



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MELINA YARA DEL MAR CANTILLO CASTRILLON

DADOS FUNDAMENTAIS PARA PROJETO DE PROCESSOS DE
DESSULFURAÇÃO E *UPGRADING* DE GASES COMBUSTÍVEIS POR
ADSORÇÃO

FORTALEZA

2017

MELINA YARA DEL MAR CANTILLO CASTRILLON

DADOS FUNDAMENTAIS PARA PROJETO DE PROCESSOS DE
DESSULFURAÇÃO E *UPGRADING* DE GASES COMBUSTÍVEIS POR
ADSORÇÃO

Tese apresentada junto à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

Orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Co-orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.

FORTALEZA
2017

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)

- C339d Castrillon, Melina Yara Del Mar Cantillo.
Dados fundamentais para projeto de processos de desulfuração e upgrading de gases combustíveis por adsorção / Melina Yara Del Mar Cantillo Castrillon. – 2017.
124 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.
Coorientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.
1. Adsorção. 2. sulfeto de hidrogênio (H₂S). 3. Carbon Dioxide (CO₂). 4. Biogas. 5. Carbono ativado. I. Título.

CDD 660

MELINA YARA DEL MAR CANTILLO CASTRILLON

DADOS FUNDAMENTAIS PARA PROJETO DE PROCESSOS DE
DESSULFURAÇÃO E *UPGRADING* DE GASES COMBUSTÍVEIS POR
ADSORÇÃO

Tese apresentada junto à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em: 23/02/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sebastiao Mardonio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.Dra. Josy Eliziane Torres Ramos
Universidade Estadual do Ceará (UFERSA)

Dra. Karine Oliveira Moura
Universidade Estadual do Ceará (UNICAMP)

Prof.Dr. Mauricio Alves Da Motta Sobrinho
Universidade Estadual do Ceará (UFPE)

A minha querida família
Nayara, Victor, Daniela e Glesdstone
e a ti abue que me acompañaste em cada uno de mis logros, saudade de ti!

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu Senhor e Salvador, pela força que recebi neste tempo, porque o que logrado é graças a ti, Pai!

A mis padres, ustedes me enseñaron a luchar, a caminhar y entender que la vida es más que dificultades, la vida es um mar de aprendizaje, gracias por soñar junto conmigo. Mami gracias por enseñarme el mundo de los libros y que esas historias contadas podían hacerse realidad, hoy se cumplen esos sueños que creamos juntas. Papi gracias por permitirme saber que ningún esfuerzo es poco, al final todo tiene recompensas.

A mi hermana porque al salir juntas de casa, agarraste mi mano y no me soltaste. Gracias nana porque em médio de nuestras diferencias has querido entenderme y reconocerme. Tus palabras de animo, oraciones y apoyo han sido motor en dias de cansancio y soledad.

A meu querido esposo Glesdstone, obrigada, muito obrigada por você ser um grandioso companheiro de caminhada, obrigada pelos fins de semana de estudo, pela companhia até tarde no laboratório, pelas comidas para eu estudar até tarde, pela paciência e compreensão, por sonhar e lutar junto comigo, este Doutorado também é teu, amo você.

A minha orientadora, a Professora Dra. Diana, obrigada por receber-me na família LPA, pela oportunidade de crescer como profissional e como pessoa neste espaço de conhecimento, por suas palavras de ânimo e correções, por me mostrar que posso mais, por permitir-me fazer caminho aqui no Brasil, Deus abençoe.

A meu co-orientador o Professor Dr. Moises, obrigada por tudo que me ensinou, por todo o apoio nos tempos de dúvidas, pelas correções e direcionamentos e por ser um auxiliador nos momentos de “crises experimental”.

Ao Professor Dr. Calleja e a Professora Dra. Josy, por animar-me a seguir a pesquisa no doutorado.

Aos post doutorandos Enrique, Debora, Giselle, Juliana e Karine, pelo conhecimento de vocês, humildade, exemplos e ânimo que foram muito importantes para mim, para eu começar novas formas de pensar e de reagir, para eu ver que eu podia chegar ao final, obrigada.

Aos meus companheiros de caminhada, Wilton, Rafael Rios, Rafaelle, Randreanne, Suliene, Pedro, Thalles, Rafael Siqueira, Rafael Morales e Santiago, agradeço a vocês a companhia, o compartilhar de sorrisos, lágrimas e raivas, rrsrs, cresci muito com vocês. Obrigada por compartilhar a vida, por sacrificar o tempo de vocês para que pensássemos juntos, para que o experimento desse certo, para corrigir meu português (nisso Debora, Juliana e Karine também ajudaram muito rrsrs). Obrigada por dar parte de vocês neste trabalho que não é só meu.

Aos bolsistas Livia e Caiuã, que lidaram comigo, com minha personalidade, estresses e loucuras, pelo tempo que vocês dedicaram neste trabalho, obrigada. Aos meus queridos bolsistas, Felipe, Emmanuel, Mateus, Isabela, Bianca, Lairana, Anderson, Bruno e Klaus, cada um de vocês me ajudaram de grandes formas.

A meus sogros, cunhados e sobrinhos por receber-me como uma filha, irmã e tia, obrigada pelo cuidado e amor, e por suas orações.

A meus amigos e familiares que de perto ou de longe estiveram ali, pelas palavras de ânimo e pelas orações, vocês foram coluna forte de apoio nos momentos de dificuldade.

Ao senhor Ronaldo por seu tempo, trabalho e esforço para que os equipamentos funcionassem.

Ao CNPq e ASTEF pelas bolsas de estudo concedida.

“Se quiseres chegar rápido vai sozinho, se quiseres chegar longe vai acompanhado.”

Proverbio africano

RESUMO

Neste estudo, foi investigada a adsorção de CH₄, CO₂ e H₂S em carbonos ativados comerciais com o intuito de avaliar o seu potencial para o uso em "upgrading" e dessulfurização de biogás ou gás natural contaminado. Diferentes técnicas de caracterização, tais como Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios X (XRF), medições de pH e análise textural (por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (196 °C) e isotermas de adsorção De CO₂ (0 °C)) foram utilizadas para estudar a estrutura porosa do material e indicar a presença de K, Na e Fe e outros elementos nos materiais. Experimentos gravimétricos foram utilizados para a obtenção das isotermas de adsorção de gases individuais e misturas binárias a fim de avaliar a capacidade de retenção de CO₂ e a seletividade dos adsorventes em relação ao CH₄. Curvas de ruptura sob condições anidras foram medidas para avaliar a adsorção do H₂S em condições dinâmicas. Os materiais estudados mostraram capacidades de adsorção elevadas para ambos os gases: na faixa de 0,013-0,28 mmol g⁻¹ para H₂S e 1,61-2,16 mmol g⁻¹ de CO₂, em condições secas, a 25°C e 1 bar. Além disso, observou-se uma seletividade dos carbonos ativados para o CO₂ em relação ao CH₄ na faixa de 1,2-2,4, sendo o Desorex K43-BG o material com maior capacidade de retenção de H₂S e o Sorbonorit B4 o material com maior capacidade de adsorção do CO₂ e CH₄. Os dados obtidos com os ensaios de adsorção foram correlacionados com as características texturais e as propriedades químicas dos materiais.. A melhor capacidade de adsorção de H₂S, e seletividade pelo CO₂ na presença de CH₄, foi encontrada para a amostra contendo Na (Desorex K43-Na), graças à combinação da química da superfície do material (básica) e a distribuição de tamanho dos poros restritos ao intervalo de microporos. Os testes de H₂S na presença de CO₂ demonstraram que a capacidade de adsorção do H₂S nos materiais impregnados com metais alcalinos é reduzida consideravelmente: redução de 37% para Desorex K43-BG e de 65% para amostra Desorex K43-Na. Esta perda de capacidade pode ser devido a competição pelos sítios ativos relacionados à presença de metais, em que H₂S e CO₂ são co-adsorvidos. Para o carbono ativado não impregnado Sorbonorit B4, a presença de CO₂ nestes testes não provoca perda considerável na capacidade de adsorção de H₂S.

Palavras-chave: Adsorção, H₂S, CO₂, Biogás, carbono ativado.

Abstract

In this study, the adsorption of CH₄, CO₂ and H₂S has been studied on commercial activated carbon samples in order to assess its potential for upgrading and desulphurization of Biogas or contaminated natural gas. Different characterization techniques such as Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), pH measurements and textural analysis (by N₂ (196 °C) adsorption/desorption isotherms and CO₂ (0 °C) adsorption isotherms) were used to study the porous structure of the material and detect the presence of K, Na and Fe and other elements in the samples. Gravimetric experiments were used to measure adsorption capacity of CO₂ and selectivity with respect to CH₄. Breakthrough curves under dry conditions were performed to evaluate H₂S adsorption under dynamic conditions. The materials under study showed high adsorption capacities for both gases in the range of 0.013-0.28 mmol g⁻¹ for H₂S and 1.61-2.16 mmol g⁻¹ CO₂ under dry conditions, 25 °C and 1 bar. In addition, selectivity of the samples with respect to CH₄ was found to be in the range of 1.2-2.4 mmol g⁻¹, with Desorex K43-BG being the material with the highest retention of H₂S and Sorbonorit B4, the material with the greatest adsorption capacity of CO₂ and CH₄. The data obtained from adsorption experiments were correlated with the textural characteristics and the surface chemistry of the materials. The best compromise between adsorption capacity of H₂S and selectivity of CO₂ in the presence of CH₄ were found for the sample containing Na (Desorex K43-Na), which benefited from both a basic surface chemistry and pore size distribution restricted to the micropore range. Breakthrough curves of H₂S in the presence of CO₂ have shown that the adsorption capacity of H₂S in materials impregnated with alkali metals is considerably reduced: 37% for Desorex K43-BG and 65% for Desorex K43-Na sample. This loss of capacity may be due to the competition for the active sites (linked to the presence of metals) by the gases being co-adsorbed. For the non-impregnated Sorbonorit B4 material, the presence of CO₂ in these tests did not cause appreciable loss in H₂S adsorption capacity.

Keywords: Adsorption, H₂S, CO₂, Biogas, activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– A classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.....	18
Figura 2	– Representação esquemática dos principais grupos funcionais que podem encontrar-se em um carbono ativado.....	21
Figura 3	– Esquema do sistema experimental.....	36
Figura 4	– Curva de breakthrough.....	38
Figura 5	– Esquema de funcionamento do calorímetro.....	42
Figura 6	– Isotermas de Nitrogênio a -196,15 °C. Os símbolos fechados representam a adsorção e os símbolos abertos representam a dessorção.....	45
Figura 7	– Distribuição do tamanho de poro obtidas das isotermas de N ₂ por NLDFT (A): Desorex K43-BG, (B): Desorex K43-Fe (C): Desorex K43-Na, (D): Supersorbon KM, (E): Sorbonorit B4.....	46
Figura 8	– Distribuição do tamanho de poro para o gás CO ₂ obtida por modelo de NLDFT (A): Desorex K43-BG, (B): Desorex K43-Fe, (C): Desorex K43-Na, (D): Supersorbon KM, (E): Sorbonorit B4.....	48
Figura 9	– Espectros FTIR das amostras.....	52
Figura 10	– Dados experimentais de isotermas de equilíbrio de CO ₂ a 25, 50 e 75 °C, representados pelos símbolos fechados e as linhas, as quais indicam a previsão do modelo de SIPS (linha cheia) e do modelo de Langmuir (linha tracejada).....	56
Figura 11	– Dados experimentais de isotermas de equilíbrio de CH ₄ a 25, 50 e 75 °C, representados pelos símbolos fechados e as linhas, as quais representam a previsão do modelo de SIPS (linha cheia) e do modelo de Langmuir (linha tracejada).....	57
Figura 12	– Comparação das curvas de entalpia isostérica do CO ₂ e CH ₄ para os materiais avaliados.....	64
Figura 13	– Curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO ₂ dos materiais estudados.....	65
Figura 14	– Isotermas de adsorção binária para misturas CO ₂ -CH ₄ . Símbolos representam dados experimentais e as linhas representam modelo de previsão do SIPS e a linha pontuada para o modelo de Langmuir estendido.....	68
Figura 15	– Curva breakthrough a 100 mL min ⁻¹ , 100 μmol mol ⁻¹ e 25 °C. a) Sorbonorit B4, b) Supersorbon KM, c) Desorex K43-Fe, d) Desorex K43-Na, e) Desorex K43-BG.....	72
Figura 16	– Curvas de breakthrough parciais (até o breakpoint) a 100 mL min ⁻¹ , 200 μmol mol ⁻¹ e 25 °C. a) Sorbonorit B4, b) Desorex K43-BG.....	79
Figura 17	– Gráfico de barras dos materiais nas diferentes concentrações..	80
Figura 18	– Curvas breakpoint do Sorbonorit B4 e Desorex K43-BG.....	81
Figura 19	– Gráfico comparativo da distribuição de poros (CO ₂) das amostras ACPX-76 e Sorbonorit B4.....	83
Figura 20	– Curvas breakpoint do Sorbonorit B4 e ACPX-76.....	84
Figura 21	– Ciclos de adsorção/regeneração para a amostra Desorex K43-BG. (a) primeiro ciclo de adsorção (b) ciclo de regeneração a 12 horas.....	85

Figura 22	– Ciclos de adsorção/regeneração para a amostra Desorex K43-BG. (a) primeiro ciclo de adsorção (b) primeiro ciclo de regeneração (c) segundo ciclo de regeneração.....	86
Figura 23	– Curva de breakpoint de H ₂ S (a) 100 μmol mol ⁻¹ (ppm) de H ₂ S em He. (b) 200 μmol mol ⁻¹ (ppm) de H ₂ S em He. (c) curva de breakpoint de H ₂ S 160 μmol mol ⁻¹ em CO ₂ para a amostra de Desorex K43- BG.....	90
Figura 24	– Distribuição de poros do material Desorex K43-BG, para CO ₂ e N ₂	91
Figura 25	– Curva de breakpoint de H ₂ S a 200 μmol mol ⁻¹ e a curva de breakpoint de H ₂ S a 200 ppm e 25°C em presença de CO ₂ para a amostra de Desorex K43- Na.....	92
Figura 26	– Distribuição de poros do material Desorex K43-Na para CO ₂ e N ₂	92
Figura 27	– Curva de breakpoint de H ₂ S a 200 μmol mol ⁻¹ e a curva de breakpoint de H ₂ S a 200 ppm e 25 °C em presença de CO ₂ para a amostra de Sorbonorit B4.....	94
Figura 28	– Isotermas de adsorção de CO ₂ no Sorbonorit B4	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Características dos adsorventes.....	31
Tabela 2	– Características dos gases.....	31
Tabela 3	– Características texturais dos carbonos ativados obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a -196,15 °C.....	47
Tabela 4	– Valores calculados de Volume de microporo por Dubinin Raduskevish (DR) para os gases N ₂ e CO ₂ , e Volume total de poro para o N ₂	50
Tabela 5	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de carbonos ativados.....	53
Tabela 6	– Valores de pH para os carbonos ativados estudados obtidos a 25°C.....	54
Tabela 7	– Comparação da adsorção de CO ₂ e CH ₄ a pressão de 10 bar.....	59
Tabela 8	– Propriedades físicas das moléculas CO ₂ e CH ₄	60
Tabela 9	– Parâmetros de modelos SIPS e Langmuir.....	61
Tabela 10	– Comparação da adsorção de CO ₂ com diferentes adsorventes....	62
Tabela 11	– Comparativo de entalpia isostérica do CO ₂ e CH ₄ e os valores médios da entalpia diferencial de adsorção.....	66
Tabela 12	– Comparação de seletividades para misturas de gás binário CO ₂ /CH ₄ a 1 bar.....	70
Tabela 13	– Comparação da capacidade de adsorção obtida experimentalmente e Capacidade teórica máxima de H ₂ S adsorvida quimicamente.....	76
Tabela 14	– Capacidade de retenção de H ₂ S no ponto de ruptura (breakpoint) na vazão de 100 mL min ⁻¹ , concentração de alimentação de 100 e 200 μmol mol ⁻¹ e 25 °C.....	78
Tabela 15	– Capacidade de adsorção no ponto de ruptura (breakpoint) na vazão de 100 mL min ⁻¹ , 200 μmol mol ⁻¹ e 25, 50 e 75 °C.....	82
Tabela 16	– Características texturais de amostra ACPX-76 81.....	82
Tabela 17	– Quantidade adsorvida nos ciclos adsorção/regeneração.....	87
Tabela 18	– Comparação dos dados obtidos para a escolha da melhor amostra para o gás CO ₂	88
Tabela 19	– Comparação dos dados obtidos para escolha da melhor amostra para o gás H ₂ S.....	89
Tabela 20	– Capacidade de retenção no ponto de ruptura (breakpoint) na vazão de 100 mL min ⁻¹ , 200 μmol mol ⁻¹ e 25 °C, e H ₂ S (200 μmol mol ⁻¹) em CO ₂	90
Tabela 21	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43-Fe.....	109
Tabela 22	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43 – Na.....	110
Tabela 23	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43 – BG.....	111
Tabela 24	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Sorbonorit B4.....	112
Tabela 25	– Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Supersorbon KM.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FRX	Análises de Fluorescência de Raios X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
DR	Dubinín-Radushkevich
BET	Brunauer-Emmett-Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PSA	Pressure Swing Adsorption
VPSA	<i>vacuum pressure swing adsorption</i>
WS	<i>Water Scrubbing</i>
MFC	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PFPD	<i>Pulsed Flame Photometric Detector</i>
MFC	medidor de fluxo digital mássico
t_b	tempo de breakpoint
qbt	capacidade de retenção no <i>breakpoint</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
1.1	Relevância.....	8
1.2	Objetivos.....	10
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	10
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Problemática da separação de CO ₂ e H ₂ S do Biogás.....	12
2.1.1	Tecnologias de separação de CO ₂ do Biogás.....	13
2.1.2	Tecnologias para remoção de H ₂ S do Biogás.....	14
2.2	Fundamentos de Adsorção.....	16
2.3	Carbono ativado.....	20
2.3.1	Estrutura física e química.....	20
2.3.2	Precusores.....	22
2.3.3	Processo de produção dos carbonos ativados.....	22
2.3.3.1	Carbonização.....	22
2.3.3.2	<i>Ativação química</i>	23
2.3.3.3	<i>Ativação Física</i>	24
2.4	Materiais para separação por adsorção de CO ₂ e CH ₄	25
2.5	Materiais para adsorção de H ₂ S.....	26
2.6	Materiais para separação por adsorção de H ₂ S e CO ₂	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	Materiais.....	30
3.1.1	<i>Adsorventes</i>	30
3.1.2	<i>Gases</i>	31
3.2	Métodos.....	31
3.2.1	<i>Caracterização textural</i>	31
3.2.2	<i>Caracterização química</i>	33
3.2.2.1	<i>Espectroscopia de absorção no Infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)</i>	33
3.2.2.2	pH.....	34
3.2.2.3	Análises de Fluorescência de Raios X (FRX).....	34
3.3	Isotermas de equilíbrio.....	34

3.4	Curvas de Breakthrough (Leito fixo).....	36
3.5	Ciclos de regeneração.....	39
3.6	Modelos.....	39
3.7	Calor de adsorção.....	41
3.7.1	<i>Calorisostérico</i>	41
3.7.2	<i>Microcalorimetria</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1	Caracterização dos adsorventes.....	43
4.1.1	Caracterização textural com N ₂ a -196°C.....	43
4.1.2	Caracterização textural com CO ₂ a 0 °C.....	48
4.1.3	Caracterização química.....	51
4.2	Isotermas de adsorção de Dióxido de carbono e Metano puros...	54
4.2.1	Energia de Adsorção.....	62
4.2.1.1	<i>Entalpia isostérica</i>	63
4.2.1.1	Entalpia diferencial de adsorção.....	64
4.3	Isotermas de adsorção de misturas binárias CO ₂ /CH ₄ e Modelos.	66
4.3.1	Seletividade.....	69
4.4	Adsorção de H ₂ S.....	71
4.4.1	Efeito da concentração da alimentação.....	77
4.4.2	<i>Efeito da temperatura</i>	80
4.4.3	Teste em um carbono microporoso hidrofóbico.....	82
4.4.4	<i>Regeneração</i>	84
4.5	Escolha das amostras para os testes de mistura H ₂ S e CO ₂	87
4.6	Adsorção de H ₂ S em presença de CO ₂	89
4.7	Adsorção de CO ₂ em presença de H ₂ S.....	94
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	96
5.1	Conclusões.....	96
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	98
6	REFERÊNCIAS.....	99
7	Anexo I.....	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relevância

O Biogás é uma mistura de gases, composta geralmente por 55-70% de metano (CH_4), 30-45% de dióxido de carbono (CO_2) e 1000 a 3000 ppm de sulfeto de hidrogênio (H_2S), entre outros compostos orgânicos, produzido por decomposição anaeróbica de material orgânico.(ALONSO-VICARIO et al., 2010) A composição do Biogás varia de acordo com o substrato do qual foi obtido, as condições determinadas de produção (temperatura, pressão e outros) e dos microorganismos utilizados para decomposição anaeróbica.

O Biogás pode ser utilizado diretamente como gás oriundo de combustão ou processado ao chamado Biometano, com teor de metano e poder calorífico similares aos do gás natural. Para o seu uso como combustível, é desejável que ele apresente baixos teores de CO_2 e de compostos de enxofre. Entre os compostos sulfurados que encontra-se no Biogas, o sulfeto de hidrogênio é um dos mais destacados(HORIKAWA et al., 2004), devido que é altamente indesejável porque reage com a maioria dos metais. A reatividade é reforçada pela concentração, a pressão e a presença de água a temperaturas elevadas.

Para os processos de remoção do CO_2 , várias técnicas podem ser aplicadas ao Biogás,(GRANDE, 2011; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011) tais como a separação por membranas,(BASU et al., 2010; CHEN et al., 2015; HARASIMOWICZ et al., 2007) WS (*Water Scrubbing*)(NOCK et al., 2014; RAY; MOHANTY; MOHANTY, 2015) ou sistemas de PSA (*Pressure Swing Adsorption*)(A. ALONSO-VICARIO, et al. 2010; KO; SIRIWARDANE; BIEGLER, 2003) com diferentes adsorventes como sílica gel, alumina, carbono ativado, dentre outros.(SILVA, 2009)

A dessulfuração pode ser feita por meio de diferentes tecnologias, dentre as quais apresentam-se: (RUTLEDGE, 2005)

- Absorção por aminas,
- Dessulfuração biológica,

- Redução *in-situ* de H₂S dentro do vaso digestor adicionando íons metálicos (por exemplo, cloreto de ferro) para formar sulfetos metálicos insolúveis ou produzir enxofre elementar através da oxidação,
- Remoção de H₂S com óxidos metálicos (por exemplo, óxido de ferro e óxido de zinco), e hidróxidos (por exemplo, hidróxido de ferro) (BAGREEV et al., 2001),
- Oxidação com ar,
- Adsorção de H₂S em carbono ativado (BAGREEV; BANDOSZ, 2002; TSAI; JENG; CHIANG, 2001).

A conversão de energia química do Biogás em calor ou eletricidade é respectivamente possível através da combustão direta em caldeiras e pelos motores a gás, que são usados geralmente como motores primários na utilização do Biogás. Existe também potencial para o Biometano ser usado como combustível em veículos de transporte.(TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010) Devido à necessidade de purificar o Biogás para poder ser utilizado como combustível automotivo, os contaminantes são removidos mais frequentemente com o uso de carbono ativado em leito fixo, em virtude da sua alta área superficial e aos grupos funcionais na superfície. Estas propriedades texturais contribuem para a adsorção de moléculas através de forças de Van der Waals que são mais relevantes em microporos (até 2 nm), e também a superfície química que pode favorecer as reações óxido/catalíticas devido a grupos funcionais oxigenados básicos ou ácidos presentes, favorecendo assim a adsorção de carácter físico e químico do H₂S.(ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 1999, 2000)

Sendo assim, com o carbono ativado em leito fixo, pode-se examinar a efetividade constante do material na regeneração, para a obtenção de um produto nas condições padrão. Este estudo teve por objetivo principal avaliar o desempenho do material na remoção simultânea dos dois gases contaminantes, H₂S e CO₂, e desta forma indicar um material que seja economicamente viável (já produzido comercialmente). Algumas perguntas que propõe-se responder são: quais são as condições adequadas para a utilização do material (temperatura) e como a remoção do H₂S na etapa de dessulfurização pode ser afetada pela presença do CO₂ no Biogás. Diante disto, avaliar carbonos ativados comerciais para determinar a capacidade de remoção dos contaminantes CO₂ e H₂S presentes no Biogás foi de fundamental importância neste estudo.

A tese está organizada na seguinte proposta. No capítulo 2, apresenta-se a bibliografia referente ao contexto em que se desenvolve a pesquisa. No capítulo 3, está descrita a metodologia utilizada para os experimentos e os modelos teóricos para as análises dos resultados obtidos. No capítulo 4, encontram-se os resultados e discussões do trabalho. Capítulo 5, conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral:

Realizar o estudo de purificação do Biogás com a remoção de CO_2 e H_2S a partir de carbonos ativados funcionalizados a fim de verificar a influência da química superficial e da estrutura porosa sobre o desempenho destes materiais nestas duas etapas de purificação (dessulfuração e “upgrading”).

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar capacidades de retenção de H_2S nos carbonos impregnados por meio de curvas de *breakthrough*.
- Caracterizar as amostras de carbono ativado quanto à sua composição, química de superfície e textura por meio de diversas técnicas: Análises de Fluorescência de Raios X (FRX), medição do pH, Espectroscopia de Absorção ao Infravermelho (FTIR) e análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C e CO_2 a 0°C).
- Obter experimentalmente isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 nos carbonos ativados, investigando o efeito de distintas temperaturas.
- Obter experimentalmente curvas de *Breakthrough* nas amostras, investigando o efeito de empregar distintas temperaturas sobre a capacidade de retenção de H_2S .
- Obter isotermas de adsorção de misturas de dióxido de carbono (CO_2) com metano (CH_4), em diferentes composições, para avaliação da capacidade dos materiais.

- Avaliar a influência do dióxido de carbono (CO_2) sobre a capacidade de retenção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) em leito fixo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática da separação de CO_2 e H_2S do Biogás

A composição do biogás varia conforme o substrato orgânico, condições determinadas e dos microorganismos utilizados para decomposição anaeróbica. O Biogás gerado a partir da digestão de esgoto industrial contém normalmente uma concentração de 55 a 65% de metano, 35 a 45% de dióxido de carbono, menos de 1% de nitrogênio e de 10 a 40 ppm de sulfeto de hidrogênio. O Biogás obtido a partir de digestores de resíduos orgânicos geralmente contém entre 60 a 70% metano, 30-40% de dióxido de carbono, menos de 1% de nitrogênio e 10 a 2000 ppm de sulfeto de hidrogênio, enquanto que naquele gerado em aterros sanitários urbanos (“landfills”), o conteúdo de metano é geralmente entre 45 a 55%, o dióxido de carbono de 30 a 40%, nitrogênio entre 5 a 15% e sulfeto de hidrogênio de 50 a 300 ppm.(JÖNSSON et al., 2003)

O Biogás é geralmente usado para produção de energia térmica. Como ele é rico em metano, que é uma valiosa fonte de energia renovável, este gás é utilizado para produzir energia elétrica mediante geradores elétricos ou para gerar calor em fornos, fogões, secadoras, caldeiras e outros sistemas de combustão de gás devidamente adaptados para este processo.(RASI, 2009) O Biogás pode ser convertido a Biometano, mediante a remoção de CO_2 , permitindo seu uso como combustível de veículos ou para ser injetado na tubulação de gás natural. (RASI, 2009; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012)

Para a conversão de Biogás a Biometano, são geralmente necessárias duas etapas: um processo de dessulfuração, pois o H_2S é um gás ácido, tóxico, prejudicial para a saúde e, também, é um dos principais responsáveis pela chuva ácida.(ATSDR, 2006; ELSAYED et al., 2009) Na portaria 104/02 da ANP,(ANP,

2002) descreve-se que alguns compostos de enxofre, na presença de água, ocasionam a corrosão de aços e ligas de alumínio. O gás sulfídrico (H_2S) é o componente mais crítico no que se refere à corrosão, sua presença depende da origem bem como do próprio processo empregado no tratamento do gás e pode acarretar problemas nas tubulações e aplicações finais dos combustíveis.

A segunda etapa consiste num processo de retificação (*upgrading*) ou redução significativa da concentração do CO_2 , para elevar o poder calorífico a valores comparáveis ao do gás natural. Tais processos geralmente tem por objetivo cumprir as normas para o uso do Biogás como combustível veicular ou para a injeção na rede de fornecimento de gás natural.(AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2015; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2002)

2.1.1 Tecnologias de separação de CO_2 do Biogás

Diferentes métodos são usados para a dessulfuração e *upgrading* do Biogás. Estes métodos diferem no funcionamento, nos requisitos necessários do gás de entrada, na eficiência e nos seus gargalos operacionais. Métodos de condensação (como os separadores tipo ciclone) e métodos de secagem (adsorção ou absorção) são utilizados para remover a água em combinação com espuma e pó.

Em processo de purificação (*upgrading*) para retirar o CO_2 do Biogás, utilizam-se diferentes tecnologias:(GRANDE, 2011; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)

- WS (*Water scrubbing*) – o dióxido de carbono é mais solúvel em água que o metano, também consegue se dissolver em maior medida em baixas temperaturas e altas pressões.(VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012) O Biogás é alimentado em uma coluna onde é "lavado" com água em contra-corrente, sendo esta pulverizada a partir do topo da coluna. A coluna é normalmente preenchida com algum material de recheio para aumentar a área de interface que promove a absorção de CO_2 . O CO_2 é dissolvido na água que é então bombeada para uma "coluna de regeneração" onde o CO_2 é libertado. Nesta tecnologia, parte do H_2S é solubilizado junto com CO_2 . No entanto, a corrente de CH_4 purificada (com

pureza até 98%) deve ser seca após deixar o depurador, a fim de ser utilizada como combustível.(GRANDE, 2011)

-Separação por membranas – uma das tecnologias utilizadas na indústria química, na qual são obtidas duas correntes diferentes: um gás permeado (principalmente CO₂, água e amoníaco) e o retido (CH₄ concentrado). As membranas típicas para o processo de *upgrading* do Biogás são feitas de materiais poliméricos como polissulfona, poliamida ou polidimetilsiloxano. Estes materiais mostram seletividade favorável para a separação de metano/dióxido de carbono combinada com uma robustez razoável para remover componentes contidos em biogás bruto. Para proporcionar uma área de superfície de membrana suficiente em dimensões de plantas compactas, estas membranas são aplicadas na forma de fibras ocas combinadas a um número de módulos de membrana paralelos.(VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012) Num processo típico, o Biogás é comprimido para 16 bar e, em seguida, encaminhado para um processo de membrana de dois estágios onde o metano com pureza superior a 90% pode ser obtido.(SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013) Para *upgrading*, a fim de obter um CH₄ com uma pureza mais elevada, seria recomendável incluir um processo de PSA em série.(GRANDE, 2011)

Sistemas de PSA (*Pressure Swing Adsorption*) – o Biogás é comprimido a uma pressão entre 4 - 10 bar e é alimentado a uma coluna onde é colocado em contato com um material (adsorvente) que retém seletivamente o CO₂. O adsorvente é um sólido poroso, normalmente com elevada área superficial, tais como: sílica gel, alumina, carbono ativado, entre outros.(MASEBINU; ABOYADE; MUZENDA, 2014; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; SIRIWARDANE et al., 2001, 2005) O CH₄ purificado é recuperado no topo da coluna. Depois de certo tempo, o adsorvente saturado com CO₂ é regenerado reduzindo a pressão à pressão atmosférica ou a vácuo. (GRANDE, 2011, 2012)

2.1.2 Tecnologias para remoção de H₂S do Biogás

Apesar do dióxido de carbono ser o principal contaminante do Biogás durante a produção do Biometano, é imprescindível eliminar o H₂S, porque o sulfeto de hidrogênio é um gás perigoso e corrosivo que precisa ser removido antes de

qualquer utilização posterior, seja na injeção de rede, seja na produção de GNC (Gás Natural Comprimido).(PERSSON; JONSSON; WELLINGER, 2007; VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012) Algumas técnicas têm sido desenvolvidas para eliminar o H₂S do Biogás. Dependendo da procedência do Biogás, das circunstâncias locais e das condições de operação do digestor anaeróbico, será necessária aplicar uma ou mais tecnologias para a remoção de H₂S.

Os processos físicos e químicos de remoção de H₂S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias:

1. Dosagem controlada de ar e adição de cloreto de ferro para o tanque digestor são dois procedimentos que reduzem a concentração de H₂S ainda durante a digestão.
2. Adsorção em pastilhas de óxidos de metais (por exemplo, óxidos de ferro e óxidos de zinco) e hidróxidos (por exemplo, hidróxido de ferro), e absorção em líquidos removem H₂S após a digestão.(RUTLEDGE, 2005; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011)
3. Oxidação por microrganismos quimioautotróficos da espécie *Thiobacillus* ou *Sulfolobus* (dessulfuração biológica).(ENERGIE, 2010; VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012) Esta oxidação requer uma certa quantidade de oxigênio, que é adicionado por uma pequena quantidade de ar (ou oxigênio puro, se os níveis de nitrogênio têm que ser minimizados), para a dessulfurização biológica. Esta oxidação pode ocorrer dentro do digestor imobilizando os microrganismos já disponíveis na digestão natural.(PETERSSON; WELLINGER, 2009; VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2012) Esta redução biológica pode reduzir o teor de H₂S para uma faixa que varia entre 30-150 mg m⁻³ (redução em 80-99%).(KWASNY; BALCERZAK, 2016)

O processo mais convencional é a absorção, com a utilização de soluções de aminas. Têm sido pesquisados vários tipos de aminas para absorção simultânea de H₂S e CO₂, apresentando uma boa eficiência para a separação destes gases, mostrando-se que a reação de H₂S com aminas é essencialmente instantânea e que a de CO₂ com amina é relativamente lenta.(HUERTAS; GIRALDO; IZQUIERDO, 2011; QIAN et al., 2010) Porém, esta técnica tem um custo elevado, devido ao gasto

energético para a regeneração destas soluções, podendo ocorrer a degradação das aminas, que produzem compostos corrosivos. Além disso, esta técnica não é capaz de obter o poluente em concentrações desejadas, necessitando, assim, de novas etapas, a fim de purificar o efluente final.

Diante das diferentes tecnologias convencionais aplicadas à dessulfuração do Biogás, vem sendo estudada por diferentes autores a dessulfurização por adsorção.(CARNEIRO, 2014; CRESPO et al., 2008; KWASNY; BALCERZAK, 2016) Para a aplicação desta, é ainda necessário o estudo e desenvolvimento de materiais com elevada capacidade de adsorção e seletividade por estas substâncias, além de demonstrarem capacidade de regeneração para que possam ser utilizados em diversos ciclos de carga e descarga.(CRESPO et al., 2008)

A remoção deste composto por meio de adsorção em matrizes porosas foram estudadas por diferentes autores, como, por exemplo, as zeolitas, do tipo 13X, 5A e a clinoptilolita. Elas foram testadas para a remoção simultaneamente de H₂S e CO₂;(ALONSO-VICARIO et al., 2010) Membranas poliméricas;(BASU et al., 2010) célula de combustível de carbonato fundido (MCFC);(MONTELEONE et al., 2011) Silica MCM-41;(BELMABKHOUT et al., 2011) *Metal-Organic Frameworks* (MFC);(HAMON et al., 2009) Zeolitas e SBA-15 impregnadas com Cobre(CRESPO et al., 2008), com o objetivo de identificar um material com alta capacidade de remoção e seletividade pelo H₂S, além da capacidade de regeneração.

Dentre os materiais que compõem a matriz porosa, os carbonos ativados se destacam devido às suas características promissoras como a elevada área superficial e volume de microporos, e à possibilidade de modificar a química de superfície para favorecer a captura das moléculas de H₂S, além da sua disponibilidade.(OSCHATZ et al., 2014)

A adsorção de H₂S é normalmente irreversível nos adsorventes(BAGREEV; KUANG; BANDOSZ, 2005; GRANDE, 2011; HO, 2012) Convencionalmente tem se usado um processo para eliminar este gás antes de o Biogás ser introduzido numa PSA para *upgrading* a biometano. Alternativamente, dependendo da escolha do adsorvente, a umidade contida na corrente de Biogás pode ser removida juntamente com CO₂ na mesma unidade.

2.2 Fundamentos de Adsorção

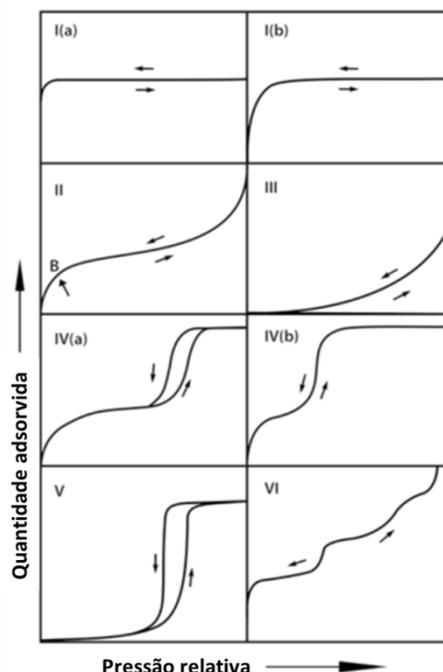
A adsorção é conhecida como o enriquecimento de um ou mais componentes na região de duas fases, geralmente um sólido e um fluido. Existem vários termos usados neste fenômeno, a adsorção e dessorção que indicam a direção em que o equilíbrio foi abordado. O material sólido onde acontece a adsorção é chamado de adsorbato, a substância fluida no estado adsorvida é o adsorvivo, o espaço de adsorção é chamado de adsorbato. (ROUQUEROL et al., 2014)

A adsorção pode ser física (fisorção, sem ligação química) ou química (quimissorção, com ligação química). (ROUQUEROL et al., 2014; THOMMES et al., 2015) Existem diferenças existentes entre estes dois tipos de adsorção, uma delas é a entalpia de adsorção, a magnitude da fisorção é de 10 a 20 kJ mol⁻¹ e para a quimissorção varia entre 40 e 400 kJ mol⁻¹. Existem outras diferenças como a adsorção física acontece em quaisquer sistemas adsorventes-adsorventes, é dizer ela inespecífica, ao contrário da quimissorção que é específica. A espessura na fase adsorvida na fisorção é multimolecular e na quimissorção é unimolecular. (BANSAL; GOYAL, 2005)

Como a quantidade adsorvida no equilíbrio de um determinado sistema adsorvente-adsorvente depende da pressão do gás e da temperatura de adsorção, o equilíbrio de adsorção pode ser representado como uma isoterma de adsorção a temperatura constante e pressão constante. (BANSAL; GOYAL, 2005) A traves da isoterma pode subministrar diferentes informações, tudo isso de acordo a forma e a partir de cálculos que permitem obter os valores texturais dos materiais como são área superficial, volume de microporos, tamanho de poros, entre outros. (ROUQUEROL, K.S.W. SING; AIX, 2014)

Na Figura 1 observa se os tipos de isotermas conforme a classificação da IUPAC: (BANSAL; GOYAL, 2005; THOMMES et al., 2015).

Figura 1 – A classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: IUPAC Technical Report (BANSAL; GOYAL, 2005)

- Tipo I: Estas isotérmicas podem atingir um valor máximo de adsorção sem inflexões e são características de materiais microporosos (zeólitos, carbonos ativados, entre outros). A adsorção se dá a p/p_0 baixas que se devem às interações adsorvato-adsorvente em microporos estreitos. Este tipo de isoterma está subdividida em dois, tipo I (a) são dadas por materiais possuindo microporos estreitos (de largura $< \sim 1$ nm) e tipo I (b) são isotérmicas com distribuições de tamanho de poro em um intervalo mais amplo, microporos maiores e incluindo mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm).

- Tipo II: Estas isotérmicas mostram uma inflexão na região $p/p_0 > 0,1$, e a altas pressões relativas $p/p_0 > 0,9$, em que a extensão de adsorção aumenta rapidamente. Tais características são de isotérmicas de adsorção com a formação de monocamada e multicamadas.

- Tipo III: são isotérmicas convexas, virada para cima, e são características de adsorção em áreas de baixo potencial, tal como a adsorção em superfícies

de sistemas de polímeros orgânicos. São características de formação de monocamadas com interações adsorvato-adsorventes relativamente fraca e as moléculas adsorvidas são aglomeradas na superfície de um sólido não poroso ou macroporosa.

- Tipo IV: são isotermas que se assemelham isotérmicas de tipo II, adsorção ocorre nos mesoporos, em materiais mesoporosos como: por exemplo, géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas. A adsorção é dada por monocamada-multicamada que inicia nas paredes do mesoporo, similar a isoterma de Tipo II, e posteriormente acontece a condensação capilar nos mesoporos, quando acontece este mecanismo de enchimento dos poros e o mecanismo de esvaziamento difere deste é formada a histerese. Existem uma subdivisão desta isoterma as de tipo IV (a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, que acontece nos poros mais largos ~ 4 nm. As tipo IV (b) acontecem em adsorbentes com mesoporos menos largos, e em materiais com mesoporos da forma cônica e cilíndrica, esta isoterma é reversível.

- Tipo V: Estes isotérmicas são de baixa energia, e tem uma superfície sólida mesoporoso homogénea. É uma isoterma similar a tipo III, e esta relacionada com as interações adsorbato-adsorbente. Em p/po altas acontece primeiro um aglomeramento molecular e finaliza com preenchimento dos poros, este fenômeno é percebido em isotermas de água por exemplo.

- Tipo VI: são isotermas que representa de materiais com uma estrutura não porosa homogénea. Exemplos de isotermas de Tipo VI estão aqueles obtidos com argônio ou criptão a baixa temperatura em por exemplo carbono grafítico.

Tambem existem uma classificação de porosidade dos materiais que é obtida apartir das isotermas:(MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; THOMMES et al., 2015)

- (i) Poros que excedem cerca de 50 nm de largura são chamados **macroporos**; A sua importância é devido à capacidade dos materiais porosos que possui um elevado grau de acessibilidade de produtos químicos, que identifica

os macroporos como alimentadores de poros de adsorção de moléculas.

- (ii) Poros de largura entre 2 nm e 50 nm são chamados de **mesoporos**; No caso de adsorção de moléculas pequenas, mesoporos comportam-se como canais de transporte para os microporos do adsorbato.
- (iii) Poros com largura não superior a de cerca de 2 nm são chamados de **microporos**. Uma classificação mais precisa é a diferença entre microporos estreitos (inferior a 0,2 nm) e microporos largos (2 nm a 0,7 nm). Eles executam adequadamente o fenômeno de adsorção.(MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

2.3 Carbono ativado

O nome carbono ativado aplica-se a uma série de carbonos porosos preparados artificialmente a partir de materiais carbonosos que são característicos por ter uma alta superfície interna, variedade de grupos funcionais e uma boa distribuição de poros, propriedades que permitem ao material interagir com uma grande variedade de moléculas. (BASTIDAS et al., 2010) Estas características são as responsáveis pelas propriedades adsorventes dos carbonos ativados, que são utilizados amplamente na indústria em muitas aplicações, tanto em fase gasosa como em fase líquida. O carbono ativado é um adsorvente muito versátil, pelos tamanhos de poros e sua distribuição de poros na estrutura carbonosa. Estas propriedades podem ser controladas para satisfazer as necessidades de um amplo intervalo de aplicações. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

2.3.1 Estrutura física e química

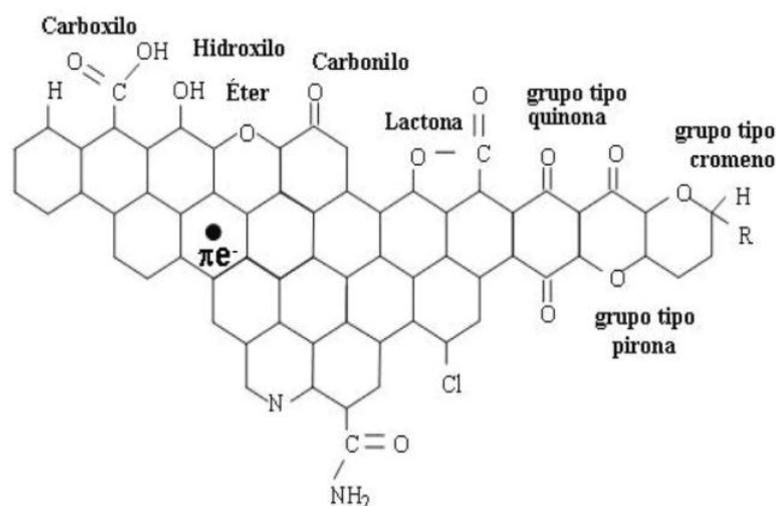
Todos os carbonos ativados, independente de sua forma física, estão constituídos de carbono, geralmente com pequenas quantidades de heteroátomos quimicamente enlaçados (por exemplo com o oxigênio) e com alguns constituintes orgânicos, os quais geralmente são contados como conteúdos de cinzas (podem ser

maior de 10% para carbonos ativados), as quais a natureza vai depender da matéria prima utilizada.(MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) No entanto, a principal característica dos carbonos ativados é a estrutura porosa que é onde acontece a adsorção física nos materiais porosos como os carbonos ativados.

A química da superfície do carbono, em especial, os átomos de carbono das extremidades dos planos basais, podem ser combinados em diferentes proporções com átomos que não são carbono (heteroátomo), resultando em diferentes grupos superficiais. Além disso, os átomos de carbono dos planos basais, tem orbitais π que contém elétrons mais ou menos deslocalizados. A presença ou ausência de grupos de superfície e o maior ou menor grau de deslocalização de elétrons π no carbono afeta as interações com outros elementos ou compostos.(MENÉNDEZ-DÍAZ; MARTÍN-GULLÓN, 2006)

Em geral os carbonos ativados têm, em princípio, um carácter hidrofóbico, ou seja, que não existem atrações fortes ou afinidades com água. Uma outra faceta importante é o seu carácter anfotérico, o que significa que na superfície do carbono coexistem grupos ácidos e grupos básicos. A natureza ácida ou básica do carbono ativado dependerá da concentração destes grupos como é apresentado na Figura 2, juntamente com a força ácido/base deles.(MENÉNDEZ-DÍAZ; MARTÍN-GULLÓN, 2006)

Figura 2 – Representação esquemática dos principais grupos funcionais que podem encontrar-se em um carbono ativado.



Fonte: Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico.(ÁNGEL; DÍAZ, 2008)

2.3.2 Precursores

Carbónos ativados são comercialmente produzidos a partir de precursores ricos em carbonos orgânicos, principalmente materiais lignocelulósicos (madeira, resíduos de frutas, etc.), turba, carvão, carvão marrom, alcatrão, coque, plásticos, lodos orgânicos, etc. A seleção dos precursores baseia-se principalmente nos seguintes critérios: possibilidade de obter um bom carbono ativado com baixa matéria inorgânica; disponibilidade e custos; baixa degradação contra o armazenamento e facilidade de ativação. Materiais lignocelulósicos representam cerca de 47% da matéria-prima total utilizada para a produção comercial, mas há diferenças significativas entre os vários precursores que podem ser utilizados. O carvão é o segundo precursor mais comum, com cerca de 30% do total. A capacidade de produção mundial de carbono ativado é estimado em $3,8 \times 10^5$ e $4,0 \times 10^5$ toneladas por ano.(MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

2.3.3 Processo de produção dos carbonos ativados

A preparação dos carbonos ativados envolve dois passos principais: a carbonização da matéria-prima carbonácea a temperaturas inferiores a 800°C numa atmosfera inerte e a ativação do produto carbonizado.

2.3.3.1 Carbonização

Durante a carbonização, a maior parte dos elementos não carbonatados, tais como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, é eliminada como espécies gasosas voláteis pela decomposição na pirólise do material de partida. Os átomos de carbono elementares residuais agrupam-se em camadas de folhas planas e aromáticas reticuladas de uma forma aleatória. Estas folhas aromáticas são irregularmente dispostas, o que deixa os interstícios livres. Esses interstícios dão origem aos poros, que tornam os carbonos ativados excelentes adsorventes. Durante a carbonização, estes poros são cheios de material tipo alcatrão ou produtos de decomposição ou são parcialmente bloqueados por carbono desorganizado. Esta estrutura de poro em

carvão carbonizado é ainda desenvolvida e aumentada durante o processo de ativação, que converte a matéria-prima carbonizada numa forma que contém o maior número possível de poros distribuídos aleatoriamente de vários tamanhos e formas, dando origem a uma área superficial extremamente elevada.(BANSAL; GOYAL, 2005)

Assim, a ativação é realizada para expandir o diâmetro dos poros que são criados durante o processo de carbonização e criar alguns novos poros, levando à formação de uma porosidade bem desenvolvida e facilmente acessível, dando origem a uma grande superfície interior. A ativação é realizada essencialmente de duas formas: física (térmica) e química.

2.3.3.2 Ativação Química

Este processo realiza-se geralmente em um passo, a uma temperatura entre 350°C e 900°C, em atmosfera inerte. Este processo de carbonização é realizado em uma mistura do precursor com o ativador químico.(MENÉNDEZ-DÍAZ; MARTÍN-GULLÓN, 2006) As substâncias mais usadas como ativadores químicos são as seguintes: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), bem como sulfuretos e cloretos de tiocianato de potássio, de cálcio e de magnésio, hidróxidos de metais alcalinos,(HAYASHI et al., 2002; MOHAMED; MOHAMMADI; DARZI, 2010) sempre em direta dependência da matéria-prima original usada, como também o maior ou menor volume de poros que se deseja obter.(MENÉNDEZ-DÍAZ; MARTÍN-GULLÓN, 2006)

Após a ativação tem um passo subsequente de lavagem do carbono ativado que é necessária para remover os resíduos do agente de ativação, isto é feito geralmente com ácido clorídrico diluído (HCl), água (H_2O) e entre outros.(MENÉNDEZ-DÍAZ; MARTÍN-GULLÓN, 2006)

Os principais parâmetros que controlam o processo de ativação química do produto a ser obtido são os seguintes: a razão de impregnação, o tempo de residência e a temperatura de ativação. A dependência da estrutura de carbono com estas variáveis podem ser seguidas por alterações nas formas isotérmicas de adsorção de N_2 .(ALCAÑIZ-MONGE; ILLÁN-GÓMEZ, 2008)

2.3.3.3 Ativação Física

Este processo envolve duas etapas distintas: carbonização do precursor e gasificação controlada do carbono resultante. Na primeira etapa, remove-se espécies diferentes de carbono e, na segunda, ocorre a formação de uma massa de carbono fixado com uma estrutura de poros superficial. As condições experimentais utilizadas, tais como velocidade de aquecimento, tempo de permanência, temperatura final, etc, controlam o desempenho do processo, mas não têm efeito significativo sobre a textura porosa carbonizada.

Na carbonização produz-se alcatrão, que pode permanecer na textura porosa carbonizada. A temperatura usada (é menor a 1000°C) produz um carbonizado, resultando em um carbono mais desorganizado sendo o esqueleto do material sólido resultante. Como resultado, a capacidade adsorvente do material carbonizado é baixo e deve ser aumentada pelo processo de ativação, por meio de vapor controlado, dióxido de carbono ou uma mistura de ambos.(BANSAL; GOYAL, 2005)

A carbonização deve ser seguida por um processo de ativação com gases oxidantes em temperaturas que variam entre 950 e 1000 °C. Assim, todos os materiais carbonosos podem ser convertidos em carbonos ativos, embora as propriedades do produto final sejam diferentes, dependendo da natureza da matéria-prima utilizada, da natureza do agente ativante e das condições do processo de ativação. Durante a carbonização, a maior parte dos elementos não carbonados, tais como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, são eliminados como produtos gasosos voláteis pela decomposição pirolítica da matéria-prima de origem.(BANSAL; GOYAL, 2005)

Uma vez que ambos os gases de ativação comumente utilizados são o dióxido de carbono e o vapor de água, as reações envolvidas são as seguintes:(MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)



Por estas reações de ativação serem exotérmicas, é necessário um contribuição externa de calor para manter a temperatura de reação.



Assim, a combustão dos inibidores diminui a concentração no forno, e também aumenta a pressão parcial dos agentes ativantes. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

2.4 Materiais para separação por adsorção de CO₂ e CH₄

Existem diferentes materiais utilizados para remoção de gases contaminantes ou não desejáveis nas correntes de gas natural e de biogás, a continuação se da exemplos dos distintos matérias porosos estudados na literatura para remoção ou separação de CO₂ em corrente com proporções altas de CH₄.

Estruturas metalorgânicas contendo cobre foram testadas para a adsorção de CO₂ e de CH₄ a 303, 323 e 373K. Estes materiais apresentam uma seletividade 4 a 6 para uma faixa de pressão entre 0,1-3 bar e uma capacidade muito elevada para o CO₂ (6,6 mol kg⁻¹ a 2,5 bar e 303 K). Este novo adsorvente pode ser potencialmente aplicado às unidades que efetuem a regeneração do adsorvente sob pressão de vácuo (VPSA) em separações CO₂/CH₄ para retificação de Biogás. (CAVENATI et al., 2008)

Grande, C. A. et al, 2007. estudaram sobre a purificação do Biogás por meio do processo de VPSA (*vacuum pressure swing adsorption*), em que se utilizaram dois adsorventes diferentes, um tipo cinético e outro de equilíbrio. O tamiz molecular de carbono CMS-3K é usado como adsorvente cinético, dado que a difusão do metano nele é extremadamente pequena; a zeolita 13X é o adsorvente em equilíbrio, dada sua alta capacidade de adsorção de CO₂. Assim como os gases metano e dióxido de carbono têm uma difusão rápida. Com cada material se realizou cinco passos para os ciclos de PSA (alimentação, despressurização intermediária, descarga, purga e pressurização), onde a inclusão da etapa de despressurização

intermediária, comparada com os ciclos normais de PSA, que são de quatro passos, permitiu a recuperação de 80% de metano para CMS-3K, o contrário acontece para o zeolito 13X, em que a inclusão desta etapa não é tão favorável, pois a recuperação foi só de 60%.(GRANDE; RODRIGUES, 2007)

Moura, P. A. S., et. al., tem estudaram também a zeolita 13X para a separação de CO_2/CH_4 . O estudo foi embasado nas análises da carga iônica na zeolita, que melhora a capacidade de adsorção dos gases e a seletividade do CO_2 sobre o CH_4 , demonstrando que o material carregado com os íons de lítio apresentaram melhores resultados devido a sua maior capacidade de trabalho, seletividade e menor entalpia de adsorção.(MOURA et al., 2016)

Ribeiro, R.P. et al.,(RIBEIRO et al., 2008) mediram isotermas de equilíbrio de adsorção de CO_2 , CH_4 e N_2 a 26, 50, 75, 100 e 150°C em uma faixa de pressão entre 0 e 700 kPa em um monólito de carbono em forma de favo de mel. A capacidade de adsorção do monólito de carbono ativado foi de $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. O modelo de Langmuir foi utilizado para ajustar os dados dos gases puros oferecendo a possibilidade de predição direta de equilíbrio da adsorção multicomponente.

Vários estudos realizados em carbonos ativados demonstram que o CO_2 é adsorvido mais seletivamente que o CH_4 .(DE OLIVEIRA et al., 2011; MYERS, 1968; WU et al., 2015) Os trabalhos demonstram que a seletividade do carbono ativado pelo CO_2 é graças às capacidades físicas do material, como são a distribuição de poros, o volume de microporos, a área superficial e a superfície energeticamente heterogênea.(CRACKNELL et al., 1996; GRANDE et al., 2013; KLUSON; SCAIFE, 2002; LIU; WILCOX, 2012; LUCENA et al., 2010; MESTRE et al., 2014) As propriedades químicas do material que contribuem para a seletividade pelo CO_2 são: a natureza apolar e, em alguns casos, o caráter básico.

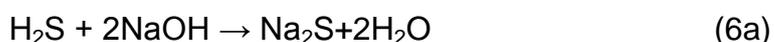
2.5 Materiais para adsorção de H_2S

Um estudo sobre o efeito do pH e a superfície química de carbonos ativados na capacidade de remoção do H_2S demonstrou como o pH influencia na oxidação do H_2S na superfície do material. Um rápido aumento do pH aumenta a capacidade de remoção do H_2S cerca de 15 vezes mais. O estudo também demonstrou que quando o carbono ativado é ligeiramente ácido e a estrutura porosa

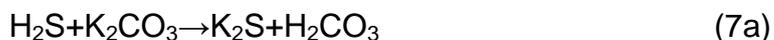
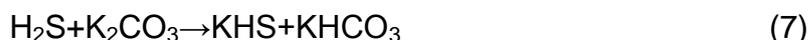
do material está bem desenvolvida, há uma elevada adsorção do enxofre.(ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 1999)

A utilização de carbonos ativados impregnados com compostos alcalinos para adsorção de H₂S tem sido reportada na literatura.(BAGREEV; BANDOSZ, 2002; CASTRILLON et al., 2016; PRZEPIORSKI; OYA, 1998; TSAI; JENG; CHIANG, 2001) Foi demonstrado que a impregnação com compostos básicos, tais como NaOH e K₂CO₃, conduz a melhorias significativas na capacidade de adsorção em relação ao H₂S como resultado de um mecanismo de adsorção física seguida de reação química. Seguindo o mesmo conceito, a impregnação com Fe₂O₃ também é relatada na literatura como sendo um composto inorgânico promissor para a remoção de H₂S. As possíveis vias de reação que ocorrem com H₂S na superfície de materiais alcalinos são mostradas a seguir:

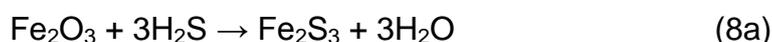
Sulfeto de hidrogênio é um ácido diprótico que pode reagir com um hidróxido (NaOH), de acordo com a reação (6) ou (6a) (TSAI; JENG; CHIANG, 2001):



Para superfícies impregnadas com K₂CO₃, as reações (7) e (7a) podem ocorrer na presença de H₂S.(BAGREEV; BANDOSZ, 2005; TSAI; JENG; CHIANG, 2001)



As reações que podem ocorrer com H₂S na superfície de materiais impregnados com óxido de ferro são, conforme a reações (8) e (8^a):(BAGREEV et al., 2001)



A indústria tem usado materiais mesoporosos para remoção de H₂S do gás natural, materiais como dolomite, zeolites e compostos industriais. Alguns estudos tem trabalhado com zeolitas, como a Zeolita 13X e o Zinox 380 (88% ZnO) como materiais com uma boa capacidade para remoção de H₂S. As condições de temperatura utilizadas, de 25 °C, a zeolita 13X obteve resultados superiores dessulfuração do gás natural, e encontraram-se períodos mais longos de saturação 36,5 h. Nos dois materiais observaram-se a partir dos análises maiores indicações adsorção física. (MELO et al., 2006)

Estruturas porosas foram estudadas para remoção de compostos sulfurados: zeólita Cu(I)Y, CuCl/MCM-41 e CuCl/SBA-15 e foram comparados com os melhores adsorventes comerciais, AgY e carvão ativado. H₂S e sulfureto de dimetilo (DMS) como compostos modelo de enxofre. As energias de adsorção calculadas pela teoria orbital molecular e aquelas calculadas pela equação de Clausius-Clapeyron usando dados experimentais mostraram que a energia de adsorção de enxofre decresceu na seguinte ordem: Cu (I) Y > AgY > Cu (II). O CuCl apoiado em suportes mesoporosos (MCM-41 e SBA-15) é um adsorvente superior porque é totalmente regenerável e tem o maior tamanho de poro, permitindo uma menor resistência à difusão. Os resultados mostram que Cu(I)Y, CuCl/SBA-15 e CuCl / MCM-41 são adsorventes promissores para a dessulfuração de gás natural.(CRESPO et al., 2008)

2.6 Materiais para separação por adsorção de H₂S e CO₂

Belmabkhout et al. (2009) estudaram a adsorção de CO₂ e H₂S em um material mesoporoso como a sílica (TRI-PE-MCM-41), que apresentou alta capacidade de adsorção de CO₂ e H₂S, bem como alta seletividade para gases ácidos em relação ao CH₄. A presença de umidade na alimentação aumenta a capacidade de remoção de CO₂ pelo TRI-PE-MCM-41, sem alterar a sua capacidade de adsorção de H₂S. Assim, dependendo da composição da alimentação, o CO₂ e o H₂S podem ser removidos ao longo do TRI-PE-MCM-41, simultaneamente ou sequencialmente.

Alonso et. al. (2010) estudaram a purificação (diminuição de H₂S) e “upgrading” do Biogás (ajustando a relação CH₄/CO₂), fazendo experimentos por

variação de pressão em PSA, utilizando três zeolitas, sendo duas zeolitas sintéticas (5A e 13X) e uma natural (clinoptilolita) como materiais de adsorção. Para conhecer qual é o material mais eficiente para o objetivo desejado do trabalho, os autores avaliaram três parâmetros: seletividade - capacidade de adsorção - regenerabilidade. Na qual a clinoptilolita resultou em ser o adsorvente mais rentável por sua estabilidade durante cada um dos ciclos e a possibilidade de ser regenerada sem perder suas propriedades; as zeolitas sintéticas, apesar de terem uma baixa adsorção comparada com a zeolita natural, são suficientes para melhorar a relação CH_4/CO_2 .

Um estudo computacional sobre adsorção de H_2S em materiais como MOF e Zeolitas avaliou a capacidade de regeneração dos adsorventes recomendados, estudando o efeito da temperatura à adsorção. Verificou-se que em comparação com os MOFs de zMOF e MIL-47, os zeólitos Na-5A e Na-13X não são facilmente regenerados devido à dificuldade de dessorção do H_2S em alta temperatura, o que resulta nas interações adsorvente-adsorvente mais fortes em zeólitos. O efeito da concentração de sulfeto nas propriedades de adsorção dos adsorventes recomendados é também explorado. Este trabalho concluiu que, para remoção simultânea de H_2S e CO_2 , os melhores candidatos são os zMOF para o gás natural e Biogás.(PENG; CAO, 2013)

Foi realizado um estudo em carbonos ativados para a avaliação da capacidade de adsorção de H_2S em presença de outros gases (CO_2 , CO e H), em diferentes concentrações, e da variação da capacidade de adsorção em uma corrente com água (umidade). Foram preparados carbonos ativados por ativação com vapor, em seguida, foi realizada a oxidação com HNO e a impregnação com Zn. Os dados reportados pelos autores demonstraram que materiais impregnados com o Zn são promissores para adsorção de H_2S em presença dos outros gases estudados.(CAL; STRICKLER; LIZZIO, 2000)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização física e química dos adsorventes, bem como os procedimentos empregados para a obtenção dos dados experimentais, tais como as isotermas de adsorção dos gases CO₂ e CH₄ puros e em misturas binárias. Por fim, também se descrevem os experimentos de curvas *breakthrough* para a adsorção de H₂S.

3.1 Materiais

3.1.1 Adsorventes

Neste estudo foram utilizados carbonos impregnados em forma de *pellets* com tamanho de partícula de aproximadamente 4 mm. Todos esses carbonos ativados tem como precursor uma mistura de casca de coco e carvão betuminoso. O **Desorex K43-Na** é um carbono impregnado com 10% wt de NaOH; o **Desorex K43-Fe** é impregnado com Fe₂O₃; o **Desorex K43-BG** é impregnado com solução aquosa de K₂CO₃.(GOETZE; POLZIN; MÜLLER, 2016) Estes carbonos ativados foram fabricados para serem usados como adsorventes na limpeza de ar e gases de combustão, e na eliminação de compostos ácidos, como o sulfeto de hidrogênio. Já o carbono ativado **Supersorbon KM**, ativado com uma combinação dos dois gases (dióxido de carbono e vapor de água), tem sido utilizado como recuperador de compostos orgânicos voláteis (COVs) em indústrias de tecidos, tintas e outros. Todos esses carbonos ativados são desenvolvidos pela empresa Donau Carbon GmbH (Alemanha). O **Sorbonorit B4** é um carbono ativado termicamente com vapor, fabricado pela CABOT Norit Activated Carbon, também na forma de *pellets* com tamanho em torno de 4 mm. As características dos adsorventes estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características dos adsorventes

Nome	Processo de Ativação	Funcionalização
Desorex K43- BG	Ativação química	K ₂ CO ₃
Desorex K43-Fe		Fe ₂ O ₃
Desorex K43-Na		NaOH
Supersorbon KM	Ativação física	CO ₂ e vapor de H ₂ O
Sorbonorit B4		vapor de H ₂ O

Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.2 Gases

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram usados os gases Hélio (He), Metano (CH₄) e Dióxido de Carbono (CO₂). Para as curvas de *Breakthrough*, foram usados os gases Hélio, Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e Dióxido de Carbono. Para a caracterização textural, foram usados Hélio e Nitrogênio (N₂) e o CO₂. As características dos gases estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos gases.

Gases	Fornecedor	Pureza (%)
Hélio	Praxair	99,999
Nitrogênio	White Martins (Brasil)	99,999
Dióxido de Carbono		99,8
Metano		99,5

Fonte: elaborado pelo autor.

Para a corrente de alimentação da coluna contendo Sulfeto de Hidrogênio, foi utilizada uma mistura de H₂S em Hélio com concentrações de 100 e 200 $\mu\text{mol mol}^{-1}$. Já o ar sintético utilizado no detector de H₂S, apresenta uma composição de 20% de Oxigênio e 80% de Nitrogênio.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização textural

A caracterização textural consiste na determinação da área de superfície específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros de um determinado material, geralmente através de cálculos e interpretação dos dados de isotermas de gases em condições de pressão e temperatura próximas ao seu ponto de

condensação. O método mais comum é a avaliação da adsorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ usando sortômetros automáticos, como também foi usada a molécula de CO_2 a 0°C para avaliar o volume de microporos e a distribuição do tamanho de poros. O equipamento usado para esta análise foi o Autosorb-IQ3 (Quantachrome, EUA).

As amostras ($\sim 0,1\text{ g}$) foram previamente desgasificadas sob as seguintes condições: aquecimento sob alto vácuo (10^{-4} mbar), desde a temperatura ambiente até 180°C , a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo-se na temperatura final por um período de 6h. A partir da isoterma, pode-se avaliar a área superficial específica, o volume de poros, o volume de microporos e a distribuição de tamanho de poros, que são propriedades importantes para a classificação dos materiais adsorventes.

As características texturais dos materiais foram calculadas de acordo as seguintes equações:

- A área superficial foi calculada usando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), considerando a área da molécula de nitrogênio de $0,162\text{ nm}^2$. (BANSAL; GOYAL, 2005; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} P/P_0 \quad (1)$$

Donde:

- ✓ P/P_0 é a pressão relativa do gás adsorvido.
- ✓ V y V_m são a quantidade adsorvida na pressão de equilíbrio P/P_0 e a quantidade adsorvida na monocapa respectivamente.
- ✓ c é uma constante que esta relacionada proporcionalmente con a força da interacción adsorbente-adsorbato.

Logo, a partir do volume de gás adsorvido na monocapa V_m , e a área molecular do nitrogênio a_m , pode-se calcular a área superficial específica BET usando a seguinte relação:

$$S_{BET} = a_m N \cdot V_m \quad (2)$$

Onde N é o número de Avogadro.

- O volume de microporos foi estimado por meio da equação de Dubinin-Radushkevich (DR).(BANSAL; GOYAL, 2005; DUBININ, 1989)

$$\text{Log}V = \text{Log}V_0 - D \cdot \text{Log}^2\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (3)$$

Onde,

V = volume de gas adsorbido, cm³.

V₀ = volumen total do sistema microporos, cm³.

D= constante característica de la distribución de poros.

O volume total de poros foi calculado pela regra Gurvitsch, considerando o volume total adsorbido na pressão relativa P/P₀≈1.(BANSAL; GOYAL, 2005) A distribuição de tamanho de poro foi obtida pelas isotermas elaboradas pela Teoria do Funcional da Densidade, *Density Functional Theory* (DFT).(LASTOSKIE; GUBBINS; QUIRKE, 1993) O tamanho médio de poro é derivado a partir dos valores de área superficial e volume total de poros, considerando poros como placas paralelas.(ROUQUEROL et al., 2014) Microporosidade é definida como a razão (percentual) entre o volume de microporos e o volume total de poros.

3.2.2 Caracterização química

3.2.2.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de conhecer os modos vibracionais das ligações químicas presentes nas amostras, estas foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Espectros de infravermelho foram obtidos neste trabalho utilizando 0,5% (m/m) da amostra prensada em KBr, na faixa de número de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹, num espectrofotômetro modelo Vertex 70V (Bruker Optics inc., Billerica, MA, USA). Todas

as análises foram realizadas no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

3.2.2.2 pH

O pH da superfície das amostras de carbono foi determinado para fornecer informação sobre a acidez/basicidade média dos adsorventes. Esta medida foi realizada da seguinte forma:(BANDOSZ, 2002) 0,40 g de carbono seco, em grânulos, foram adicionados a 20 mL de água destilada a 25 °C, e a suspensão foi agitada durante 16h para atingir o equilíbrio. Em seguida, o pH da suspensão foi medido utilizando o pHmetro da marca Digimend modelo Digimed Dm 22, Brasil.

3.2.2.3 Análises de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para os estudos de composição química das amostras, e para conhecer os metais nelas presentes, foram feitas análises de Fluorescência de Raios X (FRX), obtidas no equipamento modelo ARL ADVANT`XP+ (THERMO, EUA) realizadas na Universidade de Málaga, Espanha. As amostras foram analisadas em pó e atmosfera de He, e os resultados foram fornecidos na forma de óxido dos compostos inorgânicos detectados.

3.3 Isotermas de equilíbrio

Para a obtenção das isotermas de CO₂ e CH₄ puros, bem como para as isotermas de misturas binárias com as composições 30 % CO₂ / 70 % CH₄ e 45 % CO₂ / 55 % CH₄, foram realizados os seguintes passos:

1. *Determinação do volume de componentes suspensos e de fase sólida do adsorvente.* Previamente aos experimentos de adsorção, faz-se a medida do volume ocupado pelos elementos suspensos que compõem a balança (porta amostra, haste que suspende o porta amostra, etc), conhecida como a calibração do experimento (*blank test*). Esta medida se realiza com Hélio em ausência de amostra, pressurizando a célula

de medidas no intervalo de 0 a 20 bar. Após isso, realiza-se o experimento similar ao que vai ser descrito no passo seguinte (2), mas já com a amostra, previamente regenerada, e gás hélio. Neste passo, podemos obter o volume de fase sólida da amostra, já que o hélio não é apreciavelmente adsorvido pelos materiais nestas condições de temperatura e pressão.

2. *Regeneração (desgasificação) do material adsorvente.* No início de cada experimento de adsorção, entre 0,5 - 1,0 g do adsorvente é colocado no interior da célula de medição, que é aquecida até 120 °C, mantendo-se nesta temperatura por 12h. O procedimento é realizado sob vácuo de 10^{-3} bar na balança.
3. *Determinação de isoterma de adsorção.* Depois da regeneração, a temperatura é reduzida e ajustada às temperaturas de medição, (25, 50 e 75 °C). Para a construção da isoterma de equilíbrio de adsorção, trabalhou-se no intervalo entre 0 e 10 bar de pressão. O procedimento consiste no estabelecimento do fluxo desejado de um gás ou mistura de gases até atingir a pressão requerida. Em cada um dos patamares de pressão, espera-se até que não ocorra mudança de massa, situação em que se considera atingido o equilíbrio. Em seguida, a pressão de trabalho é modificada para o próximo valor. Durante o experimento, o registro de massa, pressão e temperatura, em intervalos curtos de tempo, é feito pelo software de aquisição de dados do equipamento.
4. *Tratamento de dados.* Considerando o volume da amostra e o empuxo devido ao deslocamento de gás pelos componentes suspensos da balança e o próprio volume de fase sólida do adsorvente, a variação de massa registrada pela balança a cada mudança de pressão é representada pela seguinte Equação (1): (BASTOS-NETO et al., 2005)

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (4)$$

Onde Δm é a variação de massa (por unidade de massa da amostra adsorvente), m_{ex} é a massa adsorvida em excesso (por unidade de massa da amostra adsorvente) e ρ é a densidade da fase gás, que é

avaliada por meio de uma equação de estado. V_b é o volume específico ocupado pelos elementos suspensos na balança, enquanto V_s é o volume específico da fase sólida do adsorvente.

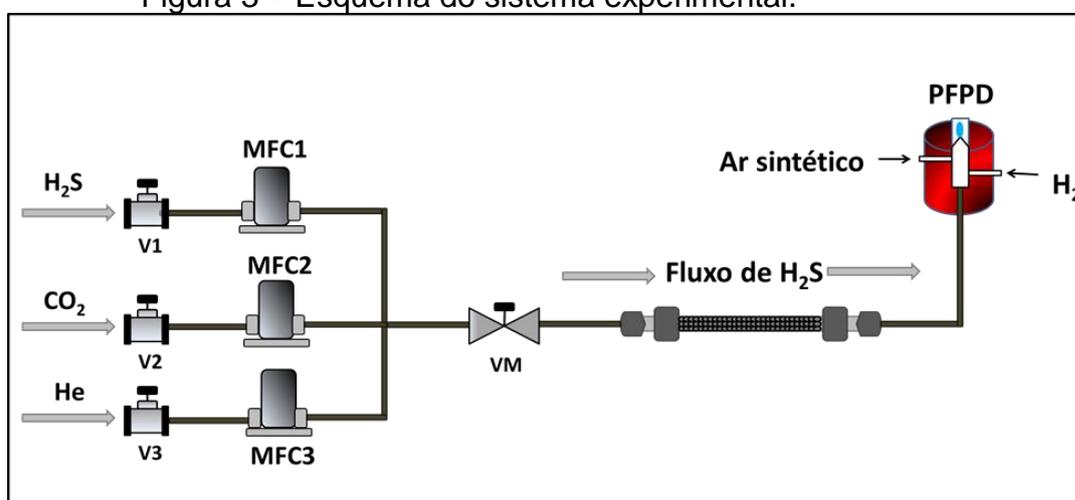
Re-escrevendo a Equação 4, pode-se calcular a massa em excesso adsorvida no experimento para, assim, construir a isoterma de adsorção. (DREISBACH; LÖSCH; HARTING, 2002)

$$m_{ex}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (5)$$

3.4 Curvas de *Breakthrough* (Leito fixo)

As curvas de *Breakthrough* foram realizadas usando uma coluna (7,4 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro interno) preenchida com a amostra com uma quantidade de 0,6 g aproximadamente em estudo acoplada a um cromatógrafo Varian CP-3380, USA, utilizando um detector PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*), três controladores de vazão mássica e duas válvulas, uma agulha e outra válvula micrométrica. O arranjo experimental está mostrado na Figura 3. O forno do cromatógrafo é utilizado para realizar a regeneração do adsorvente *in situ* e para manter constantes as temperaturas das curvas de *Breakthrough*, além de medir concentração de H_2S à saída da coluna, utilizando o detector PFPD. As peças utilizadas no sistema, válvulas, tubulações e conexões são de aço inoxidável para evitar a corrosão causada pelo H_2S .

Figura 3 – Esquema do sistema experimental.



Fonte: elaborado pelo autor

Para a obtenção das curvas de *Breakthrough*, foram realizados os seguintes passos:

1. *Regeneração (desgasificação) do material adsorvente*: A coluna é empacotada com cada um dos adsorventes em estudo, previamente triturados em um com um almofariz e pistilo, foram peneirados e separados na fração de tamanho entre 1,00 mm e 600 μm do tamiz. Após isso, a coluna é inserida em linha (Figura 2) no interior do forno do cromatógrafo e o sistema é aquecido até 150 $^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de Hélio ($\approx 13 \text{ mL min}^{-1}$) e rampa de aquecimento de 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nesta temperatura durante 12h. Em seguida, o leito é resfriado até a temperatura desejada (25, 50 ou 75 $^{\circ}\text{C}$) sob fluxo para começar o teste de adsorção.

2. *Obtenção das curvas de Breakthrough*: Inicialmente o Hélio é ajustado ao fluxo com o medidor de fluxo digital mássico (MFC2) da marca *High Performance MFC*, UNIT700, adequando o valor de vazão de acordo com o que vai ser trabalhado com o H_2S (100 mL min^{-1}). Depois a válvula micrométrica interna do cromatógrafo é ajustada para desviar (Split), para o PFPD, um fluxo de aproximadamente 2 mL min^{-1} , medido com a ajuda do medidor de fluxo (*Electronic Flowmeter* da *Agilent Technologies*), na saída do detector, com os gases de queima desligados. A alimentação do sistema é fornecida por um cilindro que contém uma mistura de H_2S e He (100 ou $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$), o qual possui uma reguladora de pressão que permite ajustar a pressão de entrada ao sistema. A vazão foi controlada com um medidor de fluxo digital (MFC1) *Bronkhorst HIGH TECH*.

Para o experimento de H_2S e CO_2 , foi utilizada a mesma vazão de 100 mL min^{-1} composta de 80 mL min^{-1} de H_2S em He ($200 \mu\text{mol mol}^{-1}$) e 20 mL min^{-1} de CO_2 .

As curvas de *Breakthrough* consideradas neste trabalho iniciam-se ($t=0$) quando a concentração de H_2S à entrada do leito difere de zero e terminam quando se atinge o instante, tempo de breakpoint (t_b), em que a concentração do adsorbato à saída do leito atinge uma fração da concentração de alimentação, C_o . Este pode ser o nível máximo de detecção do adsorbato ou pode ser a concentração máxima permitida para a admissão a processos unitários “*downstream*”, como reatores catalíticos. (THOMAS; CRITTENDEN, 1998)

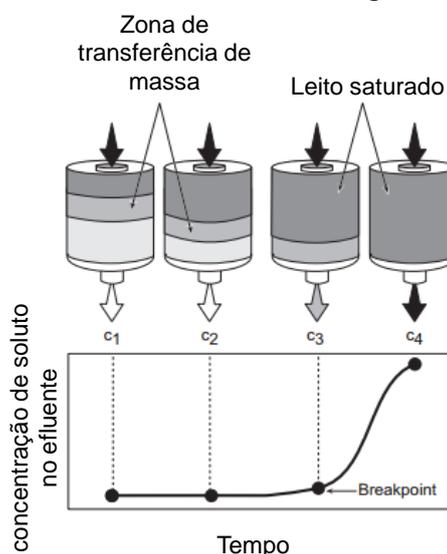
A quantidade de soluto retido em uma coluna de leito fixo ao ser atingido o tempo de *breakthrough*, para uma vazão (Q) e uma concentração de alimentação

(C_o) conhecidas (Figura 3), pode ser determinada a partir do cálculo da área acima da curva, representado na seguinte equação:

$$q = \frac{QC_o}{M_{ads}} A = \frac{QC_o}{M_{ads}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (6)$$

A área abaixo da curva de *breakthrough* corresponde ao soluto que “escapa” da coluna e pode ser obtida numericamente. C_o é a concentração molar de alimentação ($\mu\text{mol mol}^{-1}$), correspondente a $100 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ou $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$; C é a concentração molar na saída da coluna ($\mu\text{mol mol}^{-1}$); t_b é o tempo de *Breakthrough* (*Breakpoint*) (min); Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}); M_{ads} é a massa de adsorvente no leito (g). Como é apresentado na Figura 4, à medida que o gás vai passando ao longo do leito fixo, a zona de transferência de massa se move até chegar à saída da coluna num tempo definido como tempo de *Breakpoint*.

Figura 4 – Curva de *breakthrough*



Fonte: Adaptado de Richards, J. (RICHARDS, 2000)

Para este trabalho, e pelas limitações do equipamento, em que a detecção máxima do PFPD a nível elétrico é de 1 V, correspondendo a concentrações entre 0,36 ppbv até 1,5 ppm de H_2S em nitrogênio, (CATALAN; LIANG; JIA, 2006) escolhemos definir o tempo de ruptura como aquele decorrido até

que a resposta do detector atinja 0,1 V. Nestas condições, C/C_0 tende a ser muito pequeno em $t=t_b$ e a integral representada na Equação (7) é praticamente igual a t_b . Isto nos permite simplificar a Equação 6 à Equação 7, que foi utilizada nesta tese para calcular a capacidade de retenção de H_2S ($mmol\ g^{-1}$) no tempo de *Breakpoint* e utilizando uma massa de material de aproximadamente 0,6 g:

$$q_{bt} = \frac{C_0 t_b Q}{M_{ads}} \quad (7)$$

3.5 Ciclos de regeneração

Com o objetivo de conhecer a capacidade de adsorção depois de ciclos de adsorção/regeneração, o primeiro ciclo de adsorção foi realizado como foi explicado no item anterior. Em seguida realizamos ciclos de regeneração baseados nas conclusões do trabalho de Bagreev et al (BAGREEV; RAHMAN; BANDOSZ, 2001). Estes autores realizaram um estudo de regeneração de diferentes carbonos ativados em uma ampla faixa de temperatura, identificando que as melhores condições de temperatura e tempo para a recuperação do material são as que se seguem: depois do leito de carbono ter atingido o ponto de *breakthrough*, realiza-se o primeiro ciclo de regeneração a $250^\circ C$, durante 200 minutos, sob fluxo de He a $30\ ml\ min^{-1}$. Os seguintes dois ciclos foram feitos a $300^\circ C$ e 70 minutos. Estas condições foram adotadas neste estudo para comparar os resultados publicados com os aqui obtidos.

3.6 Modelos

Os dados experimentais das isotermas de adsorção de gases puros (CO_2 e CH_4) foram ajustados ao **modelo SIPS** (Langmuir-Freundlich), (RALPH T. YANG, 1987; RUTHVEN, 1984) apresentado na equação (8).

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i^{n_i}}{1 + b_i P_i^{n_i}} \quad (8)$$

O parâmetro de ajuste $q_{max,i}$ é a capacidade de saturação do componente i ($mmol\ g^{-1}$); b_i está relacionado com a afinidade adsorvente-adsorbato (bar^{-1}); e n_i representa a heterogeneidade da superfície do adsorvente. P_i representa a pressão do componente i (bar) e a concentração do componente i no equilíbrio, q_i , é dada em $mmol\ g^{-1}$.

O modelo de SIPS estendido, (RALPH T. YANG, 1987; RUTHVEN, 1984) como mostra a equação (9), foi aplicado para avaliar o equilíbrio binário usando os parâmetros calculados a partir do procedimento de ajuste para as isotermas dos gases puros.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i^{n_i}}{1 + b_i P_i^{n_i} + b_j P_j^{n_j}} \quad (9)$$

Para isotermas de misturas binárias, o modelo de **Langmuir Estendido** (EL) também foi utilizado para prever as quantidades adsorvidas de cada um dos gases (CO_2 e CH_4), como na equação (10). Parâmetros b e q_{mi} para cada gás foram obtidos a partir das isotermas experimentais de cada gás puro, mediante ajuste com um modelo de Langmuir simples. (RALPH T. YANG, 1987; RUTHVEN, 1984)

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (10)$$

Onde q_{max} , é a capacidade de saturação do componente i na equação de Langmuir ($mmol\ g^{-1}$), b_i é o parâmetro de Langmuir do componente i (bar^{-1}), P_i é a pressão parcial do componente i (bar) e q_i é a concentração adsorvida do componente i no equilíbrio e na presença do componente j ($mmol\ g^{-1}$).

A **seletividade** de cada amostra para o CO_2 com respeito ao CH_4 foi calculada de acordo com a Equação 11, considerando-se as frações molares em fase gasosa e adsorvida. (DE OLIVEIRA et al., 2011)

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i y_j}{x_j y_i} \quad (11)$$

Onde x é a fração molar na fase adsorvida e y é a fração molar na fase gasosa, as quais são obtidas a partir das previsões dadas pelo modelo estendido de SIPS e Langmuir (Eq. 9 e 10).

3.7 Calor de adsorção

3.7.1 Calor isostérico

Para conhecer a entalpia de adsorção dos materiais a partir das isotermas de adsorção, de posse das isotermas medidas em pelo menos três temperaturas (25, 50 e 75°C), pode ser aplicada a equação de *Classius-Clapeyron*. Tal equação é apresentada de acordo com a equação 12 a seguir:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = - \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_N \quad (12)$$

Sendo ΔH a entalpia isostérica da adsorção e R a constante universal dos gases e a temperatura em K.

3.7.2 Microcalorimetria

Para a medida direta da entalpia de adsorção de CO_2 nos adsorventes, foram realizados experimentos utilizando um microcalorímetro da marca SETARAM (modelo C80, França), de acordo com a Figura 5. Ao calorímetro, acopla-se um sistema manométrico, de modo que a quantidade adsorvida pode ser calculada através de balanços de massa da fase gás, utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura. Antes de cada experimento, os adsorventes foram degaseificados em alto vácuo (10^{-6} bar), à temperatura de 150°C, por 6h. Os experimentos de adsorção de CO_2 a 25°C no microcalorímetro foram feitos no intervalo de pressões de 0,05 a 1 bar. (DÉBORA ALINE SOARES MAIA, 2014)

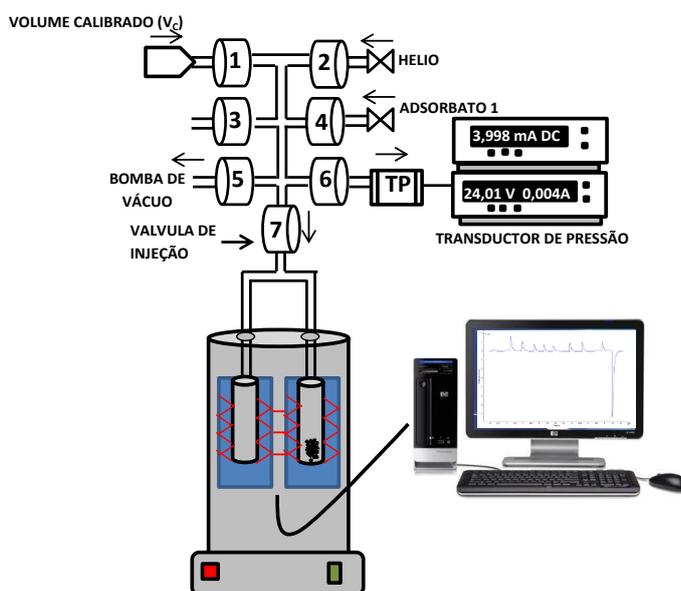
Os resultados dos experimentos são picos de voltagem em função do tempo, cada pico correspondendo à resposta calorimétrica obtida de cada injeção de gás no sistema. A partir desse gráfico, é feito o cálculo da área sob o pico (Watt/segundo), que é multiplicada pela constante de calibração elétrica do

equipamento, resultando no calor de adsorção dQ_{rev} (Joule) liberado para uma dada quantidade de mols de gás adsorvido, na pressão e temperatura do experimento. Utilizando a Equação 13, foi calculada a entalpia diferencial a partir dos dados de calor, com o número de moles adsorvidos calculado por balanço de massa usando a lei dos gases ideais, já que se trabalha a baixas pressões. (ROUQUEROL et al., 2014)

$$\Delta H = \frac{dQ_{rev}}{dn} + V_c \frac{dp}{dn} \quad (13)$$

Onde dQ_{rev} é o calor medido pelo calorímetro, dn é a quantidade adsorvida dado o aumento de pressão dp e V_c é o volume morto da célula calorimétrica em contato com as termopilhas.

Figura 5 – Esquema de funcionamento do calorímetro



Fonte: Grupo GPSA, 2017

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, primeiramente serão abordadas as caracterizações físicas e químicas dos adsorventes estudados; Desorex-K43 BG, Desorex K43-Na, Desorex K43-Fe, Supersorbon KM e Sorbonorit B4. Para todos os adsorventes, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ puros, bem como as isotermas das misturas binárias dos dois gases. Para as isotermas obtidas, os modelos de Langmuir Estendido e SIPS foram aplicados e a seletividade encontradas a partir dos mesmos também serão apresentadas e discutidas. Além destes dados, serão apresentadas as curvas de *breakthrough* do gás H₂S e as análises sobre a capacidade de retenção no *breakpoint* (qbt) para as curvas obtidas com diferentes concentrações de alimentação (100 e 200 μmol mol⁻¹) e temperaturas (25, 50 e 75°C). Por último serão analisadas as curvas de *breakthrough* do gás H₂S em presença de CO₂ para avaliar o quanto é afetada a capacidade de retenção do H₂S frente ao CO₂ pelos adsorventes, correlacionada com suas características de porosidade e química de superfície.

4.1 Caracterização dos adsorventes

As caracterizações textural e química dos materiais permitem conhecer sua estrutura porosa e química superficial, que são importantes para correlacionar com a adsorção dos gases CO₂ e H₂S. Conhecendo as propriedades dos materiais, podemos determinar o que os torna mais ou menos promissores para a separação de CO₂/CH₄ e a dessulfurização do Biogás.

4.1.1 Caracterização textural com N₂ a -196°C

As isotermas de nitrogênio (adsorção/dessorção) são mostradas na Figura 6. As características texturais obtidas encontram-se resumidas na Tabela 3. Todas as isotermas das amostras são do tipo I reversível de acordo com a IUPAC, que são típicas de matrizes microporosas.(THOMMES et al., 2015) Porém, cada amostra apresenta características particulares. A amostra Sorbonorit B4 apresenta a maior área superficial de todos os materiais, com isoterma do tipo IB. No entanto, a

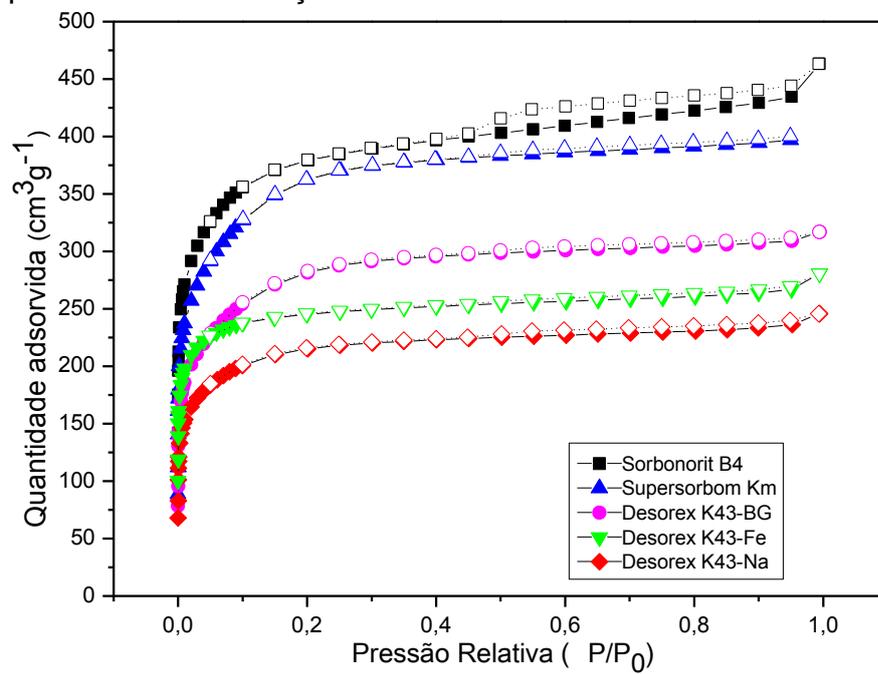
ausência de um patamar de concentração adsorvida constante e o aumento pronunciado do volume adsorvido para $P/P_0 \approx 1$ evidenciam a presença de mesoporos, segundo Rouquerol et al. (2014)(ROUQUEROL et al., 2014), o que se confirma na distribuição do tamanho de poros na Figura 5. Da mesma forma que o Sorbonorit B4, o Supersorbon KM também exibe uma isoterma tipo IB, com um patamar não definido que se encontra perto do ponto de saturação e uma histerese mais fechada. Estas características são causadas pela ausência de mesoporos maiores que 3 nm (Figura 6).

As isotermas do Sorbonorit B4 e Supersorbon KM exibem ciclos de histerese discretos do tipo H4. São uma combinação das isotermas tipo I e II, em que se observa que, a baixas pressões parciais, há uma quantidade adsorvida pronunciada devido ao preenchimento dos microporos.(THOMMES et al., 2015)

O Desorex K43-Na, Desorex K43-BG e Desorex K43-Fe apresentam isotermas tipo IA características de materiais eminentemente microporosos. São isotermas que apresentam menor quantidade adsorvida e microporosidade alta, como se pode confirmar na distribuição de poros (Figura 7). As isotermas exibem patamar mais horizontal em comparação com as outras amostras.

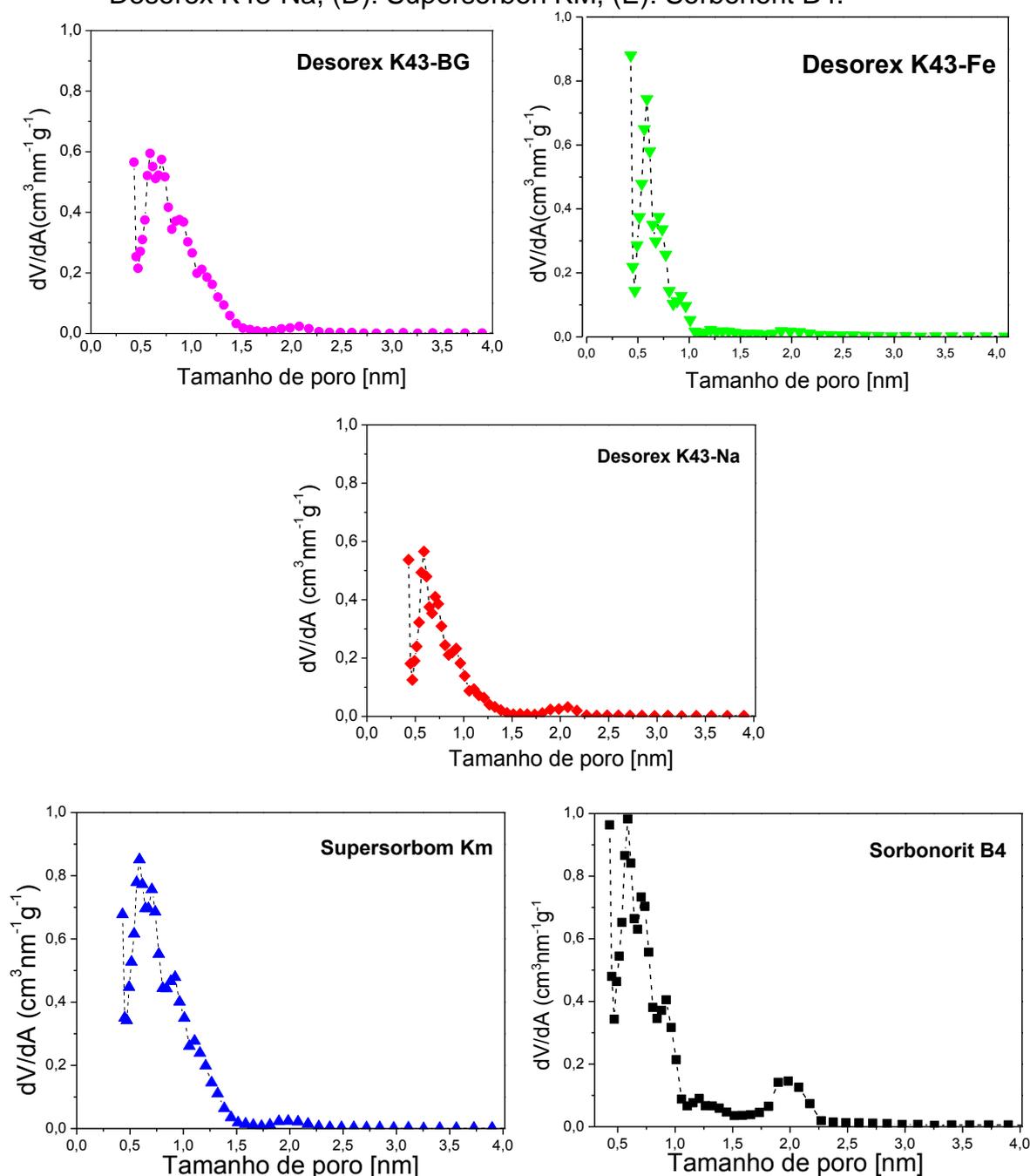
Os materiais apresentaram áreas de superfície na faixa de $815-1440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 3), com uma elevada microporosidade, que são características promissoras para a adsorção de gases.

Figura 6 – Isotermas de Nitrogênio a $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os símbolos fechados representam a adsorção e os símbolos abertos representam a dessorção.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 7 – Distribuição do tamanho de poro obtida das isotermas de N₂ por NLDFT (A): Desorex K43-BG, (B): Desorex K43-Fe (C): Desorex K43-Na, (D): Supersorbom KM, (E): Sorbonorit B4.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nas distribuições de tamanho de poro apresentadas na Figura 7, observa-se que os materiais com maior microporosidade são o Desorex K43-Fe, seguido do Desorex K43-BG e Desorex K43-Na, que apresentam uma distribuição concentrada na faixa de 0,5 a 2 nm. O Desorex K43-Fe apresenta ultramicroporos (poros menores a 0,7 nm), com distribuição estreita, concentrada entre 0,5-1,0 nm, o que

confirma a pronunciada microporosidade (84%) deste adsorvente, para a molécula de N₂, como mostra a Tabela 3.

A maior fração de poros está concentrada na faixa de 0,5 a 1,5 nm, para todos os materiais. Para o Desorex K43-BG, Sorbonorit B4 e Supersorbon Km, observa-se que a porcentagem de microporosidade encontra-se entre 70 e 77%, o que indica que a porosidade desenvolvida nos materiais inclui uma significativa presença de microporos maiores, na faixa de 1,5 e 2 nm (ver Figura 5).

Tabela 3 – Características texturais dos carbonos ativados obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a -196,15 °C.

Material	S _{BET} , (m ² g ⁻¹)	Volume de Microporo DR (N ₂), (cm ³ g ⁻¹)	Volume Total de Poro, (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidade (%)	Tamanho Médio de poro (nm) ¹
Desorex K43- BG	1005	0,36	0,50	73	1,99
Desorex K43-Fe	952	0,36	0,43	84	1,82
Desorex K43-Na	815	0,30	0,38	79	1,86
Supersorbon KM	1324	0,45	0,61	74	1,84
Sorbonorit B4	1440	0,51	0,72	70	2,00

Fonte: elaborado pelo autor.

A diferença observada nas propriedades texturais dos materiais impregnados ocorre devido às características químicas dos agentes de impregnação utilizados. A impregnação com K₂CO₃ e NaOH é descrita em outros trabalhos, estes agentes químicos produzem materiais com grandes áreas de superfície e altos volumes de microporo. (PHOORATSAMEE et al., 2014; RAYMUNDO-PINERO et al., 2005) Por outro lado, a impregnação com Fe₂O₃ tende a diminuir de forma significativa o volume e a área de superfície microporosa, com perdas de massa que atingem cerca de 30% (m/m) em comparação a massa da matriz original, (OLIVEIRA, L. C.A., RIOS, R. V.R.A., FABRIS, J. D., GARG, V., SAPAG, K. & LAGO, 2002) o que pode ser atribuído à obstrução dos poros pelo agente químico.

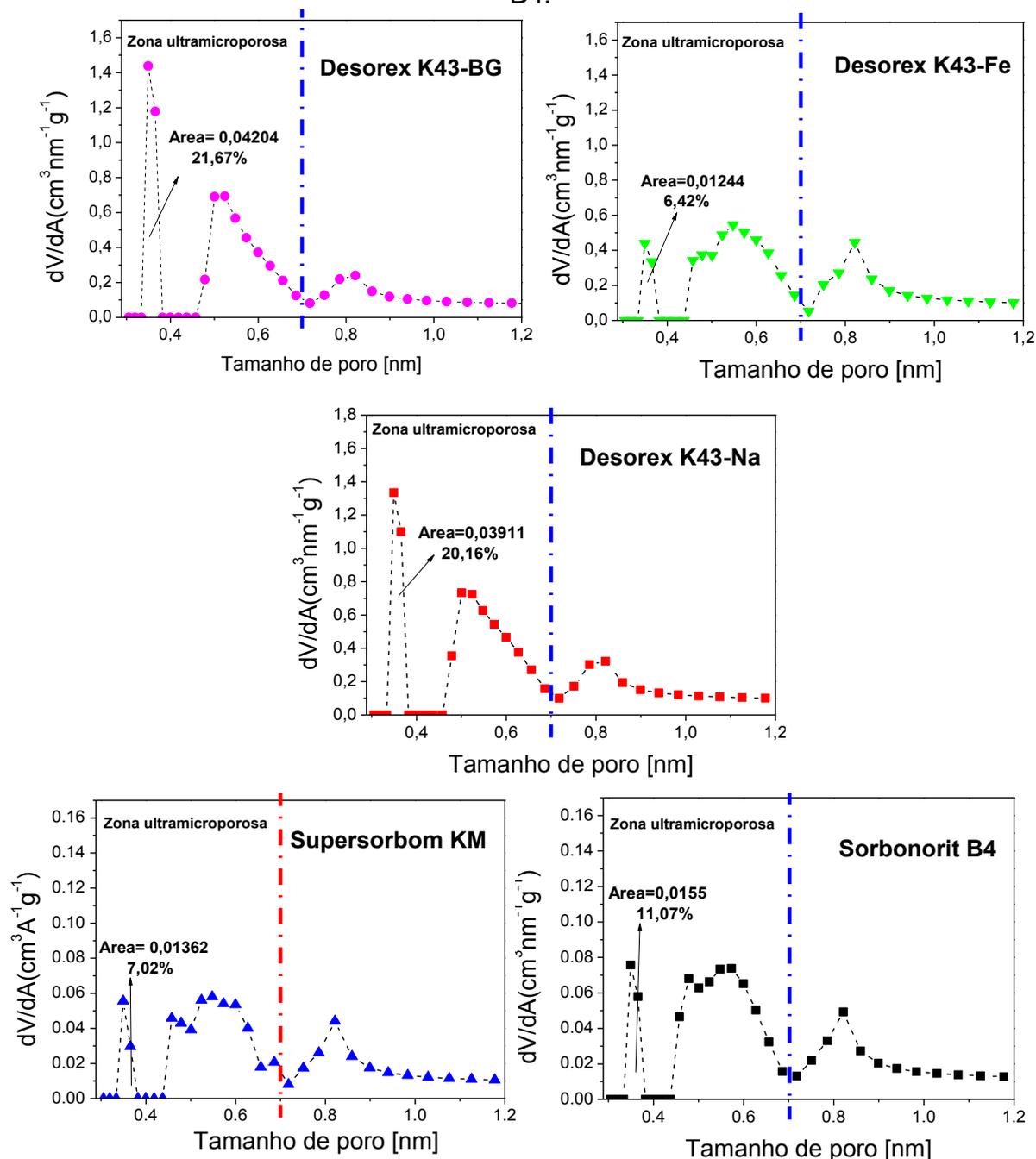
¹ $d_{poro} = \frac{4 \times Volume\ total}{S_{BET}}$

As diferenças presentes nos materiais porosos Sorbonorit B4 e Supersorbon KM, que foram preparados por ativação física, dependem exclusivamente dos agentes gasosos utilizados para a ativação deles: o Sorbonorit B4 foi ativado com vapor de água e o Supersorbon KM, com uma combinação dos dois gases (dióxido de carbono e vapor de água). O vapor de água e o dióxido de carbono são agentes que extraem átomos de carbono da estrutura porosa. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) Os mecanismos de ativação dos dois gases são diferentes, produzindo uma estrutura porosa que não é idêntica: o dióxido de carbono desenvolve poros estreitos, ao contrário da ativação com o vapor de água, que tende a alargar os poros. (MOLINA-SABIO et al., 1996)

4.1.2 Caracterização textural com CO₂ a 0 °C

A Figura 8 apresenta a distribuição de poros a partir das isotermas de CO₂ (0°C), o qual, por ser uma molécula menor (0,33 nm) que a molécula de nitrogênio (0,364 nm), (DUAN et al., 2014) permite visualizar os poros menores que 0,7 nm (ultramicroporos, por definição).

Figura 8 – Distribuição do tamanho de poro para o gás CO₂ obtida por modelo de NLDFT (A): Desorex K43-BG, (B): Desorex K43-Fe, (C): Desorex K43-Na, (D): Supersorbom KM, (E): Sorbonorit B4.



Fonte: elaborado pelo autor.

É, portanto, um complemento às isotermas de N₂ (-196°C) na caracterização de materiais carbonosos extremamente microporosos. A distribuição do tamanho de poros do CO₂ permite confirmar o postulado e descrito no item anterior, que a porosidade do material é atribuída ao agente ativante. Na série

Desorex, a distribuição do tamanho de poros é similar; por exemplo, o material impregnado com K_2CO_3 (Desorex K43-BG) apresenta uma maior fração de microporos (21,67%) entre 0,3 e 0,4 nm, seguido do Desorex K43-Na (20,16%) e, por último, encontra-se o Desorex K43-Fe (6,42%). Estas distribuições de poros vão em concordância com o discutido no item anterior, da porosidade a partir das isotermas de N_2 (-196 °C) das amostras da serie Desorex, a impregnação com agentes alcalinos como o Na e o K produz materiais com uma alta microporosidade e óxidos de ferro tendem a diminuir os microporos por obstrução nos materiais impregnados, como é evidenciado na Figura 8.

Para os materiais ativados fisicamente, o Supersorbon KM (ativado com vapor de água e CO_2) apresenta uma porosidade menor e conseqüentemente um menor volume de microporos. Por outro lado, o Sorbonorit B4, que foi ativado fisicamente com vapor de água, apresenta uma zona maior de poros na faixa 0,3 a 0,4 nm, assim como uma porosidade mais ampla dentro da faixa de ultramicroporos e microporos maiores, por isso é o material com maior volume de microporos obtido pelo CO_2 .

Tabela 4 – Valores calculados de Volume de microporo por Dubinin Raduskevish (DR) para os gases N_2 e CO_2 , e Volume total de poro para o N_2 .

Material	Volume de Microporo DR (N_2), ($cm^3 g^{-1}$)	Volume de Microporo DR (CO_2), ($cm^3 g^{-1}$)	Volume Total de Poro (N_2), ($cm^3 g^{-1}$)
Desorex K43- BG	0,36	0,21	0,50
Desorex K43-Fe	0,36	0,25	0,43
Desorex K43-Na	0,30	0,25	0,38
Supersorbon KM	0,45	0,23	0,61
Sorbonorit B4	0,51	0,31	0,72

Fonte: elaborado pelo autor

Analisando as amostras da série Desorex, observa-se que apresentam volumes de microporos menores comparados com os outros materiais estudados neste trabalho, além de haver uma pequena diferença entre os valores obtidos, o

que pode ser atribuído à presença dos metais possivelmente obstruindo o volume de microporos. Em um trabalho anterior, (MENEZES, 2017) foi reportado que o carbono ativado utilizado para a produção da série Desorex, conhecido como Desorex K43, apresenta um volume de microporo de $0,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ao observar o volume de microporos calculado na isoterma de CO_2 , verificou-se que todos os valores diminuiram em relação ao valor de volume de microporo da amostra pura: Desorex K43-BG ($0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) < Desorex K43-Na ($0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) < Desorex K43-Fe ($0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Os volumes de microporos calculados pela isoterma de CO_2 para os materiais Supersorbon Km e Sorbonorit B4 está em concordância com aquele calculado a partir da isoterma de nitrogênio, sendo estes valores superiores para os dois gases em relação aos outros materiais da série Desorex. É provável que sejam carbonos ativados com maior capacidade de adsorção física para gases, como o CO_2 em estudo. A magnitude do volume de microporo está de acordo com a distribuição de poros, evidenciando que aqueles materiais que tem poros mais largos, como o Sorbonorit B4 e o Supersorbon Km, têm maior volume de microporos.

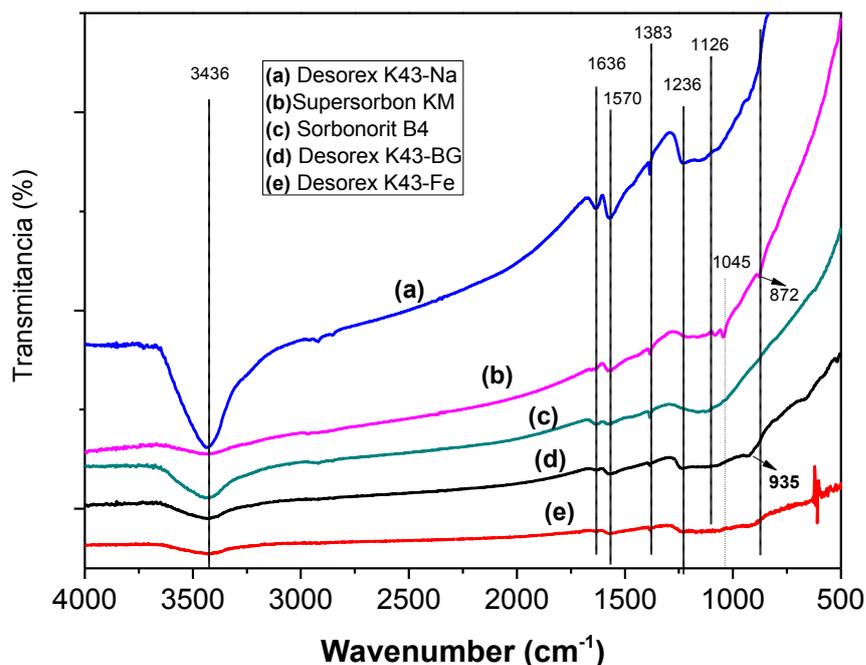
4.1.3 Caracterização química

Para avaliar os grupos funcionais, os carbonos ativados comerciais foram analisados por espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR). A Figura 9 apresenta que os espectros das amostras estudadas.

Em todos os espectros, a banda larga observada em 3436 cm^{-1} é consistente com a presença de grupos hidroxilas OH superficiais sobre a superfície do carbono. (CHEN; JEYASEELAN; GRAHAM, 2002) A banda na faixa de $1630-1650 \text{ cm}^{-1}$ é conferida a uma banda de deformação da ligação O-H atribuída à água adsorvida. (MOURA; PASTORE, 2014; NUMPILAI et al., 2017) A banda em torno de 1570 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento de grupos carbonila e grupos carboxila. (JIA; XIAO; THOMAS, 2002) A banda em 1383 cm^{-1} refere-se à presença de grupos alquila (CH). Bandas também podem ser vistas entre 1236 cm^{-1} e 935 cm^{-1} , típicas de estiramento -CO, e podem ser relacionadas com a presença de álcool, fenóis e lactonas, confirmando a presença de grupos OH nos materiais: (DENG et al., 2010; HAMAD; NOOR; RAHIM, 2011; RAO et al., 2009) a 1236 cm^{-1} , observa-se

uma banda mais pronunciada para as amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na; e a 1126 cm^{-1} , para os carbonos impregnados com potássio e sódio. Por fim, a banda a 935 cm^{-1} , presente apenas no carbono ativado Desorex K43-BG, sugere a presença de ácidos carboxílicos.

Figura 9 – Espectros FTIR das amostras.



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) oferece a possibilidade de determinar diretamente a quantidade de espécies metálicas presentes na superfície dos carbonos ativados e assim confirmar o sucesso no processo de impregnação. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

A presença de alguns metais nas amostras que não provém da impregnação é atribuído ao material precursor, como foi reportado por outros autores, (AKU; YAWAS; APASI, 2013; LEMAN et al., 2016; MADAKSON; YAWAS; APASI, 2012) já que são materiais fabricados a partir da casca de coco. Dentre eles, pode haver compostos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e manganês, remanescentes do precursor utilizado (ver Anexo I). Da mesma forma, está reportada a presença de metais como o Fe, Al, Si, Mg, Ca, entre outros. (MADAKSON; YAWAS; APASI, 2012; YAKUB et al., 2014) Para materiais provenientes de carbono betuminoso, é reportada na literatura a presença de elementos como Si, Al, S, Cu, Cr, Pb, V e Ni, que também se encontram em alguns

de nossos carbonos ativados (ver Anexo I). (BAGREEV et al., 2004; BARTOŇOVÁ; KLIKA; SPEARS, 2007)

Como é esperado, o adsorvente Desorex K43-BG, impregnado com K_2CO_3 , tem um teor elevado de potássio (K); a amostra Desorex K43-Na, impregnada com NaOH, um elevado teor de sódio (Na) e a amostra Desorex K43-Fe, impregnada com Fe_2O_3 , um elevado teor de Ferro (Fe). O Supersorbon KM tem uma maior presença de ferro, a mais alta comparada com os outros materiais, bem como silício, cálcio e alumínio. Para o Sorbonorit B4, baixas quantidades de metais em relação aos outros carbonos são observadas; uma quantidade considerável de cálcio foi detectada (2,71%).

Tabela 5 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de carbonos ativados.

Amostras					
Elemento (wt %)	Desorex K43-BG	Desorex K43-Na	Desorex K43-Fe	Supersorbon KM	Sorbonorit B4
Si	2,80	3,34	3,36	2,76	1,08
Na	-	4,74	-	-	0,22
K	8,89	0,20	-	-	-
Al	2,42	3,00	2,82	2,02	0,42
Fe	2,51	3,86	5,04	6,20	0,86
Ca	2,47	2,81	2,42	2,05	2,71
S	0,59	1,01	0,71	0,72	0,96
Mg	0,36	0,47	0,52	0,40	1,28

Fonte: elaborado pelo autor.

O sódio e o potássio são conhecidos por promover uma retenção elevada de H_2S mediante quimissorção, que é potencialmente favorecida pela presença de umidade.(FENG et al., 2005) Relata-se também que o cálcio e o magnésio melhoram a adsorção do sulfeto de hidrogênio.(BAGREEV; BANDOSZ, 2005) Ainda, a ocorrência de metais de transição, tais como o ferro, permite a oxidação de H_2S a enxofre elementar e dióxido de enxofre.(YAN et al., 2002) Portanto, espera-se que as amostras neste estudo sejam adsorventes promissores para reter o H_2S . As prováveis reações que podem acontecer entre o gás H_2S e os metais Na e K e as espécies Fe foram apresentadas na sessão 2.5 (Equações 6 a 8a).

O pH das amostras de carbono ativado foi determinado para complementar a interação entre a superfície dos materiais e os gases durante o

processo de adsorção. Os valores de pH (Tabela 6) mais elevados para as amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na podem ser atribuídos à presença de metais alcalinos (Na e K) e alcalinos terrosos (Mg e Ca) (Tabela 5) e esta superfície básica deverá favorecer a captura de H₂S.(BAGREEV; BANDOSZ, 2005; BANDOSZ, 2002; FENG et al., 2005) Por outro lado, a amostra Desorex K43-Fe tem um valor de pH neutro devido à ausência de metais alcalinos e ao baixo teor de Ca e Mg, como detectado na análise de fluorescência de raios-X (Tabela 5). Para as amostras ativadas termicamente, Sorbonorit B4 e Supersorbon KM, os resultados são congruentes com outros trabalhos reportados, também apresentando um caráter alcalino na superfície.(BUDINOVA et al., 2003)

Tabela 6 – Valores de pH para os carbonos ativados estudados obtidos a 25°C.

Material	pH
Desorex K43-BG	9,75
Desorex K43-Na	10,19
Desorex K43-Fe	7,20
Supersorbon Km	8,46
Sorbonorit B4	10,29

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Isotermas de adsorção de Dióxido de carbono e Metano puros.

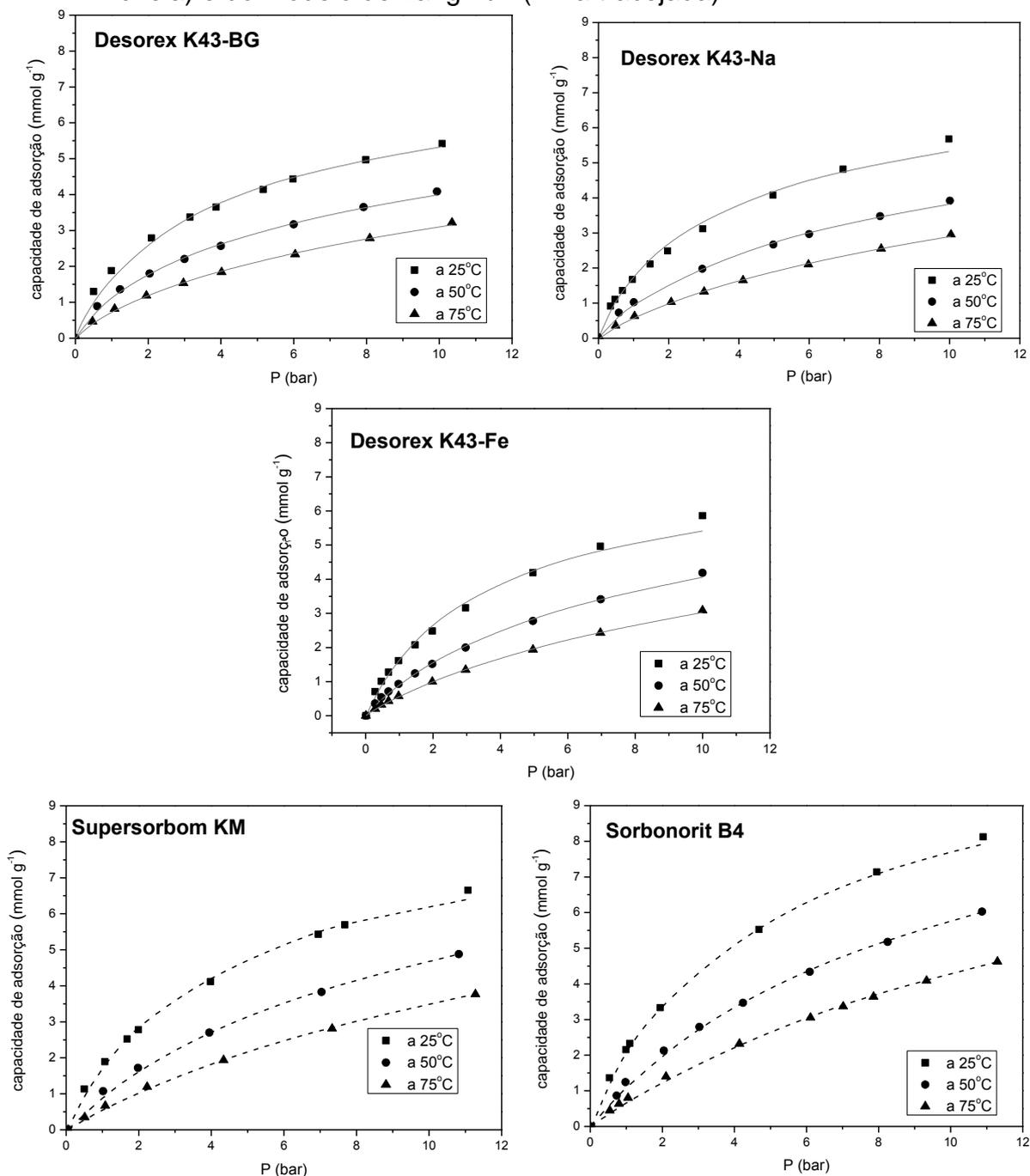
Isotermas de equilíbrio de adsorção para os componentes puros (CO₂ e CH₄) são apresentadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Alguns pontos experimentais nas Figuras 10 e 11 foram obtidos na etapa de dessorção, em que se diminui a pressão passo a passo para verificar a ocorrência de histerese. A sua ausência indica que todas as isotermas obtidas são reversíveis. As isotermas foram realizadas em três temperaturas, 25, 50 e 75 °C, para observar o comportamento de adsorção com o aumento da temperatura e também para a realização dos cálculos de entalpia isostérica, que se apresentam ao final desta sessão. Para todos os casos, as curvas de dessorção se sobrepõem às de adsorção e a capacidade de adsorção reduz com o aumento da temperatura, o que indica que a fisissorção é o mecanismo de adsorção predominante. As linhas (contínuas ou tracejadas) representam os modelos aplicados nas isotermas.

Na série Desorex, foi aplicado o modelo de SIPS devido à superfície heterogênea apresentada e confirmada pelas características químicas dos materiais.

O modelo de SIPS ajustou bem os dados experimentais obtidos para o Desorex K43-BG e o Desorex 43-Na devido às moléculas dos gases CO_2 e CH_4 interagirem com a microporosidade do material e ao tempo com os sítios ativos dados pelos cátions presentes na superfície. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade (n) (ver Tabela 9) tende a 1, a superfície do adsorvente é vista pela molécula estudada como energeticamente homogênea, do que se pode deduzir que a interação entre as moléculas dos gases (CO_2 e CH_4) e a superfície do carbono ativado Desorex K43-Fe é dado pela microporosidade do material. Isto se pode constatar nos dados de entalpia de adsorção do CO_2 obtidos (Tabela 11), onde se observa que para a amostra Desorex K43-Fe, tem-se um valor de entalpia baixo, comparado com o resto da série Desorex, e similar ao encontrado para as amostras Supersorbon KM e Sorbonorit B4.

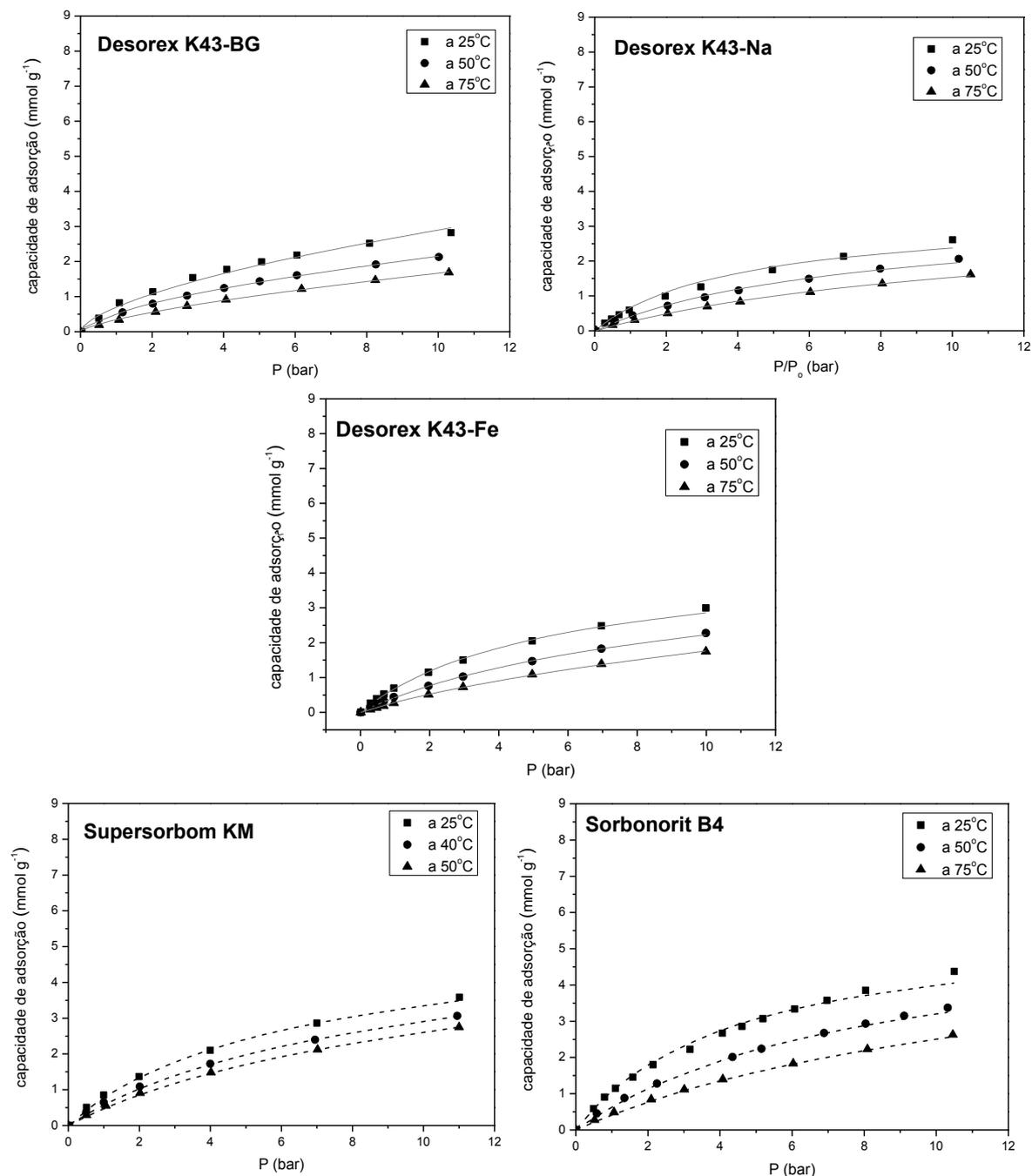
O modelo de Langmuir nos carbonos ativados Sorbonorit B4 e Supersorbon KM foi o que melhor ajustou os dados experimentais, confirmando, assim, a homogeneidade encontrada nos materiais.

Figura 10 – Dados experimentais de isotermas de equilíbrio de CO_2 a 25, 50 e 75°C, representados pelos símbolos fechados e as linhas, as quais indicam a previsão do modelo de SIPS (linha cheia) e do modelo de Langmuir (linha tracejada).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11 – Dados experimentais de isotermas de equilíbrio de CH_4 a 25, 50 e 75°C, representados pelos símbolos fechados e as linhas, as quais representam a previsão do modelo de SIPS (linha cheia) e do modelo de Langmuir (linha tracejada).



Fonte: elaborado pelo autor.

A capacidade de adsorção de CO_2 segue a ordem Sorbonorit B4 > Supersorbom KM > Desorex K43-Fe > Desorex K43-Na > Desorex K43-BG. O carbono ativado Sorbonorit B4 apresentou a maior capacidade de adsorção devido à combinação de propriedades texturais favoráveis à fisissorção: maior área

superficial, alto volume de microporos (para as isotermas de N_2 a $-196^\circ C$ e CO_2 a $0^\circ C$) e alta microporosidade. Todos os materiais apresentam poros < 2 nm, os quais contribuem positivamente para a retenção dos gases metano e dióxido de carbono.(HIMENO; KOMATSU; FUJITA, 2005)

A Tabela 7, apresenta os valores da quantidade adsorvida nas diferentes temperaturas estudadas, a 10 bar para os dois gases. Como explicado anteriormente, com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção dos materiais diminui para cada um dos gases. O material que adsorve majoritariamente os dois gases é o Sorbonorit B4, e o Desorex K43-Na é o material com menor capacidade de adsorção do CH_4 (favorecendo assim a seletividade). Isto pode ser explicado a partir da distribuição de poros (Figura 8), em que se observa que a porosidade do Sorbonorit B4 tem uma distribuição de tamanhos mais ampla e a porosidade do Desorex K43-Na é mais estreita, concentrando-se nos ultramicroporos, como pode ser visto no pico entre 0,3 - 0,4 nm. Assim, a molécula de CO_2 tem acesso a uma maior fração dos poros do material que a molécula de CH_4 , a qual é de maior tamanho (Tabela 8).

Tabela 7 – Comparação da adsorção de CO₂ e CH₄ a pressão de 10 bar.

Material	Temperatura (°C)	q _{CO₂} (mmol g ⁻¹)	q _{CH₄} (mmol g ⁻¹)
Desorex K43-BG	25	5,42	2,82
	50	4,09	2,13
	75	3,22	1,69
Desorex K43-Na	25	5,68	2,61
	50	3,92	2,06
	75	2,96	1,62
Desorex K43-Fe	25	5,86	3,00
	50	4,19	2,28
	75	3,09	1,76
Supersorbon Km	25	6,65	3,58
	50	4,88	3,06
	75	3,77	2,75
Sorbonorit B4	25	8,13	4,37
	50	6,03	3,37
	75	4,09	2,63

Fonte: elaborado pelo autor.

Como é esperado para todas as amostras, o CO₂ é preferencialmente adsorvido em comparação ao CH₄. Esta tendência geral do gás CO₂ ser majoritariamente adsorvido que o gás CH₄ é verificada para a maior parte dos carbonos ativados devido à temperatura crítica do CO₂ (31,3 °C) ser significativamente maior do que a do CH₄ (-82,5°C), o que faz com que o CO₂ se comporte mais como um vapor condensável e não como um fluido supercrítico, como ocorre com o CH₄.(TAGLIABUE et al., 2009) Também é devido ao momento quadrupolo do CO₂ e polarizabilidade superior (ver Tabela 8). Além disso, a presença de grupos funcionais de oxigênio, como carboxilas e hidroxilas, tende a aumentar a adsorção de CO₂ em materiais microporosos.(LIU; WILCOX, 2012) Furmaniak *et al.* (2013)(FURMANIAK et al., 2013) mostraram que a presença de grupos carbonila leva a um melhoramento da seletividade do CO₂/CH₄.

O CO₂ é uma molécula de simétrica linear sem momento de dipolo. No entanto, devido à sua ligação C=O polar, que exhibe momento quadrupolar (13,7 x 10⁻⁴⁰

$^{40} \text{ cm}^2$), também tem sido sugerido que a presença de mesoporos, ao lado de microporos em adsorventes hierarquicamente estruturados, colabora com a adsorção de CO_2 , onde o papel de grandes poros é facilitar a difusão de CO_2 . (ZHAO, YUNFENG; HAN, 2015)

O metano é essencialmente não polar sem quadrupolo devido à sua geometria molecular tetraédrica. Assim, a interação entre as moléculas de metano e a superfície de materiais depende principalmente das forças de dispersão, que é determinada pela polaridade (Tabela 8), (WU et al., 2015) e das propriedades texturais do adsorvente.

Tabela 8 – Propriedades físicas das moléculas CO_2 e CH_4 (WU et al., 2015)

Gás	Diâmetro cinético (nm)	Momento dipolo (nm)	Momento quadrupolo $10^{-40} (\text{cm}^2)$	Polarizabilidade $10^{-25} (\text{cm}^3)$
CO_2	0,33	0	-13,7	29,1
CH_4	0,38	0	0	25,9

Dois modelos (SIPS e Langmuir estendido) foram aplicados em todas as isotermas das Figuras 9 e 10 para correlacionar os dados experimentais aos modelos teóricos. O modelo de SIPS ajustou com maior precisão os dados experimentais dos carbonos Desorex K43-BG, Desorex K43-Na e Desorex K43-Fe, devido a superfície heterogênea dos materiais impregnados. Já o modelo de Langmuir apresentou melhores resultados para os carbonos Sorbonorit B4 e Supersorbon KM, mostrando a homogeneidade dos materiais com respeito as moléculas estudadas. Os parâmetros de isotermas calculados com os modelos de melhor ajuste estão resumidos na Tabela 9. O parâmetro relacionado com a afinidade de adsorvente-adsorbato, b , é maior para o CO_2 que para o CH_4 em todos os casos, diminuindo com o aumento da temperatura. Estes resultados foram utilizados para prever adsorção gasosa binária, como se mostra na Figura 12 para duas diferentes composições de CO_2/CH_4 . O aumento da quantidade adsorvida com fração molar crescente de CO_2 é consistente com dados de equilíbrio de um único componente, uma vez que a capacidade de CO_2 é maior do que a de CH_4 .

Tabela 9 – Parâmetros de modelos SIPS e Langmuir.

Material	Gás	Temperatura (°C)	Melhor Modelo	q_m (mmol g ⁻¹)	b (bar ⁻¹)	n
Desorex K43-BG	CO ₂	25	SIPS	7,846±0,991	0,275±0,104	0,885±0,173
		50			0,171±0,093	0,783±0,180
		75			0,103±0,009	0,802±0,141
	CH ₄	25	SIPS	4,731±0,93	0,176±0,06	0,642±0,131
		50			0,127±0,066	0,622±0,103
		75			0,080±0,075	0,686±0,130
Desorex K43-Na	CO ₂	25	SIPS	7,594±1,22	0,300±0,100	0,893±0,142
		50			0,146±0,082	0,840±0,173
		75			0,082±0,047	0,875±0,117
	CH ₄	25	SIPS	3,290±0,018	0,260±0,012	1±0,065
		50			0,143±0,004	1±0,039
		75			0,087±0,002	1±0,026
Desorex K43-Fe	CO ₂	25	SIPS	7,273±1,054	0,291±0,003	1±0,104
		50			0,142±0,002	0,95±0,075
		75			0,085±0,001	0,93±0,083
	CH ₄	25	SIPS	4,368±0,166	0,189±0,010	1±0,135
		50			0,109±0,054	0,98±0,060
		75			0,068±0,001	0,99±0,08
Supersorbon KM	CO ₂	25	Langmuir	8,773±0,340	0,244±0,007	-
		50			0,116±0,003	-
		75			0,067±0,001	-
	CH ₄	25	Langmuir	5,305±0,265	0,175±0,005	-
		40			0,123±0,0023	-
		50			0,098±0,0015	-
Sorbonorit B4	CO ₂	25	Langmuir	11,069 ± 0,388	0,231±0,0176	-
		50			0,109±0,008	-
		75			0,063±0,006	-
	CH ₄	25	Langmuir	5,744±0,222	0,228 ±0,010	-
		50			0,126 ± 0,007	-
		75			0,077±0,005	-

Fonte: elaborado pelo autor.

As quantidades de capacidade de adsorção obtidas para cada amostra estudada estão de acordo com os valores reportados na literatura, como mostra a Tabela 10. Pode-se observar que as amostras avaliadas neste trabalho, apesar de terem áreas superficiais consideráveis, retêm uma quantidade de CO₂ comparável a carbonos ativados com áreas similares, como o AC Norit R1, com área de 1417 m² g⁻¹ e capacidade de adsorver CO₂ similar ao Sorbonorit B4.

Tabela 10 – Comparação da adsorção de CO₂ com diferentes adsorventes.

Material	BET (m ² g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Capacidade de CO ₂ a 1 bar (mmol g ⁻¹)	Referência
AC Norit R1	1417(D REISBA CH; LÖSCH; HARTIN G, 2002)	20	2,23	Dreisbach et al. (1999)(DREISBACH; STAUDT; KELLER, 1999)
WV1050	1615	20	2,06	Rios et al. (2013) (R. B. RIOS, et al., 2013)
AC A35/4	-	20	2,00	Heuchel et al. (1999)(HEUCHEL et al., 1999)
Desorex K43-BG	1005	25	1,88	Este trabalho
Desorex K43-Na	815	25	1,67	Este trabalho
Desorex K43-Fe	952	25	1,61	Este trabalho
Supersorbon Km	1324	25	1,89	Este trabalho
Sorbonorit B4	1440	25	2,16	Este trabalho

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1 Energia de Adsorção

A partir das isotermas monocomponentes, utilizando os modelos teóricos de SIPS e Langmuir, estimou-se o calor isostérico de adsorção de CO₂ usando a equação de Classius-Clapeyron (Equação 12). Foram também obtidas curvas de

calor diferencial de adsorção em função da quantidade adsorvida de CO₂ empregando um microcalorímetro Calvet Calorimeter C80, França.

4.2.1.1 Entalpia isostérica

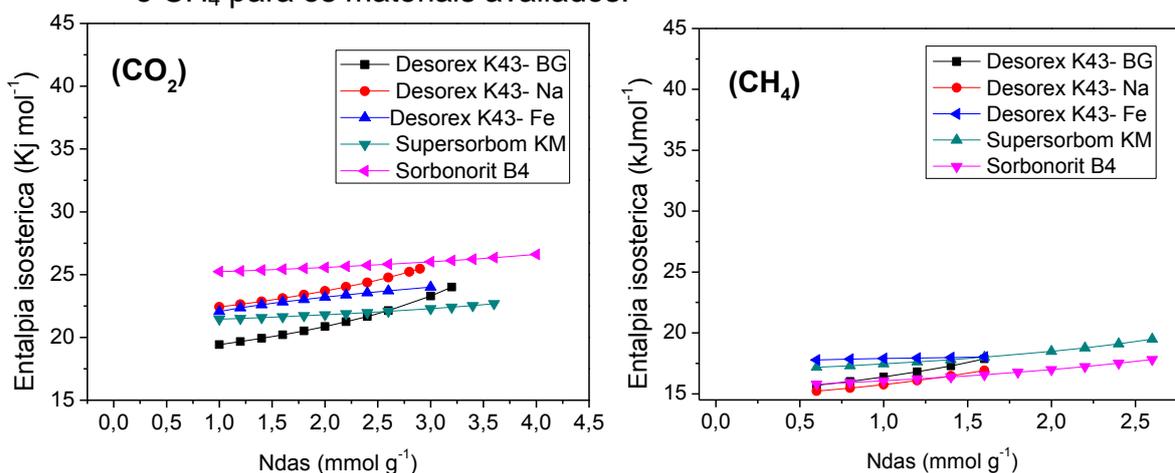
O método isostérico é muito sensível a qualquer erro na medição da pressão de equilíbrio devido a que o equipamento deve ter uma precisão muito elevada para realizar os cálculos a pressões muito baixas. (ROUQUEROL et al., 2014) Por esta razão a entalpia isostérica só poderá perceber o fenômeno de fisissorção a uma faixa de pressão maior. Sabendo que o primeiro contato do gás com o sólido acontece nos sítios mais fortes energeticamente do adsorvente, a baixas pressões, o método isostérico não é o mais indicado para caracterizar a quimissorção ou as interações mais fortes do gás com os grupos funcionais. (WANG; YANG, 2011)

Na Figura 12, observam-se as curvas das entalpias isostéricas dos gases, que são superiores para o CO₂ quando comparado com os valores obtidos para CH₄. O potencial de interação entre a molécula do gás e a superfície do carbono ativado depende principalmente do dipolo permanente e das forças de dispersão. (YANG, 2003) Como as moléculas de CO₂ e CH₄ não são polares (Tabela 8), as interações destes adsorbatos com a superfície dos carbonos vão estar relacionadas as forças de dispersão, a qual é determinada pela polarizabilidade. (YANG, 2003) No entanto, devido à natureza quadrupolar do CO₂ (Tabela 8), que causa fortes interações específicas com os adsorventes (por exemplo orientação molecular), enquanto o CH₄ não tem as mesmas características, pode-se explicar essas diferenças na quantidade adsorvida destes gases pelos materiais, já que vai existir uma preferência pelo CO₂ devido a estrutura físico-química dos materiais, como foi observado nas características texturais. (BOURRELLY et al., 2005; ROUQUEROL et al., 2014)

Na Tabela 11 apresentam-se os valores obtidos para as entalpias isostéricas dos materiais estudados, similares aos a apresentados na literatura para os dois gases (GRANDE et al., 2013; GUO; CHANG; XIE, 2006; PARK et al., 2014) O Sorbonorit B4 é o material que exibe maior entalpia isostérica para o gás CO₂,

sendo este material também o que apresenta a maior capacidade de adsorção para este gás. O Desorex K43-BG é o carbono ativado que apresenta menor entalpia isostérica para o CO₂.

Figura 12 – Comparação das curvas de entalpia isostérica do CO₂ e CH₄ para os materiais avaliados.

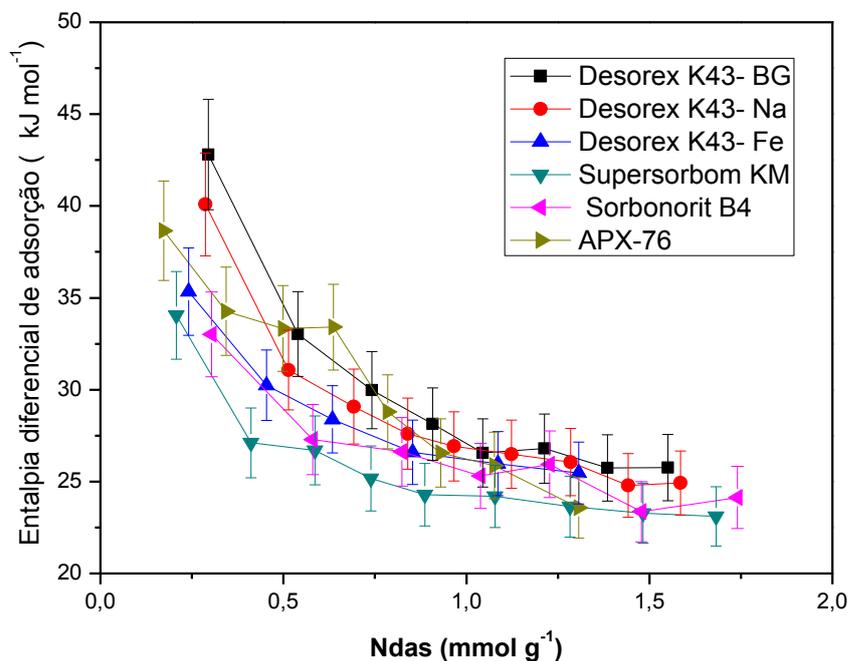


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1.2 Entalpia diferencial de adsorção

Na Figura 13, apresentam-se as curvas de entalpia diferencial medidas calorimetricamente como função da quantidade de CO₂ adsorvida. Na Tabela 11, comparam-se os intervalos da entalpia diferencial de adsorção de CO₂ medidas por calorimetria com o calor isostérico médio. Observa-se que as curvas de entalpia diferencial de adsorção do CO₂ apresentadas na Figura 12 têm o mesmo comportamento para todas as amostras: com o aumento da quantidade adsorvida, diminui a entalpia diferencial. Esta forma das curvas é característica de interações de um adsorbato com um adsorvente energeticamente heterogêneo, como se observa no parâmetro *n* do modelo SIPS como se observa na tabela 9. (LLEWELLYN; MAURIN, 2005)

Figura 13 – Curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO₂ dos materiais estudados.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 13 podemos observar as curvas de entalpia diferencial de adsorção dos materiais impregnados (Desorex K43-BG, Desorex K43-Na e Desorex K43-Fe). Os valores de entalpia diferencial são relativamente altos, especialmente a baixos carregamentos, o que pode indicar a forte interação entre os cátions presentes na superfície destes carbonos ativados e a molécula de CO₂. À medida que os sítios ativos são ocupados pelo carregamento crescente de CO₂, a entalpia desce e fica constante pelo aumento do gás na superfície. (AUROUX; VEDRINE, 1985) Comparando as amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na no carregamento de 0,3 mmol g⁻¹, registram-se valores de entalpia mais altos, o que pode ser atribuído à presença de metais alcalinos ou a uma maior fração de ultramicroporos de 0,3 a 0,4 nm da distribuição tamanho de poros (Figura 8), o qual indicaria que a interação adsorbato-adsorvente está acontecendo nos ultramicroporos presentes ou com os cátions das amostras. Um comportamento diferente acontece com as amostras Supersorbom KM e Sorbonorit B4. Apesar de serem as amostras com maior capacidade de adsorção de CO₂ a 1 bar, a entalpia de adsorção medida a baixas pressões indica que o gás está interagindo apenas com os ultramicroporos presentes em cada amostra, já que são materiais não

impregnados e que, portanto, não deve apresentar sítios diferenciados de adsorção relacionados à presença de metais alcalinos.

Na Figura 13 apresenta-se também a curva diferencial de adsorção para amostra ACPX-76, a qual foi incluída no estudo como referência de carbono ativado microporoso completamente desprovido de grupos funcionais de superfície. Esta curva é característica de materiais com uma superfície heterogênea, apenas devida à alta microporosidade do material.(LLEWELLYN, 2000) A faixa de entalpia diferencial esta dentro dos valores dos materiais não impregnados neste estudo.

Tabela 11 – Comparativo de entalpia isostérica do CO₂ e CH₄ e os valores médios da entalpia diferencial de adsorção.

Material	Entalpia Isostérica (CO ₂) -ΔH (kJ mol ⁻¹)	Entalpia Isostérica (CH ₄) -ΔH (kJ mol ⁻¹)	Entalpia diferencial de adsorção (CO ₂) -ΔH (kJ mol ⁻¹)
Desorex K43-BG	20,45	16,19	42,80-25,76
Desorex K43-Na	23,21	15,61	40,09-24,93
Desorex K43-Fe	22,81	17,91	35,34-25,46
Supersorbon Km	21,78	17,85	34,05-23,11
Sorbonorit B4	25,59	16,43	33,01-22,79
ACPX-76	-	-	38,65-23,58

Fonte: elaborado pelo autor.

A diferença existente entre os valores da entalpia isostérica e a entalpia diferencial de adsorção ocorre devido ao fato do primeiro ser um valor estimado que depende da sensibilidade e exatidão dos valores calculados tomados em cada pressão da isoterma monocomponente e do modelo teórico aplicado para obtenção dos valores a baixa pressão. Note-se que o método isostérico é normalmente impreciso nesta faixa de quantidade adsorvida (abaixo de 1 mmol g⁻¹), devido à pouca quantidade de pontos experimentais nesta faixa de pressão na balança de suspensão magnética.(LLEWELLYN, 2000)

4.3 Isotermas de adsorção de misturas binárias CO₂/CH₄ e Modelos

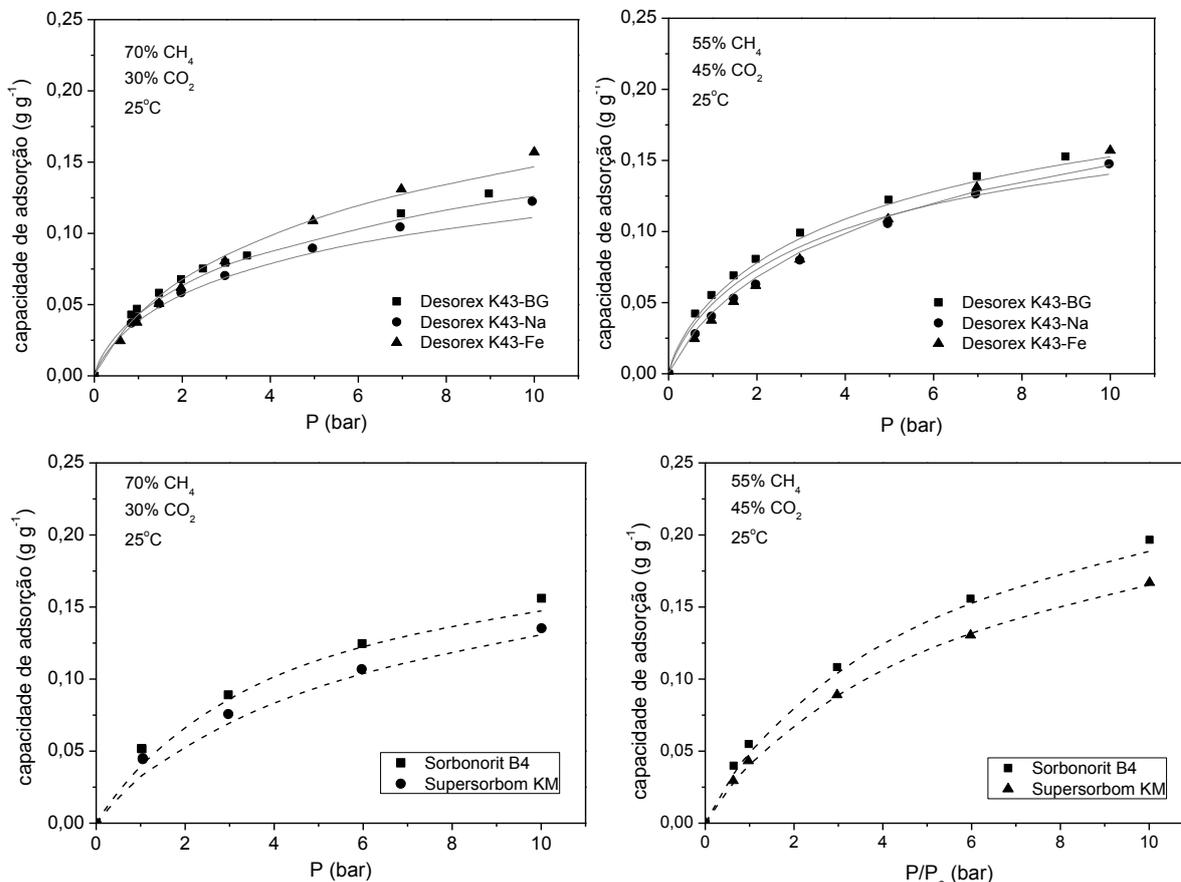
Os ensaios foram realizados na balança de suspensão magnética para as misturas 30% CO₂: 70% CH₄, e 45% CO₂: 55% CH₄, em volume, com o intuito de avaliar a capacidade de remoção do CO₂ dos adsorventes na presença de CH₄ em concentrações típicas de gás natural contaminado e biogás, respectivamente.

A Figura 14 apresenta as isotermas binárias CO₂-CH₄ para cada amostra estudada, nas duas composições. Observa-se que a maior capacidade de adsorção dos materiais (em base mássica total) está na mistura de 45% CO₂, por ser a mistura mais concentrada neste gás, que é mais pesado que o CH₄. A ordem de capacidade de adsorção das misturas é Sorbonorit B4 >Supersorbon KM > Desorex K43-Fe > Desorex K43-BG> Desorex K43-Na, seguindo a mesma sequência de adsorção de CO₂ puro e, aproximadamente, na ordem de grandeza das áreas superficiais e volume de microporos (N₂ e CO₂) como apresenta-se nas Tabelas 3 e 4.

Ao comparar os materiais da série Desorex, pode-se observar que a capacidade de adsorção das misturas binárias na composição de 45% CO₂ e 55% CH₄ são semelhantes entre elas, o que pode indicar que suas capacidades de adsorção nestas concentrações não estão influenciadas somente pela presença de cátions e do ferro na superfície, mas também por suas semelhanças nas características texturais. Já para a composição de 30% CO₂ e 70% CH₄, os materiais a baixas pressões apresentam capacidades semelhantes de adsorção.

Entre os materiais estudados que foram ativados fisicamente e que exibem a maior adsorção de CO₂ e CH₄, percebe-se que a máxima capacidade de adsorção nas duas concentrações é atingida pelo adsorvente Sorbonorit B4, fato atribuído às suas características texturais: maior área superficial, volume de microporos (com as moléculas sondas de N₂ e CO₂) e volume total (N₂) comparado ao Supersorbom KM, que apresenta características e capacidades de adsorção superiores confrontado com a serie Desorex.

Figura 14 – Isotermas de adsorção binária para misturas CO₂–CH₄. Símbolos representam dados experimentais e as linhas representam modelo de previsão do SIPS e a linha pontuada para o modelo de Langmuir estendido.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir das isotermas monocomponentes, obtiveram-se os parâmetros de Langmuir e SIPS para modelar as isotermas binárias (Tabela 9). Com estes valores, pode-se deduzir as interações adsorbato-adsorvente, por meio do parâmetro de afinidade, b , no qual observamos que na maioria dos casos é maior para o CO₂ que para o CH₄ e que à medida que aumenta a temperatura, diminui seu valor, confirmando, assim, que a interação dos gases com os materiais estudados acontece por fisissorção. Para o parâmetro, n é o indicador da heterogeneidade do material no modelo de SIPS utilizado nos carbonos Desorex K43-BG, Desorex K43-Na, sendo o valor n , para ambos os materiais, em torno de 0,8, observando-se assim que o CO₂ considera a superfície heterogênea (valores menores que 1). De fato, o Desorex K43-Na é um material impregnado com hidróxido metálico, que gera uma superfície química com grupos oxigenados e, como já mencionado anteriormente, eles contribuem também na adsorção de CO₂, provendo sítios ativos

que aumentam a adsorção do gás. O material Desorex K43-Fe tem um comportamento diferente para o valor de n , apresentando valores perto de 1, o que pode indicar que a amostra é homogênea nos dois gases estudados.

Para o gás de CH_4 , os valores obtidos para o parâmetro n na maioria dos casos é 1, o que é congruente com o metano ser uma molécula apolar, no entanto o Desorex K43-BG apresentou um valor diferente, em torno de 0,6, o que pode ser atribuído a quantidade maior de poros pequenos (ultramicroporos) ou simplesmente é um parâmetro de ajuste matemático.

4.3.1 Seletividade

As seletividades CO_2/CH_4 foram calculadas a partir de dados dos modelos preditivos validados na seção anterior, através da Equação 11. Como se pode observar na Tabela 12, a seletividade nas amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na diminui com o aumento da concentração de CO_2 nas misturas, o que é consistente com a literatura.(MYERS, 1968) A capacidade do CO_2 cresce mais acentuadamente em função da pressão do que a do CH_4 . Além disso, esse comportamento pode ser também atribuído a um efeito (energético) cooperativo de adsorção.(CRACKNELL et al., 1996) A maior seletividade apresentada no material de Desorex K43-Na é atribuída à sua elevada capacidade de retenção de CO_2 (semelhante ao Desorex K43-BG) e baixa capacidade de adsorção do CH_4 , o qual pode dever-se a baixo volume de poros do Desorex K43-Na, que pode representar mais disponibilidade de sítios ativos para o gás CO_2 que para o CH_4 . Para o Desorex K43-Fe, o valor de seletividade permanece constante nas duas misturas, este pode atribuir-se a modelo matemático utilizado, SIPS, já que o valor do expoente n é igual a 1, o que leva a obter valores similares de seletividade nas duas composições. A seletividade para os materiais Supersorbon KM e Sorbonorit B4 permanece constante nas duas concentrações estudadas, porque os cálculos são feitos a partir dos valores obtidos do modelo de Langmuir estendido, o que implica que a diferença de concentração não influencia na seletividade. A baixa seletividade apresentada nos materiais com maior área superficial e maior adsorção de CO_2 é devido também a sua maior adsorção de CH_4 .

As seletividades de CO₂ a 1 bar das amostras estudadas neste trabalho estão em concordância com às apresentadas na literatura (Tabela 12). As seletividades e capacidades de adsorção de CO₂ são vantagens para o uso de carbonos impregnados, como tem sido discutido no presente trabalho, aumentando o potencial destes materiais para a remoção do CO₂ no Biogas.

Tabela 12 – Comparação de seletividades para misturas de gás binário CO₂/CH₄ a 1 bar.

Material	T (°C)	Y (CO ₂)	Seletividade	Referencia
AC (AX21)	20	0,5	2,00	Kluson and Scaife (2002)(KLUSON; SCAIFE, 2002)
WV150	20	0,30	4,96	Rios et al. (2013)(R. B. RIOS, et al., 2013)
Activated carbon beads	30	0,50	3,60	Wu et al. (2015)(WU et al., 2015)
Honeycomb monolith	26	0,50	2,00	Ribeiro et al. (2008)(RIBEIRO et al., 2008)
Desorex K43-BG	25	0,30	1,63	Este trabalho
		0,45	1,43	
Desorex K43-Na	25	0,30	3,44	Este trabalho
		0,45	3,29	
Desorex K43-Fe	25	0,30	2,56	Este trabalho
		0,45	2,56	
Supersorbon KM	25	0,30	2,30	Este trabalho
		0,45	2,30	
Sorbonorit B4	25	0,30	1,95	Este trabalho
		0,45	1,95	

Fonte: elaborado pelo autor.

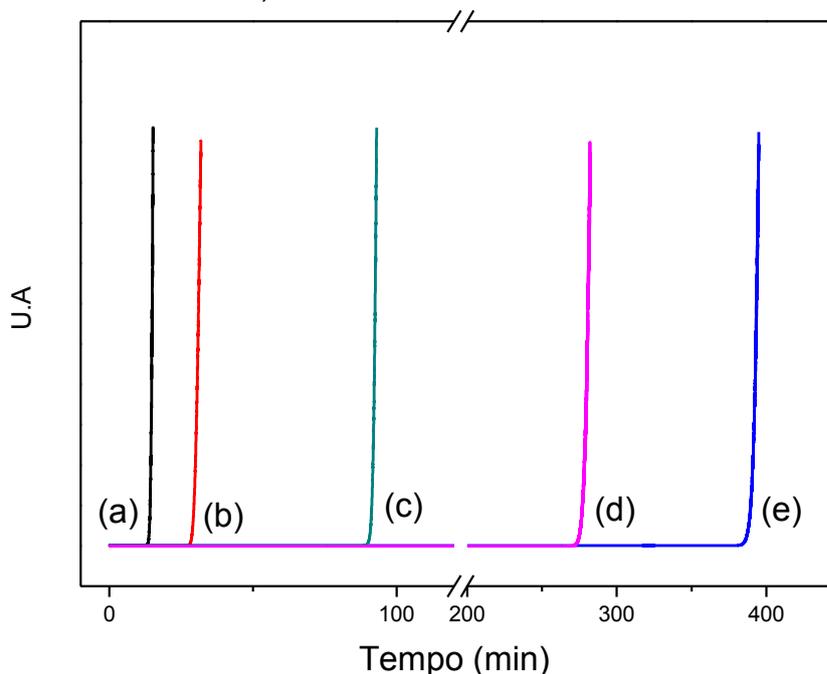
4.4 Adsorção de H₂S

Nesta seção, avaliou-se a capacidade de retenção dos materiais estudados para o H₂S em condições anidras. A capacidade de retenção durante a operação da coluna foi avaliada a partir das curvas de *breakthrough*. Para analisar os resultados obtidos, quantificou-se o H₂S retido na coluna no *breakpoint* a partir da equação 7, considerando-se que o *breakpoint* ou ponto de ruptura é definido como o ponto em que uma dada fração da concentração de alimentação é atingida.

Desta forma, os experimentos realizados neste trabalho permitiram conhecer a capacidade de retenção dos materiais no tempo de *breakpoint* (q_{tb}), para, assim, poder sugerir se algum dos adsorventes pode ser usado na eliminação simultânea dos dois gases ácidos, CO₂ e H₂S, em uma corrente contendo CH₄ (por exemplo, o Biogás).

Para o primeiro experimento, uma vazão de 100 mL min⁻¹ de H₂S, e concentração de alimentação 100 μmol mol⁻¹ de H₂S em He a 25 °C foram empregadas. As curvas de *breakthrough* assim obtidas estão apresentadas na Figura 15. Na Tabela 13, verifica-se que as capacidades de retenção de H₂S no *breakpoint* estão na faixa de 0,013 e 0,279 mmol g⁻¹. Para a concentração de alimentação de 100 μmol mol⁻¹, a ordem de capacidade de retenção foi de Desorex K43-BG > Desorex K43-Na > Desorex K43-Fe > Supersorbon KM > Sorbonorit B4. Observando-se que os materiais com maior capacidade de retenção foram os Desorex K43-BG e o Desorex K43-Na, com tempos de ruptura próximos a 412 e 284 minutos, respectivamente, com uma capacidade de retenção de H₂S 15 vezes maior que outros materiais estudados, como o Sorbonorit B4 e Supersorbon KM, que tiveram tempo de ruptura de 16 min e 29 min, respectivamente.

Figura 15 –Curva *breakthrough* a 100 mL min^{-1} , $100 \mu\text{mol mol}^{-1}$ e 25°C . a) Sorbonorit B4, b) Supersorbon KM, c) Desorex K43-Fe, d) Desorex K43-Na, e) Desorex K43-BG.



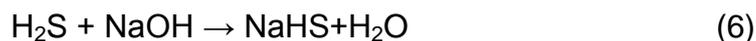
Fonte: elaborado pelo autor.

Para a série Desorex, a adsorção de H_2S foi alta, um dos fatores que possivelmente afetaram é que o H_2S ao ser um composto ácido e a superfície destes carbonos ativados básica, ajudou na imobilização da espécie na superfície do material, permitindo uma melhor remoção do gás. O uso de materiais impregnados com componentes cáusticos como o Desorex K43-Na (o agente ativante NaOH) e Desorex K43-BG (o agente ativante K_2CO_3) foi reportado na literatura, demonstrando que os materiais aumentavam em até 60 vezes a capacidade de remoção em relação a adsorventes que não são modificados. (HO, 2012) Para o adsorvente Desorex K43-Fe, um pH neutro pode ter causado uma menor capacidade de retenção, aliado a sua área superficial comparativamente mais baixa.

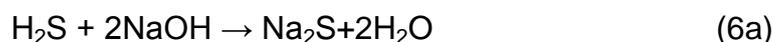
Na literatura, tem se estudado que a presença de metais alcalinos e alcalino terrosos pode levar à formação de ligações químicas que são mais fortes do que a fisissorção e irreversíveis, permitindo, assim, que a quantidade adsorvida pelo material tenha uma contribuição química dada pelos metais, e físico dada pelas características texturais do material. (YAN et al., 2002)

Desta forma, fazendo uma análise das possíveis reações que estão acontecendo na superfície do material, a seguir descrevem-se as reações do H₂S com cada um dos metais presentes nos materiais:

- Para o Desorex K43-Na, por exemplo, as reações de H₂S com NaOH:



ou



Se consideramos estequiometricamente, a reação (6a) é de:



Sabendo que o conteúdo de sódio no Desorex K43-Na, a partir do FRX é de 4,74% (m/m):

$$4,74 \% \text{ (m/m)} = 0,0474 \text{ g de Na /g de adsorvente}$$

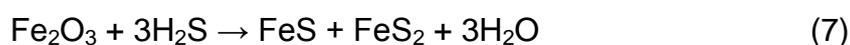
$$\text{Massa Molar do sódio} = 23 \text{ g mol}^{-1} \times 2 \text{ moléculas} = 46 \text{ g de sódio}$$

$$\text{Massa Molar do H}_2\text{S} = 34 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ moléculas} = 34 \text{ g de H}_2\text{S}$$

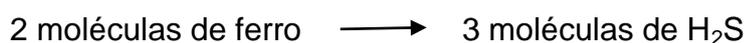
$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\frac{0,0474 \text{ g de Na}}{\text{g de Ads}} \times 34 \text{ g de H}_2\text{S}}{46 \text{ g de Na}} = \frac{0,035 \text{ g de H}_2\text{S}}{\text{g de Ads.}}$$

Se a reação acontecesse completamente com o sódio, o material adsorveria quimicamente 35 mg de H₂S (g de adsorvente)⁻¹ = 1,03mmol g⁻¹.

- Para o Desorex K43-Fe, por exemplo, as reações de H₂S com Fe₂O₃:



Se consideramos estequiometricamente, a reação é de:



Sabendo que o conteúdo de ferro no Desorex K43-Fe, a partir do FRX é de 5,04% (m/m):

$$5,04\% \text{ (m/m): } 0,0504 \text{ g de Fe (g de adsorvente)}^{-1}$$

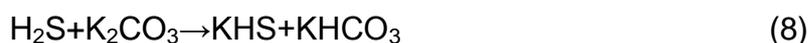
$$\text{Massa Molar do Ferro} = 56 \text{ g mol}^{-1} \times 2 \text{ moléculas} = 112 \text{ g de Ferro}$$

$$\text{Massa Molar do H}_2\text{S} = 34 \text{ g mol}^{-1} \times 3 \text{ moléculas} = 102 \text{ g de H}_2\text{S}$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\frac{0,0504 \text{ g de Fe}}{\text{g de Ads}} \times 102 \text{ g de H}_2\text{S}}{112 \text{ g de Fe}} = \frac{0,0459 \text{ g de H}_2\text{S}}{\text{g de Ads.}}$$

Se a reação acontecesse completamente com o ferro, o material adsorveria quimicamente $45,9 \text{ mg de H}_2\text{S (g de Adsorvente)}^{-1} = 1,35 \text{ mmol g}^{-1}$.

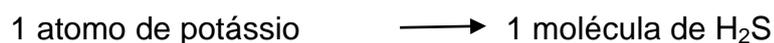
- Para o Desorex K43-BG, por exemplo, as reações de H₂S com K₂CO₃:



ou



Se consideramos estequiometricamente a reação e sabendo que a literatura afirma que pode acontecer uma ou outra reação, a relação ficaria assim: (CHOO et al., 2013; TSAI; JENG; CHIANG, 2001)



Sabendo que o conteúdo de potássio no Desorex K43-BG, a partir do FRX, é de 8,89% (m/m):

$$8,89\% \text{ (m/m): } 0,0889 \text{ g de K /g de adsorvente}$$

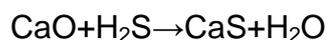
Massa Molar do Potássio = $39 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ moléculas} = 39 \text{ g de Potássio}$

Massa Molar do H_2S = $34 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ moléculas} = 34 \text{ g de H}_2\text{S}$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\frac{0,0889\text{g de K}}{\text{g de Ads}} \times 34 \text{ g de H}_2\text{S}}{39\text{g de K}} = \frac{0,0775\text{g de H}_2\text{S}}{\text{g de Ads.}}$$

Se a reação acontecesse completamente com o potássio, o material adsorveria quimicamente $0,775 \text{ mg de H}_2\text{S} / \text{g de Ads} = 2,28 \text{ mmol g}^{-1}$.

- Considerando a contribuição que o elemento cálcio dá na capacidade de adsorção de H_2S como é descrito na literatura, (BAGREEV; BANDOSZ, 2005) pode-se também contabilizar a quantidade adsorvida, por exemplo, para o Sorbonorit B4:



1 molécula de Cálcio \longrightarrow 1 molécula de H_2S

Sabendo que o conteúdo de Cálcio no Sorbonorit B4, a partir do FRX, é de 2,71% (m/m):

2,71% (m/m): 0,0271 g de K /g de adsorvente

Massa Molar do Cálcio = $40 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ molécula} = 40 \text{ g de Cálcio}$

Massa Molar do H_2S = $34 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ molécula} = 34 \text{ g de H}_2\text{S}$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\frac{0,0271\text{g de Ca}}{\text{g de Ads}} \times 34 \text{ g de H}_2\text{S}}{40\text{g de Ca}} = \frac{0,02304\text{g de H}_2\text{S}}{\text{g de Ads.}}$$

Se a reação acontecesse completamente com o cálcio, o material adsorveria quimicamente $23,04 \text{ mg de H}_2\text{S} / \text{g de Ads} = 0,677 \text{ mmol g}^{-1}$.

Realiza-se o cálculo da contribuição na adsorção dos metais presentes em cada um dos materiais: Na, K, Fe, e Ca. Na Tabela 13, pode-se observar qual seria teoricamente a capacidade máxima de H₂S adsorvida quimicamente pelos carbonos ativados, se os metais reagissem completamente com o H₂S, o valor teórico descrito na Tabela 13 será a soma do total aportado por todos os metais presentes no material. Esta capacidade máxima teórica que faltaria por adsorver pode ser atingida nas condições adequadas de quimissorção, como são altas temperaturas, pressões e maiores concentrações de H₂S. Vale ressaltar que a capacidade de retenção calculada no *breakpoint* é obviamente apenas uma fração da quantidade adsorvida em equilíbrio, a qual seria encontrada pela integração da curva de *breakthrough* completa.

Tabela 13 – Comparação da capacidade de adsorção obtida experimentalmente e Capacidade teórica máxima de H₂S adsorvida quimicamente.

Material	Quantidade adsorvida de H₂S qbt (mmol g⁻¹) (100 μmol mol⁻¹, 25 °C)	Capacidade teórica máxima de H₂S adsorvida quimicamente (mmol g⁻¹)	Quantidade teórica de H₂S que falta por ser adsorvida (%)
Desorex K43-BG	0,276	3,57	92
Desorex K43-Na	0,238	2,76	91
Desorex K43-Fe	0,070	1,96	96
Supersorbon KM	0,020	2,18	99
Sorbonorit B4	0,016	0,96	98

Fonte: elaborado pelo autor

Trabalhos anteriores (BASHKOVA et al., 2007; KLEIN; HENNING, 1984) estudaram como as características texturais do material desempenham um papel significativo na oxidação seletiva do H₂S. Os autores demonstraram que a reação de oxidação acontece em materiais que apresentam ao mesmo tempo uma alta microporosidade e mesoporos menores, concluindo que um maior tamanho de poro, bem como a geometria dos poros afeta significativamente a atividade catalítica e a seletividade do carbono ativado. (BASHKOVA et al., 2007; KLEIN; HENNING, 1984; STEJINS, M., MARS, 1977) Os materiais estudados neste trabalho exibiram

tamanho de poro no intervalo de 1,82 nm a 2 nm, sendo o Desorex K43-Fe o material com menor tamanho médio de poros, 1,82 nm, calculado a partir das isotermas de N_2 (-196°C). O tamanho de poros do material poderia influenciar na capacidade de adsorção do H_2S , dado que o tamanho da molécula de H_2S é 0,36 nm, a porosidade dos materiais estudados é o suficientemente grande para dar entrada as moléculas de H_2S .

Observa-se também que existe uma relação direta entre a quantidade de ultramicroporos nos materiais e a capacidade adsorvida. Os carbonos ativados com maior capacidade de adsorção de H_2S são o Desorex K43-Na e Desorex K43-BG, os que apresentam a maior fração de ultramicroporos, como se pode observar na Figura 6. De igual modo, os materiais com menor capacidade de adsorção são o Sorbonorit B4 e Supersorbom KM, que apresentam menos ultramicroporos.

O H_2S é um ácido diprótico fraco com primeira e segunda constantes de dissociação de 7,2 e 13,9, respectivamente. Assim, é de se esperar uma capacidade de adsorção melhorada em superfícies básicas, porque os valores de pH obtidos para os carbonos ativados estão dentro do intervalo destas constantes de dissociação. As amostras Desorex K43-BG, Desorex K43-Na e Sorbonorit B4 mostraram valores de pH próximos, na faixa de pH básico, enquanto que o Desorex K43-Fe foi o material que apresentou um caráter mais neutro. A boa correlação entre as capacidades de adsorção de H_2S e os valores do pH de superfície pode indicar que o mecanismo de ligação do H_2S à superfície do material se dá, além da fisissorção, por uma reação ácido-base. (ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 1999; GUO et al., 2007)

4.4.1 Efeito da concentração da alimentação

Observam-se na Tabela 14 os testes realizados mediante o aumento da concentração de H_2S na alimentação. Espera-se que com o aumento da concentração, aumente a capacidade de retenção de H_2S . Alguns materiais mantiveram ou diminuíram capacidade de adsorção como fora o Desorex K43-BG, Desorex K43-Fe e o Supersorbom KM, e os materiais que aumentaram sua capacidade de adsorção com o aumento da concentração de alimentação foram o Desorex K43-Na e o Sobonorit B4.

Tabela 14 – Capacidade de retenção de H₂S no ponto de ruptura (*breakpoint*) na vazão de 100 mL min⁻¹, concentração de alimentação de 100 e 200 μmol mol⁻¹ e 25 °C.

Material	qbt (mmol g ⁻¹) (100 μmol mol ⁻¹ , 25 °C)	qbt (mmol g ⁻¹) (200 μmol mol ⁻¹ , 25 °C)
Desorex K43-BG	0,276±0,003	0,271±0,01
Desorex K43-Na	0,238±0,072	0,264±0,006(MENEZES, 2017)
Desorex K43-Fe	0,070±0,0006	0,064±0,0006(MENEZES, 2017)
Supersorbon KM	0,020±0,002	0,017±0,004
Sorbonorit B4	0,016±0,0003	0,044±0,0008

Fonte: elaborado pelo autor.

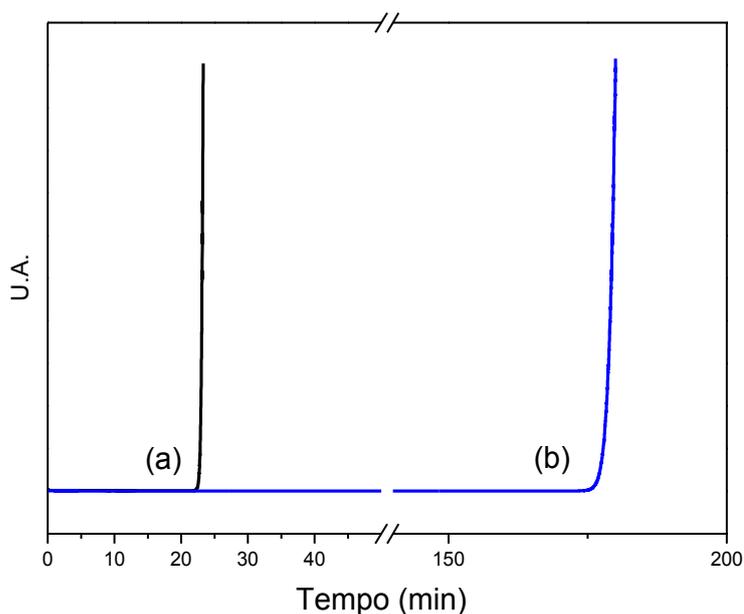
Em relação às capacidades de retenção no *breakpoint*, as amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na apresentaram capacidades semelhantes: 0,279 mmol g⁻¹ e 0,238 mmol g⁻¹, respectivamente, na concentração de 100 μmol mol⁻¹, seguido de amostra Desorex K43- Fe (0,070 mmol g⁻¹). Já para as amostras Supersorbon KM e Sorbonorit B4, a capacidade de retenção no *breakpoint* foi baixa comparada com as amostras impregnadas, 0,020 e 0,016mmol g⁻¹. A amostra Desorex K43-BG apresentou a melhor capacidade de adsorção de H₂S no ponto de ruptura, possivelmente devido à combinação da basicidade em sua superfície, elevada área superficial e o volume de microporos, este parâmetro de um elevado volume de microporo é importante porque, como foi verificado em outros estudos há adsorção preferencial de enxofre nos microporos do material.(OSCHATZ et al., 2014) A quantidade retida no *breakpoint* é realmente o parâmetro mais importante do ponto de vista prático do que a capacidade de saturação, uma vez que, quando são utilizadas colunas para ciclo de adsorção nos processos de separação de gases, é neste ponto que a operação é interrompida para se proceder à regeneração do adsorvente ou substituí-lo.

Estes resultados (Tabela 14) estão em concordância com a basicidade (Tabela 5) e microporosidade obtida por isotermas de adsorção de N₂ (-196°C) e CO₂ (0°C) (Tabela 4). A amostra Supersorbon KM apresentou a menor capacidade de adsorção, o que é atribuído à sua superfície mais neutra e textura microporosa menos desenvolvida (Figura 6). Uma hipótese é a de que, como descrito em outros trabalhos,(YAN et al., 2002) a quimissorção (devido à presença de Ca) ocorre de forma rápida e na superfície mais externa do carbono, enquanto a adsorção física é relativamente lenta e ocorreu principalmente nos microporos do carbono. Por outro

lado, as outras três amostras (série DESOREX) mostram claramente uma maior retenção de H₂S devido a alta microporosidade combinada com alta área superficial e maior quantidade de metais. A superfície básica, mais acentuada para as amostras Desorex K43-BG e Desorex K43-Na também parece cooperar para uma capacidade de retenção consideravelmente mais alta que para a amostra Desorex K43-Fe, que possui um pH de superfície mais neutro. Estes resultados são confirmados em outro estudo realizado na mesma série de materiais, Desorex K43-BG, Desorex K43-Na e Desorex K43-Fe, que apresentam uma capacidade de retenção no *breakpoint* (para uma concentração inicial de 1000 ppm) de 2,58, 4,58 e 0,82 mmol g⁻¹, respectivamente.(CASTRILLON et al., 2016)

Na Figura 16, a quantidade retida de H₂S para o Desorex K43-BG apresenta o ponto de *breakpoint* aos 190 min aproximadamente, fornecendo uma maior capacidade de retenção em comparação aos outros materiais estudados, Sorbonorit B4 um tempo de 23 min. Esta capacidade de retenção está na mesma ordem de fração de ultramicroporos de 0,3 a 0,4 nm (Figura 8). Estes resultados confirmaram que uma maior área superficial e volume de microporos também influencia na capacidade de retenção do H₂S.

Figura 16 – Curvas de *breakthrough* parciais (até o *breakpoint*) a 100 mL min⁻¹, 200 μmol mol⁻¹ e 25°C. a) Sorbonorit B4, b) Desorex K43-BG.



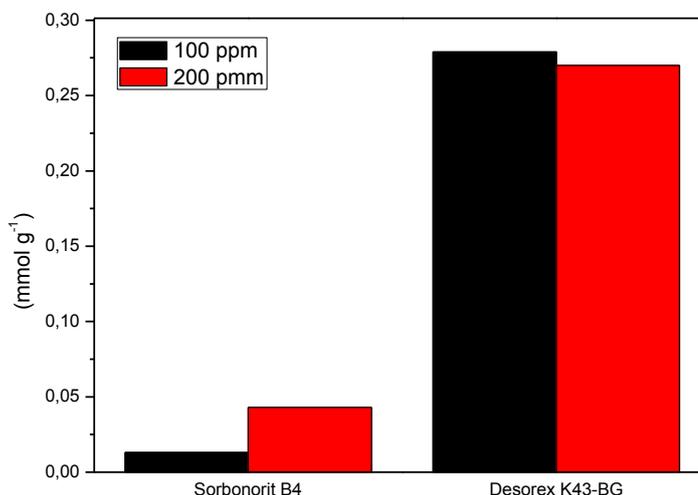
Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 17 apresenta-se um diagrama de barras dos materiais Sorbonorit B4 e Desorex K43-BG, mostrando a comparação da capacidade de retenção de H₂S no *breakpoint* em função da concentração de alimentação do gás.

Ao comparar os materiais com relação às diferentes concentrações de alimentação de 100 e 200 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ na Figura 17, observa-se que, para o Desorex K43-BG, a quantidade adsorvida permanece praticamente constante, diminuindo o tempo de *breakpoint* à metade. Este resultado é esperado, uma vez que é estabelecido que, para uma quantidade de massa dada de material, uma quantidade fixa de H₂S é adsorvida em determinadas condições. Portanto, os adsorventes são saturados mais rapidamente em concentrações mais elevadas. (XIAO et al., 2008)

Observa-se que a capacidade de retenção de todas as amostras no tempo de *breakpoint* permanece praticamente constante nesta faixa de concentração de alimentação, exceto para o Sorbonorit B4. Para esta amostra ocorre uma maior capacidade de retenção para uma maior oferta de adsorbato na alimentação.

Figura 17 – Gráfico de barras dos materiais nas diferentes concentrações.



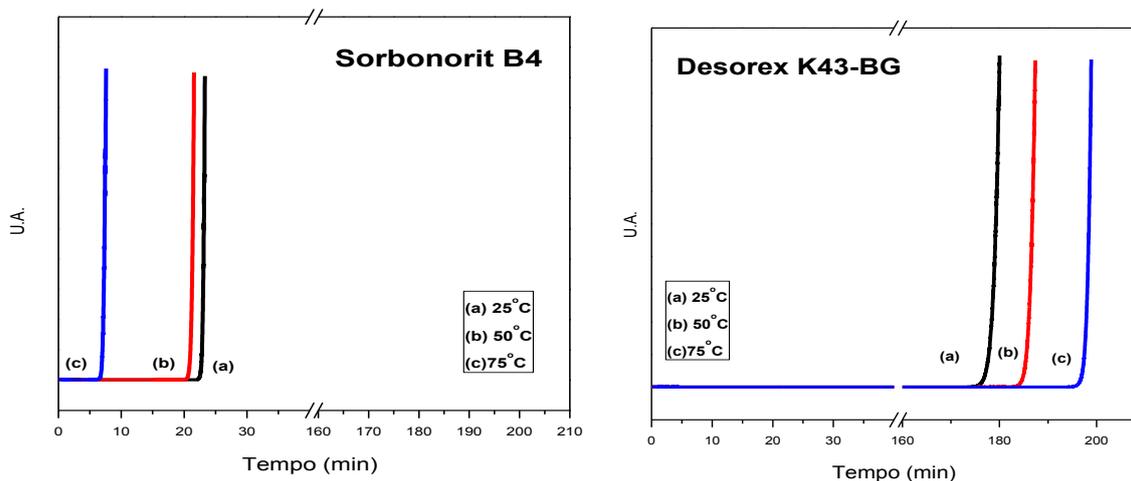
Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.2 Efeito da temperatura

Além da concentração, a temperatura pode ser um fator importante no processo de adsorção de H₂S. Na Figura 18, apresentam-se os gráficos das curvas

de *breakthrough* dos carbonos a diferentes temperaturas estudadas, 25, 50 e 75 °C a uma concentração de alimentação de 200 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ de H_2S em He.

Figura 18 – Curvas *breakpoint* do Sorbonorit B4 e Desorex K43-BG



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 15 observa-se que para o Sorbonorit B4, a capacidade de retenção diminui com o aumento da temperatura, uma vez que o tempo de *breakpoint* é menor. Este resultado indica que o processo de adsorção é exotérmico, confirmando, assim, a prevalência da fisissorção. Por outro lado, a amostra Desorex K43-BG tem sua capacidade de retenção de H_2S aumentada com o aumento da temperatura, o que pode reforçar que há quimissorção acontecendo simultaneamente com a fisissorção.

Estudos realizados por outros autores (CAL et al., 2000; SITTHIKHANKAEW et al., 2011) demonstraram que as reações entre H_2S e carbonos ativados impregnados com metais alcalinos podem ser ativadas a altas temperaturas, ou seja, uma temperatura alta permite que as moléculas de H_2S tenham uma maior energia, o que ajudaria a superar a barreira de energia de ativação para que aconteça a quimissorção, favorecendo, assim, a reação com o potássio impregnado no carbono ativado. (CHOO et al., 2013)

Tabela 15 – Capacidade de adsorção no ponto de ruptura (*breakpoint*) na vazão de 100 mL min⁻¹, 200 μmol mol⁻¹ e 25, 50 e 75 °C.

Material	qbt (mmol g ⁻¹) (25 °C)	qbt (mmol g ⁻¹) (50 °C)	qbt (mmol g ⁻¹) (75 °C)
Desorex K43-BG	0,271±0,058	0,275±0,0079	0,283±0,0028
Sorbonorit B4	0,044±0,0008	0,021±0,0007	0,014±0,0011

Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.3 Teste em um carbono microporoso hidrofóbico:

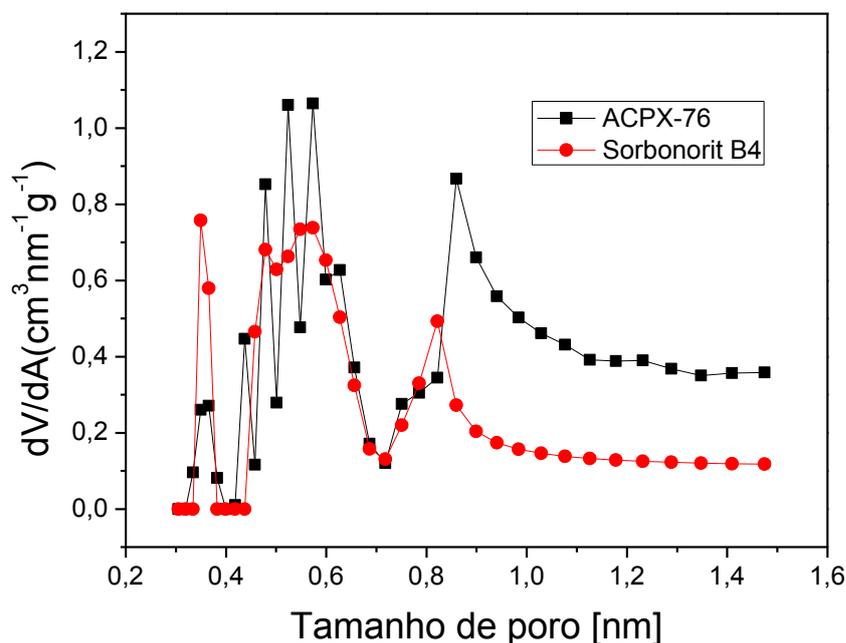
A fim de eliminar o efeito da funcionalização, presente em maior ou menor grau em todas as amostras estudadas, decidiu-se realizar um teste com um carbono ativado hidrofóbico, que não apresentasse metais ou oxigênio em sua superfície e possuísse uma textura microporosa semelhante às amostras. O objetivo do ensaio foi avaliar a contribuição da estrutura física (microporosidade) do material na capacidade de retenção de H₂S, comparando com a amostra Sorbonorit B4, adsorvente com maior volume de microporos (N₂ e CO₂), e também cuja superfície possui metais alcalino terrosos, como o Ca. A amostra escolhida, conhecida como ACPX-76,(MOURA, 2017) é um carbono ativado obtido da ativação física (com dióxido de carbono) de resíduos de PET, tendo um *Burn off* de 76%. As características texturais do material estão descritas na Tabela 16. Na Figura 19, observa-se as PSD calculadas das isotermas de CO₂ a 0°C. Percebe-se que as amostras são similares na estrutura porosa, pelo qual poderemos comparar o comportamento da capacidade de adsorção do H₂S de um material sem metais (ACPX-76) e outro de textura microporosa similar (Sorbonorit B4), mas com metais (Ca e Mg) em sua superfície.

Tabela 16 – Características texturais de amostra ACPX-76

Material	Area Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro total (N ₂) (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Microporo N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Microporo CO ₂ (cm ³ g ⁻¹)
Sorbonorit B4	1440	0,72	0,51	0,32
ACPX-76(MOURA, 2017)	2176	1,03	0,82	0,63

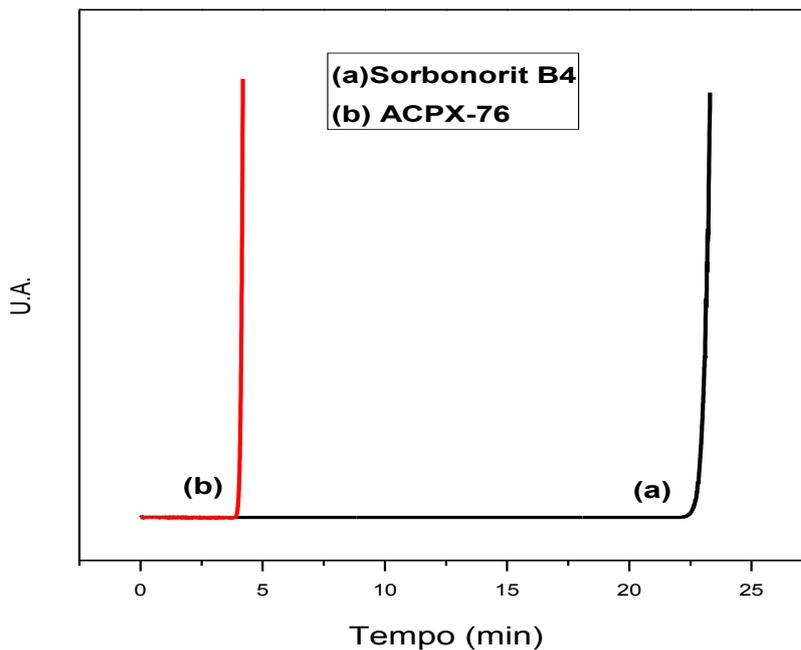
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19 – Gráfico comparativo da distribuição de poros (CO_2) das amostras ACPX-76 e Sorbonorit B4



Fonte: elaborado pelo autor.

A curva de *breakthrough* obtida com a amostra ACPX-76, encontra-se na Figura 20, comparada com aquela obtida para a amostra Sorbonorit B4. Verifica-se que a capacidade de retenção de H_2S no carbono ativado ACPX-76 é 4 vezes menor ($0,014 \text{ mmol g}^{-1}$) que a capacidade de retenção do H_2S para o Sorbonorit B4 ($0,044 \text{ mmol g}^{-1}$). Com este resultado pode-se deduzir que a capacidade de retenção de H_2S em materiais microporosos, como os estudados neste trabalho, está dada em parte pela fissiorção, proporcionada pelos microporos ($<2 \text{ nm}$); isto também foi observado na Tabela 15, o aumento de temperatura diminui a quantidade retida de H_2S no Sorbonorit B4. Nestas condições a cinética pode ser favorecida e as moléculas de sulfeto de hidrogénio podem aproximar-se a estes poros com dimensões moleculares. (MONTELEONE et al., 2011) No obstante ao comparar o Sorbonorit B4 com o ACPX-76 na estrutura química a capacidade adsorção de H_2S poderia estar incrementando com a presença dos metais alcalinos que reagem com o gás, criando assim ligações químicas fortes, dando lugar assim também ao mecanismo de quimissorção.

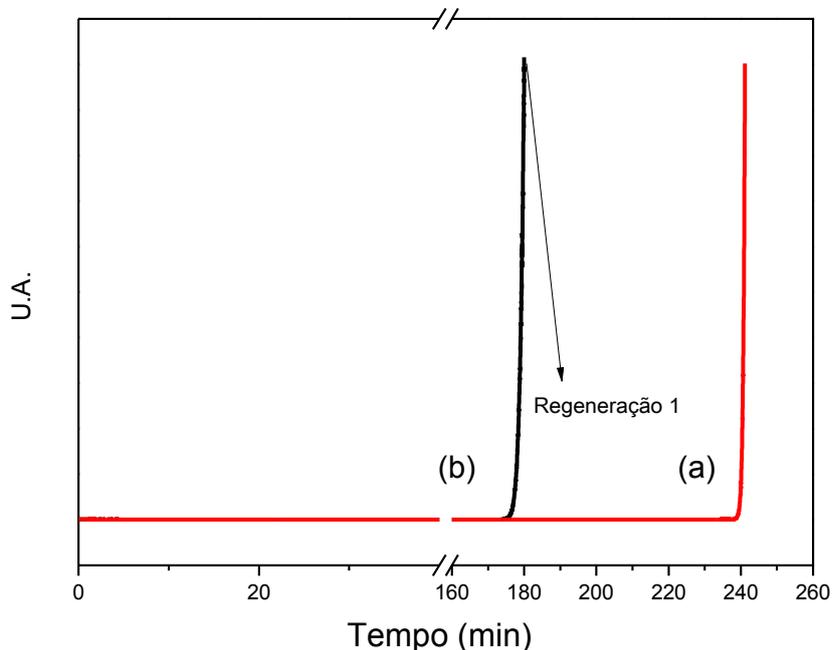
Figura 20 – Curvas *breakpoint* do Sorbonorit B4 e ACPX-76.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.4 Regeneração

Para testar o desempenho dos materiais em diferentes ciclos de adsorção/regeneração, utilizou-se a amostra Desorex K43-BG. Inicialmente realizou-se a regeneração usual do carbono ativado empregada ao longo deste trabalho, ou seja, fluxo de hélio a 13 mL min^{-1} por 12 h a temperatura de 150°C . Na Figura 20, observa-se o ciclo inicial de adsorção em que se obteve uma capacidade de retenção de aproximadamente $0,265 \text{ mmol g}^{-1}$ (Figura 21 (a)). Realizou-se nova etapa de regeneração idêntica à primeira seguida de resfriamento até 25°C para começar o segundo ciclo de adsorção (Figura 21 (b)). Nesta segunda etapa de adsorção, a capacidade de retenção baixou consideravelmente a $0,09 \text{ mmol g}^{-1}$, o que nos indica que a reversão da reação de quimissorção requer temperaturas mais altas para o material ser regenerado.

Figura 21 – Ciclos de adsorção/regeneração para a amostra Desorex K43-BG. (a) primeiro ciclo de adsorção (b) ciclo de regeneração a 12 horas.



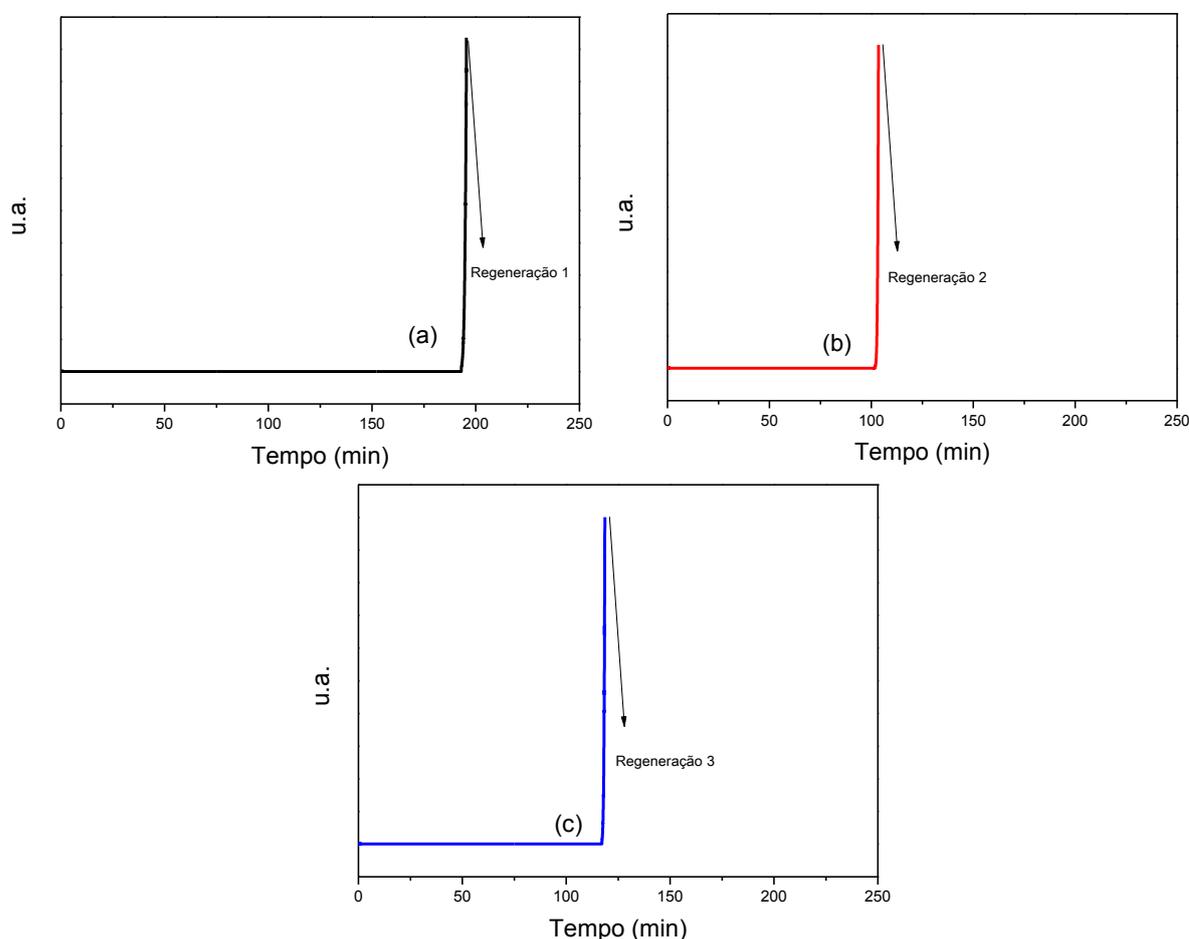
Fonte: elaborado pelo autor.

De fato, a literatura reporta ciclos de regeneração realizados entre 250 e 300 °C, e tempos que vão de 70 a 240 minutos, (BAGREEV; RAHMAN; BANDOSZ, 2001; BANDOSZ, 2002; MONTELEONE et al., 2011). Decidiu-se, portanto, adotar a sequência de ciclos de regeneração proposta por Bagreev *et al.* (BAGREEV; RAHMAN; BANDOSZ, 2001) nos experimentos subsequentes, cujos resultados estão apresentados na Figura 22. Depois da primeira fase, em que se atingiu o ponto de *breakthrough*, realiza-se o primeiro ciclo de regeneração a 250°C, durante 200 min sob fluxo de He a 30 mL min⁻¹. Os ciclos seguintes foram feitos a 300°C e 70 minutos, sendo este o melhor tempo obtido em trabalhos anteriores.

A Figura 21, apresenta os ciclos de regeneração realizados para a amostra Desorex K43-BG. Na Figura 22 (a), depois da amostra passar pela regeneração convencional usada neste trabalho de 12 horas e 150°C, realizou-se a primeira adsorção no carbono ativado virgem, em que o tempo de *breakpoint* foi de 194 minutos, correspondendo a uma capacidade de retenção de 0,277 mmol g⁻¹; posteriormente ocorre (Figura 22 (b)) uma regeneração a 250 °C, por 200 min e com um fluxo de He de 30 mL min⁻¹. Na segunda curva de breakthrough, obteve-se uma capacidade de retenção de 0,146 mmol g⁻¹. Em seguida (Figura 22 (c)), realizou-se uma regeneração a 300 °C, 70 min sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de hélio. A

curva de *breakthrough* seguinte indicou uma capacidade de retenção de H₂S de 0,157 mmol g⁻¹. Na Tabela 17, apresentam-se os valores de capacidade de adsorção no *breakpoint* para os ciclos de adsorção/dessorção realizados. Estes resultados mostram que o gasto energético é alto para remoção de H₂S da estrutura dos materiais, sendo difícil a recuperação completa do material depois das regenerações.

Figura 22 – Ciclos de adsorção/regeneração para a amostra Desorex K43-BG. (a) primeiro ciclo de adsorção (b) primeiro ciclo de regeneração (c) segundo ciclo de regeneração.



Fonte: elaborado pelo autor.

Pode-se observar, a partir destes experimentos, que as capacidades de adsorção para o H₂S no sistema depois do primeiro ciclo de regeneração diminuíram em 50%, o que indica que o adsorvente ainda tem uma boa capacidade para continuar sendo utilizado. No segundo ciclo de regeneração/adsorção com 300 °C e 70 minutos, a quantidade adsorvida do gás foi a mesma que na segunda adsorção,

o que diz que este tipo de regeneração é adequado para o material que está sendo trabalhado, permitindo, assim, a utilização do carbono ativado em processo de adsorção em TSA e levando a considerá-lo como um possível material promissor para a remoção de compostos ácidos no Biogás, especificamente o CO₂ e o H₂S simultaneamente.

Tabela 17 – Quantidade adsorvida nos ciclos adsorção/regeneração.

Material	Descrição	Capacidade de adsorção do H ₂ S no <i>breakpoint</i> (mmol g ⁻¹)
Desorex K43-BG	(a) primeiro ciclo de adsorção	0,277
	(b) segundo ciclo de adsorção após primeiro ciclo de regeneração	0,146
	(c) terceiro ciclo de adsorção após segundo ciclo de regeneração.	0,157

Fonte: elaborado pelo autor.

4.5 Escolha das amostras para os testes de mistura H₂S e CO₂

O objetivo principal do trabalho é a escolha de um material com um alto grau de adsorção de CO₂, alta seletividade do CO₂ em presença do CH₄ e uma boa capacidade de remoção do H₂S no Biogás. Com todos os estudos realizados anteriormente, tem-se os dados que podem apontar os possíveis materiais para este objetivo. Para o dióxido de carbono, é necessário um material com uma alta seletividade de CO₂/CH₄, pelo direcionamento de purificação do Biogás, deixando-o com um alto teor de CH₄ para a posterior utilização como combustível. Como é descrito por outros autores, a afinidade do CO₂ pelo material vai estar diretamente relacionada ao: tamanho de poros, a presença de alta microporosidade e volume de microporos, características que permitem em conjunto ter uma maior adsorção deste gás nos carbonos ativados. Na Tabela 18, pode-se observar a comparação destas características dos materiais estudados. Tendo em vista o que foi descrito anteriormente, o material que se encaixa nessas qualidades para o uso é o Sorbonorit B4.

Tabela 18 – Comparação dos dados obtidos para a escolha da melhor amostra para o gás CO₂.

Material	Volume Microporo DR(N ₂), (cm ³ g ⁻¹)	Volume Microporo DR(CO ₂), (cm ³ g ⁻¹)	Entalpia diferencial de adsorção (CO ₂) -ΔH (kJ mol ⁻¹)	Capacidade de CO ₂ a 1 bar (mmol g ⁻¹)	Y (CO ₂)	Seletividade CO ₂ /CH ₄
Desorex K43-BG	0,36	0,17	29,85	1,88	0,30	1,63
					0,45	1,43
Desorex K43-Na	0,36	0,19	28,56	1,67	0,30	3,44
					0,45	3,29
Desorex K43-Fe	0,30	0,22	28,67	1,61	0,30	2,56
					0,45	2,56
Supersorbon KM	0,45	0,24	25,73	1,89	0,30	2,30
					0,45	2,30
Sorbonorit B4	0,51	0,32	25,72	2,16	0,30	1,95
					0,45	1,95

Fonte: elaborado pelo autor.

Para a escolha do material adequado para a adsorção de H₂S, observou-se as características texturais e químicas necessárias para a adsorção do gás ácido, entre elas: que a superfície tenha um alto pH que favorece as ligações do material com o gás diprótico (H₂S); a presença dos metais que favorecem a adsorção e oxidação do gás; a microporosidade presente no material que permite a adsorção física e melhora difusividade do gás nos poros. Na Tabela 19, apresenta-se os materiais estudados, os quais o Desorex K43-BG e Desorex K43-Na são os materiais com maior capacidade de adsorção de H₂S, maior presença de metais e alto valor de pH.

Tabela 19 – Comparação dos dados obtidos para escolha da melhor amostra para o gás H₂S.

Material	Volume Microporo N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	Volume Microporo DR(CO ₂), (cm ³ g ⁻¹)	pH	Σ Metais	q(mmol g ⁻¹) a 100 μmol mol ⁻¹	q(mmol g ⁻¹) a 200 μmol mol ⁻¹
Desorex K43-BG	0,36	0,17	9,75	19,45	0,276	0,271
Desorex K43-Na	0,36	0,19	10,19	18,22	0,238	-
Desorex K43-Fe	0,30	0,22	7,20	14,16	0,070	-
Supersorbon KM	0,45	0,24	8,46	13,43	0,020	0,017
Sorbonorit B4	0,51	0,32	10,29	6,57	0,016	0,044

Fonte: elaborado pelo autor.

Estes materiais escolhidos como melhores amostras para a adsorção de CO₂ e H₂S serão utilizados para os seguintes testes, onde pode-se observar como é o comportamento da capacidade de adsorção de H₂S na presença do CO₂.

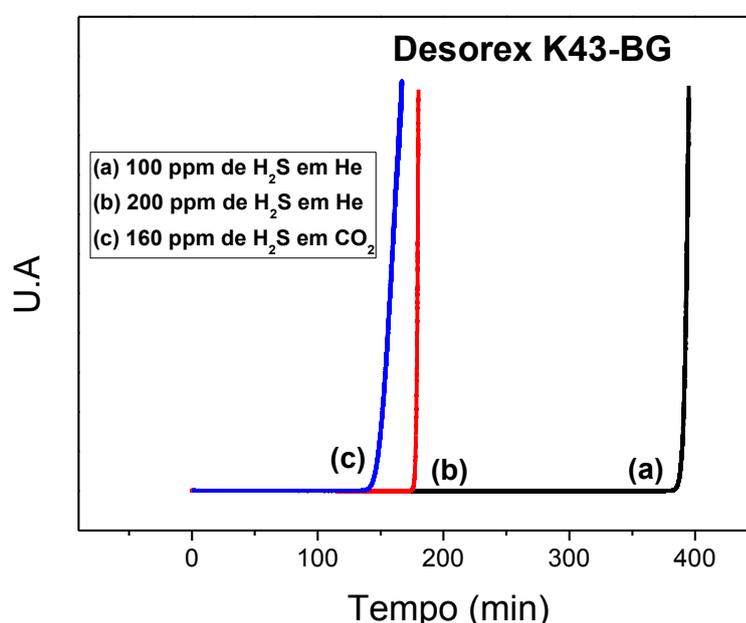
4.6 Adsorção de H₂S em presença de CO₂

Nos materiais escolhidos, foram realizados testes em leito fixo, com um fluxo de 100 mL min⁻¹, em uma composição de 80 mL min⁻¹ de H₂S em hélio (200 μmol mol⁻¹) e 20 mL min⁻¹ de CO₂ (com 99% de pureza). Com este experimento, deseja-se avaliar como as capacidades de retenção de H₂S dos materiais no *breakpoint* são influenciadas pela presença do CO₂.

Na Figura 23, observam-se as curvas de *breakpoint* de H₂S nas duas concentrações trabalhadas anteriormente, e de H₂S em presença de CO₂ para a amostra Desorex K43-BG, impregnada com potássio. Como foi discutido

anteriormente, a adsorção de H_2S ocorre simultaneamente por quimisorção e fisisorção. Com H_2S na presença do CO_2 , o tempo de *breakpoint* diminui, indicando que a quantidade adsorvida de H_2S pelo material diminui também. Como apresentase na Tabela 20, a perda da capacidade de adsorção de H_2S é aproximadamente de 37%, sugerindo que os dois gases estão competindo pelos sítios ativos do material alcalino.

Figura 23 – Curva de *breakpoint* de H_2S (a) $100 \mu\text{mol mol}^{-1}$ (ppm) de H_2S em He. (b) $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$ (ppm) de H_2S em He. (c) curva de *breakpoint* de H_2S $160 \mu\text{mol mol}^{-1}$ em CO_2 para a amostra de Desorex K43- BG.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 20 – Capacidade de retenção no ponto de ruptura (*breakpoint*) na vazão de 100 mL min^{-1} , $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$ e 25°C , e H_2S ($200 \mu\text{mol mol}^{-1}$) em CO_2 .

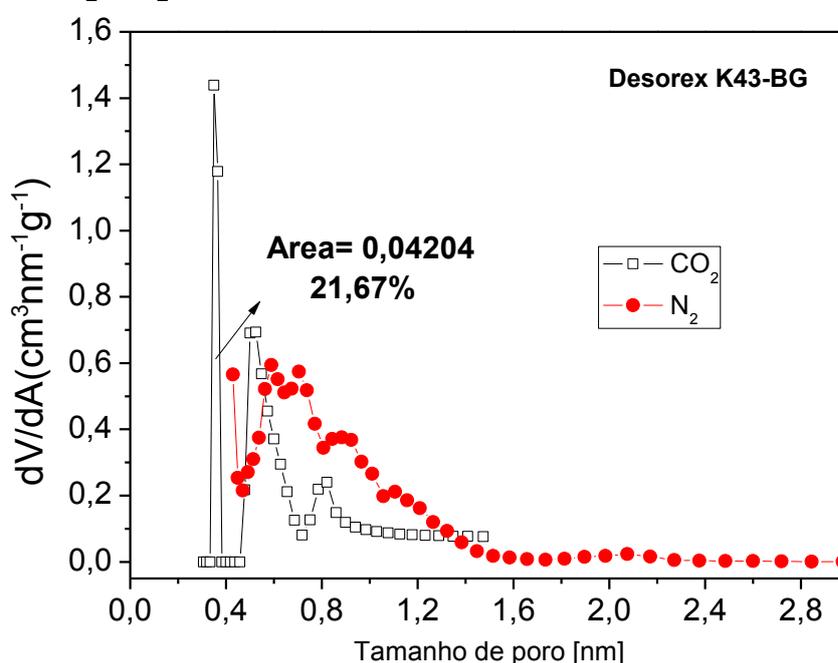
Material	qbt (mmol g^{-1})	qbt (mmol g^{-1})	qbt (mmol g^{-1})	Perda de capacidade de retenção (%)
	H_2S em Helio ($100 \mu\text{mol mol}^{-1}$)	H_2S em Helio ($200 \mu\text{mol mol}^{-1}$)	H_2S em CO_2 ($160 \mu\text{mol mol}^{-1}$)	
Desorex K43-BG	$0,276 \pm 0,003$	$0,271 \pm 0,058$	$0,169 \pm 0,0026$	37
Desorex K43-Na	$0,238 \pm 0,072$	$0,264 \pm 0,006$	$0,092 \pm 0,0010$	65
Sorbonorit B4	$0,016 \pm 0,0003$	$0,044 \pm 0,0008$	$0,031 \pm 0,0045$	30

Fonte: elaborado pelo autor.

A competição dos gases pelo sítios ativos pode ser atribuída à estrutura porosa do material, como se observa na Figura 24. Na distribuição de poros (N_2 e

CO₂) para este material, é perceptível que existe uma quantidade apreciável de poros entre 0,3 e 0,4 nm que permitiria a entrada de moléculas pequenas como H₂S (0,36 nm) (VAUGHN; KOROS, 2012) e CO₂ (0,33 nm), garantindo, assim, sítios disponíveis para os dois gases. Como a molécula de CO₂ tem menor tamanho, esta pode ter acesso a estes poros com facilidade maior que o H₂S, causando assim uma maior adsorção dele e retirando uma quantidade adsorvida do H₂S.

Figura 24 – Distribuição de poros do material Desorex K43-BG, para CO₂ e N₂.



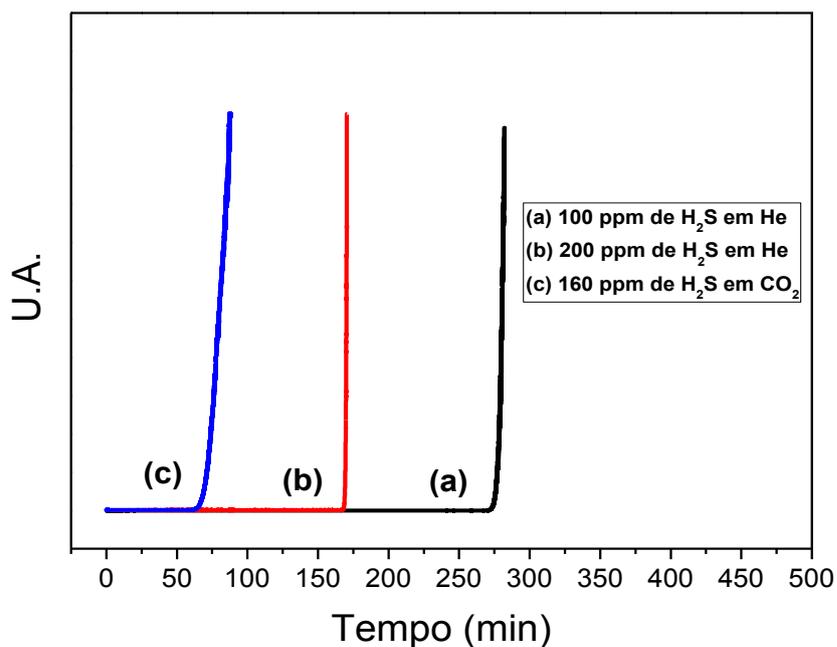
Fonte: elaborado pelo autor.

Para o Desorex K43-Na, na Figura 25, observa-se que este carbono ativado apresenta uma baixa capacidade de retenção de H₂S na presença de CO₂. Ao comparar-se a curva de *breakpoint* com as de H₂S nas duas concentrações em He, observa-se que a perda da capacidade de adsorção para este gás é maior que nos outros materiais, sendo de aproximadamente 65% (Tabela 20).

Como foi discutido na amostra anterior (Desorex K43-BG), a presença de CO₂ inibe fortemente a adsorção de H₂S no material, devido a adsorção competitiva e as reações que possivelmente estão acontecendo entre os dois gases ácidos e os metais presentes na superfície do material. A adsorção competitiva entre o H₂S e o CO₂, no material Desorex K43-Na, é dado pela presença de uma alta

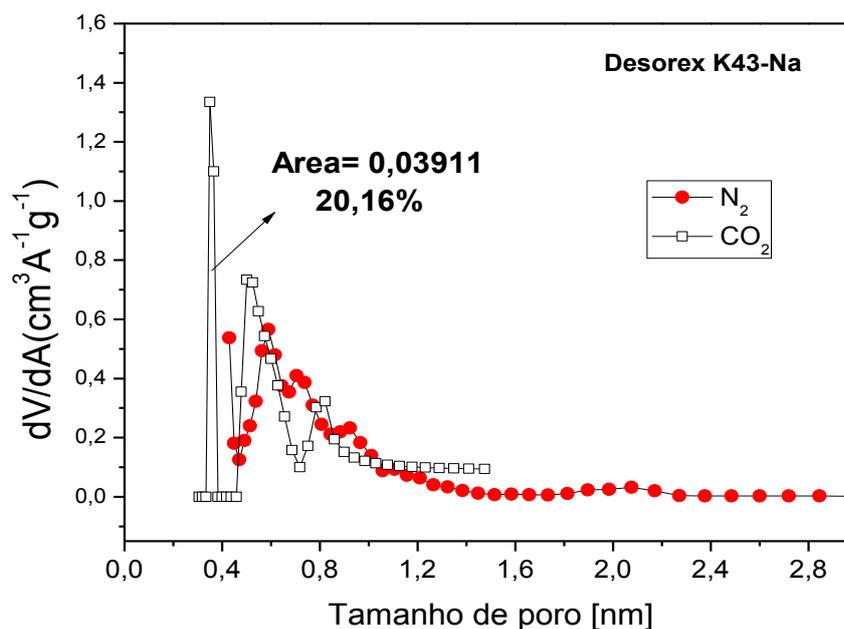
ultramicroporosidade, na fração que encontra-se entre os poros 0,3 e 0,4 nm (Figura 26).

Figura 25 – Curva de *breakpoint* de H₂S a 200 μmol mol⁻¹ e a curva de *breakpoint* de H₂S a 200 ppm e 25°C em presença de CO₂ para a amostra de Desorex K43- Na.



Fonte: elaborado pelo autor.

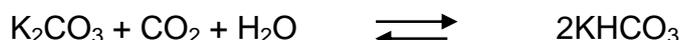
Figura 26 – Distribuição de poros do material Desorex K43-Na para CO₂ e N₂.



Fonte: elaborado pelo autor.

Por ser um gás ácido como o H_2S , o CO_2 possivelmente está reagindo com metais presentes na amostra. Outros estudos tem relatado que a diminuição da capacidade de adsorção de H_2S em presença de CO_2 em um carbono ativado com KOH , é possível quando as reações que acontecem entre o CO_2 e o KOH , e assim, o conteúdo de KOH diminui e poderia assim afetar as reações entre o H_2S e o KOH . (RUSSAMEE SITTHIKHANKAEW, et al., 2014) Desta forma podemos inferir que o CO_2 está também interagindo com os agentes químicos utilizados para impregnação dos materiais, e dessa forma afeta as reações que podem estar acontecendo entre o H_2S e os agentes ativantes como foi descrito no item 4.4. As possíveis reações do CO_2 com os agentes ativantes descrevem-se a continuação, sabendo que a reação com o K_2CO_3 , só é possível em presença de água.

Para o Desorex K43-BG, por exemplo, a possível reação de CO_2 com K_2CO_3 é apresentada a seguir:(HAYASHI et al., 1998)

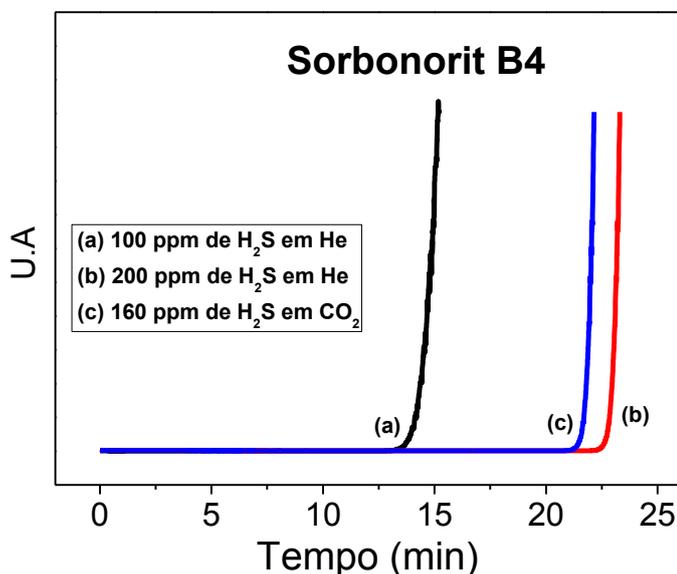


Para o Desorex K43-Na, por exemplo, a possível reação de CO_2 com NaOH é apresentada a seguir:(BAGREEV; BANDOSZ, 2002)



Para amostra Sorbonorit B4 (Figura 27), diferente das demais amostras, a capacidade de retenção de H_2S em presença de CO_2 do material é similar a capacidade obtida do H_2S em He , com uma perda de aproximadamente 18% (Tabela 20), isto significa que a capacidade do material continua sendo baixa em comparação às amostras impregnadas.

Figura 27 – Curva de breakpoint de H₂S a 200 μmol mol⁻¹ e a curva de breakpoint de H₂S a 200 ppm e 25 °C em presença de CO₂ para a amostra de Sorbonorit B4.



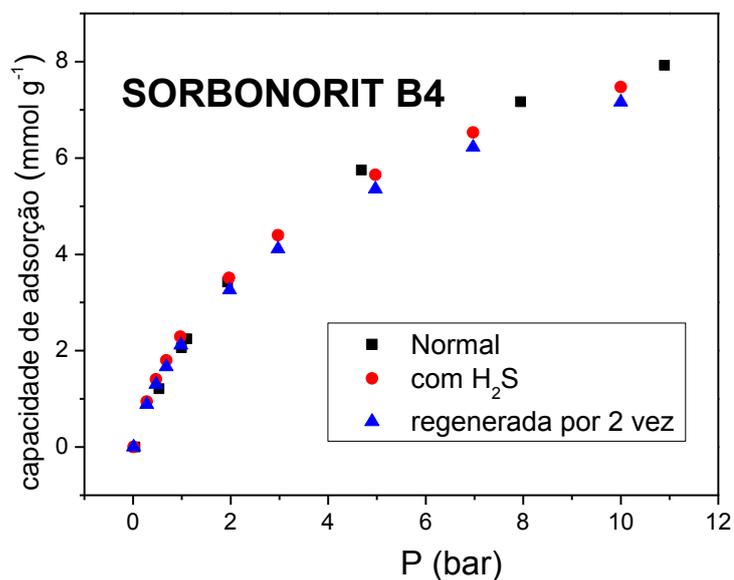
Fonte: elaborado pelo autor.

A presença do CO₂ não exerce uma influência significativa na capacidade de retenção do H₂S neste material, dado que, como foi estudado anteriormente (item 4.4.3), aqueles materiais que contem uma grande microporosidade e com ausência de metais que possam interagir com o H₂S, não adsorvem quantidades consideráveis de H₂S. Pode-se dizer que possivelmente o que está acontecendo neste material é que o H₂S está reagindo com os metais presentes no Sorbonorit B4, e deixando disponíveis os microporos para o CO₂ ser adsorvido fisicamente.

4.7 Adsorção de CO₂ em presença de H₂S.

Para saber como o H₂S afeta a capacidade de adsorção de CO₂ no material, se fez um teste inverso, se saturou o material com H₂S no leito fixo e depois foi construída a isoterma de CO₂ na balança gravimétrica, como se observa na Figura 28.

Figura 28 – Isotermas de adsorção de CO₂ no Sorbonorit B4



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao comparar as isotermas do material Sorbonorit B4, saturado de H₂S e o material regenerado, pode observar-se que a capacidade de adsorção do material para o gás CO₂ não muda, o qual indicaria que a presença de H₂S não esta ocupando os mesmos sítios ativos que permitem a adsorção de o CO₂ neste material, confirmando o resultados obtidos no leito fixo na adsorção binaria (H₂S/CO₂)

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Em relação à sorção de **CO₂**:

- ✓ Ao aumentar a temperatura, a capacidade de adsorção de **CO₂** diminui em todos os materiais, confirmando que o fenômeno de adsorção predominante é a **fisissorção**.
- ✓ Neste trabalho os **grupos funcionais carboxila e hidroxila** melhoraram a capacidade de adsorção do **CO₂**.
- ✓ A presença de **metais alcalinos** permite que exista uma maior interação entre a superfície dos materiais **Desorex K43-Na e Desorex K43-BG** e o gás, como é possível observar nas calorimetrias diferencial de adsorção.

A **adsorção do gás CH₄** é dada inteiramente pelas propriedades texturais. O adsorvente que apresenta a maior capacidade de adsorção é o **Sorbonorit B4**, com maior **área superficial e volume de microporo**. De igual modo, o **Desorex K43-Na** é o material que menos adsorve **CH₄**, apresentando área superficial e volume de microporo mais baixos entre os materiais estudados.

A partir das isotermas e dos **modelos de Langmuir e SIPS** obteve-se a **seletividade**, a qual comparada com outros materiais é semelhante à reportada na literatura, que é um bom indicador de que estes materiais podem ser usados na remoção de **CO₂** em correntes que tenham uma alta quantidade de **CH₄**.

Em relação à sorção de **H₂S**:

- ✓ Da série **Desorex**, a presença de **metais alcalinos** (Na e K), alcalinos terrosos (Mg e Ca) e metais de transição (Fe) na superfície do adsorvente melhora a retenção de **H₂S**.
- ✓ Os grupos básicos presentes favorecem a adsorção do gás.
- ✓ A basicidade da superfície obtida pela medida de **pH**, materiais **Desorex K43-BG e Desorex K43-Na**, juntamente com propriedades texturais favoráveis, parecem conduzir a um mecanismo de ligação combinada de adsorção física e química.

- ✓ Para o H_2S , o **aumento da temperatura** para materiais impregnados com cátions, como o K no **Desorex K43-BG**, melhora a capacidade de adsorção do gás; já para materiais que não apresentam metais alcalinos ou algum tipo de modificação química em sua estrutura, o aumento da temperatura causa a diminuição da quantidade adsorvida, como foi o caso do **Sorbonorit B4**.
- ✓ As **características texturais** dos adsorventes, tais como grande volume de microporos e grande área superficial, permitem a adsorção de gases como o H_2S , mas não são suficientes para a remoção completa em concentrações altas, por isso a necessidade de metais alcalinos presentes na superfície que possam interagir com o gás ácido.
- ✓ Os **ciclos de regeneração** realizados no **Desorex K43-BG**, mostraram que a recuperação do material não é completa e que há um alto gasto energético.

A adsorção de H_2S e CO_2 nos materiais impregnados se dá possivelmente por adsorção competitiva e pelas possíveis reações que estão acontecendo entre os gases e os metais presentes na superfície, onde os gases estão sendo co-adsorvidos por quimissorção e fisissorção. O CO_2 inibe fortemente a capacidade de adsorção de H_2S nos materiais alcalinos (Desorex K43-BG e Desorex K43-Na). Por outro lado, em materiais com alto volume de microporos e pouca presença de metais alcalinos, a adsorção de H_2S não se vê apreciavelmente afetada pela presença do CO_2 .

As propriedades apresentadas pelos materiais permitem deduzir a possibilidade da utilização deles na remoção CO_2 e H_2S no Biogás. O **Sorbonorit B4** seria utilizado numa PSA para etapa *upgrading* (remoção do CO_2) primeiro, já que ele não adsorve muito H_2S e posteriormente se realizaria a etapa de dessulfuração fina com os materiais **Desorex K43-Na** ou **Desorex K43-BG**, já que ao ser retirado o CO_2 a capacidade de retenção de H_2S dos materiais aumenta.

A vantagem de esta tecnologia comparada com as outras já existentes, é o aproveitamento dos materiais em sua totalidade, usando o **Sorbonorit B4** para a remoção do CO_2 primeiro permite que a capacidade de adsorção de H_2S do **Desorex K43- BG** ou **Desorex K43-Na** não sejam afetados pela presença do CO_2

garantindo o completo uso dos materiais, desgastando menos e com maior tempo de aproveitamento.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar isotermas de H₂S nos carbonos ativados para ter a possibilidade de analisar o comportamento deste gás em diferentes pressões, como também poder ter dados suficientes para simular e modelar as etapas de separação dos gases CO₂ e H₂S do CH₄ em processos de PSA e TSA.
- Realizar testes em leito fixo com as amostras estudadas ou carbonos ativados hidrofóbicos, nas misturas de CH₄, CO₂, H₂S e vapor de água (composição mais próxima a realidade do Biogás), com o fim de avaliar a capacidade de adsorção do CO₂ e H₂S neste cenário, observar e analisar a seletividade do CO₂ e, por último, verificar a adsorção competitiva pelos sítios ativos do CO₂ e H₂S em presença de água.

6 REFERÊNCIAS

- A. ALONSO-VICARIO, et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 100–107, 2010.
- ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 216, p. 360–369, 1999.
- ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons. **Langmuir**, v. 16, n. 4, p. 1980–1986, 2000.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, A. Resolução ANP N^o 8 DE 30/01/2015. p. 1–9, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. A. **PORTARIA ANP N^o 104, DE 8 DE JULHO DE 2002**, 2002.
- AKU, S. Y.; YAWAS, D. S.; APASI, A. Evaluation of cast Al-Si-Fe alloy/coconut shell ash particulate composites. **Gazi University Journal of Science**, v. 26, n. 3, p. 449–457, 2013.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation? **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 1, p. 35–41, 2008.
- ALONSO-VICARIO, A. et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 100–107, 2010.
- ÁNGEL, J.; DÍAZ, M. Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico. **csic, Instituto Nacional de Carbón**, p. 10, 2008.
- ATSDR: AGENCY FOR TOXIC SUBTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for hydrogen sulfide. p. 253, 2006.
- AUROUX, A.; VEDRINE, J. Microcalorimetric Characterization Of Acidity And Basicity Of Various Metallic Oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 20, n. C, p. 311–318, 1985.
- BAGREEV, A. et al. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 1537–1543, 2001.
- BAGREEV, A. et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 469–476, 2004.

BAGREEV, A. A.; KUANG, W.; BANDOSZ, T. J. Predictions of H₂S breakthrough capacity of activated carbons at low concentrations of hydrogen sulfide. **Adsorption**, v. 11, n. 1 SUPPL., p. 461–466, 2005.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 672–679, 2002.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 530–538, 2005.

BAGREEV, A.; RAHMAN, H.; BANDOSZ, T. J. Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. v. 39, p. 1319–1326, 2001.

BANDOSZ, T. J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. **Journal of colloid and interface science**, v. 246, p. 1–20, 2002.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. [s.l.] Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

BARTOŇOVÁ, L.; KLIKA, Z.; SPEARS, D. A. Characterization of unburned carbon from ash after bituminous coal and lignite combustion in CFBs. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 455–463, 2007.

BASHKOVA, S. et al. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. **Carbon**, v. 45, p. 1354–1363, 2007.

BASTIDAS, M. et al. Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. **Informacion Tecnologica**, v. 21, n. 3, p. 87–96, 2010.

BASTOS-NETO, M. et al. Methane adsorption storage using microporous carbons obtained from coconut shells. **Adsorption**, v. 11, p. 911–915, 2005.

BASU, S. et al. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society reviews**, v. 39, p. 750–768, 2010.

BELMABKHOUT, Y. et al. Simultaneous Adsorption of H₂S and CO₂ on Triamine-Grafted Pore-Expanded Mesoporous MCM-41 Silica. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 3, p. 1310–1315, 2011.

BOURRELLY, S. et al. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 39, p. 13519–13521, 2005.

BUDINOVA, T. et al. Mercury Adsorption by Different Modifications of Furfural Adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 10, p. 2223–

2229, 2003.

CAL, M. et al. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. **Carbon**, v. 38, p. 1767–1774, 2000.

CAL, M. P.; STRICKLER, B. W.; LIZZIO, A. A. High Temperature Hydrogen Sulfide Adsorption on Activated Carbon: I. Effects of Gas Composition and Metal Addition. **Carbon**, v. 38, n. 13, p. 1757–1765, 2000.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. p. 10, 2014.

CASTRILLON, M. C. et al. CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH, or Fe₂O₃. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9596–9604, 2016.

CATALAN, L. J. J.; LIANG, V.; JIA, C. Q. Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1136, n. 1, p. 89–98, 2006.

CAVENATI, S. et al. Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 6333–6335, 2008.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, p. 755–760, 2002.

CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Adv.**, v. 5, p. 24399–24448, 2015.

CHOO, H. S. et al. Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 741–753, 2013.

CRACKNELL, R. F. et al. Adsorption and selectivity of carbon dioxide with methane and nitrogen in slit-shaped carbonaceous micropores: Simulation and experiment. **Adsorption**, v. 2, n. 3, p. 193–203, 1996.

CRESPO, D. et al. Superior sorbent for natural gas desulfurization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 4, p. 1238–1244, 2008.

DE OLIVEIRA, J. C. A. et al. Monte Carlo Simulation Strategies for Predicting CO₂/CH₄ Adsorption onto Activated Carbons from Pure Gas Isotherms. **Adsorption Science & Technology**, v. 29, p. 651–662, 2011.

DÉBORA ALINE SOARES MAIA. **Estudios Sistemáticos , combinando Métodos Experimentales Calorimétricos y de Simulación , para el Desarrollo de Carbones Activados para la Adsorción de CO₂**. p 163, 2014.

DENG, H. et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 373–381, 2010.

DREISBACH, F.; LÖSCH, H. W.; HARTING, P. Highest pressure adsorption equilibria data: Measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume. **Adsorption**, v. 8, n. 2, p. 95–109, 2002.

DREISBACH, F.; STAUDT, R.; KELLER, J. U. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. **Adsorption**, v. 5, p. 215–227, 1999.

DUAN, J. et al. High CO₂ /N₂ /O₂ /CO separation in a chemically robust porous coordination polymer with low binding energy. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 2, p. 660–666, 2014.

DUBININ, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 1841–1843, 1989.

ELSAYED, Y. et al. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 594–602, 2009.

ENERGIE, M. M. (CONSULENTE E. S. B. – V. A. E. A. (AIEL – A. I. E. A. V. F. (AIEL – A. I. Purificazione E Upgrading Del Biogas in Biometano. 2010.

F. ROUQUEROL, et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. p. 605, 2014.

FENG, W. et al. Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry. **Environmental science & technology**, v. 39, p. 9744–9749, 2005.

FURMANIAK, S. et al. Synergetic effect of carbon nanopore size and surface oxidation on CO₂ capture from CO₂/CH₄ mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 144–153, 2013.

GOETZE, T.; POLZIN, S.; MÜLLER, B. R. **Patentes Catalytically - active activated carbons doped with metal salts and use there of Germany**, p. 1-122016.

GRANDE, C. A. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. **Biofuel's Engineering Process Technology**, p. 65-84, 2011.

GRANDE, C. A. Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

GRANDE, C. A. et al. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 89, p. 10–20, 2013.

GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Biogas to fuel by vacuum pressure swing adsorption I. Behavior of equilibrium and kinetic-based adsorbents. **Industrial and**

Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 13, p. 4595–4605, 2007.

GUO, B.; CHANG, L.; XIE, K. Adsorption of Carbon Dioxide on Activated Carbon. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 223–229, 2006.

GUO, J. et al. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. **Carbon**, v. 45, p. 330–336, 2007.

HAMAD, B. K.; NOOR, A. M.; RAHIM, A. A. Removal of 4-chloro-2-methoxyphenol from aqueous solution by adsorption to oil palm shell activated carbon activated with K₂CO₃. **Journal of Physical Science**, v. 22, n. 1, p. 39–55, 2011.

HAMON, L. et al. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8775–8777, 2009.

HARASIMOWICZ, M. et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 698–702, 2007.

HAYASHI, H. et al. Efficient Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gases of Coal-Fired Power Plants by Cyclic Fixed-Bed Operations over K₂CO₃ -on-Carbon. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 1, p. 185–191, 1998.

HAYASHI, J. et al. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. **Carbon**, v. 40, n. 13, p. 2381–2386, 2002.

HEUCHEL, M. et al. Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. **Langmuir**, v. 15, p. 8695–8705, 1999.

HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUJITA, S. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, p. 369–376, 2005.

HO, N. Modeling Hydrogen Sulfide Adsorption by Activated Carbon made from Anaerobic Digestion By-Product. p. 101, 2012.

HORIKAWA, M. S. et al. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 415–422, 2004.

HUERTAS, J. I.; GIRALDO, N.; IZQUIERDO, S. Removal of H₂S and CO₂ from Biogas by Amine Absorption. **Mass Transfer in Chemical Engineering Processes**, p. 307, 2011.

JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. **Langmuir**, v. 18, p. 470–478, 2002.

JÖNSSON, O. et al. Sustainable gas enters the european gas distribution system. **Danish Gas Technology Center**, p. 1–9, 2003.

KLEIN, J.; HENNING, K.-D. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons. **Fuel**, v. 63, n. 8, p. 1064–1067, 1984.

KLUSON, P.; SCAIFE, S. Microporous adsorbents for a selective separation of carbon dioxide from mixtures with methane and nitrogen. **Chemical and biochemical engineering quarterly**, v. 16, n. 3, p. 97–103, 2002.

KO, D.; SIRIWARDANE, R.; BIEGLER, L. T. Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 339–348, 2003.

KWASNY, 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.

LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 18, p. 4786–4796, 1993.

LEMAN, A. S. et al. A Preliminary Study On Chemical And Physical Properties Of Coconut Shell Powder As A Filler In Concrete. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 160, p. 012059, 2016.

LIU, Y.; WILCOX, J. Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO₂ in microporous carbons. **Environmental science & technology**, v. 46, p. 1940–1947, 2012.

LLEWELLYN, P. **Characterisation of microporous materials by adsorption microcalorimetry** *Membrane Science and Technology*, 2000.

LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3-4, p. 283–302, 2005.

LUCENA, S. M. P. et al. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, n. 9, p. 2554–2565, 2010.

MADAKSON, P. B.; YAWAS, D. S.; APASI, A. Characterization of Coconut Shell Ash for Potential Utilization in Metal Matrix Composites for Automotive Applications. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 4, n. 03, p. 1190–1198, 2012.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. p. 542, 2006.

MASEBINU, S. O.; ABOYADE, A. O.; MUZENDA, E. Operational Study and Simulation of a Biogas Upgrading Plant. **Proceedings of the World Congress on Engineering**, v. II, p. 0–6, 2014.

MELO, D. M. A et al. Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H₂S from natural gas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and**

Engineering Aspects, v. 272, n. 1-2, p. 32–36, 2006.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. **Interface Science and Technology**, v. 7, n. C, p. 1–47, 2006.

MENEZES, R. L. C. B. **Estudo de desempenho de carbonos ativados para remoção de H₂S do Biogás**. p. 70, 2017.

MESTRE, A. S. et al. High performance microspherical activated carbons for methane storage and landfill gas or biogas upgrade. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15337–15344, 2014.

MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M.; DARZI, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 6, p. 1591–1599, 2010.

MOLINA-SABIO, M. et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 505–509, 1996.

MONTELEONE, G. et al. Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 407–414, 2011.

MOURA, P. A. S. DE. **Assessing the Potential of Activated Carbons from Polyethylene Terephthalate (PET) as Adsorbents to Separate CO₂ from Gas Streams**. p. 70, 2017.

MOURA, K. O.; PASTORE, H. O. Physico-chemical of organo-functionalized magnesium phyllosilicate prepared by microwave heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 292–300, 2014.

MOURA, P. A. S. et al. Adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ in cation-exchanged zeolites 13X. **Adsorption**, v. 22, n. 1, p. 71–80, 2016.

MYERS, A. L. Adsorption of gas mixture. **Ind. Eng. Chem**, v. 60, p. 45–49, 1968.

NOCK, W. J. et al. Modeling the Water Scrubbing Process and Energy Requirements for CO₂ Capture to Upgrade Biogas to Biomethane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 12783–12792, 2014.

NUMPILAI, T. et al. Impact of physicochemical properties of porous silica materials conjugated with dexamethasone via pH-responsive hydrazone bond on drug loading and release behavior. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 504–514, 2017.

OLIVEIRA, L. C.A., et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177–2183, 2002.

OSCHATZ, M. et al. Micro- and mesoporous carbide-derived carbon prepared by a sacrificial template method in high performance lithium sulfur battery cathodes.

Journal of Materials Chemistry A, v. 2, p. 17649–17654, 2014.

PARK, Y. et al. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. **Adsorption**, v. 20, n. 4, p. 631–647, 2014.

PENG, X.; CAO, D. Computational Screening of Porous Carbons, Zeolites, and Metal Organic Frameworks for Desulfurization and Decarburization of Biogas, Natural Gas, and Flue Gas. **AIChE Journal**, v. 59, n. 8, p. 2928–2942, 2013.

PERSSON, M.; JONSSON, O.; WELLINGER, A. Biogas Upgrading To Vehicle Fuel Standards and Grid. **IEA Bioenergy**, p. 1–32, 2007.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies—developments and innovations. **IEA Bioenergy**, p. 20, 2009.

PHOORATSAMEE, W. et al. Increasing adsorption of activated carbon from palm oil shell for adsorb H₂S from biogas production by impregnation. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 10, n. 5, p. 431–445, 2014.

PRZEPIORSKI, J.; OYA, A. K₂CO₃-loaded deodorizing activated carbon fibre against H₂S gas : factors influencing the deodorizing efficiency and the regeneration method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 679–682, 1998.

QIAN, Z. et al. Selective absorption of H₂S from a gas mixture with CO₂ by aqueous N-methyldiethanolamine in a rotating packed bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 2, p. 6196–6203, 2010.

RIOS, R. B, et al. Studies on the Adsorption Behavior of CO₂-CH₄ Mixtures Using Activated Carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 04, p. 939–951, 2013.

RALPH T. YANG. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Imperial College Press, p. 352, 1987.

RAO, M. M. et al. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 634–643, 2009.

RASI, S. **Biogas Composition and Upgrading to Biomethane**. JYVÄSKYLÄ STUDIES IN BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCE 202. p. 79, 2009.

RAY, N. H. S.; MOHANTY, M. K.; MOHANTY, R. C. Water Scrubbing of Biogas Produced from Kitchen Wastes for Enrichment and Bottling in LPG Cylinder for Cooking Applications. **IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, Vol. 2 Issue 5, May 2015. www.ijset.com**, v. 2, n. 5, p. 45–53, 2015.

RAYMUNDO-PINERO, E. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. **Carbon**, v. 43, p. 786–795, 2005.

RIBEIRO, R. P. et al. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in activated carbon honeycomb monolith. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 2311–2317, 2008.

RICHARDS, J. Control of Gaseous Emissions: Student Manual. **Book**, n. 68, 2000.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. San Diego: p. 626, 2014.

RUSSAMEE SITTHIKHANKAEW, DAVID CHADWICK, SUTTICHA ASSABUMRUNGRAT, N. L. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. **Fuel Processing Technology** **124**, v. 124, p. 249–257, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley ed. New York: p. 433, 1984.

RUTLEDGE, B. **California Biogas Industry Assessment White Paper**. Pasadena, CA: p. 34, 2005.

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

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013.

SILVA, C. A. B. V. E. **Limpeza e Purificação de Biogás**. p. 91, 2009.

SIRIWARDANE, R. V. et al. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 279–284, 2001.

SIRIWARDANE, R. V. et al. Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 1153–1159, 2005.

SITTHIKHANKAEW, R. et al. 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.

STEJINS, M., MARS, P. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 16, n. 1, p. 35–41., 1977.

TAGLIABUE, M. et al. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 553–566, 2009.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. p. 288, 1998.

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.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4531–4535, 2010.

TSAI, J.; JENG, F.-T.; CHIANG, H.-L. Removal of H₂S from Exhaust Gas by Use of Alkaline Activated Carbon. **Adsorption**, v. 7, p. 357–366, 2001.

VAUGHN, J.; KOROS, W. J. Effect of the Amide Bond Diamine Structure on the CO₂, H₂S, and CH₄ Transport Properties of a Series of Novel 6FDA-Based Polyamide – Imides for Natural Gas Purification. **Macromolecules**, v. 45, p. 7036–7049, 2012.

VIENA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Biogas To Biomethane Technology Review. n. May, p. 1–15, 2012.

WANG, L.; YANG, R. T. Increasing selective CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 21264–21272, 2011.

WU, Y. J. et al. Adsorption of Pure and Binary CO₂, CH₄, and N₂ Gas Components on Activated Carbon Beads. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 9, p. 2684–2693, 2015.

XIAO, Y. et al. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1193–1200, 2008.

YAKUB, I. et al. The potential for using a coconut shell catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x gases. v. 186, p. 291–298, 2014.

YAN, R. et al. Kinetics and Mechanisms of H₂S Adsorption by Alkaline Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 4460–4466, 2002.

YANG, R. T. **Adsorbents Fundamentals and Applications**. New Jersey: Wiley-Interscience: Hoboken, 2003.

ZHAO, YUNFENG, X. L.; HAN, Y. Microporous carbonaceous adsorbents for CO₂ separation via selective adsorption. **RSC Advances**, v. 5, p. 30310–30330, 2015.

7 Anexo I

Tabela 21 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43 - Fe

Composto	% (m/m)	erro	Elemento	% (m/m)	Erro
Fe ₂ O ₃	7,21	0,13	Ar	0,0018	0,0007
SiO ₂	7,20	0,13	Fe	5,04	0,09
Al ₂ O ₃	5,33	0,11	Si	3,36	0,06
CaO	3,39	0,09	Al	2,82	0,06
MgO	0,861	0,043	Ca	2,42	0,06
S	0,711	0,035	Mg	0,519	0,026
TiO ₂	0,312	0,016	S	0,711	0,035
P ₂ O ₅	0,218	0,011	Ti	0,187	0,0093
K ₂ O	0,200	0,0100	Px	0,0952	0,0047
BaO	0,136	0,020	K	0,166	0,0083
SnO ₂	0,0866	0,0070	Ba	0,122	0,018
SrO	0,0782	0,0039	Sn	0,0682	0,0055
MnO	0,0420	0,0021	Sr	0,0662	0,0033
PbO	0,0363	0,0035	Mn	0,0325	0,0016
CuO	0,0236	0,0015	Pb	0,0337	0,0032
V ₂ O ₅	0,0134	0,0012	Cu	0,0189	0,0012
ZrO ₂	0,0126	0,0023	V	0,0075	0,0007
In ₂ O ₃	0,0108	0,0044	Zr	0,0093	0,0017
NiO	0,0102	0,0015	In	0,0089	0,0036
Cr ₂ O ₃	0,0086	0,0010	Ni	0,0080	0,0012
Y ₂ O ₃	0,0045	0,0018	Cr	0,0059	0,0007
Co ₃ O ₄	0,0038	0,0012	Y	0,0036	0,0014
ZnO	0,0027	0,0013	Co	0,0028	0,0008
Ga ₂ O ₃	0,0022	0,0010	Zn	0,0022	0,0010
			Ga	0,0016	0,0007
			Ar	0,0018	0,0007

Concentração conhecida da mistura de C,H,N: 74,10

Soma em peso (%) antes da normalização para 100% = 91,4 %

Total de oxigênio em peso (%)= 5.75

Tabela 22 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43 - Na

Composto	% (m/m)	erro	Elemento	% (m/m)	Erro
SiO ₂	7,36	0,13	Si	3,44	0,06
Na ₂ O	6,38	0,20	Na	4,74	0,15
Al ₂ O ₃	5,66	0,11	Al	3,00	0,06
Fe ₂ O ₃	5,52	0,11	Fe	3,86	0,08
CaO	3,93	0,10	Ca	2,81	0,07
S	1,01	0,05	S	1,01	0,05
MgO	0,776	0,038	Mg	0,468	0,023
BaO	0,511	0,13	Ba	0,458	0,11
TiO ₂	0,408	0,020	Ti	0,244	0,012
K ₂ O	0,242	0,012	K	0,201	0,0099
SnO ₂	0,128	0,024	Sn	0,101	0,019
SrO	0,118	0,0072	Sr	0,1000	0,0061
P	0,0836	0,0041	P	0,0836	0,0041
RuO ₄	0,0714	0,0092	Ru	0,0543	0,0070
MnO	0,0534	0,0026	Mn	0,0414	0,0020
V ₂ O ₅	0,0148	0,0020	V	0,0083	0,0011
Cr ₂ O ₃	0,0129	0,0017	Cr	0,0088	0,0012
NiO	0,0102	0,0026	Ni	0,0080	0,0020
Ga ₂ O ₃	0,0070	0,0021	Ga	0,0052	0,0015
GeO ₂	0,0068	0,0029	Ge	0,0047	0,0020
CuO	0,0054	0,0025	Cu	0,0043	0,0020

Concentração conhecida da mistura de C,H,N: 67,69

Soma em peso (%) antes da normalização para 100% = 75,2 %

Total de oxigênio em peso (%)=11.67

Tabela 23 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Desorex K43 - BG

Composto	% (m/m)	erro	Elemento	% (m/m)	Erro
K ₂ O	10,71	0,15	K	8,89	0,13
SiO ₂	6,00	0,12	Si	2,80	0,06
Al ₂ O ₃	4,58	0,10	Al	2,42	0,06
Fe ₂ O ₃	3,59	0,09	Fe	2,51	0,06
CaO	3,45	0,09	Ca	2,47	0,07
MgO	0,597	0,030	Mg	0,360	0,018
S	0,586	0,029	S	0,586	0,029
TiO ₂	0,346	0,017	Ti	0,208	0,010
BaO	0,266	0,09	Ba	0,238	0,08
P ₂ O ₅	0,158	0,0079	Px	0,0688	0,0034
Cs ₂ O	0,132	0,06	Cs	0,124	0,06
SnO ₂	0,0871	0,017	Sn	0,0686	0,013
SrO	0,0672	0,0049	Sr	0,0568	0,0041
RuO ₄	0,0599	0,0066	Ru	0,0455	0,0050
MnO	0,0352	0,0018	Mn	0,0272	0,0014
PdO	0,0202	0,0080	Pd	0,0176	0,0070
V ₂ O ₅	0,0126	0,0018	V	0,0070	0,0010
NiO	0,0082	0,0017	Ni	0,0065	0,0014
CuO	0,0070	0,0016	Cu	0,0056	0,0013
Cr ₂ O ₃	0,0068	0,0014	Cr	0,0046	0,0010
Co ₃ O ₄	0,0049	0,0014	Co	0,0036	0,0010

Concentração conhecida da mistura de C,H,N: 69,29

Soma em peso (%) antes da normalização para 100% = 80,1 %

Total de oxigênio em peso (%)=9,79

Tabela 24 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Sorbonorit B4

Composto	% (m/m)	erro	Elemento	% (m/m)	Erro
CaO	3,79	0,10	Ar	0,0016	0,0005
SiO ₂	2,31	0,07	Ca	2,71	0,07
MgO	2,13	0,07	Si	1,08	0,04
Fe ₂ O ₃	1,24	0,06	Mg	1,28	0,04
S	0,958	0,048	Fe	0,865	0,04
Al ₂ O ₃	0,791	0,039	S	0,958	0,048
K ₂ O	0,712	0,035	Al	0,418	0,021
P ₂ O ₅	0,564	0,028	K	0,591	0,029
BaO	0,499	0,17	Px	0,246	0,012
Cs ₂ O	0,371	0,12	Ba	0,447	0,15
Na ₂ O	0,304	0,07	Cs	0,350	0,11
SnO ₂	0,145	0,033	Na	0,225	0,049
I	0,138	0,07	Sn	0,114	0,026
RuO ₄	0,123	0,013	I	0,138	0,07
MnO	0,113	0,0057	Ru	0,0937	0,0099
TiO ₂	0,0682	0,0034	Mn	0,0879	0,0044
SrO	0,0499	0,0088	Ti	0,0409	0,0020
Cr ₂ O ₃	0,0204	0,0012	Sr	0,0422	0,0074
WO ₃	0,0137	0,0057	Cr	0,0139	0,0008
ZnO	0,0079	0,0023	W	0,0109	0,0045
CuO	0,0058	0,0022	Zn	0,0063	0,0019
V ₂ O ₅	0,0026	0,0012	Cu	0,0047	0,0017
			V	0,0014	0,0006

Concentração conhecida da mistura de C,H,N: 85,65

Soma em peso (%) antes da normalização para 100% = 91,2 %

Total de oxigênio em peso (%)= 4,62

Tabela 25 – Análises de Fluorescência de Raios X (FRX) de Supersorbon KM

Composto	% (m/m)	erro	Elemento	% (m/m)	Erro
Fe ₂ O ₃	8,86	0,14	Ar	0,0015	0,0007
SiO ₂	5,90	0,12	Fe	6,20	0,10
Al ₂ O ₃	3,81	0,10	Si	2,76	0,05
CaO	2,86	0,08	Al	2,02	0,05
S	0,717	0,035	Ca	2,05	0,06
MgO	0,672	0,033	S	0,717	0,035
P ₂ O ₅	0,296	0,015	Mg	0,405	0,020
TiO ₂	0,260	0,013	Px	0,129	0,0064
BaO	0,210	0,09	Ti	0,156	0,0077
MnO	0,179	0,0089	Ba	0,188	0,08
SrO	0,136	0,0067	Mn	0,138	0,0069
SnO ₂	0,0965	0,017	Sr	0,115	0,0057
K ₂ O	0,0835	0,0041	Sn	0,0760	0,014
RuO ₄	0,0762	0,0071	K	0,0693	0,0034
PdO	0,0259	0,0078	Ru	0,0579	0,0054
Rh ₂ O ₃	0,0210	0,0075	Pd	0,0225	0,0068
WO ₃	0,0146	0,0046	Rh	0,0170	0,0061
V ₂ O ₅	0,0076	0,0012	W	0,0116	0,0036
ZnO	0,0060	0,0019	V	0,0043	0,0007
Ga ₂ O ₃	0,0052	0,0016	Zn	0,0048	0,0015
CuO	0,0040	0,0018	Ga	0,0038	0,0012
Cr ₂ O ₃	0,0031	0,0010	Cu	0,0032	0,0014
			Cr	0,0021	0,0007

Concentração conhecida da mistura de C,H,N: 75,75

Soma em peso (%) antes da normalização para 100% = 83,8 %

Total de oxigênio em peso (%)= 9,11