25 °C e porcentagem de ultramicroporos.

Amostra	Capacidade de adsorção (mg/g)	Ultramicroporos (%)
AC	3,74	12,3
AC-NaOH	3,83	12,2
AC-KOH	5,43	16,1
AC-Na ₂ CO ₃	2,59	14,9

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9 é possível observar também a alta capacidade de adsorção do AC antes de impregnado, o que pode estar relacionado com a presença de metais na sua composição, que favorecem a reação química. Menezes (2017) estudou um carbono comercial, que anteriormente ao processo de impregnação possuía em sua composição cerca de 1,28% em massa de ferro (metal que também facilita a reação de redução do H₂S) e obteve uma capacidade de 0,51 mg/g sob a concentração inicial de 200 ppm de H₂S. Esse desempenho é 6,3 vezes menor que o obtido com o AC.

Guo *et al.* (2007) estudou a impregnação com KOH numa solução com concentração de 30% de carbono ativado produzido a partir de resíduos da produção do óleo de palma. Ele obteve uma melhora na capacidade de adsorção de 1,48 vezes no carbono modificado em relação ao carbono com ativação física. Isso se refletiu também durante a dessorção, quando o carbono sem impregnação foi totalmente regenerado na temperatura de 746 °C, indicando que

a fisissorção foi predominante. Já para a amostra impregnada foram necessárias temperaturas maiores o que sugere a criação de ligações químicas.

A amostra AC-KOH apresentou melhora significativa da adsorção, mesmo havendo piora das suas propriedades texturais (cerca de 13,3% em relação ao não impregnado). Mostrando assim a dominância do mecanismo de quimissorção. Na Tabela 9, também é possível ver que esse material apresentou o maior percentual de ultramicroporos, o que pode estar relacionado com seu melhor desempenho de adsorção. Ainda que o segundo carbono com maior performance nesse indicador tenha sido o impregnado com Na_2CO_3 , isso corrobora com o caráter anômalo dessa amostra.

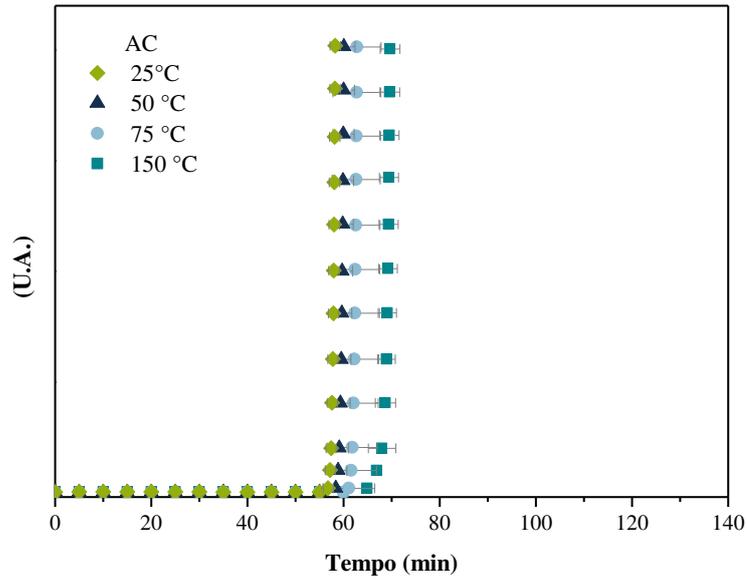
Esse comportamento é diferente do encontrado por Xiao *et al.*, (2008), que estudou a impregnação alcalina com uma solução 6% de Na_2CO_3 e avaliou a capacidade de adsorção na presença e na ausência de oxigênio em temperatura ambiente e com concentração inicial de 600 ppm de sulfeto de hidrogênio. Houve um aumento de cerca de 64,7% e 1.907% na adsorção, respectivamente, na presença e na ausência de O_2 , comprovando a presença dos dois métodos de adsorção, químico (oxidação) e físico.

4.2.2 Efeito da Temperatura

A temperatura tem papel fundamental no equilíbrio e cinética da adsorção, sendo um dos critérios para a diferenciação dos fenômenos de adsorção físicos e químicos. A fisissorção é um processo exotérmico, que de acordo com o princípio de Le Chantelier é desfavorecida com o aumento da temperatura, enquanto para a reação química o acréscimo da temperatura é benéfico, pois além de favorecer reações endotérmicas, aumenta a energia cinética das moléculas e com isso os choques e o contato adsorbato/adsorvente. Neste trabalho foram feitas análise nos quatro carbonos em quatro temperaturas: 25, 50, 75 e 150 °C.

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de *breakthrough* para o AC, nas diferentes temperaturas estudadas. Observa-se que, mesmo sendo o carbono não impregnado e a adsorção física sendo predominante, houve um atraso dos *breakpoints* com o aumento da temperatura, sugerindo que a energia cinética das moléculas aumentou, fazendo com que os poros não bloqueados por impedimentos estéricos ficassem acessíveis.

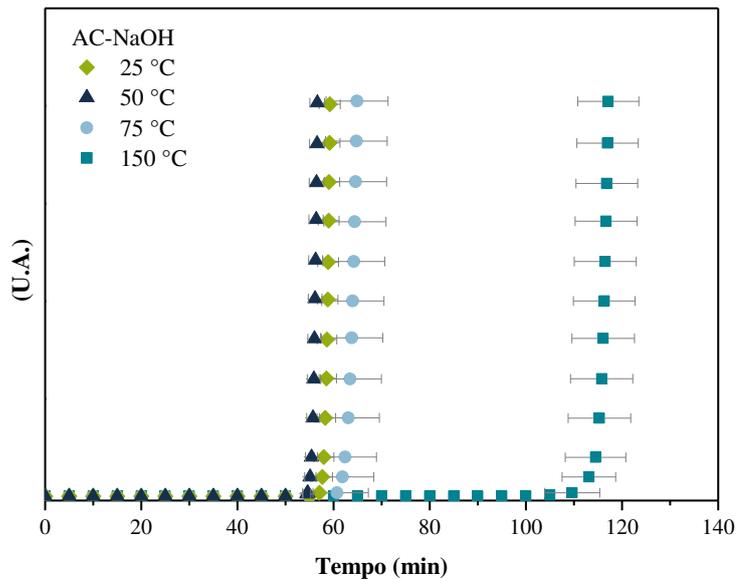
Figura 12 – Efeito da temperatura para o AC.



Fonte: Autoria própria.

O efeito da temperatura para a amostra AC-NaOH é apresentado na Figura 13, onde é possível notar que até a temperatura de 50 °C não houve melhora da adsorção, observando ainda uma redução do tempo de *breakpoint* dessa temperatura em relação ao gráfico referente a 25 °C. O resultado começa a melhorar quando se chega em 75 °C, onde se tem indícios da reação química como preponderante no sistema.

Figura 13 – Efeito da temperatura para o AC-NaOH.

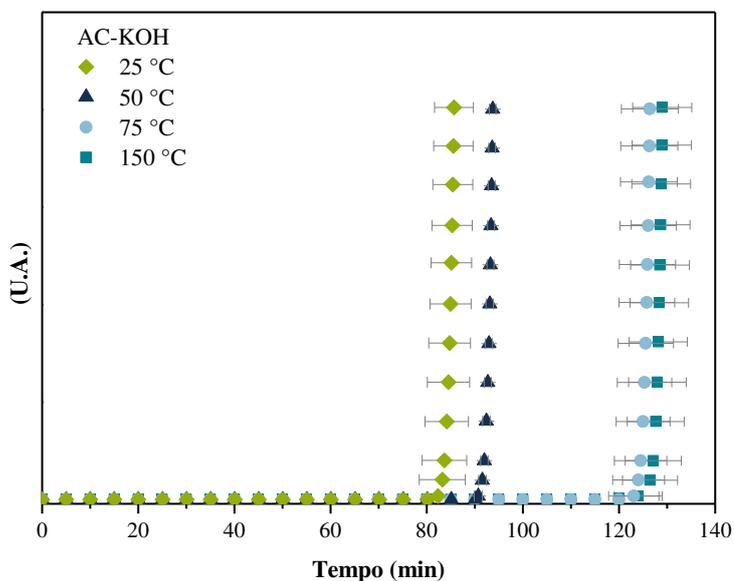


Fonte: Autoria própria.

É possível inferir pela análise do gráfico da Figura 14 que para o carbono modificado com KOH houve um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da

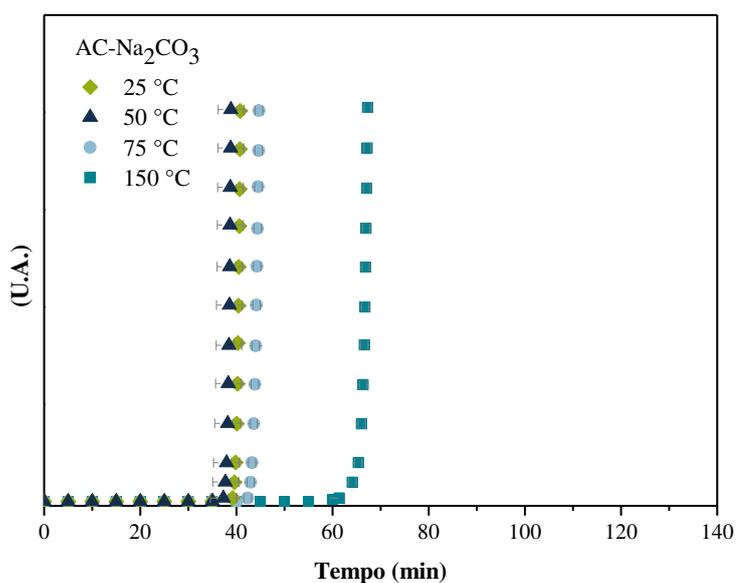
temperatura, o que mostra que a quimissorção é mais importante que o processo físico, que é exotérmico e desfavorecido, segundo o princípio de Le Chatelier, com o fornecimento crescente de energia para o sistema.

Figura 14 – Efeito da temperatura para o AC-KOH.



Fonte: Autoria própria.

No estudo de altas temperaturas, entre 30 e 140 °C, de Sitthikhankaew *et al.* (2011) para os carbonos impregnados com KOH, Na₂CO₃ e KI os tempos de *breakpoint* foram adiados, demonstrando que a quimissorção é preferida em relação a fisissorção, embora as duas ocorram simultaneamente. Esse comportamento foi atribuído ao fato da reação ser endotérmica e por isso favorecida pela temperatura. No estudo da temperatura do AC impregnado com Na₂CO₃ (Figura 15), observa-se que há uma melhora do desempenho em relação ao obtido na temperatura ambiente, que pode ser atribuída a essa característica da reação ou ao aumento do contato entre o adsorvente e o H₂S em decorrência do crescimento da energia cinética com a temperatura.

Figura 15 – Efeito da temperatura para o AC-Na₂CO₃.

Fonte: Autoria própria.

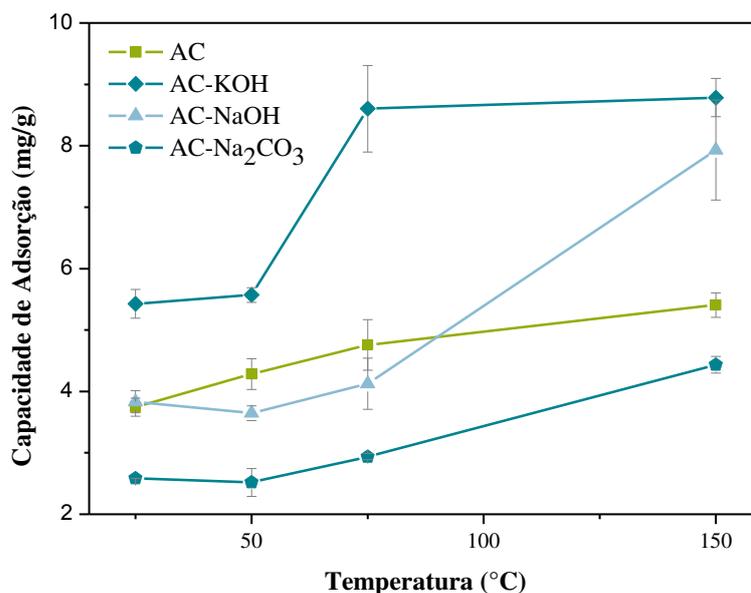
Esse resultado contrasta em parte com o obtido por Xiao *et al.*, (2008b) para o estudo de temperatura, onde foi observado um ligeiro decréscimo com o aumento da temperatura, indicando, nesse caso, que a reação do tipo exotérmica foi a responsável. Esse fato também é observado em parte para as amostras impregnadas com sódio (AC-NaOH e AC-Na₂CO₃), pois o crescimento só ocorre a partir de 75 °C, sugerindo que a adsorção física, por ser também exotérmica, seja o fenômeno predominante até a temperatura de 50 °C, e em seguida, a reação química passa a ser a principal responsável pela adsorção. Esse padrão de comportamento é melhor observado na Tabela 10 e na Figura 16, em que a variação dos valores de capacidade específico com a temperatura são observados.

Tabela 10 – Resumo das capacidades de adsorção de H₂S (em mg/g) com a variação da temperatura.

Amostras	Temperaturas (°C)			
	25	50	75	150
AC	3,745	4,283	4,757	5,407
AC-NaOH	3,832	3,646	4,123	7,938
AC-KOH	5,426	5,570	8,603	8,785
AC-Na ₂ CO ₃	2,584	2,518	2,938	4,536

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Capacidades de adsorção (em mg/g CARBONO) para cada temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Desse gráfico é possível extrair também o comportamento do AC, onde o crescimento da capacidade é bastante baixo, resultado provável, do aumento de contato oriundo do incremento da energia cinética das moléculas. Além disso, a inclinação de crescimento sofre uma redução entre as temperaturas de 75 e 150 °C, indicado pela formação de um platô.

Para o AC-KOH nota-se que entre as temperaturas de 75 e 150 °C houve uma desaceleração do crescimento, ou seja, uma pequena variação da capacidade em um intervalo extenso de temperaturas. Esse resultado sugere que se chegou a um platô onde a capacidade fica aproximadamente constante, podendo, em temperaturas maiores, apresentar uma redução desse valor. Assim, a reação química apresenta um valor ótimo de temperatura, próximo de 75 °C, onde o aumento desta ainda é satisfatório.

4.3 Caracterização do adsorvente saturado

Para a observação de indícios da reação foi feita a caracterização do adsorvente após a saturação com sulfeto de hidrogênio a 25 °C com a concentração inicial de 200 ppm.

4.3.1 Medidas de pH

Os valores de pH foram medidos para as amostras antes e depois da saturação e são indicados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de pH das amostras de carbono ativado e impregnado antes e depois do processo de dessulfurização.

Amostra	pH	pH – saturado
AC	9,2	8,6
AC-NaOH	9,8	8,2
AC-KOH	9,6	8,5
AC-Na ₂ CO ₃	10,9	–

Fonte: Autoria própria.

O processo de impregnação aumenta o pH e a densidade, já a saturação promove dois processos que podem ocorrer simultaneamente por se tratar de reações paralelas. Esses processos são a redução do pH, quando o principal produto da oxidação é o ácido sulfúrico, e quando essa redução é menos acentuada a reação predominante é a que leva à formação de polissulfetos e enxofre elementar (BAGREEV; BANDOSZ, 2002).

Observa-se que o processo de impregnação promoveu nos materiais um acréscimo no pH de 6,4% (AC-NaOH), de 4,5% (AC-KOH), e de 18,4% (para o AC-Na₂CO₃). Para os carbonos após a saturação com H₂S a 25 °C testados, houve uma redução do pH que pode estar associada à formação de ácido sulfúrico, polissulfetos e enxofre elementar, o que sugere quimissorção.

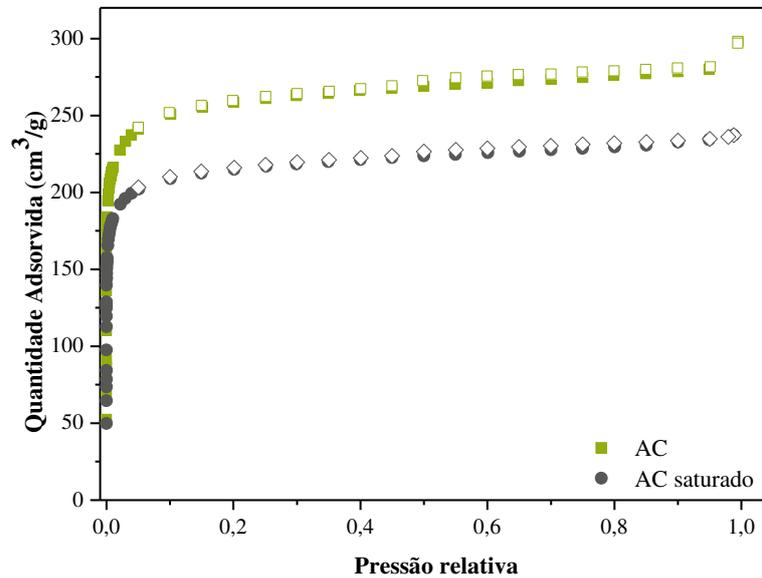
4.3.2 Caracterização textural

4.3.2.1 Isotermas de N₂

Nas Figuras 17, 18 e 19 são apresentadas as comparações entre as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o carbono virgem e após a saturação com H₂S a 25 °C. O modo de identificação continua o mesmo, símbolo cheio para adsorção e vazado para dessorção. Como foi dito anteriormente, as amostras apresentaram comportamento de material microporoso, isotermas do tipo I da IUPAC, com presença de mesoporos, caracterizados pela presença dos pontos acima do patamar e das histereses.

Na Figura 17 é apresentada as isotermas para o AC, onde é possível observa a perda significativa das propriedades texturais através da redução da quantidade adsorvida. A curva para o material saturado pode ser classificada com uma Isoterma do tipo I, ainda se mantendo como um material microporoso. E, a leve histerese indica que a presença de mesoporos.

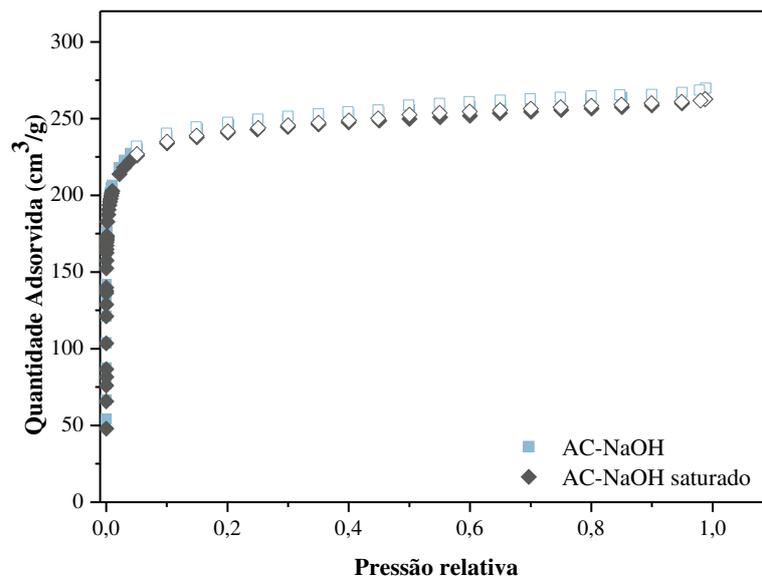
Figura 17 – Comparação das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o AC virgem e saturado a 25 °C com H₂S



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18 se encontram as isotermas para o AC-NaOH. Observa-se que ocorreu uma discreta redução das propriedades texturais. No entanto, não houve uma mudança significativa na caracterização do material microporoso e com presença de mesoporos.

Figura 18 – Comparação entre as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o AC-NaOH virgem e saturado a 25 °C com H₂S.

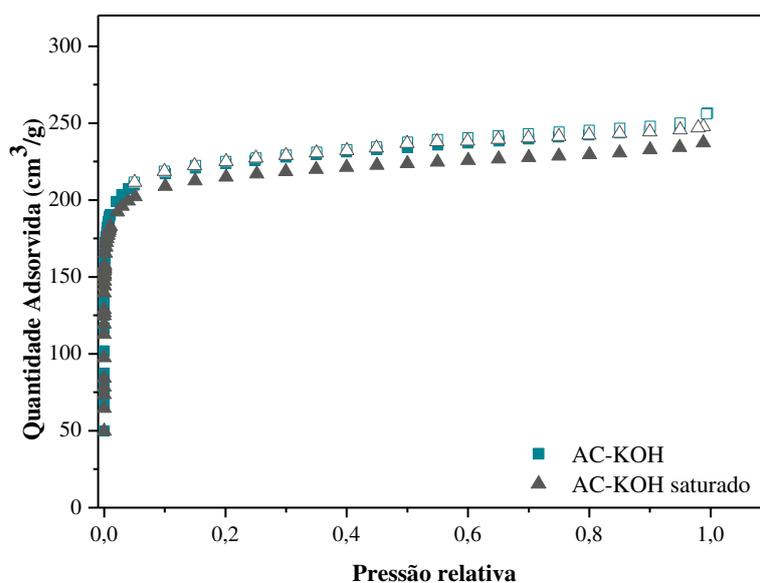


Fonte: Autoria própria.

As isotermas de adsorção/dessorção para o AC-KOH são apresentadas na Figura 19. Nota-se que o material se manteve microporoso, pelo formato da curva característico do

tipo I, mas, neste caso, é possível notar um aumento nas histereses, o que pode estar associado, como foi descrito anteriormente, ao surgimento de poros largos com gargalos como resultado da deposição dos produtos da reação.

Figura 19 – Comparação entre as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o AC-KOH virgem e saturado a 25 °C com H₂S.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 12 resume a variação das propriedades texturais com base nas isotermas de N₂.

Tabela 12 – Caracterização textural dos adsorventes virgens e saturados.

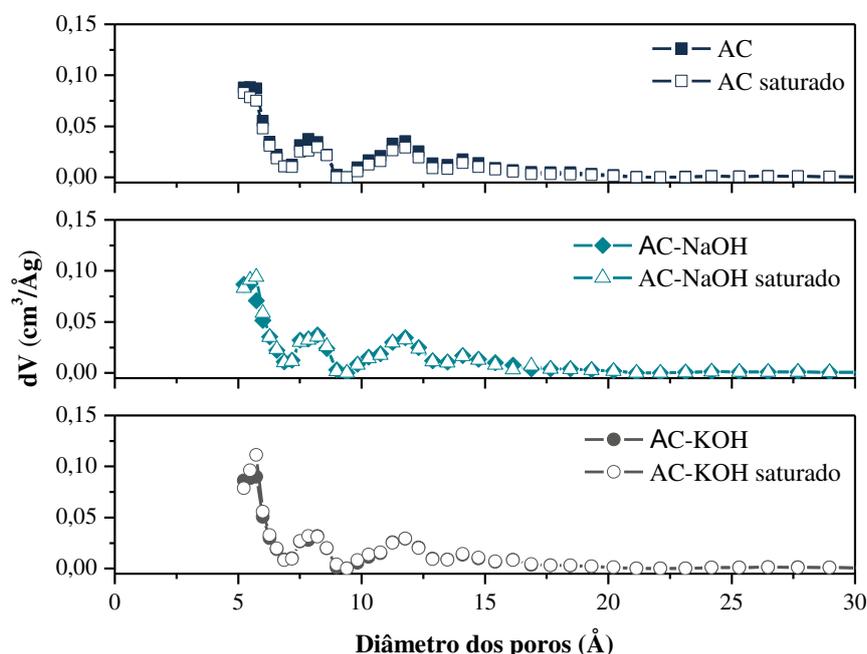
Adsorvente	Área superficial específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Volume total de microporos (cm ³ /g)	Porosidade (%)
AC	1016	0,43	0,39	89,1
AC-NaOH	969	0,41	0,36	83,0
AC-KOH	881	0,38	0,32	84,0
AC-Na ₂ CO ₃	991	0,43	0,37	87,6
Após a Saturação com H ₂ S				
AC	847	0,36	0,32	89,1
AC-NaOH	948	0,40	0,34	85,7
AC-KOH	880	0,38	0,34	93,7

Fonte: Autoria própria.

As propriedades também foram determinadas para os carbonos AC, AC-NaOH e AC-KOH após a saturação com H_2S a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Em geral, para essas amostras a área superficial e o volume total de poros foram reduzidos, indicando deposição de produtos da oxidação na superfície do carbono, promovendo, assim como a impregnação, o bloqueio de poros. No entanto, nas amostras impregnadas ocorreu um aumento do volume total de microporos, sugerindo que os produtos da reação podem ter ocupado poros maiores, de maneira a reduzir o seu diâmetro fazendo com que eles caiam na faixa dos microporos. Assim, a relação entre volume de microporos e volume total de poros também apresentou acréscimo.

Além disso, é visível através das PSDs feitas com adsorção de N_2 , kernel NLDFT e modelo de poros tipo fenda, como a saturação com sulfeto de hidrogênio reduziu as propriedades texturais para o AC, AC-NaOH e AC-KOH, pois para esse material os picos para os diâmetros menores 20 \AA são ligeiramente menores em relação ao material virgem (Figura 20).

Figura 20 – Comparação entre as PSDs para os carbonos virgens e após saturação com H_2S a $25\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando NLDFT e adsorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$.



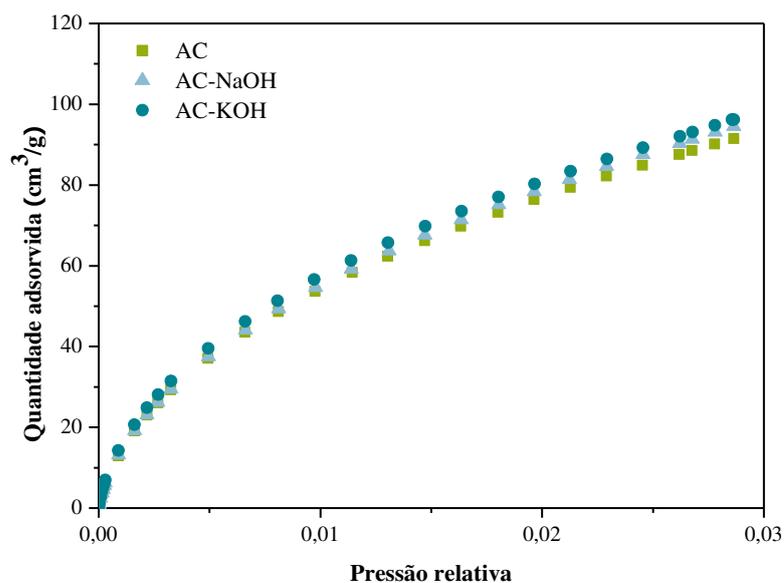
Fonte: Autoria própria.

Nota-se também nos gráficos do material impregnado o efeito de criação de microporos, com os picos maiores nessa região após a saturação.

4.3.2.2 Isotermas de CO₂

A Figura 21 contém as isotermas de CO₂ para as amostras.

Figura 21 – Isotermas de CO₂ a 0 °C para o material saturado.



Fonte: Autoria própria.

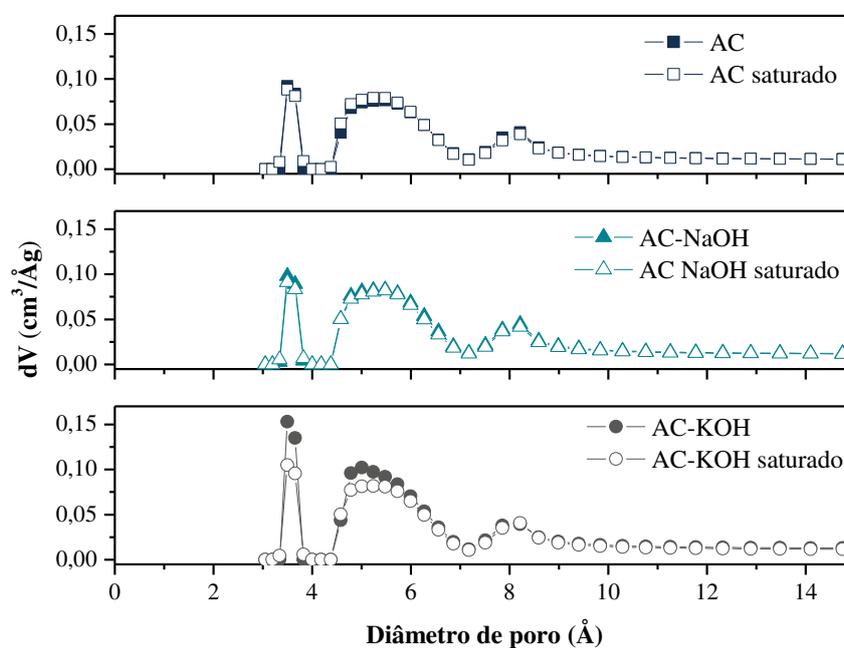
A Tabela 13 também mostra que após a saturação a 25 °C esse efeito de aumento do ultramicroporos só se repete para o AC (aumento de 5,8%), assim como no caso da impregnação, provavelmente, pela presença de poros maiores em condições ideais que foram ocupados durante o processo de modificação e já não estejam disponíveis para esses carbonos no decorrer da saturação. Para o AC-NaOH observa-se um aumento da microporosidade de 20,4% em relação ao AC original (sem impregnação ou saturação), embora o crescimento em relação ao AC-NaOH virgem tenha sido de 8,8%. Já para o AC-KOH houve redução dos ultramicroporos, como fica claro na Figura 21, o que provavelmente está associado ao bloqueio dos poros em decorrência da deposição dos produtos da reação de oxidação.

Tabela 13 – Áreas dos picos, percentual de poros menores que 4 Å e comparação percentual entre as áreas em relação ao AC sem impregnação e saturação.

Amostra	Área da faixa menor que 4 Å	Percentual de poros menores que 4 Å (%)	Percentual de variação das áreas dos picos (%)
AC	0,02825	12,3	–
AC-NaOH	0,03125	12,2	10,6
AC-KOH	0,04624	16,1	63,7
AC-Na ₂ CO ₃	0,04033	14,9	42,8
Após a saturação com H ₂ S			
AC	0,02989	12,5	5,8
AC-NaOH	0,03009	12,1	6,5
AC-KOH	0,03401	13,8	20,4

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Comparação entre as PSDs para os carbonos virgens e após saturação com H₂S a 25 °C utilizando NLDFIT e adsorção de CO₂ a 0 °C.



Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Para a conclusão deste trabalho foi importante a utilização dos conhecimentos prévios adquiridos no curso de engenharia química, como a dinâmica de leitos fixos onde os conceitos de empacotamento do leito e perda de carga foram fundamentais, além das perdas devido aos acidentes como curvas e válvulas presentes ao longo da montagem do equipamento. A difusão e a presença de reação química evidenciada em diversos experimentos se relacionam com as disciplinas de reatores e fenômenos de transporte de massa e energia, o que indica que todas as principais componentes do curso foram empregadas.

Com isso, o presente trabalho avaliou o processo de impregnação química de um carbono ativado comercial com três substâncias alcalinas (NaOH, KOH e Na₂CO₃) e verificou que o material impregnado com hidróxido de potássio apresentou a melhor capacidade de capacidade de remoção de H₂S na temperatura ambiente (com concentração inicial de 200 ppm) por adsorção em leito fixo. A análise do efeito da temperatura permitiu observar que o mecanismo dominante é o de quimissorção para as amostras, evidenciado pelo aumento da capacidade de adsorção. A importância desse estudo é apresentar alternativas para a dessulfurização do biogás, promovendo a sua aplicação como combustível substituto ao gás natural e assim reduzir a demanda por combustíveis fósseis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com a análise dos dados obtidos observou-se a necessidade de estudos mais aprofundado nos seguintes tópicos:

- a) realizar a Fluorescência de Raios X (FRX) para quantificar a retenção dos metais de interesse no carbono após a impregnação;
- b) investigar os fenômenos físicos e químicos de adsorção através de simulação molecular para uma melhor compreensão dos seus mecanismos, principalmente para o comportamento anômalo do AC- Na_2CO_3 ;
- c) concluir a caracterização química do AC- Na_2CO_3 com as isotermas de N_2 ($-196,15\text{ }^\circ\text{C}$) e CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) para o material após a saturação;
- d) estudo da capacidade de adsorção no equilíbrio e aplicação de modelagem e simulação;
- e) aprofundar os métodos de impregnação com o estudo das concentrações e a inclusão de tratamento térmico;
- f) aplicar a metodologia de ciclos para verificar a eficiência da regeneração em materiais exauridos;
- g) estudo dos métodos de regeneração.

REFERÊNCIAS

- BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ, T. J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1897–1905, 2001.
- BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 4, p. 672–679, 2002.
- Biogás E Do Biometano. 2017.
- BREU, F.; GUGGENBICHLER, S.; WOLLMANN, J. Bioenergia- manual sobre tecnologias, projecto e instalação. **Ufpr**, p. 242, 2008.
- CASSINI, S. T.; COELHO, S. T.; GARCILASSO, V. P. Biogás – Biocombustíveis ANP. p. 85–117, 2013.
- CHOO, H. S.; LAU, L. C.; MOHAMED, A. R.; LEE, K. T. Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 741–753, 2013.
- DANTAS, T. L. P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. **Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 172, 2009.
- EPE. Anuário estatístico de energia elétrica 2011. v. 1, p. 244, 2017.
- FIGUEIREDO, N. J. V. DE. Utilização De Biogás De Aterro Sanitário Para Geração De Energia Elétrica - Estudo De Caso. p. 148, 2011.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.
- GASPAR, A. T. F. DA SILVA. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando colunaextratora. p. 125, 2003.
- GOR, G. Y.; THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A.; NEIMARK, A. V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. **Carbon**, v. 50, n. 4, p. 1583–1590, 2012.
- GUO, J.; LUO, Y.; LUA, A. C.; CHI, R.; CHEN, Y.; BAO, X.; XIANG, S. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. **Carbon**, v. 45, n. 2, p. 330–336, 2007.
- MAINIER, F. B.; ROCHA, A. DE A. H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, p. 2–6, 2003.

- MAINIER, F. B.; SANDRES, G. C.; TAVARES, S. S. M. Corrosão Por Sulfeto De Hidrogênio (H₂S) E Suas Implicações No Meio Ambiente E Na Segurança Industrial. **8º Congresso Iberoamericano De Engenharia Mecânica**, p. 8, 2007.
- MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O Sulfeto De Hidrogênio (H₂S) E O Meio Ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 612–618, 2005.
- MENEZES, R. L. da C. B. **Estudo do Desempenho de Carbonos Ativados para a Remoção de H₂S do Biogás**, 2017.
- NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 12, p. 3996–4003, 2006.
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].
- POTIVICHAYANON, S.; POKETHITIYOOK, P.; KRUAETRACHUE, M. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 708–715, 2006.
- SALOMON, K. R. Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade. **Universidade Federal De Itajubá**, p. 247, 2007.
- SILVA, M. B. DA. Influência Do Tipo De Meio Suporte No Desempenho De Biofiltros Aplicados À Remoção De H₂S Do Ar Atmosférico Em Sistemas De Esgoto Sanitário. “**Estudo do envolvimento da PGE2 na resposta febril induzida por LPS, endotelina-1 e veneno de Tityus serrulatus**”, p. 1–121, 2008.
- SITTHIKHANKAEW, R.; PREDAPITAKKUN, S.; KIATTIKOMOL, R.; PUMHIRAN, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification. **Energy Procedia**, v. 9, p. 15–24, 2011.
- SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M.. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, n. 2.1-2.14, p. 2.1-2.14, 2006.
- THOMMES, M. ; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, F. R. R.; ROUQUEROL, J.; SING, S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TSAI, J. H.; JENG, F. T.; CHIANG, H. L. Removal of H₂S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon. **Adsorption**, v. 7, n. 4, p. 357–366, 2001.

XIAO, Y. ; WANG, S.; WU, D.; YUAN,Q. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 326–332, 2008a.

XIAO, Y. ; WANG, S.; WU, D.; YUAN,Q. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1193–1200, 2008b.

YAN, R. ; LIANG, D. T.;TSEN, L.; TAY, J. H. Kinetics and mechanisms of H₂S adsorption by alkaline activated carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 20, p. 4460–4466, 2002.

YAN, R. ; CHIN, T.; NG, . L.; DUAN, H.; LIANG, D. T.; TAY, J. H. Influence of Surface Properties on the Mechanism of H₂S Removal by Alkaline Activated Carbons. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 316–323, 2004.

ZICARI, S. M. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow manure compost. n. January, p. 1–104, 2003.