



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

JORGE LUIZ BEZERRA DE OLIVEIRA

**EFEITO DOS ULTRAMICROPOROS E DA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE NOS
MECANISMOS DE RETENÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS**

FORTALEZA

2019

JORGE LUIZ BEZERRA DE OLIVEIRA

EFEITO DOS ULTRAMICROPOROS E DA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE NOS
MECANISMOS DE RETENÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Coorientadores: Prof^a Dra. Diana Cristina Silva
de Azevedo e Prof. Dr. Sebastião Mardônio
Pereira de Lucena

FORTALEZA

2019

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)

- O47e Oliveira, Jorge Luiz Bezerra de.
Efeito dos ultramicroporos e da química da superfície nos mecanismos de retenção de H₂S do biogás /
Jorge Luiz Bezerra de Oliveira. – 2019.
66 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.
Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de
Lucena.
1. H₂S. 2. Adsorção. 3. Carbono ativado. 4. Ultramicroporos. 5. Química da superfície. I. Título.
CDD 660
-

JORGE LUIZ BEZERRA DE OLIVEIRA

EFEITO DOS ULTRAMICROPOROS E DA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE NOS
MECANISMOS DE RETENÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.
Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 08/03/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Dr. Ari Clecius Alves de Lima
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

RESUMO

A adsorção em carbonos ativados constitui uma tecnologia atraente para a dessulfurização de biogás. Quando o sulfeto de hidrogênio (H_2S) entra em contato com a estrutura de um carbono ativado, ambos os mecanismos de fisissorção e quimissorção podem ocorrer. O papel de cada mecanismo ainda não é totalmente compreendido e constitui alvo de inúmeros estudos. Tal análise requer uma caracterização detalhada da estrutura microporosa do material, uma vez que o tamanho dos poros, especialmente poros menores que 7 \AA , pode ter uma influência na interação entre o H_2S e a superfície do material. Dessa forma, dados de adsorção multicomponente de H_2S na presença de dióxido de carbono (CO_2) foram obtidos para dois carbonos ativados comerciais, referidos como C141S e Norit RB4, posteriormente impregnados com hidróxido de potássio (KOH), com a finalidade de entender o efeito dos ultramicroporos e da química da superfície nos mecanismos de retenção de H_2S . Adotou-se que, em uma etapa prévia, o CO_2 preencheria os ultramicroporos de 4 \AA (poros mais representativos dos materiais), de tal forma que não fosse substituído pelo H_2S posteriormente injetado na coluna de leito fixo. Dados obtidos por simulação molecular foram utilizados para prever a pressão de CO_2 necessária para preencher esses poros. As amostras foram caracterizadas utilizando fluorescência de raios-X (FRX) e isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e CO_2 a 77 e 273 K, respectivamente. A análise por FRX confirmou a presença da espécie impregnada, potássio, em todas as amostras modificadas. A caracterização textural revelou a presença de ultramicroporos em todas as amostras, especialmente nas modificadas. Observou-se que a capacidade de adsorção de H_2S em ambos os carbonos ativados originais aumentou após a impregnação com KOH, especialmente para a amostra Norit RB4. Dos ensaios de adsorção multicomponente, observou-se que a capacidade de retenção de H_2S diminuiu significativamente para todas as amostras. Os resultados foram comparados com dados de adsorção de H_2S teóricos nesses poros, obtidos por simulação molecular, que permitiram observar que não só a adsorção física de H_2S nos ultramicroporos foi afetada, como também outros mecanismos que contribuíam predominantemente para a adsorção de H_2S , indicando que esses poros menores são fundamentais para que os mecanismos possam ocorrer, o que constitui uma informação importante para o desenvolvimento de novos materiais.

Palavras-chave: H_2S . Adsorção. Carbono ativado. Ultramicroporos. Química da superfície.

ABSTRACT

Adsorption onto activated carbons is an attractive technology for biogas desulfurization. When hydrogen sulfide (H_2S) comes in contact with the structure of an activated carbon, both mechanisms of physisorption and chemisorption may occur. The role of each mechanism is still not fully understood and it is the subject of numerous studies. Such analysis requires a detailed characterization of the material microporous structure, since pore size, especially pores below 7 Å, may have an influence on the interaction between H_2S and the surface of the material. Therefore, multicomponent adsorption data of H_2S in the presence of carbon dioxide (CO_2) were obtained for two commercial activated carbon samples, referred to as C141S and Norit RB4, further impregnated with potassium hydroxide (KOH), in order to understand the effect of ultramicropores and surface chemistry on the mechanisms of H_2S retention. It was assumed that CO_2 would previously fill the ultramicropores of 4 Å (most representative pores of the materials) in such a way that it would not be replaced by H_2S when this gas was subsequently injected into the fixed bed column. Molecular simulation data were used to predict the CO_2 pressure required to fill these pores. The samples were characterized using X-ray fluorescence (XRF), and N_2 and CO_2 adsorption/desorption isotherms at 77 and 273 K, respectively. The XRF analysis confirmed the presence of potassium (K) impregnated specie in all modified samples. Textural characterization revealed the presence of ultramicropores in all samples, especially in the modified ones. It was observed that the adsorption capacity of both original activated carbons increased after impregnation, especially for Norit RB4. From the H_2S multicomponent adsorption tests, it was observed that the H_2S retention capacity decreased significantly for all samples. The results were compared to the theoretical adsorbed amounts of H_2S in these pores, obtained by molecular simulation, which allowed to observe that not only physical adsorption of H_2S in the ultramicropores was affected, but also other mechanisms that contributed predominantly to H_2S adsorption, indicating that these pores are fundamental in order to make all these mechanisms to happen, which is an important information for the development of new materials.

Keywords: H_2S . Adsorption. Activated carbon. Ultramicropores. Surface chemistry.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por me incentivarem na caminhada rumo a minha formação acadêmica e profissional, fornecendo, desde cedo, os meios afetivos e materiais necessários à minha educação.

Aos meus familiares, irmãos, tios e primos, por fazerem parte do meu crescimento pessoal e intelectual com incentivo, apoio e dedicação. Em especial, agradeço a minha avó, Maria Rodrigues, exemplo de vida e de personalidade, pelos conselhos e pelo amor incondicional.

Ao professor Moisés Bastos Neto, meu orientador. Agradeço pela oportunidade e confiança, pela orientação neste trabalho, pelo incentivo, pelas ideias e dicas de como conduzir o meu trabalho escrito, bem como os meus experimentos. Pela paciência, dedicação e preocupação com o desenvolvimento do mesmo.

Aos professores coorientadores, Sebastião Mardônio Pereira de Lucena e Diana Cristina Silva de Azevedo, pela orientação e contribuição científica no âmbito deste trabalho.

A Enrique Vilarrasa García, professor e amigo, pelas técnicas de laboratório, esclarecimento de dúvidas e dedicação com que se dispôs no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pela amizade construída ao longo desses dois anos de pós-graduação, pela confiança e pelos momentos de descontração.

Ao professor Rafael Barbosa Rios, pelas contribuições dadas no exame de qualificação, pela experiência e conhecimento acerca deste estudo.

A Ari Clecius Alves de Lima, pelas contribuições dadas na sessão de defesa da dissertação.

À Beatriz Oliveira Nascimento, colega e amiga, que me auxiliou e acompanhou de perto a construção e resolução deste trabalho. Agradeço por me ajudar na condução dos experimentos.

À Randreanne Lybine da Costa Bandeira Menezes, pela paciência e disponibilidade, mesmo à distância, com que teve para compartilhar sua experiência e vivência no laboratório. À Melina Cantillo Castrillon, que me apresentou à unidade de leito fixo do LPA. A Daniel Vasconcelos Gonçalves, pelas contribuições no âmbito da simulação molecular.

À Rafaelle Gomes Santiago, amiga, colega e psicóloga nas horas vagas. Agradeço pelas palavras de incentivo e estímulo perante às dificuldades, pelos conselhos, pela sua visão de mundo, experiência e vivência no laboratório.

Aos meus colegas de trabalho que fazem do LPA o melhor lugar para se trabalhar, em especial, Bianca Ferreira, Débora Maia, Prof. Eurico Torres, Karine Moura, Mateus Pinheiro, Pedro Augusto, Rafael Morales, Rafael Siqueira e Yann Goltzmann. Obrigado pela ajuda e contribuição de cada um, tanto no âmbito acadêmico como pessoal.

Aos meus companheiros de pós-graduação, amigos e colegas, especialmente: Darlyson Guimarães, Karolina Araújo, Liana Mendes, Raquel Santos, Ravena Casemiro, Renata Kelly, Renato Melo e Virgínia Ramalho. Agradeço a vocês pelo companheirismo, pelas noites mal dormidas, pelas conquistas e derrotas, pelos bons e maus momentos compartilhados juntos. Tudo isso contribuiu para chegarmos até aqui. Obrigado por terem deixado um pouco de cada um de vocês em mim.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq). Agradeço, portanto, ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

“Sua prioridade não parecia ser ensiná-los o que ele sabia, mas sim impressioná-los com o fato de que nada, nem mesmo a inteligência, era infalível.”

Joanne Kathleen Rowling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre o perfil de concentração e a curva de <i>breakthrough</i>	23
Figura 2 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N ₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 77 K. As figuras inseridas mostram o eixo <i>x</i> na escala log.....	41
Figura 3 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N ₂ das amostras C141S e Norit RB4 a 77 K, em escalas linear e logarítmica.....	42
Figura 4 - Distribuição de tamanho de poros das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K obtida a partir das isotermas de N ₂ a 77 K e com o uso da NLDFT.	43
Figura 5 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de CO ₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 273 K.	44
Figura 6 - Distribuição de tamanho de poros das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K obtida a partir das isotermas de CO ₂ a 273 K e com o uso da NLDFT.	45
Figura 7 - Isoterma de CO ₂ a 298 K no poro representativo de 4 Å.	47
Figura 8 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção monocomponente de H ₂ S nas amostras C141S e C141S-K a 298 K e 1 bar.....	48
Figura 9 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção monocomponente de H ₂ S nas amostras Norit RB4 e Norit RB4-K a 298 K e 1 bar.....	48
Figura 10 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H ₂ S na amostra C141S a 298 K e 1 bar.....	50
Figura 11 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H ₂ S na amostra C141S-K a 298 K e 1 bar.....	51
Figura 12 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H ₂ S na amostra Norit RB4 a 298 K e 1 bar.....	51
Figura 13 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H ₂ S na amostra Norit RB4-K a 298 K e 1 bar.....	52
Figura 14 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de CO ₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 273 e 298 K.....	55
Figura 15 - Curvas de <i>breakthrough</i> dos ensaios de adsorção monocomponente de H ₂ S na amostra C141S a 298, 348 e 398 K.	56

Figura 16 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S na amostra Norit RB4 a 298, 348 e 398 K.56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impurezas do biogás e suas consequências.	19
Tabela 2 - Efeitos tóxicos do H ₂ S na saúde humana.	20
Tabela 3 - Características dos gases utilizados.....	32
Tabela 4 - Composição química dos adsorventes.....	40
Tabela 5 - Propriedades texturais dos materiais obtidas através das isotermas de N ₂ a 77 K..	41
Tabela 6 - Massa das amostras empacotadas no leito e após a regeneração.	46
Tabela 7 - Capacidades de adsorção de H ₂ S das amostras a 298 K e 1 bar.	49
Tabela 8 - Capacidades de adsorção de H ₂ S das amostras a partir dos ensaios de adsorção mono e multicomponente a 298 K e 1 bar.....	52
Tabela 9 - Quantidade adsorvida total teórica de H ₂ S (100 ppm) nos poros de 4 Å a 298 K..	53
Tabela 10 - Resumo das quantidades adsorvidas de H ₂ S nas amostras a partir dos ensaios de adsorção mono e multicomponente a 298 K e 1 bar, e quantidade adsorvida total teórica (Q _{total}) de H ₂ S em cada amostra.	54
Tabela 11 - Resumo das capacidades de retenção de H ₂ S das amostras para as temperaturas de 298, 348 e 398 K.....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo geral</i>	16
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Biogás	18
2.2	Sulfeto de hidrogênio	19
2.3	Tecnologias de remoção de H₂S do biogás	21
2.4	Fundamentos de adsorção	21
<i>2.4.1</i>	<i>Dinâmica de adsorção em leito fixo</i>	22
<i>2.4.2</i>	<i>Adsorventes</i>	24
<i>2.4.2.1</i>	<i>Adsorção de H₂S em carbono ativado</i>	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais	31
3.2	Métodos	32
<i>3.2.1</i>	<i>Impregnação alcalina dos adsorventes</i>	32
<i>3.2.2</i>	<i>Caracterização dos adsorventes</i>	32
<i>3.2.2.1</i>	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	32
<i>3.2.2.2</i>	<i>Caracterização textural – Isotermas de N₂ a 77 K</i>	33
<i>3.2.2.2.1</i>	<i>Distribuição de tamanho de poros</i>	33
<i>3.2.2.3</i>	<i>Caracterização textural – Isotermas de CO₂ a 273 K</i>	34
<i>3.2.2.3.1</i>	<i>Distribuição de tamanho de poros</i>	34
<i>3.2.3</i>	<i>Ensaio de adsorção de H₂S em leito fixo</i>	35
<i>3.2.3.1</i>	<i>Aparato experimental</i>	35
<i>3.2.3.2</i>	<i>Influência dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S</i>	35
<i>3.2.3.3</i>	<i>Ensaio dinâmico de adsorção multicomponente de H₂S</i>	36

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Caracterização dos adsorventes	39
4.1.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	39
4.1.2	<i>Caracterização textural</i>	40
4.1.2.1	<i>Isotermas de N₂ a 77 K</i>	40
4.1.2.2	<i>Isotermas de CO₂ a 273 K</i>	44
4.2	Ensaio de adsorção de H₂S em leito fixo	46
4.2.1	<i>O efeito da impregnação alcalina na adsorção de H₂S</i>	47
4.2.2	<i>O efeito dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S</i>	50
5	CONCLUSÃO	58
5.1	Conclusões	58
5.2	Trabalhos futuros	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O biogás, que compreende uma mistura de diferentes gases, é uma fonte promissora de energia renovável produzida a partir da matéria orgânica por digestão anaeróbica. Devido ao alto poder calorífico de seu principal constituinte, o metano (CH_4), o biogás se apresenta como substituto do gás natural e combustíveis fósseis, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa (HAKAWATI *et al.*, 2017).

Com exceção do CH_4 , todos os outros gases presentes no biogás são indesejáveis e considerados contaminantes. Um desses contaminantes é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás tóxico, cujo teor, dependendo da composição da matéria orgânica, pode variar de 100 a 10000 ppm. Este contaminante é altamente indesejável em sistemas de combustão devido à sua conversão a compostos altamente corrosivos e perigosos para o meio ambiente, sendo sua remoção imprescindível antes de qualquer eventual utilização do biogás (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010; KHAN *et al.*, 2017; VIKROMVARASIRI *et al.*, 2017; WATSUNTORN *et al.*, 2017; ZENG *et al.*, 2018).

Assim, a adsorção em carbono ativado constitui uma tecnologia atraente para a remoção de H_2S do biogás, uma vez que este material é relativamente barato e de fácil disponibilidade, além de combinar características únicas de estrutura de porosidade e química da superfície. Essas vantagens e características dependem da natureza dos precursores e dos parâmetros dos processos de ativação dos carbonos (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

Vários relatos na literatura abordam de uma forma geral o papel dos microporos na retenção de H_2S . Contudo, os efeitos da presença de microporos mais estreitos, os ultramicroporos, ainda não são claros e a literatura neste âmbito é bastante escassa. A proximidade das paredes dos poros nos ultramicroporos resulta em uma maior energia de interação entre adsorvente e adsorbato, o que leva a um maior calor de adsorção, que exerce, portanto, uma forte influência na capacidade de adsorção dos materiais (SETHIA; SAYARI, 2016).

A química da superfície, por sua vez, é governada por heteroátomos incorporados na matriz carbonácea. Estes têm potencial para catalisar inúmeras reações químicas e podem se originar a partir dos precursores que formam o carbono ou podem ser introduzidos via impregnação química (BANDOSZ, 1999). Carbonos impregnados com materiais alcalinos, como KOH e NaOH, por exemplo, têm sido amplamente utilizados, uma vez que tornam a superfície do carbono básica, facilitando a dissociação do H_2S e posterior reação ácido-base (FENG *et al.*, 2005; SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2014). Avaliar materiais antes e depois da

impregnação com substâncias que favorecem a adsorção química de H₂S é importante para estudar a influência da química da superfície no processo.

Todavia, o efeito da estrutura de poros e o papel de cada mecanismo (fisissorção e quimissorção) na retenção de H₂S ainda não são totalmente compreendidos e são objetos de inúmeros estudos (FENG *et al.*, 2005; XIAO *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2010; GONÇALVES *et al.*, 2018; MENEZES *et al.*, 2018). Concomitante a isso, a toxicidade do H₂S dificulta e limita a execução de experimentos para a obtenção de dados de equilíbrio de isotermas de adsorção.

A simulação molecular aparece então como uma ferramenta para tentar superar essas dificuldades, tendo sido frequentemente utilizada em processos de adsorção em materiais porosos, uma vez que fornece uma maior compreensão teórica acerca dos fenômenos intrínsecos que ocorrem, além de informações de difícil acesso em ensaios experimentais. Sabe-se que o tamanho dos poros influencia na interação entre o H₂S e a superfície do material. Sendo assim, a fim de avaliar a influência dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S, adotou-se que, em uma etapa prévia, dióxido de carbono (CO₂) preencheria os ultramicroporos de 4 Å (poros mais representativos dos materiais), de tal forma que não fosse substituído pelo H₂S, posteriormente alimentado na unidade de leito fixo. Dessa forma, dados obtidos por simulação molecular foram utilizados para prever a pressão de CO₂ necessária para preencher esses ultramicroporos. O CO₂ constitui um gás que compartilha algumas similaridades com o H₂S. Além de possuir tamanho adequado para a caracterização desses poros, o CO₂ possui também calor de adsorção similar ao do H₂S, o que faz com que seja fortemente adsorvido nos ultramicroporos, sendo ideal para este estudo (GONÇALVES *et al.*, 2018).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência dos ultramicroporos e da química da superfície nos mecanismos de retenção de H₂S através de dados de adsorção de H₂S em carbonos ativados com e sem impregnação química por meio de ensaios em leito fixo.

1.1.2 Objetivos específicos

Dos objetivos específicos, destacam-se:

- Caracterizar os carbonos ativados quanto à sua composição química (fluorescência de raios-X) e propriedades texturais (isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e CO₂ a 77 e 273 K, respectivamente);
 - Avaliar o efeito da impregnação química com KOH na textura e superfície dos carbonos ativados e correlacionar os efeitos na retenção de H₂S;
 - Estabelecer metodologia de preenchimento dos ultramicroporos com uma molécula quimicamente inerte perante a superfície (CO₂);
 - Investigar a influência do preenchimento dos ultramicroporos nos mecanismos (adsorção física e química) e na capacidade de adsorção de H₂S com auxílio de simulação molecular.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos teóricos sobre adsorção e remoção de H₂S do biogás, visando facilitar a compreensão dos resultados obtidos.

2.1 Biogás

O biogás é uma mistura gasosa resultante da biodegradação da matéria orgânica pela ação de bactérias em meio anaeróbio, sendo constituído principalmente por metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e outros gases em pequenas quantidades, como sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e monóxido de carbono (CO), cuja composição vai depender do resíduo bruto e do processo de digestão anaeróbia (ZHOU; CHAEMCHUEN; VERPOORT, 2017).

A obtenção do biogás pode ocorrer tanto de forma natural, como nos aterros sanitários, ou mediante uma usina com implantação de biodigestores. Quando purificado, o biogás pode ser usado em várias aplicações, como na produção de eletricidade, geração de calor e vapor em agregados domésticos e industriais, injeção na rede de gás natural e combustível para veículos (KHAN *et al.*, 2017). O biogás se apresenta, portanto, como uma alternativa ao uso dos combustíveis fósseis devido ao alto poder calorífico de seu principal constituinte, o metano, além de diminuir as emissões de gases de efeito estufa e aumentar o consumo de energia a partir de recursos renováveis (HAKAWATI *et al.*, 2017).

Para a purificação do biogás e a sua utilização como combustível de alta qualidade, as principais impurezas e compostos perigosos (CO₂ e H₂O, compostos de enxofre, etc.) devem ser eliminados. A Tabela 1 descreve as impurezas do biogás e suas consequências. As tecnologias atualmente desenvolvidas e disponíveis na escala industrial para o *upgrading* do biogás incluem adsorção, absorção (física e química), criogenia e separação por membrana (KHAN *et al.*, 2017). Essas tecnologias são usadas principalmente para a separação de CO₂, enquanto uma fase de pré-purificação é necessária para reduzir as altas concentrações de contaminantes como H₂O, H₂S e siloxanos. As contaminações podem ser removidas sequencialmente começando com compostos de enxofre e depois água (ZHOU; CHAEMCHUEN; VERPOORT, 2017). Finalmente, a separação da mistura de CO₂ e CH₄ deve ser feita.

Tabela 1 - Impurezas do biogás e suas consequências.

Impurezas	Impactos
H ₂ O	Corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores devido à reação com H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ para formar ácidos.
H ₂ S	SO ₂ e SO ₃ são formados devido à combustão, sendo mais tóxicos que o próprio H ₂ S, além de causar corrosão na presença de água.
CO ₂	Redução do poder calorífico.
NH ₃	Corrosivo; quando dissolvido em água, leva a um aumento nas propriedades antidetonantes dos motores; forma NO _x .
O ₂ /Ar	Misturas explosivas devido às altas concentrações de O ₂ no biogás.
Cl ⁻	Corrosão em motores de combustão.
F ⁻	Corrosão em motores de combustão.
Poeira	Obstrução e deposição em compressores e tanques de armazenamento de gás.
Hidrocarbonetos	Corrosão nos motores devido à combustão.
Siloxanos	Formação de SiO ₂ e quartzo microcristalino devido à combustão; deposição em velas de ignição, válvulas e cabeças de cilindros.

Fonte: Adaptado de Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011).

2.2 Sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio (H₂S), também conhecido como hidreto de enxofre ou hidrogênio sulfurado, é um gás incolor, ligeiramente mais pesado que o ar, e com uma massa molar de 34,08 g mol⁻¹. Apresenta um limite de baixa explosividade da ordem de 4,3% no ar (em volume), é inflamável (temperatura de ignição de 533 K) e bastante corrosivo (MAINIER; VIOLA, 2005; RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Além disso, o sulfeto de hidrogênio é altamente tóxico. O olfato humano pode detectar o H₂S em concentrações muito baixas (0,4 ppb), tendo o cheiro desagradável e característico de ovos podres. O limiar de toxicidade para humanos é de cerca de 10 ppmv, e o risco de saúde aumenta com o aumento da concentração do gás (CHOU, 2003; WIHEEB *et al.*, 2013). A Tabela 2 resume a faixa de concentração de H₂S, bem como o tempo de exposição, que pode afetar negativamente a saúde humana.

Tabela 2 - Efeitos tóxicos do H₂S na saúde humana.

Concentração (ppm)	Tempo de Exposição	Efeitos nos Seres Humanos
0,05 – 5	1 min	Limiar de odor
10 – 30	6 – 8 h	Irritação nos olhos
50 – 100	30 min – 1 h	Conjuntivite e dificuldade respiratória
150 – 200	2 – 15 min	Paralisia olfativa
250 – 350	2 – 15 min	Irritação nos olhos
350 – 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: Adaptado de Mainier e Viola (2005).

O sulfeto de hidrogênio pode ter origem tanto na natureza como nos segmentos industriais e atividades antropogênicas. Na natureza, o H₂S é obtido no petróleo bruto, nos poços de gás natural e outras fontes naturais (EL-MELIH; SHOAIBI; GUPTA, 2017). Entre as fontes antropogênicas, o H₂S pode ser encontrado em níveis elevados em sistemas de esgoto, lugares de contenção de animais e matadouros. Já os segmentos industriais incluem sítios de processamento de petróleo e gás, usinas de energia geotérmica, fornos de coque, instalações de processamento de alimentos, curtimentos e fábricas de papel e celulose. Embora o H₂S seja liberado principalmente em forma gasosa, também pode ser encontrado em resíduos líquidos relacionados à industrialização (ATSDR, 2016; RUBRIGHT; PEARCE; PETERSON, 2017).

Mesmo com um alto poder calorífico, a sua utilização como combustível é proibida nos sistemas de combustão convencionais, uma vez que a queima de sulfeto de hidrogênio resulta na formação de óxidos de enxofre (SO_x), precursores da chuva ácida (EL-MELIH; SHOAIBI; GUPTA, 2017). Além disso, o H₂S é altamente corrosivo tanto na forma gasosa como em solução, tendo, por exemplo, um alto impacto para o aço carbono que geralmente é usado como um material de tubulação na indústria de petróleo e gás (WIHEEB *et al.*, 2013). O H₂S pode afetar diretamente o aço apenas pelo contato, ou indiretamente, por meio do ácido sulfúrico produzido a partir da reação entre H₂S e umidade. Segundo Latosov *et al.* (2017), o sulfeto de hidrogênio é um composto que reage com a maioria dos metais e sua atividade química aumenta com a pressão e concentração, na presença de umidade e em temperaturas mais elevadas.

2.3 Tecnologias de remoção de H₂S do biogás

Segundo Thanakunpaisit, Jantarachat e Onthong (2017), a presença de H₂S no biogás é problemática devido à sua corrosividade e toxicidade. Logo, é imprescindível que o H₂S seja removido do biogás para proteger compressores, tanques e motores. As agências ambientais aplicam rigorosamente limites nos níveis máximos permitidos de compostos sulfurosos que podem ser emitidos para a atmosfera (EL-MELIH; SHOAIIBI; GUPTA, 2017).

Para atender as regulamentações, podem ser utilizadas técnicas de remoção durante a digestão do biogás, como oxidação aeróbica biológica de H₂S em enxofre elementar por microrganismos, que pode ocorrer por meio da alimentação de oxigênio no sistema de biogás por uma bomba de ar em dosagem apropriada. Uma outra técnica consiste em adicionar cloreto de ferro no digestor, uma vez que reage com o H₂S presente no biogás, formando um precipitado de FeS (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Todavia, em ambos os métodos, a concentração de H₂S remanescente pode ainda ser alta, o que dificulta a utilização do biogás como combustível ou substituto do gás natural. Após a digestão do biogás, a remoção de H₂S pode ocorrer através de processos de absorção física ou química, conversão química, membrana catalítica e também tratamento microbiológico (WIHEEB *et al.*, 2013). No entanto, essas tecnologias podem ser onerosas e complexas, que impedem sua aplicação em processos domésticos e de pequena escala.

Diante disso, o processo de adsorção se apresenta como uma tecnologia promissora para a remoção do H₂S presente no biogás, sendo a adsorção em carbono ativado um dos métodos mais adequados. Outros adsorventes alternativos incluem materiais naturais (madeira, turfa, carvão, lignite, etc.), bem como resíduos industriais, agrícolas, domésticos ou subprodutos, como lodo, cinzas volantes, cinzas volantes de bagaço ou lama vermelha (THANAKUNPAISIT; JANTARACHAT; ONTHONG, 2017).

2.4 Fundamentos de adsorção

Segundo Ruthven (1984), a adsorção é um fenômeno em que ocorre acumulação ou concentração de moléculas de um fluido (gás, líquido ou vapor) em uma dada superfície de um material (geralmente sólido). O sólido sobre o qual ocorre o fenômeno é chamado de adsorvente; e a substância ou espécie que se acumula na interface do material é chamada de adsorvato ou adsorbato. A dessorção, por sua vez, é o fenômeno inverso, e ocorre quando as espécies retidas retornam à fase fluida.

Essa tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra ocorre devido às forças de superfície que não estão equilibradas na interface, causando mudanças na concentração das moléculas na interface sólido/fluido. Tais forças envolvidas incluem forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, que atuam entre as moléculas de todas as substâncias independentemente do seu estado de agregação (RUTHVEN, 1984; SRIVASTAVA; EAMES, 1998).

O adsorbato pode aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas: adsorção física ou fisissorção, e adsorção química ou quimissorção. Na adsorção física, o adsorbato se encontra ligado à superfície do adsorvente por interações fracas que possuem a mesma ordem de grandeza das forças de van der Waals. Este processo pode acontecer em camadas múltiplas e é sempre acompanhado por um decréscimo de energia livre (ΔG), isto é, ΔG menor que zero. Como as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, a variação de entropia (ΔS) é menor que zero. De $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, tem-se que a variação de entalpia (ΔH) é negativa, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico. Além disso, a fisissorção é um processo reversível, podendo o adsorvente ser regenerado. Já a adsorção química é irreversível e envolve interações fortes através de ligações químicas, sendo este processo caracterizado por altas energias de adsorção. Tais ligações se formam através de transferência de elétrons entre o adsorbato e a superfície. A variação de entalpia é positiva, isto é, o processo é endotérmico (RUTHVEN, 1984).

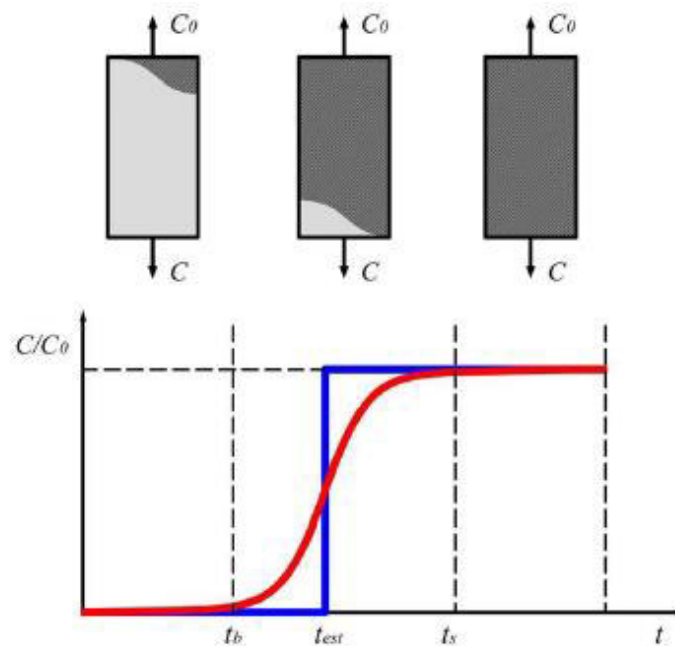
São diversos os fatores que influenciam um processo de adsorção, tais como propriedades físicas, no caso a área superficial do adsorvente, diâmetro das partículas do adsorvente, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura e tempo de contato. Todos esses fatores estão relacionados com a forma que o adsorvente, adsorbato e o meio interagem entre si (CECEN; AKTAS, 2011).

2.4.1 Dinâmica de adsorção em leito fixo

Um ensaio de adsorção em leito fixo consiste em uma coluna preenchida com o adsorvente de granulometria desejada e inicialmente livre de adsorbato. No início do processo, ocorre a passagem de uma corrente líquida ou gasosa contendo a espécie química que se quer adsorver, sendo que o adsorvente deve ter seletividade por esta. Assim, à medida que a corrente vai passando, a concentração do adsorbato nas fases fluida e sólida varia com o espaço e o tempo no leito (AKSU; GÖNEN, 2006).

A dinâmica de adsorção em leito fixo baseia-se no conceito de zona de transferência de massa (ZTM), referida como a porção do leito em que ocorre a transferência do adsorbato para o adsorvente (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Logo, o desempenho de uma coluna se relaciona com o comprimento e com a forma com que a ZTM se desenvolve na coluna. A Figura 1 descreve o perfil de concentração com o avanço da ZTM ao longo da coluna até que a mesma esteja completamente saturada.

Figura 1 - Relação entre o perfil de concentração e a curva de *breakthrough*.



Fonte: Santiago (2017).

Este avanço da ZTM pode ainda ser descrito pela curva de *breakthrough*, que representa o comportamento de adsorção em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando efeitos de dispersão e transferência de massa. A curva de *breakthrough* na Figura 1 é representada graficamente em termos de C/C_0 versus t , onde C/C_0 corresponde à relação entre a concentração do adsorbato na saída da coluna e sua concentração na alimentação, enquanto t corresponde ao tempo de avanço da ZTM. A área sobre a curva de *breakthrough* pode ser usada para encontrar a capacidade de adsorção do adsorvente para uma dada concentração de alimentação do componente a ser adsorvido, vazão de alimentação do gás e massa do adsorvente. Portanto, o tempo e a forma da curva de *breakthrough* são importantes na determinação do funcionamento e dinâmica de uma coluna de adsorção (THOMAS, CRITTENDEN, 1998; AKSU; GÖNEN, 2006).

À medida que a corrente vai passando pela coluna, o adsorvente vai se tornando progressivamente saturado, até que, em um dado instante, o adsorbato começa a ser detectado na saída do leito. Este exato instante é chamado de *breakpoint* (t_b). Define-se *breakpoint* como o tempo correspondente a 5 ou 10% do limite de saturação. Diz-se, então, que o sistema iniciou a ruptura e isso acontece até que a concentração de adsorbato na saída se iguale à concentração de alimentação, indicando que o adsorvente está totalmente saturado, isto é, que o equilíbrio foi alcançado e que não há mais transferência de massa na interface sólido-fluido (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Quando saturado, o leito pode ser submetido a um processo de regeneração, a fim de avaliar a capacidade de retenção do adsorvente, podendo este ser reutilizado em um novo ciclo de adsorção.

Deve-se levar em consideração que o tempo no *breakpoint* não é ideal para determinar a capacidade de adsorção, já que desconsidera os efeitos de transferência de massa, associados ao formato da curva. O formato da curva reflete a forma da ZTM, isto é, quanto mais aberta for a curva, maior é a resistência à transferência de massa; enquanto que quanto mais fechada, menor será a resistência à transferência de massa e mais próximo o sistema se encontra da idealidade, indicando uma maior eficiência. O formato da ZTM vai depender do tipo de isoterma de adsorção que o componente apresenta para aquele adsorvente, além da vazão de alimentação e das taxas de transferência de massa interparticular e intraparticular (AKSU; GÖNEN, 2006).

Quando ocorre um salto instantâneo na concentração de efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é atingida, a curva de *breakthrough* teria o formato de um degrau (AKSU; GÖNEN, 2006). Assim, para sistemas com zonas de transferência de massa desprezíveis, ou seja, baixas resistências à transferência de massa, a capacidade de retenção no *breakpoint* deve ser semelhante à capacidade de retenção nos tempos estequiométrico (t_{est}) e de saturação (t_s) (RUTHVEN, 2008).

Além disso, o tempo de trabalho de uma coluna de leito fixo tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do adsorbato na alimentação (BRETSCHNEIDER; KURFURST, 1987).

2.4.2 Adsorventes

Para que a remoção de contaminantes seja econômica e operacional, o material adsorvente deve satisfazer alguns critérios essenciais. Estes critérios incluem: alta capacidade

de adsorção para reduzir a quantidade de adsorvente e o tamanho do equipamento; baixa taxa de atrito e capacidade de tolerar altas temperaturas; cinética de adsorção rápida; estabilidade em ambientes oxidantes e redutores; e regenerabilidade (BAMDAD; HAWBOLDT; MACQUARRIE, 2018).

Na fisissorção, o desempenho dos adsorventes utilizados se deve em grande parte às propriedades texturais, como área superficial, microporosidade, tamanho dos grânulos em pó, cristais ou *pellets* (SRIVASTAVA; EAMES, 1998). Os adsorventes podem, dependendo do tipo de material, apresentar área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros distintos. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), tais poros podem se classificar em três categorias: macroporos, poro de diâmetro interno maior que 50 nm (500 Å) ; mesoporos, poro de diâmetro interno entre 2 e 50 nm (20 e 500 Å); e microporos, poro de diâmetro interno menor que 2 nm (20 Å). No âmbito dos microporos, é possível classificar ainda duas subcategorias: a dos microporos estreitos, poros de diâmetro interno menor que 0,7 nm (7 Å), também chamados de ultramicroporos; e os supermicroporos, poros de diâmetro interno entre 0,7 e 2 nm (7 e 20 Å) (THOMMES *et al.*, 2015).

Segundo Kishore, Sree e Krishna (2013), um bom adsorvente deve apresentar uma alta área superficial e porosidade que favoreça a cinética da adsorção, para que alcance o equilíbrio de adsorção em menos tempo. Adsorventes que tem uma afinidade com substâncias polares são chamadas de hidrofílicas, e incluem a sílica gel, zeólitas e alumina porosa ou ativada. Já os adsorventes não polares ou hidrofóbicos têm mais afinidade com óleos e gases, e compreendem os carbonos ativados, adsorventes poliméricos e silicalitos (SRIVASTAVA; EAMES, 1998).

Vários tipos de adsorventes foram desenvolvidos ao longo das duas últimas décadas, e que são capazes de remover gases ácidos, como adsorventes à base de carbono, sílica micro e mesoporosa e estruturas orgânicas metálicas. Estes três grupos são aplicáveis à adsorção de muitos compostos gasosos, especialmente sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (BAMDAD; HAWBOLDT; MACQUARRIE, 2018). Os carbonos ativados têm sido amplamente utilizados para a remoção de H₂S devido à sua estrutura única de porosidade e química da superfície (ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 2000; MELJAC; PERIER-CAMBY; THOMAS, 2004). Além disso, os carbonos ativados são materiais relativamente baratos em comparação com muitos outros adsorventes inorgânicos tais como zeólitas, alumina e sílica (XIAO *et al.*, 2008).

2.4.2.1 Adsorção de H_2S em carbono ativado

Os carbonos ativados são materiais carbonáceos amorfos, feitos principalmente a partir da pirólise de diferentes fontes contendo carbono, como resinas, cinzas ou biomassa CALDWELL *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2015; CALVO-MUÑOZ *et al.*, 2016). Durante o processo de preparação, os materiais precursores de carbono liberam a maioria dos elementos que vão compor a superfície do carbono, tais como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (BANDOSZ *et al.*, 2000). Depois disso, é realizado um tratamento físico ou químico, isto é, o processo de ativação, durante o qual os materiais carbonizados são modificados para formar uma área superficial atraente, matriz porosa e seus sítios ativos. No processo de ativação física, vapor de água, CO_2 , ar ou uma mistura destes são aplicados na gaseificação parcial dos materiais carbonizados em temperaturas que variam de 1073 a 1273 K. No processo de ativação química, agentes químicos como KOH, H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ são aplicados com a finalidade de aumentar a microporosidade dos materiais (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012; KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017). A temperatura de ativação é o fator determinante de cada processo e do desenvolvimento da estrutura porosa e, como tal, deve ser selecionada com o devido cuidado. Usualmente, a temperatura aplicada para ativação química é menor que a temperatura utilizada na ativação física e o processo químico gera carbonos ativados com elevada porosidade (ZHOU; CHAEMCHUEN; VERPOORT, 2017).

Assim, as propriedades dos carbonos ativados dependem dos métodos e condições de produção, bem como do tipo de matéria-prima. Portanto, uma variedade de carbonos ativados em termos de distribuição de tamanho de poro, estrutura de poro, área superficial, etc., podem ser produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017; ZHOU; CHAEMCHUEN; VERPOORT, 2017).

Entre os vários métodos utilizados para remover H_2S de gases, a adsorção por carbono ativado constitui um método eficiente e econômico. A singularidade dos carbonos ativados como adsorventes está relacionada a sua área superficial, volume de poros e química da superfície (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017). A área superficial e a porosidade são especialmente importantes em termos de adsorção física, e dependem principalmente do processo de ativação e da natureza do precursor orgânico. Já a química da superfície se torna importante quando usada para adsorver moléculas que interagem de uma forma específica (ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 2000).

A superfície dos carbonos ativados tem propriedades catalíticas para inúmeras reações. Isto se deve à presença de heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e

fósforo. Alguns, como hidrogênio e nitrogênio, são residuais dos precursores orgânicos que deram origem ao carbono; enquanto outros, como oxigênio, são introduzidos via quimissorção. Outros heteroátomos, como o fósforo, resultam do agente escolhido na ativação química. Obtidos na forma de grupos funcionais, essas espécies tem um importante papel na adsorção de espécies ácidas, básicas ou polares, uma vez que influenciam o pH do carbono (BANDOSZ *et al.*, 2000). O nitrogênio, por exemplo, torna a superfície do carbono básica e adequada para catalisar muitas reações, como a dissociação e a oxidação do sulfeto de hidrogênio na película de água formada na superfície do carbono (BAGREEV; BANDOSZ, 2002).

Mesmo com todos esses atributos, modificações químicas são sempre empregadas a fim de melhorar o processo de adsorção. A quantidade de impregnante vai depender dos princípios químicos da reação desejada. Se for considerado como reagente, a quantidade de impregnante deve ser estequiometricamente igual à quantidade de contaminantes que se quer adsorver. Em tal situação, dependendo do nível de contaminação, o impregnante pode ocupar uma porção significativa do volume de poros do carbono e da área superficial, limitando, assim, a adsorção física. Por outro lado, quando o impregnante tem por finalidade a catalisação de uma reação, sua quantidade pode ser pequena, desde que seja obtida uma dispersão adequada do mesmo na superfície do material (BAGREEV; BANDOSZ, 2002). Carbonos impregnados especialmente com cáusticos, como NaOH ou KOH, são extensivamente estudados e usados por sua alta eficiência, já que tornam a superfície dos materiais básica, o que induz à dissociação de H₂S em HS⁻ e H⁺ que, posteriormente, reagem com os metais alcalinos impregnados. Outras modificações incluem impregnação com sais metálicos, introdução de heteroátomos ou métodos de oxidação controlada, que permitem aumentar a capacidade de adsorção de H₂S, combinando adsorção química com adsorção física (FENG *et al.*, 2005; SAKANISHI *et al.*, 2005; HUANG; CHEN; CHU, 2006; SEREDYCH; BANDOSZ, 2008a; BARELLI *et al.*, 2017). A adsorção de H₂S em carbonos ativados modificados e não modificados tem sido amplamente estudada.

Bandosz (1999) avaliou a performance de carbonos ativados comerciais não modificados de diferentes áreas superficiais, distribuições de poros e química da superfície na adsorção de H₂S. Os resultados mostraram que um dos carbonos apresentou melhor desempenho em relação aos demais devido a sua estrutura porosa composta por microporos e mesoporos. A presença dos microporos contribuiu com a adsorção física de H₂S, uma vez que o potencial de retenção aumenta nesses poros, especialmente pela compatibilidade do tamanho do H₂S com os microporos mais estreitos. Já a presença dos mesoporos pode ter contribuído com a oxidação catalítica do H₂S, uma vez que a formação de uma película de água é favorecida

nesses poros maiores, o que leva à formação e deposição de enxofre elementar. Além da estrutura porosa, destaca-se a química da superfície, através de grupos polares contendo oxigênio e fósforo, que contribui na imobilização e oxidação do H₂S em enxofre elementar e ácido sulfúrico.

Bagreev e Bandosz (2002) avaliaram o efeito catalítico de NaOH na adsorção de H₂S em temperatura ambiente. Para isso, quatro carbonos ativados de várias origens, impregnados com diferentes concentrações de NaOH, foram utilizados. Os resultados mostraram que a impregnação resultou em um aumento na capacidade de retenção de H₂S e que essa capacidade aumentou até uma concentração de aproximadamente 10% de NaOH em massa, indicando que existe um limite de concentração do material impregnante que, se excedido, pode limitar a adsorção de H₂S.

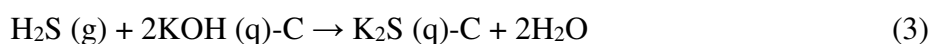
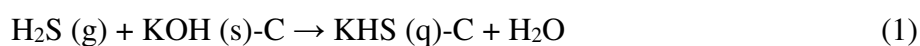
Seredych e Bandosz (2008b) investigaram o efeito da competitividade de CO₂ e CH₄ na remoção de H₂S do biogás em um carbono ativado microporoso. Os experimentos foram realizados em condições secas e com água previamente adsorvida na superfície do material. Os resultados mostraram que a habilidade da água de adsorver em poros menores faz com que estes se tornem inacessíveis para as moléculas de CH₄ e, em certo grau, para as moléculas de CO₂, permitindo que o H₂S tenha acesso a esses poros, além de contribuir para com sua oxidação.

Chen *et al.* (2010) avaliaram a correlação entre a estrutura de poro e o desempenho de adsorção de H₂S em duas séries de fibras de carbono ativado (ACFs) impregnadas com Na₂CO₃. Análises por TG-DTG indicaram que os produtos da oxidação de H₂S foram, principalmente, enxofre elementar e pequenas quantidades de ácido sulfúrico. Uma análise quantitativa adicional sugeriu que o ácido sulfúrico foi formado nos ultramicroporos (< 7 Å), devido ao calor de adsorção elevado nesses poros e limitações de espaço. Enquanto que em poros maiores que 7 Å, onde a maior parte do Na₂CO₃ foi depositado, o H₂S foi predominantemente oxidado a enxofre elementar. Uma vez que o enxofre elementar foi o produto dominante e se depositou preferencialmente nos poros maiores, os autores admitiram que a capacidade de retenção de H₂S é determinada principalmente pelo volume de poros maiores que 7 Å. Um possível mecanismo de oxidação do H₂S em relação ao tamanho dos poros dos catalisadores também foi proposto.

Sitthikhankaew *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de adsorção de H₂S em um carbono ativado impregnado com KOH. Os ensaios de adsorção foram feitos em temperatura ambiente e em várias condições de operação. Verificou-se que a impregnação com KOH aumenta o tempo de *breakthrough* e a capacidade de adsorção de H₂S em relação à amostra não impregnada. Um mecanismo de adsorção de H₂S foi discutido para cada condição de operação.

Menezes *et al.* (2018) avaliaram a capacidade de retenção de H₂S em três amostras de carbono ativado, sendo uma impregnada com NaOH, outra com Fe₂O₃ e a terceira sendo o material de origem. A capacidade foi avaliada através da análise de curvas de *breakthrough*, obtidas em condições secas e em baixa concentração (solução de 100 ppm de H₂S diluída em He), correlacionando-as com resultados teóricos de simulações moleculares, a fim de discriminar o mecanismo de retenção de H₂S e sua relação com a estrutura de poro. Os ensaios mostraram que as impregnações químicas resultaram em um aumento considerável na capacidade de retenção de H₂S, principalmente na amostra impregnada de sódio (de 0,34 para 15,64 mg g⁻¹), indicando influência de quimissorção nesses sistemas. Os resultados por simulação molecular permitiram detectar a contribuição dos ultramicroporos na adsorção física de H₂S pela matriz carbonácea original.

Assim, tanto a adsorção física como a adsorção química podem ocorrer durante a retenção de H₂S no carbono ativado, isto é, tanto a natureza química da superfície do carbono como a estrutura de poros são importantes para a adsorção de H₂S. O mecanismo de fisissorção pode ser proposto da seguinte maneira: (i) H₂S é transferido do seio do fluido para a superfície externa do carbono ativado; e (ii) H₂S é adsorvido na superfície do carbono ativado (SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2014). As Equações 1, 2 e 3 descrevem resumidamente um mecanismo de adsorção química de H₂S em um carbono ativado impregnado com KOH.



onde KOH (s)-C representa o carbono ativado impregnado por KOH; KHS(q)-C e K₂S(q)-C são os compostos de sulfeto que se formaram na superfície do carbono ativado cobertos por uma película de água, gerada a partir das reações (SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2014). A ocorrência dos íons HS⁻ é uma condição necessária para a oxidação de sulfeto de hidrogênio tanto em enxofre elementar, como em SO₂ ou H₂SO₄ na presença de água, à temperatura ambiente (BAGREEV; BANDOSZ, 2002).

Aparentemente, as contribuições relativas dos mecanismos de adsorção física e química dependem principalmente de condições experimentais, fazendo com que pesquisadores e estudiosos tenham dificuldade ao discriminar se um determinado volume de H₂S foi retido por fisissorção ou quimissorção. Uma vez que a impregnação produz mudanças na distribuição

de poros, não se sabe decerto se a melhoria do desempenho do material é devida às espécies impregnadas ou devido à nova estrutura de poro (MENEZES *et al.*, 2018).

Entender o efeito da estrutura de poros requer uma caracterização detalhada da estrutura microporosa do material. A grande maioria das características texturais é baseada em isotermas de N₂ a 77 K. Sabe-se que o nitrogênio tem limitações de difusão nesta temperatura e pode não caracterizar adequadamente carbonos ativados contendo poros abaixo de 4 Å, recomendando-se que as informações sobre microporos mais estreitos sejam obtidas com isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K. Uma vez que a isoterma de CO₂ é obtida em uma temperatura maior que a de N₂, o aumento da temperatura favorece a difusão do CO₂ na superfície da amostra, permitindo uma melhor avaliação da microporosidade dos materiais (THOMMES *et al.*, 2015).

Vários pesquisadores têm ressaltado a importância dos ultramicroporos na adsorção de gases entre a ampla variedade de tamanhos de poros. A literatura tem reportado sua eficiência no armazenamento de hidrogênio (THOMAS, 2007; ZHANG, C. *et al.*, 2013; SETHIA; SAYARI, 2016). Da mesma forma, alguns estudos mostram que a captura de CO₂ em materiais porosos depende fortemente dos ultramicroporos (PRESSER *et al.*, 2011; ZHANG, Z. *et al.*, 2013; CASCO *et al.*, 2014; SETHIA; SAYARI, 2015; WANG *et al.*, 2017). Todos esses estudos têm em comum o fato de que quanto mais estreitos forem os poros, mais intensas são as interações entre o adsorbato e a superfície dos materiais, especialmente se o tamanho do poro e do adsorbato forem próximos, o que aumenta o calor de adsorção e, conseqüentemente, a capacidade de retenção (ZHANG *et al.*, 2015; MADANI *et al.*, 2016). No que diz respeito à influência dos ultramicroporos nos mecanismos de adsorção física e química, a literatura ainda é bastante escassa, especialmente em relação ao H₂S, o que faz com que esse estudo seja de extrema importância e relevância.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, técnicas e metodologias para caracterização dos adsorventes e procedimentos experimentais empregados para a realização dos ensaios dinâmicos em leito fixo, bem como o método de impregnação com KOH realizado nos adsorventes.

3.1 Materiais

Dois carbonos ativados comerciais foram investigados neste trabalho: o carbono ativado granulado, denominado C141S, produzido pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A., e o carbono extrudado em forma de *pellet*, denominado Norit RB4, produzido pela CABOT Norit Activated Carbon, e fornecido pela Coremal Comércio e Representações Maia Ltda.

De acordo com a empresa que o produz, o carbono ativado C141S é de origem vegetal, obtido a partir de fontes renováveis de matérias-primas rígidas, sendo produzido sob rigorosas e controladas condições, a elevadas temperaturas, utilizando o processo físico de ativação. As principais aplicações do C141S consistem em tratamento de gases, recuperação de solventes, suporte catalítico, recuperação de ouro e purificação de ácidos. Já o carbono Norit RB4 se origina a partir da turfa, uma substância fóssil, organomineral, oriunda da decomposição de restos vegetais. Segundo as especificações fornecidas pela CABOT Norit Activated Carbon, o Norit RB4 é principalmente usado em aplicações que envolvem purificação, descoloração, separação, catálise e desodorização.

Os carbonos foram triturados e utilizados na forma de grãos com tamanhos de 18x30 *mesh*, com a finalidade de minimizar problemas de empacotamento, perda de carga e formação de caminhos preferenciais no leito fixo. Posteriormente, os mesmos foram impregnados com hidróxido de potássio (KOH) e referidos como C141S-K e Norit RB4-K.

Para os ensaios de adsorção em unidade de leito fixo, utilizou-se os gases descritos na Tabela 3. O gás hélio (He) foi utilizado como gás de arraste. O hidrogênio (H₂) e o ar sintético foram usados para o funcionamento do detector de enxofre. Já na determinação das propriedades texturais dos adsorventes, utilizou-se nitrogênio (N₂) e dióxido de carbono (CO₂). Por último, sulfeto de hidrogênio (H₂S) diluído em He a 200 ppm foi usado como adsorbato.

Tabela 3 - Características dos gases utilizados.

Gases	Pureza	Fornecedor
Hélio	99,999%	<i>White Martins Praxair Inc., Brasil</i>
Hidrogênio	99,999%	
Ar Sintético	99,999%	
Nitrogênio	99,999%	
Dióxido de Carbono	99,8%	
Sulfeto de Hidrogênio (em He)	200 ppm $\pm 0,37$ de incerteza	

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Métodos

3.2.1 *Impregnação alcalina dos adsorventes*

O processo de impregnação foi realizado conforme procedimento previamente descrito por Bagreev e Bandosz (2002) com algumas modificações, em que uma amostra de quinze gramas de carbono ativado na granulometria desejada foi pesada e lavada com 90 mL de uma solução de etanol a 50% (v/v) com a finalidade de tornar a superfície do carbono hidrofílica. Em seguida, a amostra foi submetida a três lavagens consecutivas com 150 mL de água destilada. Por fim, a amostra foi posta em contato com 90 mL de uma solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH) (10% em peso) e deixada sob agitação por 5 h em temperatura ambiente. Após esse período, o carbono impregnado foi separado do sobrenadante e lavado mais uma vez com 150 mL de água destilada com o intuito de remover um possível excesso de KOH, sendo, por fim, colocado em estufa a 373 K para secar durante 24 h.

3.2.2 **Caracterização dos adsorventes**

3.2.2.1 *Fluorescência de raios-X (FRX)*

A análise de FRX fornece informações acerca da composição química das amostras estudadas expressa em percentual de massa. Quando bombardeada por um feixe de raios-X, a amostra emite espectros de raios-X característicos que podem ser utilizados para identificar o

elemento que emite a radiação. A análise dos picos obtidos nos espectros permite a determinação dos elementos presentes na amostra através de uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das linhas espectrais (BECKHOFF *et al.*, 2006; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Este método foi analisado mediante a utilização do equipamento de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo ZSX-Mini, onde os elementos presentes nas amostras foram quantificados por análise semiquantitativa.

3.2.2.2 Caracterização textural – Isotermas de N₂ a 77 K

As amostras de carbono ativado com e sem modificação foram caracterizadas através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K no equipamento Autosorb-iQ₃ (Quantachrome, EUA). O funcionamento deste equipamento se baseia no método manométrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e após o equilíbrio de adsorção (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999). Antes dos experimentos, as amostras foram regeneradas a 423 K sob vácuo de 10⁻⁶ bar, durante 6 h.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ permitem determinar parâmetros texturais importantes como a área superficial específica, o volume total de poros, o volume de microporos e a distribuição de tamanho de poros.

A área superficial específica dos materiais foi calculada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na sua forma linear. O volume total de poros foi determinado também a partir da isoterma de N₂ a 77 K para o volume adsorvido de N₂ na maior pressão relativa medida ($p/p^0 \approx 0,99$). Já o volume de microporos foi avaliado a partir da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Detalhes sobre a caracterização textural e obtenção dessas propriedades texturais podem ser encontradas na literatura (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

3.2.2.2.1 Distribuição de tamanho de poros

Atualmente, o modelo mais geral para representar a estrutura amorfa do carbono é a distribuição do tamanho de poros (PSD). Esta fornece informações detalhadas sobre a estrutura dos poros que, nos carbonos ativados, pode se apresentar em três categorias: macroporos, mesoporos e microporos (THOMMES *et al.*, 2015).

A PSD pode ser obtida através do método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (NLDFT) a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K. A NLDFT é importante para prever o comportamento de adsorção por simulação molecular, uma vez que faz uso dos potenciais intermoleculares de interações fluido-fluido e sólido-fluido. O método consiste em calcular um conjunto de isotermas teóricas de adsorção, chamado de *kernel*, para uma ampla gama de tamanhos de poros, considerando as especificidades da geometria dos poros e os parâmetros de interações adsorbato-adsorbato e adsorbato-adsorvente. Assim, a PSD é obtida através da solução de uma equação que correlaciona o *kernel* com a isoterma de adsorção experimental (RAVIKOVITCH *et al.*, 2000; LUCENA *et al.*, 2013).

As PSDs foram obtidas com o uso de um *kernel* NLDFT para poros do tipo fenda (*slit-shaped pores*). Embora a NLDFT tenha demonstrado ser um método confiável para caracterização de uma variedade de materiais ordenados e hierarquicamente estruturados, é importante ressaltar que o método não leva em consideração a heterogeneidade geométrica e química das paredes dos poros, assumindo, portanto, que as paredes são lisas e homogêneas (GOR *et al.*, 2012).

3.2.2.3 Caracterização textural – Isotermas de CO₂ a 273 K

Uma vez que as moléculas de N₂ apresentam baixa difusividade a 77 K nos ultramicroporos menores que 4 Å, o que inviabiliza a análise da existência desses poros muito pequenos, isotermas de CO₂ a 273 K são frequentemente aplicadas para caracterizar carbonos ativados microporosos, já que as moléculas de CO₂ conseguem transpor essa barreira difusional (THOMMES *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2018; MENEZES *et al.*, 2018). As isotermas foram obtidas também no Autosorb-iQ₃ e as condições de regeneração ou condicionamento das amostras também foram a 423 K, sob um vácuo de 10⁻⁶ bar, durante 6 horas.

3.2.2.3.1 Distribuição de tamanho de poros

As PSDs das amostras também foram avaliadas a partir das isotermas de CO₂ a 273 K. O *kernel* NLDFT para poros do tipo fenda (*slit-shaped pores*) também foi aplicado nestes ensaios. A máxima pressão relativa que pode ser medida com CO₂ a 273 K é $p/p^0 \sim 3 \times 10^{-2}$ (correspondente à pressão ambiente). Assim, as PSDs obtidas fornecem apenas informações sobre poros menores que 10 Å (THOMMES *et al.*, 2015).

3.2.3 Ensaios de adsorção de H₂S em leito fixo

3.2.3.1 Aparato experimental

O sistema consiste de dois controladores de vazão mássica, duas válvulas micrométricas, forno, coluna de leito fixo, detector seletivo para enxofre do tipo PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*), computador com o *software Varian Star* para conversão de dados e cilindros de gases.

A coluna de leito fixo foi instalada dentro de um cromatógrafo a gás, modelo Varian CP-3380, utilizado como forno para manter a temperatura dos ensaios em um valor pré-definido. As dimensões da coluna são de 0,05 m de comprimento e 0,0046 m de diâmetro interno. Lã de quartzo foi utilizada para conter os grãos do adsorvente na coluna e para evitar que os mesmos atrapalhassem ou bloqueassem a passagem de gás através da coluna. Testes preliminares mostraram que a lã não acarretou perda de carga ao sistema, assim como a orientação da coluna não influenciou nos resultados.

Acoplado ao cromatógrafo, o detector (PFPD), utilizado para o monitoramento de H₂S na saída da coluna, usa uma chama de ar e hidrogênio, sendo operado a 473 K. Durante e após a propagação da chama, compostos moleculares são quebrados em átomos e moléculas mais simples que reagem para formar radicais excitados, como S₂^{*}, OH^{*} e CH^{*}, que emitem luz e podem assim ser detectados. Elementos específicos têm seu próprio perfil de emissão: os hidrocarbonetos completam as emissões precocemente, enquanto as emissões de enxofre começam em um tempo relativamente posterior após a combustão, garantindo dessa forma uma melhor seletividade e sensibilidade em relação ao enxofre, separando-as das demais emissões (BURBANK; QIAN, 2005; CATALAN; LIANG; JIA, 2006).

3.2.3.2 Influência dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S

Para avaliar o efeito dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S, adotou-se, a princípio, um gás quimicamente inerte à superfície, e que fosse preferencialmente mais adsorvido que o H₂S, de tal forma que previamente preenchesse os ultramicroporos sem ser substituído pelo H₂S, quando este gás fosse injetado na coluna posteriormente. Sendo assim, adotou-se o CO₂ que, além de possuir um tamanho adequado para a caracterização desses poros, apresenta um calor de adsorção similar ao do H₂S, o que faz com que seja fortemente adsorvido nesses poros (GONÇALVES *et al.*, 2018). Em seguida, técnicas de simulação molecular foram

empregadas em um poro representativo de 4 Å com a finalidade de se determinar a pressão de CO₂ necessária para adsorver nos poros deste tamanho. O tamanho do poro foi escolhido com base em uma simulação molecular feita por Gonçalves *et al.* (2018). Os autores aproximaram a PSD completa de um carbono ativado em quatro poros representativos descritos no trabalho como sendo 7, 8,9, 18,5 e 27,9 Å (distância medida de centro a centro, considerando o modelo de placas paralelas para representar os poros dos carbonos ativados, sendo equivalentes, aproximadamente, a 4, 5,9, 15,5 e 24,9 Å efetivo). Em seguida, Gonçalves *et al.* (2018) simularam isotermas de adsorção de H₂S a 298 K de 0,1 a 10 kPa para cada poro. Das isotermas, é possível observar que praticamente toda a fisissorção de H₂S, nas condições do experimento, ocorre em poros próximos de 4 Å. Dessa forma, o poro de 4 Å foi escolhido como o mais representativo.

Ademais, para atestar a atividade catalítica do CO₂ perante a superfície dos materiais, foram realizadas isotermas de adsorção/dessorção de CO₂ a 298 K, seguindo procedimento previamente descrito para a temperatura de 273 K.

3.2.3.3 Ensaio dinâmico de adsorção multicomponente de H₂S

A coluna de leito fixo foi pesada vazia e depois empacotada em uma balança analítica com leitura de 0,1 mg, tomando-se o cuidado para que o leito fosse empacotado de maneira uniforme. A coluna foi, então, submetida a um processo de regeneração com a finalidade de remover quaisquer impurezas que os adsorventes poderiam conter. O processo foi conduzido tendo He como gás de arraste em um fluxo contínuo de 15 mL min⁻¹, ajustado com o auxílio de uma válvula micrométrica e aferido através de um medidor de fluxo *Electronic Flowmeter (Agilent Technologies)*, a uma temperatura de 423 K por 12 h. Sugere-se que a temperatura não ultrapasse 423 K, pois altas temperaturas diminuem a atividade catalítica do material e seletividade para com o enxofre (ZHANG *et al.*, 2015). Após a regeneração, ajustou-se o forno para manter a temperatura desejada do experimento.

Em seguida, aumentou-se o fluxo de He para 100 mL min⁻¹, desviando-se cerca de 2 mL min⁻¹ para o detector através de uma segunda válvula micrométrica, com valor aferido pelo fluxímetro. Os gases de queima (ar sintético e hidrogênio) são, então, alimentados e o detector é ativado com o auxílio do *software Varian Star*.

Diminuiu-se a vazão de He em 50% e alimentou-se a coluna de leito fixo com 50 mL min⁻¹ de CO₂ através de um MFC, um medidor de fluxo digital (*Bronkhorst High Tech*), garantindo a adsorção de CO₂ nos ultramicroporos de 4 Å. Após um tempo pré-determinado de

60 minutos, interrompeu-se a passagem de He e acionou-se o MFC da solução de H₂S (diluída em He a 200 ppm) para alimentar 50 mL min⁻¹ da solução de H₂S, totalizando 100 mL min⁻¹ de mistura de CO₂ + solução de H₂S, de tal modo que, com os ultramicroporos previamente preenchidos e com o CO₂ escoando ininterruptamente, o acesso do H₂S a esses poros fosse ainda mais dificultado. Para comparar os resultados obtidos, foram feitos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S a uma pressão parcial equivalente (cerca de 10 Pa) à do H₂S na mistura CO₂ + solução de H₂S. Todos os ensaios de adsorção multicomponente e monocomponente foram realizados em temperatura ambiente. Estes últimos foram realizados a 298, 348 e 398 K, com a finalidade de se avaliar o mecanismo de retenção de H₂S através da variação de temperatura.

Em relação às curvas de *breakthrough*, não foi possível a construção completa destas, visto que o detector atinge seu limite de detecção em um sinal equivalente a 1 volt (V), não sendo possível obter uma relação entre o sinal medido pelo detector com a concentração final de H₂S presente no efluente final, isto é, quando a concentração de saída na coluna de leito fixo se iguala à concentração de alimentação. Diante disso, o *breakpoint* foi definido como sendo o tempo em que o sinal do detector indicasse 10% de seu limite de saturação, ou seja, 0,1 V. Para sistemas com zonas de transferência de massa desprezíveis, ou seja, baixas resistências à transferência de massa, não se espera que o tempo no *breakpoint* seja significativamente diferente do tempo estequiométrico e, portanto, a capacidade de retenção no *breakpoint* deve ser semelhante à capacidade de retenção no tempo de saturação (RUTHVEN, 2008). Além disso, as indústrias costumam estimar um limite de concentração de H₂S no efluente que sai da coluna, de tal modo que os ciclos de adsorção nas colunas sejam interrompidos, a fim de serem totalmente regeneradas ou substituídas, uma vez que não é economicamente viável que o adsorvente sature completamente (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Assim, a capacidade de retenção de H₂S na coluna foi calculada de acordo com a Equação 4, adaptada de Choo *et al.* (2013), em que a área sobre a curva, admitindo que esta tem o formato degrau, é dada por $C_o t_b$.

$$q_{bt} = \frac{C_o \times t_b \times Q \times MM_{H_2S}}{M_{ads}} \quad (4)$$

onde C_o é a concentração de alimentação (mmol mL⁻¹); t_b é o tempo no *breakpoint* (min), que neste caso, equivale ao tempo estequiométrico; Q é a vazão volumétrica de alimentação (mL min⁻¹); M_{ads} é a massa de adsorvente após a regeneração (g), MM_{H_2S} é a massa molar do H₂S (g mol⁻¹) e q_{bt} é a capacidade de retenção de H₂S pela coluna no *breakpoint* (mg g⁻¹).

A massa do adsorvente (M_{ads}) foi determinada levando-se em consideração a perda de massa devido à regeneração do material. Esta foi obtida pesando-se a coluna de leito fixo preenchida com o material após a regeneração. Através da massa da amostra antes e depois da regeneração, foi possível calcular o percentual de perda de massa do material.

Os ensaios foram realizados em duplicata. Quando a diferença entre os valores de capacidade de retenção de H_2S (q_{bt}) apresentavam um desvio de até 10%, um terceiro ensaio era então submetido. Levando-se em consideração erros inerentes aos experimentos, como ruídos do detector PFPD, sensibilidade nos medidores de fluxo e problemas de empacotamento da coluna, as capacidades de retenção de H_2S foram calculadas considerando um erro de $\pm 10\%$, sendo esse erro aceitável para ensaios dinâmicos (HARTZOG; SIRCAR, 1995).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a metodologia proposta, e os mesmos serão discutidos de acordo com a caracterização dos materiais e a literatura em que se baseia o estudo de adsorção de H₂S em carbonos ativados.

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise realizada foi semiquantitativa, uma vez que o equipamento não emprega nenhuma amostra padrão para a quantificação dos elementos químicos. O método semiquantitativo consiste em medir a superfície dos picos, proporcional à quantidade de átomos que a linha espectral produziu. Porém, o método apresenta algumas limitações que podem variar a superfície dos picos, como a tensão de aceleração do feixe incidente de elétrons, a natureza dos outros elementos presentes na amostra, repartição dos elementos no volume analisado e geometria da superfície analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A Tabela 4 mostra os principais elementos químicos presentes nas amostras estudadas. Dentre os metais detectados para a amostra C141S, observa-se que esta contém potássio em um maior percentual, enquanto que a amostra Norit-RB4, por sua vez, apresentou um maior percentual de ferro (Fe) e cálcio (Ca). Potássio, ferro e cálcio são conhecidos por promoverem retenção de H₂S mediante quimissorção (BAGREEV; BANDOSZ, 2005; CASTRILLON *et al.*, 2016). Como se pode observar, a impregnação química realizada em C141S e Norit RB4 é evidenciada pelo aumento do percentual de potássio (K) nas amostras. Nota-se um ligeiro aumento de potássio na superfície da amostra C141S-K, uma vez que a matriz já abrange uma quantidade significativa do metal na superfície do material. Enquanto que no caso da amostra Norit RB4-K, esse aumento foi mais expressivo. Outros elementos estão presentes em todas as amostras, porém, em quantidades insignificantes dentro da gama de metais detectados, provenientes possivelmente da matéria prima utilizada na fabricação do carbono.

Vale salientar que, uma vez que a análise foi semiquantitativa, não foi possível discriminar a quantidade precisa de cada elemento em relação a sua respectiva amostra, ou seja, a análise permite apenas observar quais elementos poderiam estar presentes, assim como seus percentuais dentro da gama de metais que foi detectada para cada amostra. Além disso, a análise

de FRX é propensa a erros, especialmente para elementos leves como o carbono. Também é suscetível a outros fatores, como a densidade ou a homogeneidade da amostra. Portanto, a análise de FRX não deve ser levada como uma medida quantitativa precisa de compostos inorgânicos (GEŚIKIEWICZ-PUCHALSKA *et al.*, 2017).

Tabela 4 - Composição química dos adsorventes.

Elementos (m/m %)	Amostras			
	C141S	C141S-K	Norit RB4	Norit RB4-K
S	0,99	1,31	3,81	2,67
K	82,31	96,06	1,42	24,46
Fe	3,98	2,44	52,56	40,32
Ca	-	-	19,48	16,58

Fonte: Elaborada pelo autor.

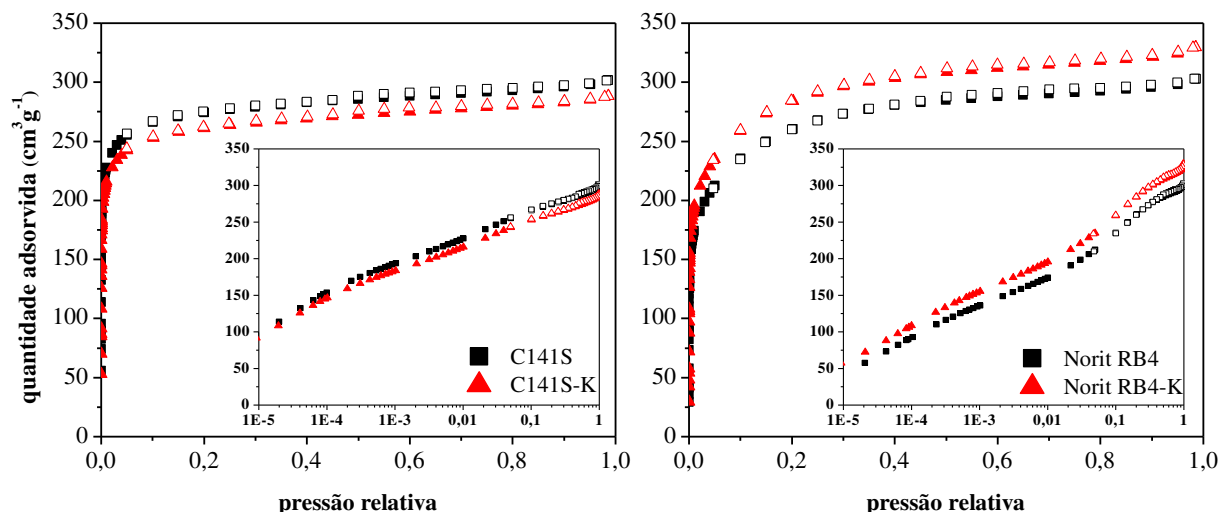
4.1.2 Caracterização textural

4.1.2.1 Isotermas de N₂ a 77 K

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em escala linear e logarítmica dos carbonos ativados modificados e não modificados estão apresentadas na Figura 2. Pode-se observar que todas apresentam comportamento típico de materiais microporosos, isto é, são isotermas do tipo I. Logo no início de cada isoterma, observa-se uma retenção significativa de N₂, representada em escala linear pela inclinação da curva em baixas pressões relativas, o que indica o preenchimento de poros mais estreitos, resultando em uma maior energia de interação entre adsorvente e adsorbato (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

A quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente, então, atinge um patamar de saturação à medida que p/p^0 tende a 1. Nesta etapa, os demais microporos são preenchidos. À medida que a isoterma prossegue, pode-se observar no final do patamar uma ligeira elevação relativa ao fenômeno de condensação capilar que ocorre quando $p/p^0 \approx 1,0$ (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 2 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 77 K. As figuras inseridas mostram o eixo x na escala log.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 5 resume as propriedades texturais dos materiais estudados, obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K. Pode-se observar que todos eles apresentam altos valores de área superficial, característico de bons adsorventes de gases.

Tabela 5 - Propriedades texturais dos materiais obtidas através das isotermas de N₂ a 77 K.

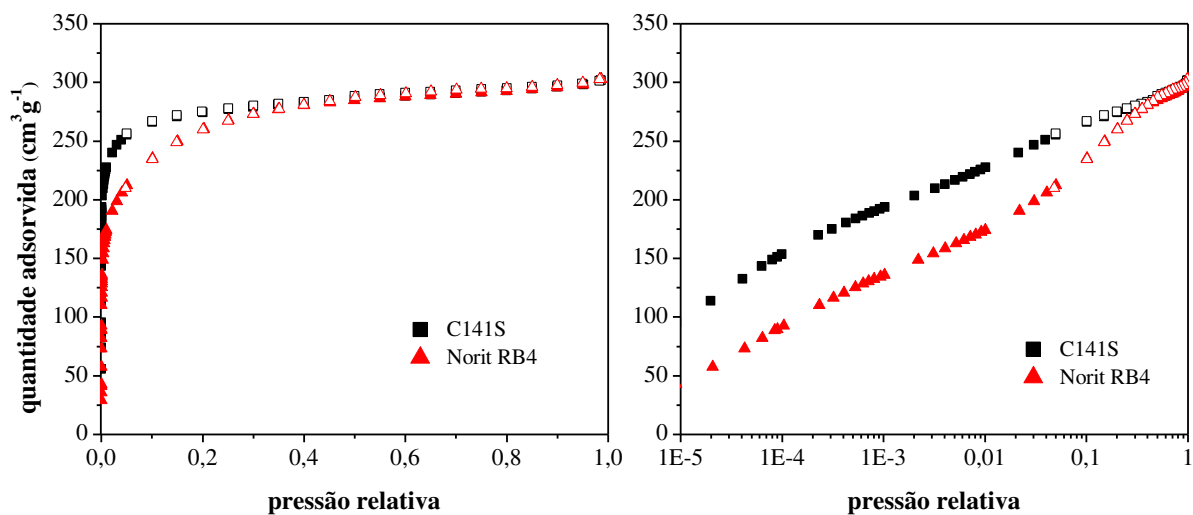
Amostra	Área BET (m ² g ⁻¹)	VOLUME Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	VOLUME de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidade
C141S	1044	0,462	0,396	86%
C141S-K	1024	0,442	0,387	88%
Norit RB4	957	0,462	0,339	73%
Norit RB4-K	1011	0,502	0,396	78%

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que das matrizes carbonáceas originais, a amostra C141S adsorve mais N₂ que a amostra Norit RB4 em baixas pressões relativas, indicando que a amostra C141S apresenta uma maior quantidade de microporos mais estreitos do que a amostra Norit RB4. Isto pode ser melhor visualizado na isoterma de adsorção em escala logarítmica (Figura 3). Assim, à medida que a isoterma prossegue e a quantidade adsorvida atinge um patamar, isto é, a partir

de $p/p^0 \approx 0,5$, ambas as amostras passam a adsorver a mesma quantidade de N_2 . Nota-se também que os carbonos impregnados (C141S-K e Norit RB4-K) apresentaram valores semelhantes de área superficial, volume de poros e microporos em relação às matrizes carbonáceas originais (C141S e Norit RB4), o que sugere que o processo de impregnação não promoveu alteração na rede porosa dos materiais, nem oclusão dos poros, dentro da faixa de tamanho de poros avaliada. Tais resultados diferem do que foi observado por Bagreev e Bandosz (2002), cujo método de impregnação serviu como base. Os autores observaram que as propriedades texturais de suas amostras diminuíram após a impregnação. Um fator que pode ter contribuído para que as propriedades não mudassem diz respeito à lavagem das amostras durante o processo de impregnação, que pode ter lixiviado parte do potássio das amostras. Dessa forma, como não ocorreu uma significativa oclusão ou incorporação do hidróxido de potássio nos poros das matrizes carbonáceas, espera-se que a adsorção física de H_2S não seja comprometida, já que não houve alteração significativa das propriedades texturais dos materiais com e sem impregnação.

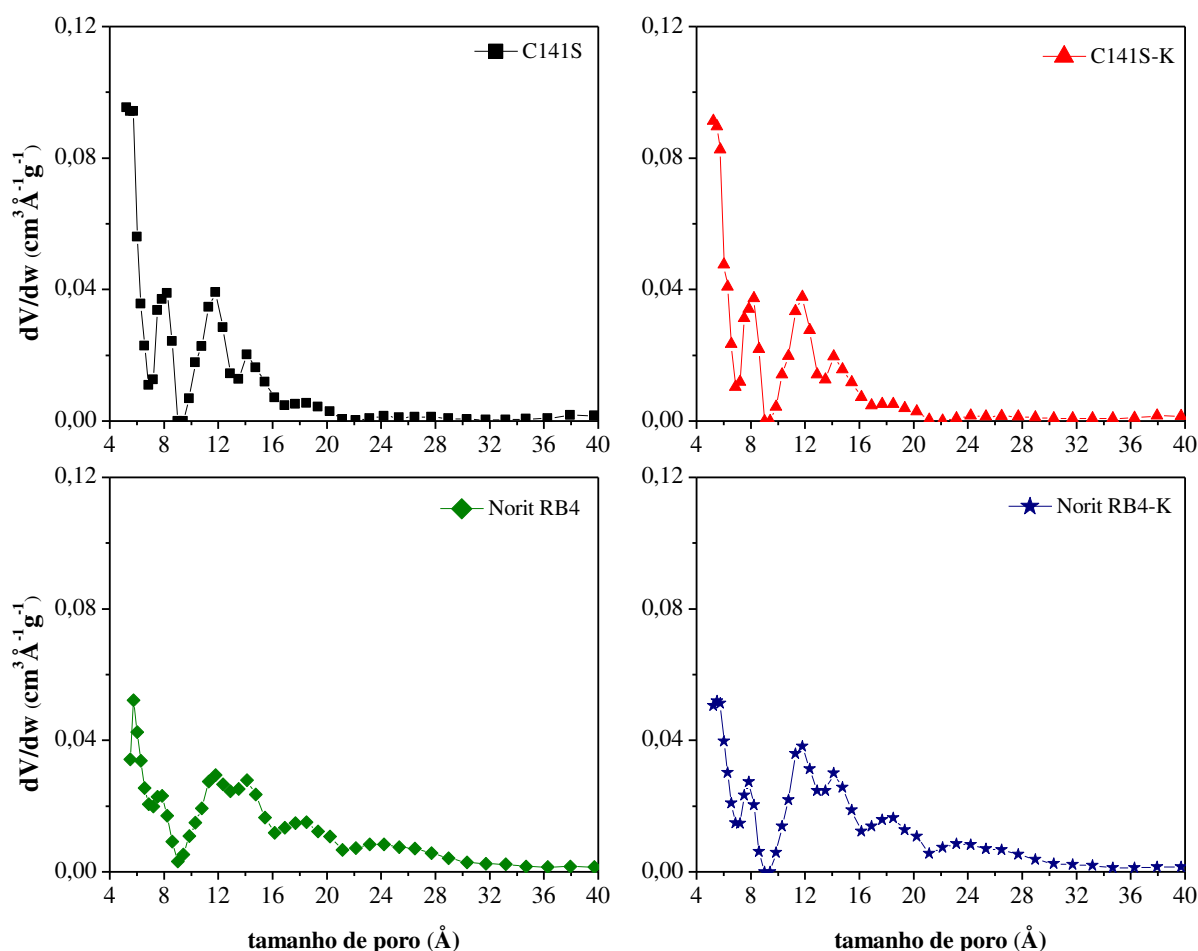
Figura 3 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 das amostras C141S e Norit RB4 a 77 K, em escalas linear e logarítmica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4 mostra as PSDs para as amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K obtidas a partir das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K.

Figura 4 - Distribuição de tamanho de poros das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K obtida a partir das isotermas de N₂ a 77 K e com o uso da NLDFT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que todas as amostras apresentam PSD centrada na região dos microporos. Além disso, nota-se que as curvas das amostras modificadas se assemelham às curvas das suas respectivas matrizes de partida, com algumas discretas variações, corroborando com o que foi obtido em termos de microporosidade para estes materiais. Como foi indicado, as amostras de C141S apresentam uma quantidade maior de microporos mais estreitos que as amostras de Norit RB4, evidenciado nas PSDs pelo aumento dos picos em direção ao menor tamanho de poro observado. Todavia, as PSDs não fornecem informações sobre poros menores que 4 Å, devido à dificuldade de as moléculas de N₂ terem acesso a esses poros a 77 K. Isto é, mesmo o N₂ apresentando um diâmetro cinético de 3,64 Å, a natureza quadrupolar de suas moléculas faz com que estas interajam com uma variedade de grupos funcionais e íons que estejam expostos na superfície do adsorvente, afetando a difusão e adsorção dessas moléculas

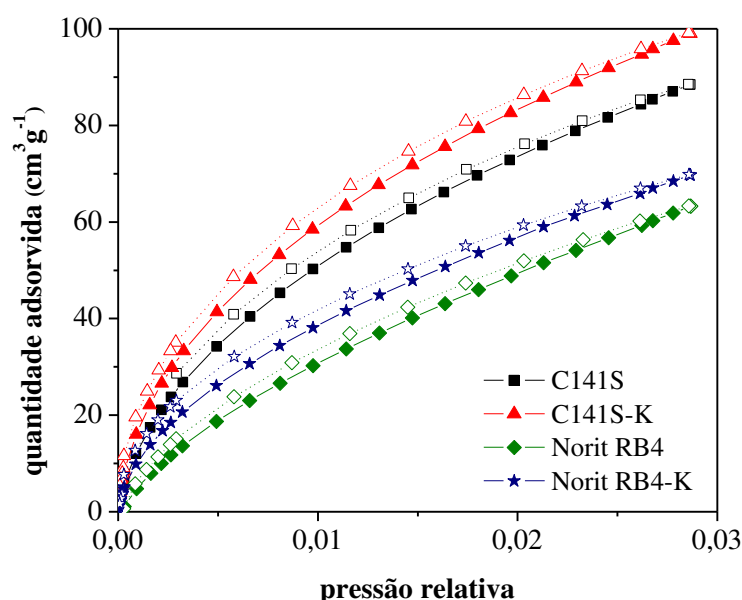
em microporos muito estreitos, limitando, desta forma, sua caracterização (THOMMES *et al.*, 2015).

Assim, deve-se considerar a isoterma de adsorção de nitrogênio apenas como um primeiro estágio na caracterização de um carbono microporoso, devido às dificuldades de se avaliar todo o volume de microporos. Uma maneira de resolver este problema é realizar isotermas de CO₂ a 273 K, visto que nesta temperatura, a pressão de vapor de saturação de CO₂ é muito alta (~ 3,5 MPa) e, conseqüentemente, as pressões necessárias para a análise do tamanho dos microporos estão em um intervalo de 0,1 a 100 kPa. Por causa dessa temperatura e pressão relativamente alta, a difusão é muito mais rápida e poros tão pequenos quanto 4 Å podem ser acessados. Todavia, a máxima pressão relativa que pode ser medida com CO₂ a 273 K é $p/p^0 \sim 3 \times 10^{-2}$ (correspondente à pressão ambiente) e, portanto, apenas os poros menores que 10 Å podem ser explorados (THOMMES *et al.*, 2015).

4.1.2.2 Isotermas de CO₂ a 273 K

As isotermas de CO₂ obtidas a 273 K estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de CO₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 273 K.



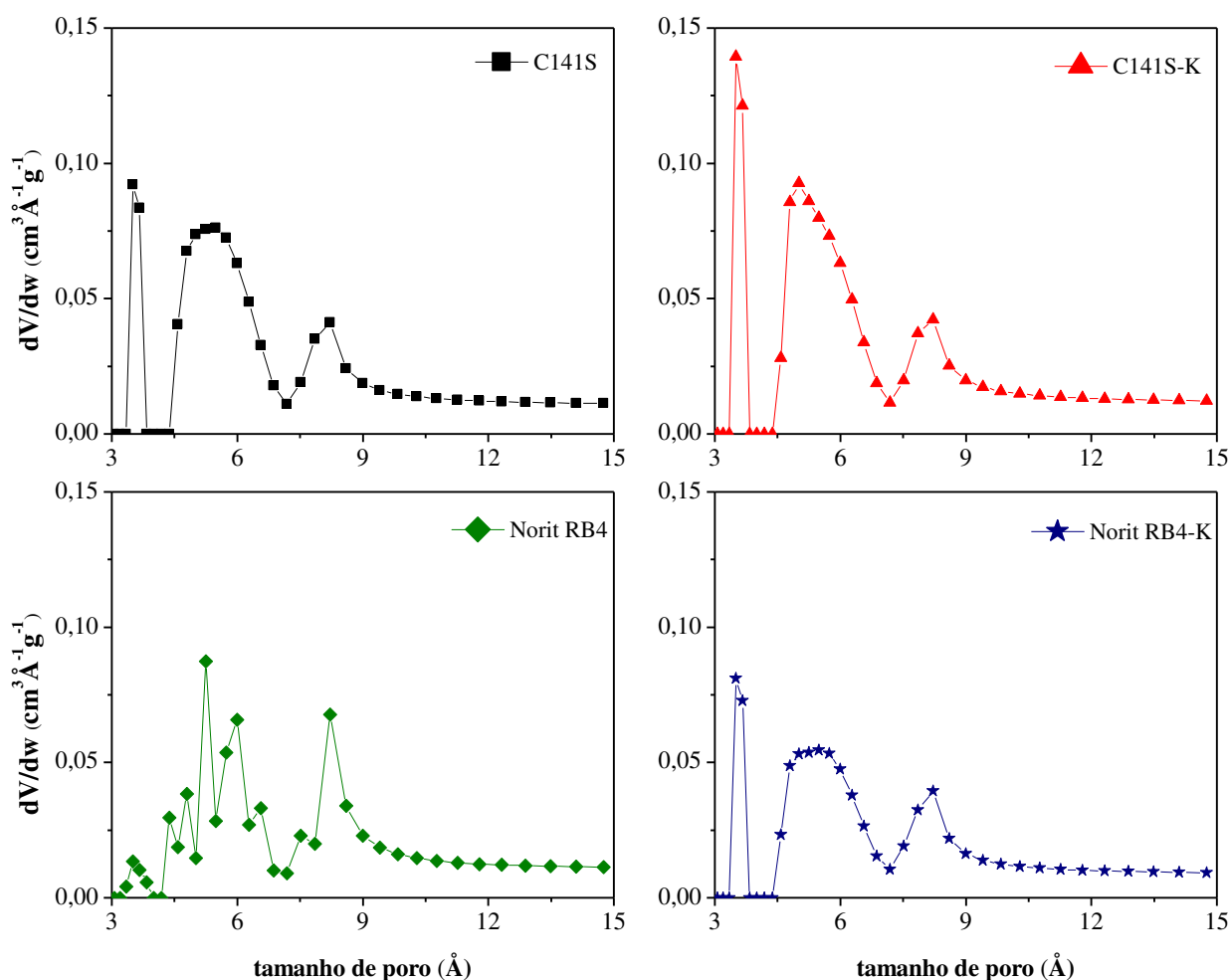
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que as amostras impregnadas adsorveram mais CO₂ que suas respectivas matrizes de partida, o que poderia ser um indicativo de que o CO₂ estaria reagindo

com a superfície impregnada do carbono. Todavia, como mostra a Figura 5, através dos dados de dessorção, as isotermas são reversíveis, sugerindo, portanto, que não ocorre reação entre o CO₂ e o KOH impregnado nos materiais. Pequenas diferenças entre os valores de adsorção e dessorção podem ser observadas, o que poderia sugerir a presença de discretas histereses. Entretanto, tais diferenças podem ser atribuídas à sensibilidade do equipamento utilizado para obtenção das isotermas.

Comportamento semelhante em carbonos ativados impregnados com NaOH e Fe₂O₃ foi reportado por Menezes *et al.* (2018). O aumento da quantidade adsorvida de CO₂ para as amostras modificadas pode ser devido às mudanças na estrutura microporosa dos materiais após a impregnação, que pode ter favorecido a formação de ultramicroporos, e que pode ser notado nessa faixa de pressão mais reduzida e temperatura experimental mais elevada. Isto pode ser evidenciado a partir das PSDs obtidas a partir das isotermas de CO₂ a 273 K (Figura 6).

Figura 6 - Distribuição de tamanho de poros das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K obtida a partir das isotermas de CO₂ a 273 K e com o uso da NLDFT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar, todas as amostras apresentam PSDs centradas na região dos ultramicroporos ($< 7 \text{ \AA}$). Nota-se que poros menores ($> 3,5 \text{ \AA}$) com predominância na faixa de $3,5$ a 7 \AA são agora detectados. Além disso, pode-se perceber que ocorreu um aumento da área do pico na região de poros de até 4 \AA para as amostras impregnadas.

Observa-se que todos os picos na faixa de ultramicroporos de até 4 \AA correspondem aproximadamente ao diâmetro cinético do CO_2 ($3,3 \text{ \AA}$). A combinação dessa característica com as condições de pressão e temperatura já mencionadas favorece a difusão das moléculas de CO_2 nesse tamanho de poro e permite a obtenção de informações úteis sobre a estrutura de poros dos materiais utilizados, além de poder ajudar a prever como o H_2S , que compartilha algumas similaridades com o CO_2 , por exemplo, o diâmetro cinético de $3,6 \text{ \AA}$, possa se difundir nesses ultramicroporos (THOMMES *et al.*, 2015; MENEZES *et al.*, 2018).

4.2 Ensaios de adsorção de H_2S em leito fixo

Antes dos ensaios propriamente ditos, a coluna de leito fixo foi submetida a um processo de regeneração e, conseqüentemente, as amostras apresentavam massas diferentes antes e após a regeneração, como mostra a Tabela 6.

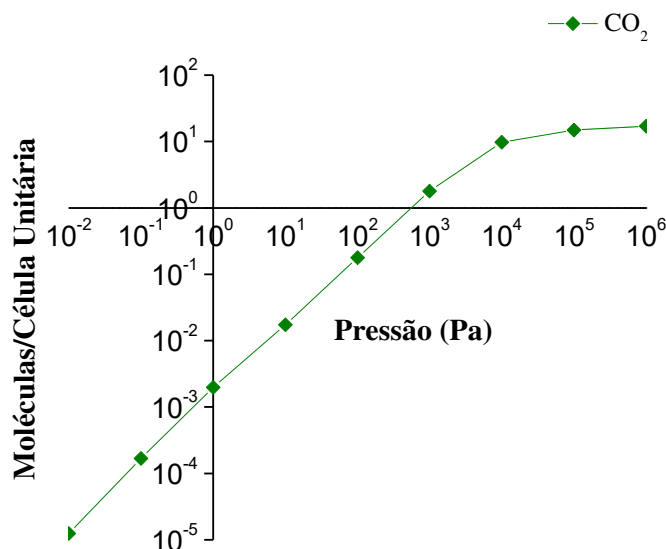
Tabela 6 - Massa das amostras empacotadas no leito e após a regeneração.

Amostra	Massa empacotada (g)	Massa após regeneração (g)	Percentual de perda de massa (%)
C141S	0,48	0,41	15
C141S-K	0,50	0,43	14
Norit RB4	0,39	0,35	10
Norit RB4-K	0,40	0,37	7

Fonte: Elaborada pelo autor.

A composição do CO_2 nos ensaios multicomponentes teve como base uma simulação molecular feita aproximando-se a PSD de um carbono ativado em um poro representativo de 4 \AA , o que resultou em uma isoterma de CO_2 (Figura 7). Da isoterma, é possível observar a quantidade adsorvida de CO_2 em termos de moléculas que satura nos poros de 4 \AA , em uma determinada faixa de pressões, sendo $0,5 \text{ bar}$ a pressão de CO_2 necessária para preencher os poros deste tamanho.

Figura 7 - Isoterma de CO₂ a 298 K no poro representativo de 4 Å.



Fonte: Elaborada pelo autor.

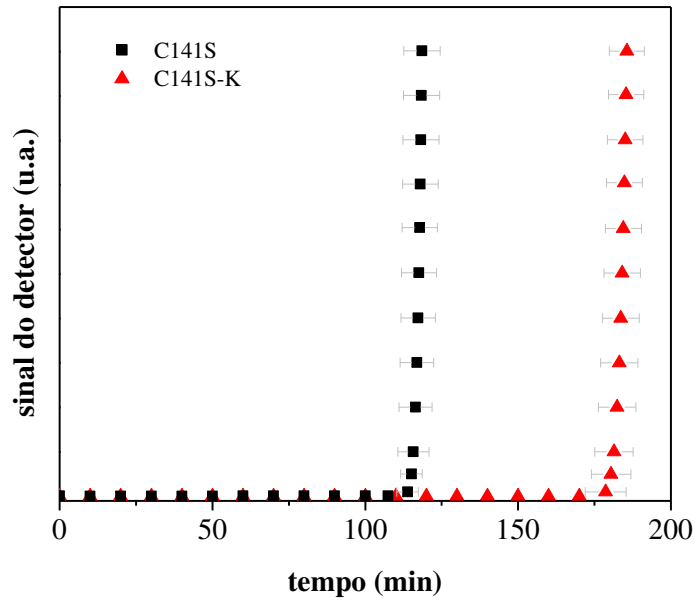
Antes de avaliar o efeito dos ultramicroporos, avaliou-se o efeito da impregnação química na adsorção de H₂S e, para isso, utilizou-se os resultados obtidos a partir dos ensaios de adsorção monocomponente submetidos a 298 K e 1 bar.

4.2.1 O efeito da impregnação alcalina na adsorção de H₂S

Nas Figuras 8 e 9 estão representadas as curvas de *breakthrough* dos carbonos ativados, obtidas a partir dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S em leito fixo a 298 K e 1 bar. Pode-se observar um aumento no tempo em que ocorre o *breakpoint* para as amostras impregnadas, indicando que o H₂S permaneceu retido por mais tempo nessas amostras.

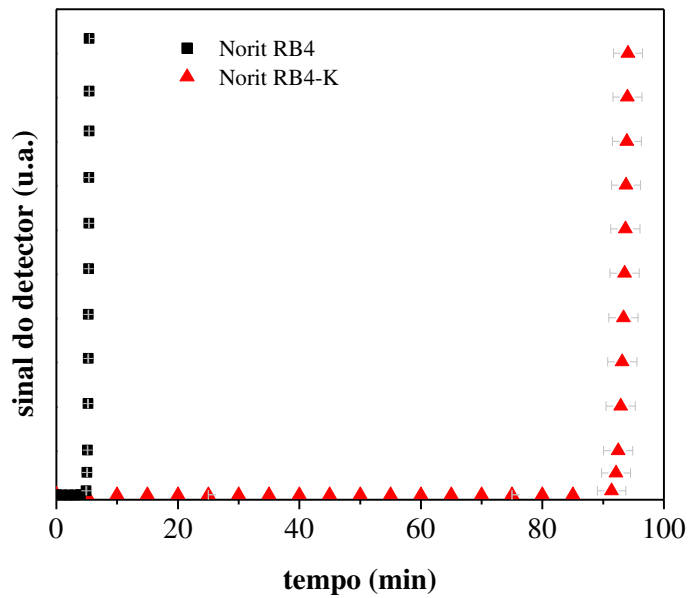
De fato, como indicado pela Tabela 7, ocorreu um aumento na capacidade de retenção de H₂S nas amostras modificadas. O aumento da capacidade de adsorção de H₂S em carbonos ativados modificados com KOH tem sido amplamente reportado na literatura (YAN *et al.*, 2004; WIHEEB *et al.*, 2013; SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2014; BARELLI *et al.*, 2017). Esse aumento pode ser explicado pela basicidade dos materiais devido à funcionalização com KOH, uma vez que sendo o H₂S uma molécula ácida, sua imobilização na superfície do adsorvente é favorecida pela interação ácido-base (FENG *et al.*, 2005). Ou ainda, este pode ser devido à quantidade de ultramicroporos que aumentou em ambas as amostras com a impregnação.

Figura 8 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S nas amostras C141S e C141S-K a 298 K e 1 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S nas amostras Norit RB4 e Norit RB4-K a 298 K e 1 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Capacidades de adsorção de H₂S das amostras a 298 K e 1 bar.

Amostras	q_{bt} (mg g⁻¹)
C141S	4,36
C141S-K	6,36
Norit RB4	0,22
Norit RB4-K	3,79

Fonte: Elaborada pelo autor.

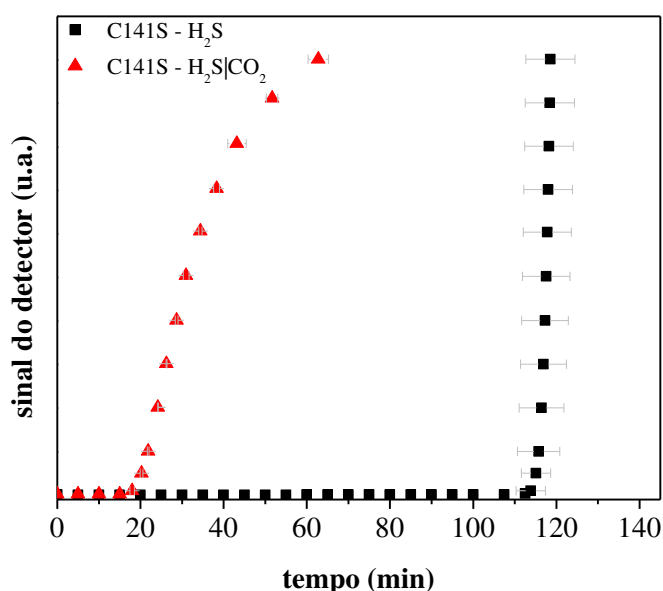
Na Tabela 7, é possível observar também que, dentre as matrizes carbonáceas originais, a amostra C141S adsorve mais H₂S que a amostra Norit RB4. Esta maior capacidade de adsorção pode estar relacionada aos metais provenientes da matéria prima do material, como potássio e ferro. Assim como o potássio é conhecido por promover uma alta retenção de H₂S por quimissorção, a ocorrência de metais de transição, como o ferro, viabiliza a oxidação de H₂S em enxofre elementar e dióxido de enxofre (CASTRILLON *et al.* 2016; MENEZES *et al.* 2018). Além disso, como evidenciado pelas isotermas de N₂ e CO₂ a 77 e 273 K, respectivamente, o carbono ativado C141S é mais microporoso que o Norit RB4, especialmente em termos de ultramicroporos, não descartando a contribuição da adsorção física no desempenho do material. Já a baixa capacidade de adsorção da amostra Norit RB4 pode indicar que a presença de Fe e Ca no material não é tão significativa a ponto de contribuir para com a adsorção química de H₂S. Ou seja, é possível inferir que a amostra Norit RB4 é um carbono ativado com pouca incidência de metais em sua composição, além de apresentar um volume de ultramicroporos menor quando comparada com a amostra C141S.

Nota-se que o efeito da impregnação, aparentemente, foi mais expressivo na amostra Norit RB4 em termos de capacidade, aumentando de 0,22 para 3,79 mg g⁻¹ após a impregnação. Das PSDs de CO₂ a 273 K e das análises por FRX, observou-se que ocorreu tanto um aumento na quantidade de ultramicroporos, quanto um aumento na quantidade de potássio na amostra Norit RB4 após a modificação. Esses efeitos foram bem mais expressivos para a amostra Norit RB4 do que para C141S, indicando que, com a modificação, a amostra Norit RB4 passa a ter uma maior predisposição para adsorver física e quimicamente.

4.2.2 O efeito dos ultramicroporos nos mecanismos de retenção de H₂S

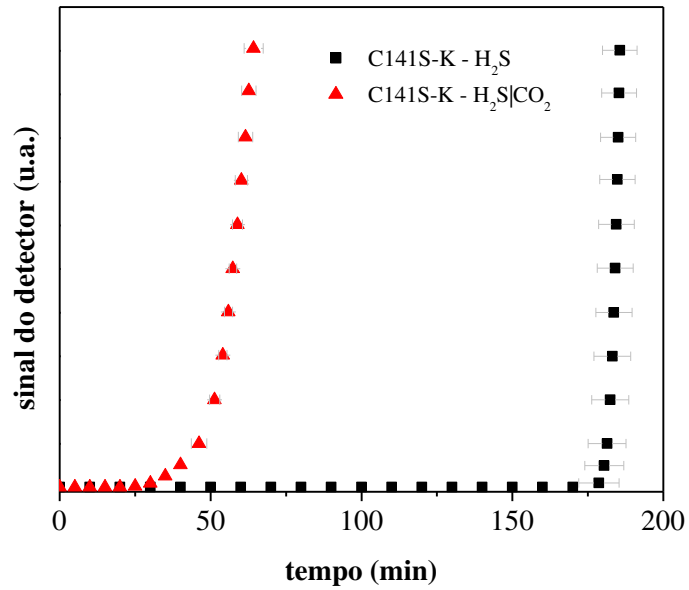
As Figuras 10, 11, 12 e 13 descrevem as curvas de *breakthrough* referentes aos ensaios de adsorção mono e multicomponente das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K, respectivamente. É possível observar que nas curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção multicomponente, os tempos no *breakpoint* não coincidem com os tempos estequiométricos. Isso se evidencia pelo formato das curvas que se distanciam do formato degrau e tendem a ficar mais dispersas. Esta maior dispersão pode ser devida ao aumento da resistência à transferência de massa para o H₂S, visto que, quando é introduzido na coluna, este já encontra os ultramicroporos próximos de 4 Å preenchidos pelo CO₂. Estando o CO₂ em maior quantidade, este não consegue ser deslocado para fora dos poros pelo H₂S, mesmo este último apresentando um calor de adsorção ligeiramente maior que o primeiro (GONÇALVES *et al.* (2018). Diante dessa diferença no formato das curvas dos ensaios de adsorção multicomponente, o tempo estequiométrico foi calculado para cada curva a partir da área sobre a mesma e utilizado no cálculo da capacidade de adsorção (Equação 4), substituindo o tempo no *breakpoint* para cada amostra.

Figura 10 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H₂S na amostra C141S a 298 K e 1 bar.



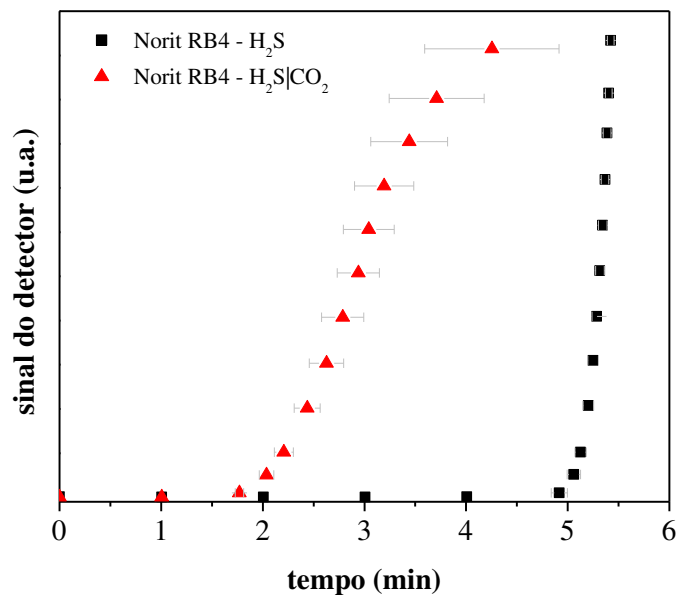
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H_2S na amostra C141S-K a 298 K e 1 bar.



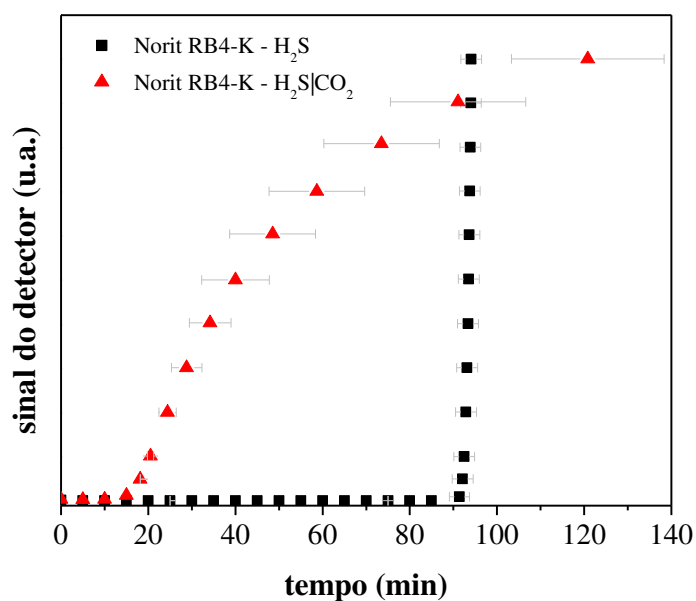
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H_2S na amostra Norit RB4 a 298 K e 1 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção mono e multicomponente de H₂S na amostra Norit RB4-K a 298 K e 1 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise das curvas de *breakthrough* nas Figuras 10, 11, 12 e 13 permite observar que o tempo de retenção de H₂S nas colunas diminui nos ensaios de adsorção multicomponente. De fato, como indicado pela Tabela 8, ocorre uma diminuição da quantidade adsorvida de H₂S devido à adsorção de CO₂ nos ultramicroporos, indicando que este foi preferencialmente adsorvido.

Tabela 8 - Capacidades de adsorção de H₂S das amostras a partir dos ensaios de adsorção mono e multicomponente a 298 K e 1 bar.

Amostras	q _{bt} (mg g ⁻¹)	
	H ₂ S	H ₂ S CO ₂
C141S	4,36	1,24
C141S-K	6,36	1,94
Norit RB4	0,22	0,13
Norit RB4-K	3,79	1,97

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma questão a ser respondida é até que ponto este volume de ultramicroporos que foi preenchido contribui para a retenção de H₂S. Da isoterma de adsorção de H₂S para o poro

representativo de 4 Å, obtida através de simulação molecular por Gonçalves *et al.* (2018), foi possível obter a quantidade adsorvida teórica de H₂S a 100 ppm (10 Pa) por volume de poro, sendo esta quantidade igual a 0,1621 mmol cm⁻³. Assim, através do produto do volume de cada poro (V_p), obtido da PSD de CO₂ a 273 K, pela quantidade adsorvida teórica de H₂S (q_p), é possível determinar uma aproximação da quantidade adsorvida total teórica em cada amostra (Q_{total}) (Equação 5).

$$Q_{total} = V_p q_p \quad (5)$$

A quantidade adsorvida total teórica para cada amostra considera apenas o mecanismo de adsorção física e que este ocorre essencialmente nos poros próximos de 4 Å. Dessa forma, observa-se que estes valores teóricos divergem dos medidos experimentalmente, indicando que outros fenômenos ou mecanismos, como a quimissorção, podem estar envolvidos além da fisissorção (Tabela 9).

Tabela 9 - Quantidade adsorvida total teórica de H₂S (100 ppm) nos poros de 4 Å a 298 K.

Amostra	C141S	C141S-K	Norit RB4	Norit RB4-K
$V_p, \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,030	0,041	0,015	0,025
$q_p, \text{ mmol cm}^{-3}$	0,1621	0,1621	0,1621	0,1621
$Q_{total}, \text{ mg g}^{-1}$	0,17	0,23	0,08	0,14
Experimental, mg g ⁻¹	4,36	6,36	0,22	3,79

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 10 resume, de forma geral, o que foi obtido nos ensaios de adsorção mono e multicomponente, a diferença nas quantidades adsorvidas de H₂S entre esses ensaios e a quantidade adsorvida total teórica (Q_{total}) para cada amostra. É possível observar, comparando-se as últimas duas colunas, que não só a adsorção física de H₂S foi comprometida nas amostras C141S, C141S-K e Norit RB4-K, como também outros mecanismos que contribuem para a maior parte da adsorção de H₂S nesses materiais. Aparentemente, o H₂S precisa chegar nesses ultramicroporos que estavam preenchidos pelo CO₂ para que, além da adsorção física, outros mecanismos possam ocorrer. Chen *et al.* (2010) avaliaram o papel da estrutura de poro na oxidação de H₂S em duas séries de carbonos ativados impregnados com Na₂CO₃, e concluíram, através de análises quantitativas, que ácido sulfúrico e enxofre elementar, resultantes da

oxidação de H₂S, tendem a se formar, respectivamente, nos ultramicroporos e nos supermicroporos (demais microporos acima de 7 Å). Assim, o tamanho do poro parece exercer uma influência na formação desses produtos. De acordo com os autores, o enxofre elementar, por exemplo, geralmente na forma de *clusters*, não seria armazenado nos ultramicroporos devido às limitações de espaço. Dessa forma, o bloqueio desses poros poderia afetar a formação desses produtos, inibindo os mecanismos de adsorção de H₂S.

Tabela 10 - Resumo das quantidades adsorvidas de H₂S nas amostras a partir dos ensaios de adsorção mono e multicomponente a 298 K e 1 bar, e quantidade adsorvida total teórica (Q_{total}) de H₂S em cada amostra.

Amostras	q_{bt} (mg g ⁻¹)			
	H ₂ S	H ₂ S CO ₂	Ensaio 1 – Ensaio 2	Q_{total}
	Ensaio 1	Ensaio 2		
C141S	4,36	1,24	3,12	0,17
C141S-K	6,36	1,94	4,42	0,23
Norit RB4	0,22	0,13	0,09	0,08
Norit RB4-K	3,79	1,97	1,82	0,14

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o H₂S entra em contato com a estrutura de um carbono ativado, ele é atraído para os poros de maior energia de adsorção, isto é, para os ultramicroporos. Esse fenômeno ocorre em baixas pressões relativas, sendo designado por preenchimento primário e que está associado a interações adsorvente-adsorbato (THOMMES *et al.*, 2005; BARCZAK *et al.*, 2018). A hipótese é que, a partir dos ultramicroporos, o H₂S seja redistribuído para toda a rede porosa do material para adsorver física e/ou quimicamente. Dessa forma, uma vez que o CO₂ esteja fortemente adsorvido nesses poros, a adsorção física de H₂S, bem como os fenômenos subsequentes são comprometidos. Isso explicaria por que a adsorção de H₂S diminuiu significativamente nas referidas amostras.

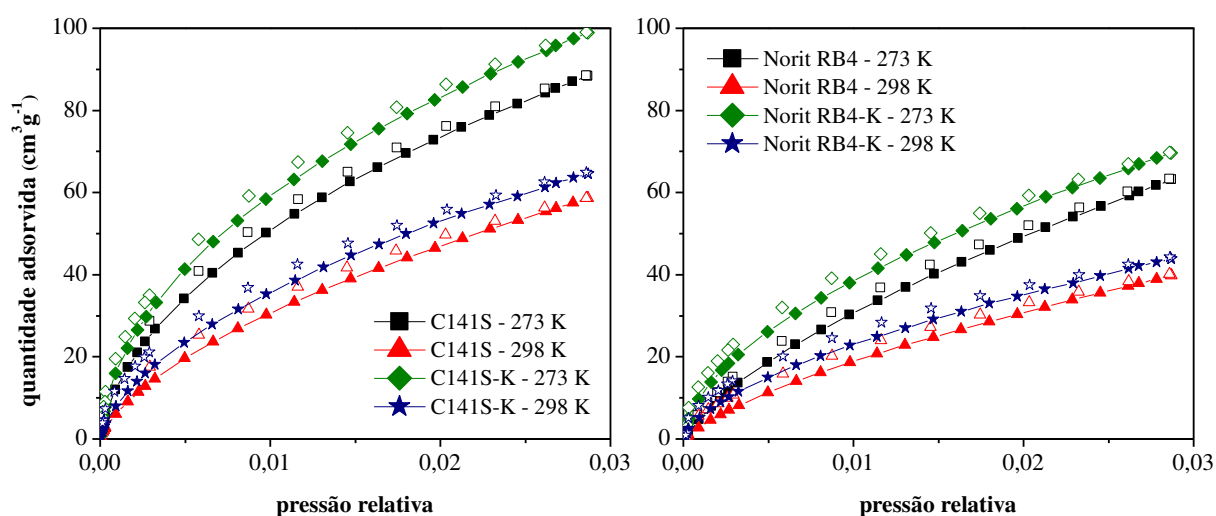
Em relação à amostra Norit RB4, comparando-se as duas últimas colunas, observa-se que a quantidade de H₂S que deixa de ser adsorvida é equivalente à faixa de adsorção física teórica do material, o que representa um indício de que a fisissorção é o mecanismo predominante de adsorção no carbono Norit RB4, e que esta ocorre essencialmente na faixa de ultramicroporos de 4 Å. Tal resultado corrobora com a hipótese de que o Norit RB4 é um carbono com pouca incidência de metais e outros sítios catalíticos, no que sua estrutura porosa

favorece a adsorção física. Em um recente estudo, Gonçalves *et al.* (2018) obtiveram resultado semelhante ao modelar um carbono ativado estritamente microporoso, o Desorex K43, em dois poros representativos de 4 e 5,9 Å. Eles observaram que a quantidade total de H₂S teórica que poderia ser adsorvida no Desorex K43 era similar à que foi medida experimentalmente por Menezes *et al.* (2018), indicando que o principal mecanismo de adsorção do carbono era físico.

Todavia, existe a hipótese de que a capacidade de adsorção do H₂S tenha diminuído devido a uma possível reação entre o CO₂ e o KOH impregnado, o que comprometeria a adsorção química entre o H₂S e o KOH. Esta foi a conclusão reportada por Sitthikhankaew *et al.* (2014) ao avaliarem os efeitos da presença de CO₂ na adsorção de H₂S em um carbono ativado impregnado com KOH. Os ensaios de adsorção foram feitos a 303 K e observou-se que o tempo de retenção e a capacidade de adsorção de H₂S diminuíram na presença de CO₂.

A fim de eliminar a hipótese de que o CO₂ poderia estar reagindo com a superfície dos materiais, isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ na temperatura dos ensaios foram realizadas para todas as amostras e apresentaram reversibilidade, indicando que não ocorre adsorção química do CO₂ com o KOH nos ensaios dinâmicos (Figura 14). As isotermas, além disso, foram comparadas com as obtidas a 273 K, e observou-se que ocorre diminuição da quantidade adsorvida de CO₂ com o aumento da temperatura. Menezes *et al.* (2018) também realizaram isotermas de CO₂ em diferentes temperaturas e observaram os mesmos resultados apresentados aqui, eliminando a hipótese de que o CO₂ reagiria com o Na impregnado em uma de suas amostras.

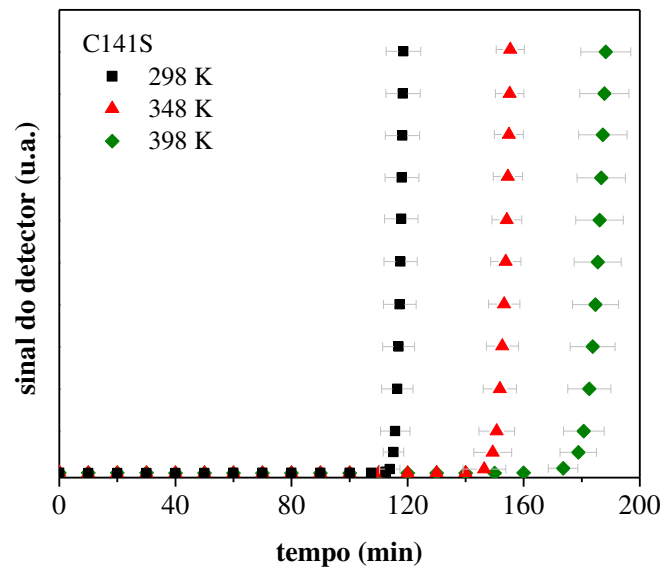
Figura 14 - Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de CO₂ das amostras C141S, C141S-K, Norit RB4 e Norit RB4-K a 273 e 298 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

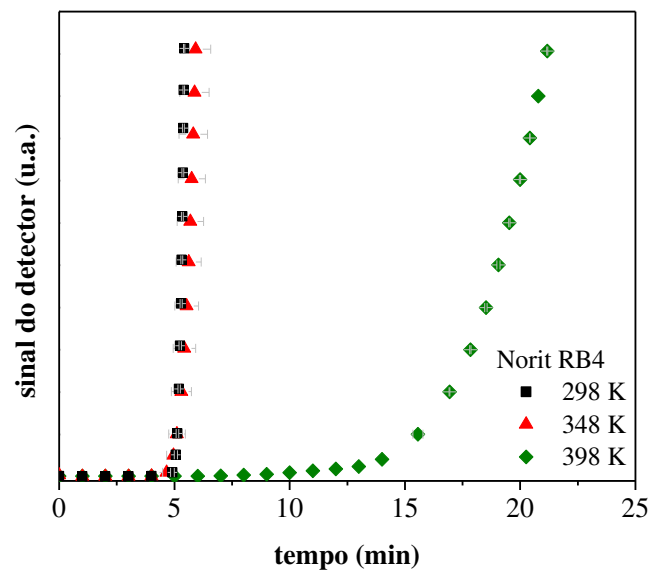
A fisissorção é um processo exotérmico, sendo, portanto, desfavorecida com o aumento da temperatura. Dessa forma, o efeito da temperatura foi estudado nas amostras não modificadas com a finalidade de se avaliar o principal mecanismo de retenção de H₂S nas mesmas. Assim, foram realizados ensaios de adsorção monocomponente de H₂S a 298, 348 e 398 K nas amostras C141S e Norit RB4 (Figuras 15 e 16).

Figura 15 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S na amostra C141S a 298, 348 e 398 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 - Curvas de *breakthrough* dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S na amostra Norit RB4 a 298, 348 e 398 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 11 resume o efeito da variação da temperatura nas capacidades de retenção de H₂S nas amostras C141S e Norit RB4.

Tabela 11 - Resumo das capacidades de retenção de H₂S das amostras para as temperaturas de 298, 348 e 398 K.

Amostras	q_{bt} (mg g⁻¹)		
	298 K	348 K	398 K
C141S	4,36	5,37	6,37
Norit RB4	0,22	0,22	0,82

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como é mostrado na Figura 15, ocorreu um aumento do tempo de retenção de H₂S com a temperatura na amostra C141S. Esse comportamento já era esperado para a referida amostra, devido às características do material e ocorrência de potássio na sua composição antes da impregnação, o que sugere favorecimento de adsorção química com o aumento da temperatura. De fato, como mostra a Tabela 11, a capacidade de retenção de H₂S para a amostra C141S aumentou cerca de 46% de 298 para 398 K. Já para a amostra Norit RB4, como mostra a Figura 16, o tempo de retenção de H₂S aumenta a partir de 348 K. De fato, observa-se que a capacidade de adsorção de H₂S se manteve de 298 para 348 K, aumentando apenas a partir de 348 K, isto é, em temperaturas elevadas, pode ter ocorrido uma diminuição da energia de ativação, favorecendo as reações químicas entre o H₂S e os metais Fe e Ca, presentes na composição do material (mesmo em baixa quantidade). Estes resultados sugerem que na amostra C141S, o H₂S passe a ser removido principalmente através de um mecanismo de adsorção química em todas as temperaturas estudadas. Enquanto que na amostra Norit RB4, a quimissorção é dominante para temperaturas acima de 348 K, sendo a fisissorção ainda o principal mecanismo entre 298 e 348 K.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, serão abordadas as conclusões acerca dos resultados obtidos neste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Visando a remoção de H₂S do biogás, neste trabalho foram realizados experimentos em leito fixo para avaliar o efeito dos ultramicroporos e da química da superfície de duas amostras comerciais de carbono ativado – com e sem impregnação química – nos mecanismos de adsorção de H₂S. As conclusões em relação aos resultados obtidos são as seguintes:

- As isotermas de N₂ a 77 K indicaram que todas as amostras apresentaram área superficial e microporosidade elevadas, características interessantes para a adsorção de gases como o H₂S.
- As isotermas de CO₂ a 273 K mostraram que a impregnação pode ter alterado a estrutura microporosa dos materiais, especialmente na formação de ultramicroporos.
- A análise por FRX permitiu observar que as matrizes foram impregnadas por KOH, devido ao aumento da quantidade de potássio nas amostras.
- Os dados obtidos a partir dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S a 298 K e 1 bar permitiram observar que todas as amostras apresentaram um aumento na capacidade de adsorção após a impregnação com KOH, o que pode ser devido tanto à espécie química impregnada, potássio, quanto à quantidade de ultramicroporos que aumentou após a modificação.
- Ambas as matrizes carbonáceas apresentaram metais em sua superfície com o potencial de catalisar reações químicas com o H₂S. Todavia, sendo a análise por FRX semiquantitativa, não foi possível medir a quantidade precisa desses metais. A partir dos ensaios de adsorção monocomponente de H₂S a 298 K e 1 bar, inferiu-se que a maior capacidade de adsorção de H₂S na amostra C141S em relação à amostra Norit RB4 poderia estar relacionada à ocorrência dos metais K e Fe na superfície do carbono

C141S, além da presença dos ultramicroporos na amostra, que estavam em quantidade significativa para contribuir com a retenção de H_2S . Enquanto que no caso da amostra Norit RB4, sugeriu-se que os metais Fe e Ca, presentes na superfície do material, não estavam em quantidade suficiente a ponto de contribuir com o aumento da retenção de H_2S por quimissorção, além de apresentar um teor de ultramicroporos menor em relação à amostra C141S, o que explicaria sua baixa capacidade de retenção de H_2S .

- Dados teóricos obtidos através de simulação molecular permitiram observar que a fisissorção é o mecanismo predominante na amostra Norit RB4, sendo a quantidade adsorvida de H_2S teórica similar à medida experimental, enquanto que nas demais amostras, outros mecanismos na retenção de H_2S estão envolvidos, além de adsorção física.
- Os dados obtidos a partir dos ensaios de adsorção multicomponente de H_2S a 298 K e 1 bar mostraram uma diminuição da capacidade de adsorção de H_2S para todas as amostras, indicando que o H_2S teve pouco ou nenhum acesso aos poros preenchidos pelo CO_2 . Com os dados teóricos de quantidade adsorvida de H_2S , obtidos por simulação molecular, foi possível concluir que o preenchimento dos ultramicroporos pelo CO_2 comprometeu não só a adsorção física de H_2S nesses poros, mas também outros mecanismos que contribuía para a maior parte da adsorção de H_2S na superfície das amostras C141S, C141S-K e Norit RB4-K, evidenciando que esses poros são fundamentais para que todos esses mecanismos possam ocorrer.
- A reversibilidade nas curvas de adsorção e dessorção das isotermas de CO_2 a 273 e 298 K, realizadas em todas as amostras, bem como a diminuição da quantidade adsorvida de CO_2 com o aumento da temperatura, permitiram concluir que o CO_2 é quimicamente inerte perante a superfície dos materiais.
- O estudo da variação da temperatura permitiu observar que a quimissorção é o principal mecanismo de adsorção na amostra C141S, e que esta aumenta com a temperatura. Enquanto que na amostra Norit RB4, a quimissorção só é dominante a partir de 348 K.

5.2 Trabalhos futuros

- Submeter as amostras a uma análise de FRX quantitativa com o objetivo de avaliar a química da superfície de maneira precisa.
- Caracterizar os materiais após a adsorção de H_2S com a finalidade de se observar possíveis alterações nos adsorventes, bem como a deposição dos produtos decorrentes da quimissorção de H_2S .
- Avaliar a regenerabilidade dos adsorventes através de processos cíclicos de adsorção de H_2S .

REFERÊNCIAS

- ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 4, p. 686-692, fev. 2000.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and *breakthrough* curves. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 49, n. 3, p. 205-216, maio 2006.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide**. 2016. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=389&tid=67#top>>. Acesso em: 5 dez. 2017.
- 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**, [s.l.], v. 41, n. 4, p. 672-679, fev. 2002.
- BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: Importance of prehumidification. **Carbon**, [s.l.], v. 39, n. 15, p. 2303-2311, dez. 2001.
- BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 44, n. 3, p. 530-538, fev. 2005.
- BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MACQUARRIE, S. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 81, p. 1705-1720, jan. 2018.
- BANDOSZ, T. J. *et al.* Unmodified versus caustics-impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage treatment plants. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 6, p. 1069-1074, mar. 2000.
- BANDOSZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **Carbon**, [s.l.], v. 37, n. 3, p. 483-491, fev. 1999.
- BARCZAK, M. *et al.* Exploring the effect of ultramicropore distribution on gravimetric capacitance of nanoporous carbons. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 275, p. 236-247, jun. 2018.
- BARELLI, L. *et al.* Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 42, n. 15, p. 10341-10353, abr. 2017.
- BECKHOFF, Burkhard *et al.* **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006. 863 p.
- BRETSCHNEIDER, Boris.; KURFURST, Jiří. **Air pollution control technology**. 1. ed. Amsterdam, Nova Iorque: Elsevier, 1987. 296 p.

BURBANK, H. M.; QIAN, M. C. Volatile sulfur compounds in Cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, [s.l.], v. 1066, n. 1-2, p. 149-157, fev. 2005.

CALDWELL, S. J. *et al.* Carbon dioxide separation from nitrogen/hydrogen mixtures over activated carbon beads: Adsorption isotherms and *breakthrough* studies. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 29, n. 6, p. 3796-3807, 5 jun. 2015.

CALVO-MUÑOZ, E. M. *et al.* Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO₂ capture under post-combustion conditions. **Frontiers in Materials**, [s.l.], v. 3, p. 1-14, 19 maio 2016.

CASCO, M. E. *et al.* Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure. **Carbon**, [s.l.], v. 67, p. 230-235, fev. 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 & Fuels**, [s.l.], v. 30, n. 11, p. 9596-9604, 11 out. 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**, [s.l.], v. 1136, n. 1, p. 89-98, dez. 2006.

CECEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 406 p.

CHEN, Q. *et al.* Role of pore structure of activated carbon fibers in the catalytic oxidation of H₂S. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 49, n. 7, p. 3152-3159, 7 abr. 2010.

CHOO, H. S.; LAU, L. C.; MOHAMED, A. R.; LEE, K. T. Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, [s.l.], v. 8, n. 6, p. 741-753, dez. 2013.

CHOU, C. H. S. J. **Hydrogen sulfide: Human health aspects**. Geneva: World Health Organization, 2003. 37 p.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

EL-MELIH, A. M.; AL SHOAIBI, A.; GUPTA, A. K. Reformation of hydrogen sulfide to hydrogen in the presence of xylene. **Applied Energy**, [s.l.], v. 203, p. 403-411, out. 2017.

FENG, W. *et al.* Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: Effect of pore structure and surface chemistry. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 24, p. 9744-9749, dez. 2005.

GEŚIKIEWICZ-PUCHALSKA, A. *et al.* Improvement of CO₂ uptake of activated carbons by treatment with mineral acids. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 309, p. 159-171, fev. 2017.

GONÇALVES, D. V. *et al.* Prediction of the monocomponent adsorption of H₂S and mixtures with CO₂ and CH₄ on activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 559, p. 342-350, dez. 2018.

GOR, G. Y. *et al.* Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. **Carbon**, [s.l.], v. 50, n. 4, p. 1583-1590, abr. 2012.

HAKAWATI, R. *et al.* What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport?. **Applied Energy**, [s.l.], v. 206, p. 1076-1087, nov. 2017.

HARTZOG, D. G.; SIRCAR, S. Sensitivity of PSA process performance to input variables. **Adsorption**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 133-151, 1995.

HUANG, C.; CHEN, C.; CHU, S. Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 136, n. 3, p. 866-873, 25 ago. 2006.

KHAN, I. U. *et al.* Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 150, p. 277-294, out. 2017.

KISHORE, G. R.; SREE, R. P.; KRISHNA, D. Industrial wastes as adsorbents for the removal of chromium from waste water: A review. **International Journal of Chemical Sciences**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 1371-1384, 2013.

KWIATKOWSKI, M.; BRONIEK, E. An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 529, p. 443-453, set. 2017.

LATOSOV, E. *et al.* Corrosive effects of H₂S and NH₃ on natural gas piping systems manufactured of carbon steel. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 128, p. 316-323, set. 2017.

LUCENA, S. M. P. *et al.* Molecular simulation of the accumulation of alkanes from natural gas in carbonaceous materials. **Carbon**, [s.l.], v. 61, p. 624-632, set. 2013.

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

MADANI, S. H. *et al.* Pore size distributions derived from adsorption isotherms, immersion calorimetry, and isosteric heats: A comparative study. **Carbon**, [s.l.], v. 96, p. 1106-1113, jan. 2016.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. In: II SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 2., 2005, Resende. **Simpósios...** Resende: AEDB, 2005. p. 612-618.

MELJAC, L.; PERIER-CAMBY, L.; THOMAS, G. Creation of active sites by impregnation of carbon fibers: Application to the fixation of hydrogen sulfide. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 274, n. 1, p. 133-141, jun. 2004.

MENEZES, R. L. C. B. *et al.* Insights on the mechanisms of H₂S retention at low concentration on impregnated carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 57, n. 6, p. 2248-2257, 30 jan. 2018.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 152, p. 163-171, abr. 2012.

PRESSER, V. *et al.* Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 4, n. 8, p. 3059-3066, 2011.

RAVIKOVITCH, P. I. *et al.* Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. **Langmuir**, [s.l.], v. 16, n. 5, p. 2311-2320, mar. 2000.

ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth Stafford William. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 1999. 467 p.

ROUQUEROL, Françoise *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications**. 2. ed. Londres: Academic Press, 2014. 646 p.

RUBRIGHT, S. L. M.; PEARCE, L. L.; PETERSON, J. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. **Nitric Oxide**, [s.l.], v. 71, p. 1-13, dez. 2017.

RUTHVEN, Douglas Morris. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: KARGE, Hellmut G.; WEITKAMP, Jens (Ed.). **Molecular Sieves: Adsorption and Diffusion**, v. 7. Berlim, Heidelberg: Springer, 2008. Cap. 1. p. 1-43.

RUTHVEN, Douglas Morris. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984. 453 p.

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

SAKANISHI, K. *et al.* Simultaneous removal of H₂S and COS using activated carbons and their supported catalysts. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 104, n. 1, p. 94-100, jun. 2005.

SANTIAGO, Rafaelle Gomes. **Sílica mesoporosa funcionalizada com APTES para captura de CO₂ em cenários de pós-combustão: Um estudo em leito fixo**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Desulfurization of digester gas on wood-based activated carbons modified with nitrogen: Importance of surface chemistry. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 22, n. 2, p. 850-859, mar. 2008.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Role of microporosity and nitrogen functionality on the surface of activated carbon in the process of desulfurization of digester gas. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 112, n. 12, p. 4704-4711, mar. 2008.

SETHIA, G.; SAYARI, A. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. **Carbon**, [s.l.], v. 99, p. 289-294, abr. 2016.

SETHIA, G.; SAYARI, A. Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. **Carbon**, [s.l.], v. 93, p. 68-80, nov. 2015.

SITTHIKHANKAEW, R. *et al.* Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 124, p. 249-257, ago. 2014.

SONG, T. *et al.* Effect of micropore and mesopore structure on CO₂ adsorption by activated carbons from biomass. **New Carbon Materials**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 156-166, abr. 2015.

SRIVASTAVA, N. C.; EAMES, I. W. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 18, n. 9-10, p. 707-714, set. 1998.

THANAKUNPAISIT, N.; JANTARACHAT, N.; ONTHONG, U. Removal of hydrogen sulfide from biogas using laterite materials as an adsorbent. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 138, p. 1134-1139, out. 2017.

THOMAS, K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials?. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 120, n. 3-4, p. 389-398, 28 fev. 2007.

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**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, jan. 2015.

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

VIKROMVARASIRI, N. *et al.* Hydrogen sulfide removal from biogas by biotrickling filter inoculated with *Halothiobacillus neapolitanus*. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 42, n. 29, p. 18425-18433, jul. 2017.

WANG, K. *et al.* A thiophene-containing covalent triazine-based framework with ultramicropore for CO₂ capture. **Journal of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 5, p. 902-908, set. 2017.

WATSUNTORN, W. *et al.* Hydrogen sulfide oxidation under anoxic conditions by a nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacterium isolated from the Mae Um Long Luang hot spring, Thailand. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 124, p. 196-205, out. 2017.

WIHEEB, A. D. *et al.* Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. **Reviews in Chemical Engineering**, [s.l.], v. 29, n. 6, p. 449-470, jan. 2013.

XIAO, Y. *et al.* Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 153, n. 3, p. 1193-1200, 30 maio 2008.

YAN, R. *et al.* Influence of surface properties on the mechanism of H₂S removal by alkaline activated carbons. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 316-323, jan. 2004.

ZENG, Y. *et al.* Biogas desulfurization under anoxic conditions using synthetic wastewater and biogas slurry. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 133, p. 247-255, set. 2018.

ZHANG, C. *et al.* Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 38, n. 22, p. 9243-9250, jul. 2013.

ZHANG, X. *et al.* H₂S-Selective catalytic oxidation: Catalysts and processes. **ACS Catalysis**, [s.l.], v. 5, n. 2, p. 1053-1067, 14 jan. 2015.

ZHANG, Z. *et al.* Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 15, n. 7, p. 2523-2529, 2013.

ZHOU, K.; CHAEMCHUEN, S.; VERPOORT, F. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 79, p. 1414-1441, nov. 2017.