

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

EDUARDO ZIGLIOLI

**ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO
ADSORVENTES HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's),
CARVÃO ATIVADO E POLÍMERO MACRONET MN200**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
PPGTAMB**

**MEDIANEIRA
2020**

EDUARDO ZIGLIOLI

**ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO
ADSORVENTES HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's), CARVÃO
ATIVADO E POLÍMERO MACRONET MN200**

STUDY OF BIOGAS DESULFURIZATION USING LAYERED DOUBLE
HYDROXIDES (LDH's) ADSORVENTS, ACTIVATED CARBON AND
MACRONET MN200 POLYMER

Trabalho de Dissertação apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Medianeira.

Orientador: Ilton José Baraldi

Coorientadora: Renata Mello Giona

**MEDIANEIRA
2020**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Ziglioli, Eduardo

Estudo Da Dessulfurização De Biogás Utilizando Adsorventes Hidróxidos Duplos Lamelares (Hdl's), Carvão Ativado E Polímero Macronet Mn200/ Eduardo Ziglioli. – Medianeira, 2020.
1 arquivo de texto (64 f):PDF/A ;3,05MB.

Orientador: Ilton José Baraldi

Coorientador: Renata Mello Giona

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2020.

Inclui bibliografias.

1.Adsorção. 2.Energia – Fontes alternativas. 3.Recursos energéticos. 4.Tecnologias Ambientais - Dissertações I. Baraldi, Ilton José, orient. II.Giona, Renata Mello, coorient. III.Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Medianeira

Bibliotecária/Documentalista:

Marci Lucia Nicodem Fischborn – CRB-9/1219

TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO ADSORVENTES HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL'S), CARVÃO ATIVADO E POLÍMERO MACRONET MN200

Por

EDUARDO ZIGLIOLI

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 horas, do dia 13 de agosto de dois mil e vinte, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho: **Aprovado.**

Prof. Dr. Ilton José Baraldi (Orientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Renata Mello Giona (Coorientadora – UTFPR)

Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dr. Edson Antônio da Silva (Membro Externo - UNIOESTE)

**A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do
Programa**

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus por estar presente em nossas vidas, cuidando de todos os seres, e nos abençoando com o dom de viver, aprender e amar.

Gostaria de agradecer a minha família, aos meus pais que sempre me motivaram a estudar, Roberto Ziglioli e Andreia Aparecida da Silva, a minha segunda mãe Célia de Mello que sempre me apoiou em minha carreira estudantil, aos meus irmãos Roberto, Marcelo, Rafael, Ricardo, Mariane e Maria Carolina, e aos demais familiares que sempre estiveram presente na minha vida.

Ao meu orientador Ilton José Baraldi, que esteve sempre presente durante toda minha trajetória no mestrado, e sempre me apoiou ou motivou, como um verdadeiro orientador, gostaria de agradecer aos conselhos, as conversas e a dedicação que teve para me orientar. A minha coorientadora Renata Mello Giona, que auxiliou e muito para o desenvolvimento deste trabalho.

A uma pessoa muito especial que apareceu no meio desta etapa da minha vida, Letícia Beatriz Veiga, que me ajudou muito a crescer como pessoa, e me apoiou muito para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos de infância, Luis da Rosa, Yago Marcon Bet, Lucas Hister, Paulo César Maldaner, Ana Paula Zanella, Eduardo Giaretta, que sempre estiveram me apoiando nos bons momentos e maus momentos, e também aos amigos e colegas que conheci durante a trajetória da vida.

Aos meus amigos de Graduação, Aline Cavalli, Paula Remor, João Alino, Jhenifer Bastos, Jadiane Cavaller, Flávio Piekarzewicz e Gabriel Papp que apesar de hoje estarmos distantes devido aos rumos que a vida toma, dividiram muitos momentos de estudos, conhecimentos, e diversão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Gostaria de Agradecer a UTFPR-PPGTAMB, pela assistência e a estrutura disponibilizada, a Granja São Pedro Colombari por disponibilizar seus biodigestores para experimentos.

RESUMO

ZIGLIOLI, Eduardo. **ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO ADSORVENTES HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's), CARVÃO ATIVADO E POLÍMERO MACRONET MN200**. 2020. 74 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

O consumo de energia elencado ao desenvolvimento tecnológico vem resultando em incertezas quanto a geração energética. Nesse cenário, a produção de energia a partir do biogás gerado por digestão anaeróbia mostra-se uma excelente alternativa. O biogás é uma mistura gasosa, que contém metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), pequenas frações de sulfeto de hidrogênio (H_2S), e outros constituintes. Para a sua utilização em motogeradores, é recomendado purificá-lo, a fim de evitar danos ao gerador, corrosão nas instalações e a emissão de óxidos de enxofre (SO_x) na atmosfera. A adsorção é um processo físico ou químico que pode ser utilizado para a remoção de poluentes em pequenas concentrações. O estudo avaliou alguns adsorventes no processo de dessulfurização do biogás (remoção de H_2S), para uso em motogeradores. Os adsorventes estudados foram Macronet™ MN200 (Purolite), Carvão Ativado, e nove diferentes Hidróxidos Duplos Lamelares sintetizados na UTFPR-MD. Os estudos foram realizados em bancada com biogás sintético em frascos de 20 e 100 mL, posteriormente em um biodigestor, sendo acoplada uma coluna de adsorção de pequena escala com controle de vazão. Os testes iniciais de bancada foram para avaliar seletividade de $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ e CO_2/CH_4 e capacidade de remoção e capacidade de dessorção. Com esses resultados, decidiu-se selecionar apenas três adsorventes para continuar os estudos sendo eles: Macronet™ MN200 (Purolite), Carvão Ativado e o HDL $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HDL Mg/Al 4:1 CTAB que tiveram os seguintes resultados em bancada para capacidade de remoção 0,0463; 186; 246 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{ads}}$. O biodigestor utilizado se encontra em uma granja e tem uma produção média de $60\text{m}^3/\text{hora}$ de biogás, onde instalou-se um leito fixo ($D=10\text{cm}$, $H=40\text{cm}$) acoplado ao biodigestor e a vazão controlada por rotâmetro. Os resultados de adsorção específica para os adsorventes selecionados foram de 1,91; 71,5 e $459,42\text{mg}_{(\text{H}_2\text{S})}\cdot\text{g}^{-1}_{(\text{ads})}$ respectivamente. Os resultados de dessorção demonstraram que o adsorvente Macronet™ MN200 (Purolite) é dessorvido por aquecimento na temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C}$, o adsorvente Carvão Ativado na mesma temperatura perdeu eficiência a cada ciclo, já o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HDL Mg/Al 4:1 CTAB praticamente não foi regenerado por aquecimento a $130\text{ }^\circ\text{C}$.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia; Adsorção; Purificação; leito fixo

ABSTRACT

ZIGLIOLI, Eduardo. STUDY OF BIOGAS DESULFURIZATION USING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH's) ADSORVENTS, ACTIVATED CARBON AND MACRONET MN200 POLYMER. 2020. 74 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

Energy consumption listed in technological development has resulted in uncertainties regarding energy generation. In this scenario, the production of energy from biogas generated by anaerobic digestion is an excellent alternative. Biogas is a gaseous mixture containing methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), small fractions of hydrogen sulfide (H₂S), and other elements. For use in motor generators, it is recommended to purify it in order to avoid damage to the generator, corrosion in the installations and the emission of sulfur oxides (SO_x) into the atmosphere. Adsorption is a physical or chemical process that can be used for the removal of pollutants in small concentrations. The study had the evaluation of some adsorbents in the process of desulfurization of biogas (removal of H₂S), for use in motor generators. The adsorbents studied were MacronetTM MN200 (Purolite), Activated Carbon, and nine different Lamellar Double Hydroxides synthesized in UTFPR-MD. The studies were carried out on a bench with synthetic biogas in 20 and 100 mL vials, later in a biodigester, and a small-scale adsorption column with flow control was coupled. The initial bench tests were to evaluate selectivity of H₂S/CH₄ and CO₂/CH₄, removal capacity and desorption capacity, with these results it was decided to select only three adsorbents to continue the studies: MacronetTM MN200 (Purolite), Activated Carbon and HDL Fe₃O₄@HDL Mg/Al 4:1 CTAB that had the following results on the bench for removal capacity 0.0463; 186; 246 mgH₂S/gads. The biodigester used is in a farm and has an average production of 60m³/hour of biogas, where a fixed bed (D=10cm, H=40 cm) was installed coupled to the biodigester and the flow controlled by rotameter. The results of specific adsorption for the selected adsorbents were 1.91; 71.5 and 459.42 mg (H₂S).g⁻¹(ads) respectively. The results of desorption showed that the adsorbent MacronetTM MN200 (Purolite) is desorbed by heating at 130 °C, the adsorbent Activated Carbon at the same temperature lost efficiency every cycle, since the adsorbent Fe₃O₄@HDL Mg/Al 4:1 CTAB was practically not regenerated by heating at 130 °C.

Keywords: Anaerobic digestion; Adsorption; Purification; fixed bed

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Relação de Qualidade de Vida (QV) e Consumo de energia per capita (CEPC) no mundo.	7
Figura 2: Matriz Energética e Elétrica do Brasil.....	8
Figura 3: Matriz Energética e Elétrica do Mundo.....	9
Figura 4: Esquema de digestão anaeróbia.....	14
Figura 5: Representação de adsorvente e adsorbato em processo de adsorção	18
Figura 6: Esquema de hidróxidos duplos em camadas.	20
Figura 7: Gráfico de Isotermas de adsorção	22
Figura 8: Exemplo de curva de <i>Breakingpoint</i>	24
Figura 9: Modelo inicial do experimento.	28
Figura 10: Modelo Final do experimento.	29
Figura 11: Leito Fixo de Adsorção.....	34
Figura 12: Frasco Drechsel	35
Figura 13: Compressor.....	36
Figura 14: Fluxograma dos testes contínuos com biogás.	37
Figura 15: Concentração de CH ₄ e CO ₂ com o tempo na saída da coluna de adsorção (50,0 g de MN200 e fluxo de biogás de 0,5 L.min ⁻¹).	47
Figura 16: Relação entre a concentração de H ₂ S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H ₂ S (C ₀) em função do tempo (50,0 g de MN200 e fluxo de biogás de 0,5 L.min ⁻¹).	47
Figura 17: Concentração de CH ₄ e CO ₂ com o tempo na saída da coluna de adsorção (30,0 g de carvão ativo e fluxo de biogás de 8,0 mL.min ⁻¹).	49
Figura 18: Relação entre a concentração de H ₂ S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H ₂ S (C ₀) em função do tempo (30,0 g de carvão ativado e fluxo de biogás de 8,0 L.min ⁻¹).	50
Figura 19: Concentração de CH ₄ e CO ₂ com o tempo na saída da coluna de adsorção (10,0 g de HDL e fluxo de biogás de 6,0 L.min ⁻¹).	52
Figura 20: Relação entre a concentração de H ₂ S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H ₂ S (C ₀) em função do tempo (10,0 g HDL e fluxo de biogás de 6,0 L.min ⁻¹).	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – OFERTA DE ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO	10
Tabela 2 – Principais adsorventes e suas principais aplicações.....	19
Tabela 3 – Condições estabelecidas dos adsorventes a serem testados em leito fixo	32
Tabela 4 – Resultado da composição de equilíbrio do biogás padrão nos frascos de 20 mL com 0,5 g de adsorvente.....	39
Tabela 5 – Resultado do Teste de Seletividade com os dados da cromatografia gasosa apresentados na Tabela 4.	41
Tabela 6 – Capacidade de remoção dos adsorventes selecionados em teste de bancada (equação 12).....	42
Tabela 7 - Concentração de equilíbrio de H ₂ S em 0,5 g de MN200 em 20 mL de biogás padrão ([H ₂ S] = 1000 ppm)..	44
Tabela 8 - Concentração de equilíbrio de H ₂ S em 0,02 g de CA em Frascos de 100 mL de biogás padrão ([H ₂ S] = 7000 ppm).	45
Tabela 9 – Resultados de equilíbrio de 2 mg de NP41 em concentração de 100 mL de biogás padrão ([H ₂ S] = 1000 ppm)..	45
Tabela 10 – Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H ₂ S no adsorvente MN200.	48
Tabela 11 – Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H ₂ S no adsorvente Carvão ativo.....	51
Tabela 12 – Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H ₂ S no adsorvente HDL.	54
Tabela 13 – Comparação de resultados em Escala de Bancada, Escala real com leito Fixo de Adsorção e Referencial Bibliográfico.....	56

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	6
3.1 ENERGIA NO MUNDO	6
3.2 BIOGÁS	12
3.3 FASES DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	13
3.4 REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NO BIOGÁS	16
3.5 ADSORÇÃO	17
3.6 REMOÇÃO DE H ₂ S POR ADSORÇÃO	24
4. METODOLOGIA	27
4.1 SELEÇÃO DO ADSORVENTE DE PURIFICAÇÃO	27
4.2 SELETIVIDADE	30
4.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE H ₂ S	31
4.4 DESSORÇÃO	32
4.5 TESTES EM LEITO FIXO	33
4.5.1 Procedimento em campo	35
4.5.2 Coleta de Dados em Campo	37
4.5.3 Adsorção específica de H ₂ S no leito fixo	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 SELEÇÃO DO ADSORVENTE	39
5.2 SELETIVIDADE	40
5.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE H ₂ S	42
5.4 DESSORÇÃO	43
5.5 ADSORÇÃO CONTÍNUA EM BIODIGESTOR (Leito Fixo)	46
5.5.1 Adsorvente comercial Macronet™ MN200 (Purolite)	46
5.5.2 Adsorvente Carvão Ativado	49
5.5.3 Adsorvente Hidróxido Duplo Lamelar Magnésio-Bismuto 2:1(NP41)	52
5.6 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS	54
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
7. REFERENCIAL	60

1. INTRODUÇÃO

A energia é um dos principais temas de discussão global, ela está presente no dia a dia do ser humano, gerando qualidade de vida e conforto para toda a sociedade. Devido ao desenvolvimento tecnológico, a demanda de energia está em constante crescimento, constituindo novos desafios para a sua produção.

A produção energética tem como matriz principal os combustíveis fósseis, que possui elevado potencial poluidor devido à emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE). Outras fontes de energias auxiliam na geração energética, podendo ser renováveis ou não. Entre as fontes de energias renováveis podemos citar: potencial hidráulico de rios (hidrelétrica), a fotovoltaica (Solar), ação dos ventos (eólica), ondas marítimas (maremotriz), e conversão de biomassa (biocombustíveis), que são importantes fontes de contribuição energética para o país, e que estão em ascensão no cenário global substituindo lentamente os combustíveis fósseis.

A produção de biogás por digestão anaeróbia é um grande aliado para a geração energética, devido à capacidade de armazenamento do gás, assemelhando-se a fonte hidrelétrica. Outro ponto a destacar é o subproduto gerado chamado de digestato, rico em nutrientes, e pode ser utilizado na lavoura como adubo orgânico.

O biogás tem uma composição média de 45-75% de metano (CH_4), 25-55% de dióxido de carbono (CO_2), 0-0,5% de Sulfeto de hidrogênio (H_2S), uma quantidade variada de água (H_2O) podendo ser de 0 – 12%, e pequenas quantidades de amônia (NH_3), hidrogênio e oxigênio (H_2 , O_2), isto depende da característica do substrato utilizado na produção, e do sistema utilizado para a produção.

O CH_4 gerado serve como combustível de ignição para produzir energia em motogeradores. Gases não desejados como o H_2S e CO_2 , devem ser retirados por processos de purificação do biogás.

O H_2S que é gerado, devido à presença de resíduos que contêm sulfatos, é responsável por corrosões de motores geradores e das tubulações, danificando equipamentos e causando vazamento nas tubulações. A elevada concentração de H_2S tem alta toxicidade, colocando em risco a saúde humana e o meio ambiente em que está inserido.

Já a presença do CO_2 no biogás é fator determinante para o potencial de combustão do mesmo, tendo em vista que quanto maior a presença de CO_2 no biogás, menor será seu potencial de combustão, requerendo assim um elevado consumo de biogás para suprir a necessidade de produção energética.

Embora o CO_2 reduza o poder energético do biogás, o principal composto de estudo é o H_2S que além de causar corrosão nos equipamentos, é responsável pela produção de óxidos de enxofre após a combustão, liberando passivos ambientais na atmosfera.

Para evitar os problemas provenientes dos constituintes indesejados, existem técnicas de purificação capaz de reduzir ou eliminar a presença desses contaminantes, aprimorando o biogás para o uso de sistemas geradores de energia ou no seu consumo direto.

O biogás ao ser purificado, pode ser transformado em biometano, neste caso a geração de eletricidade em motogeradores é otimizada elevando a produção energética. Há ainda a possibilidade de utilização como gás de combustão, substituindo gás natural ou gás liquefeito de petróleo.

Alguns sistemas de purificação como: Coluna de absorção, Coluna de lavagem de gás com catalisador, cinzas de biomassa, sistema fotossintético com microalgas, leito de adsorção ou adsorção por modulação de pressão, podem ser usados entre outros sistemas alternativos. São responsáveis por remover uma porcentagem total ou parcial dos contaminantes do biogás,

possibilitando atender as exigências das resoluções da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para o gás natural comercial.

A ANP possui duas resoluções para os requisitos mínimos de biometano, sendo elas a resolução ANP N° 8, de 2015 e ANP N° 685, de 2017. Para ser considerado biometano é necessário uma fração mínima de 90% de CH₄, e uma presença máxima de 10 mg.m⁻³ de H₂S e 3% de CO₂.

A adsorção é um método eficiente para remoção de compostos indesejados, quando estes se encontram nas concentrações menores que 1% (10.000 ppm), que é o caso do H₂S. A adsorção tem outra vantagem, que é a possibilidade de regeneração do adsorvente após a sua saturação, permitindo a reutilização, reduzindo sensivelmente o custo com os adsorventes.

Para obter-se sucesso na remoção de H₂S de biogás por adsorção, faz-se necessário a utilização de adsorventes com grande seletividade ao H₂S em relação ao CH₄, possibilitando a purificação sem perda de CH₄.

Um adsorvente de baixo custo muito utilizado é o carvão ativado, este possui uma seletividade baixa, adsorvendo todos os componentes do biogás, incluindo o CH₄. Há também adsorventes comerciais com especificidade ao H₂S, consultando a literatura, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's) são citados por possuírem afinidade por compostos ácidos como o H₂S.

Apesar da indústria de adsorventes ser bem desenvolvida, consultando as fichas técnicas dos principais fabricantes (Purolite®, Dow Chemical® e Basf), até o momento não foi desenvolvido adsorventes com finalidade de remover H₂S de uma corrente gasosa e que possa ser regenerado após a sua saturação, mas é pertinente avaliar o adsorvente comercial Macronet™ MN200 recomendado pelo fabricante (Purolite), por existir a possibilidade de cumprir esta função.

Portanto temos como objetivo comparar o desempenho do carvão ativado, HDL's e adsorvente comercial (Macronet™ MN200) para a remoção de

H₂S de uma corrente de biogás, que posteriormente será utilizado para geração de eletricidade em motogeradores.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo identificar adsorventes potenciais para remover H_2S do biogás por adsorção, que irá permitir sua combustão em motogeradores, reduzindo a corrosão dos equipamentos e emissões de óxidos de enxofre (SO_x).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisar e aprimorar uma técnica capaz de identificar adsorventes para a remoção de H_2S de biogás, que possa ser aplicada em escala laboratorial.

- Comprovar a eficiência de remoção dos contaminantes H_2S , pelo adsorvente selecionado.

- Realizar experimentos de adsorção e utilizar um método de cálculo capaz de identificar a quantidade removida de adsorbato (H_2S) pelo adsorvente.

- Selecionar os melhores adsorventes com a técnica escolhida.

- Estudar técnicas de dessorção de H_2S dos adsorventes estudados.

- Montar uma unidade de adsorção em leito fixo com operação contínua para remover H_2S , para que possa ser utilizado em um motogerador (após aumento de escala).

- Comparar os resultados experimentais em bancada com os resultados do leito fixo, para compreender melhor o comportamento dos adsorventes.

3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 ENERGIA NO MUNDO

As transformações na sociedade após a revolução industrial impactaram no elevado crescimento populacional e na demanda energética, que acabou sendo suprida principalmente, por combustíveis fósseis e queima de carvão mineral (PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

As relações entre a sociedade e a energia são descritas pela evolução e produção, cuja energia, em seus diversos ramos é crucial para a realização de atividades humanas e do desenvolvimento tecnológico. Já a sociedade, acabou se tornando refém da energia e, consecutivamente, da tecnologia que se desenvolve rapidamente, alterando o estilo de vida devido aos produtos industriais, equipamentos eletrônicos, equipamentos refrigerantes, e outros; para que o ser humano tenha o maior conforto possível (CALVERT, 2015; WU et al., 2019).

O desenvolvimento econômico e social sofreu grande influência devido a disponibilidade energética, porém, muitas vezes não se consideram as questões ambientais, hora por falta de conhecimento técnico, hora por necessidades específicas e hora por inautenticidade (CHEN; WU, 2016).

Na Figura 1 observa-se que a qualidade de vida (QV) possui uma correlação linear com o logaritmo do consumo de energia per capita (CEPC), e devido ao limite de recursos fósseis disponíveis no planeta, o mercado está tendo que se adaptar e abrir portas para as fontes de energias renováveis, que lentamente começam a emergir na sociedade. Este efeito acaba sendo positivo para as questões sociais, econômicas e ambientais (PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

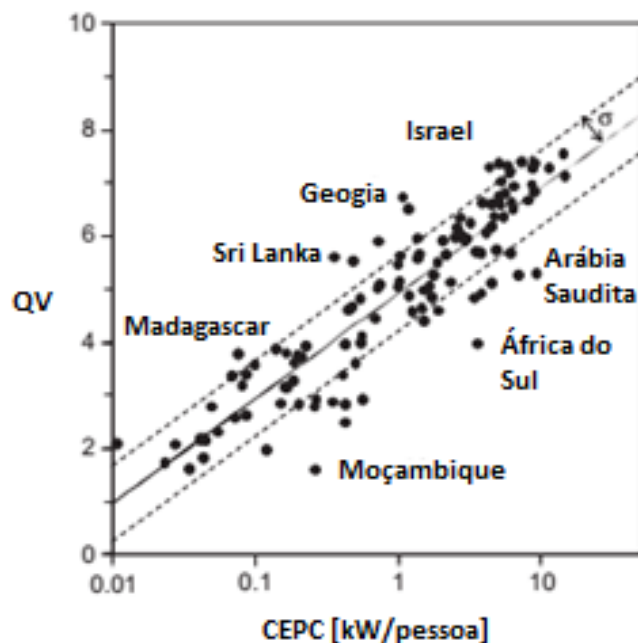


Figura 1: Relação de Qualidade de Vida (QV) e Consumo de energia per capita (CEPC) no mundo.

Fonte :Adaptado de PASTEN; SANTAMARINA, 2012.

Uma condição agravante nesta mudança de matriz energética é a diferença de recursos disponíveis, conhecimento tecnológico e fatores econômicos entre os países. As discussões atuais tendem a favorecer a conservação de recursos e a eficiência de energia até que o mercado se estabilize, pois, o contraste temporal presente para a mudança da demanda energética tem grande variabilidade (PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

Outra condição agravante é a tendência de motores elétricos substituírem os motores a combustão no mercado automobilístico, que poderá ter como resposta uma alteração da matriz energética mundial, podendo gerar um déficit de disponibilidade de energia elétrica (ASSIS et al., 2019; PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

O transporte é responsável pelo consumo de aproximadamente 27% da demanda energética, e de emitir 90% dos GEE devido à combustão do diesel e

gasolina. Os veículos elétricos estão ganhando atenção especial devido o custo do combustível e pela poluição gerada dos veículos a combustão (ASSIS et al., 2019).

Hoje é economicamente inviável trocar um veículo a combustão por um veículo elétrico, porém, estudos apresentam que o cenário econômico tende a mudar, pois, o custo com combustível e os efeitos gerados no meio ambiente como liberação de GEE e ruídos, são mais favoráveis para os veículos elétricos (ASSIS et al., 2019).

Energeticamente a sociedade vai sofrer para se adaptar as tendências que nos esperam, porém, a economia e o meio ambiente devem ser os mais beneficiados com estas mudanças (PASTEN; SANTAMARINA, 2012).

A matriz energética brasileira (Figura 2) é configurada com 43,6% de recursos renováveis, com um potencial hidroelétrico muito significativo (ASSIS et al., 2019). Quando comparado com o cenário mundial (Figura 3), apresenta aspectos positivos quanto a energias renováveis, isto ocorre pelo enorme potencial hidroelétrico do país (MME, 2017).

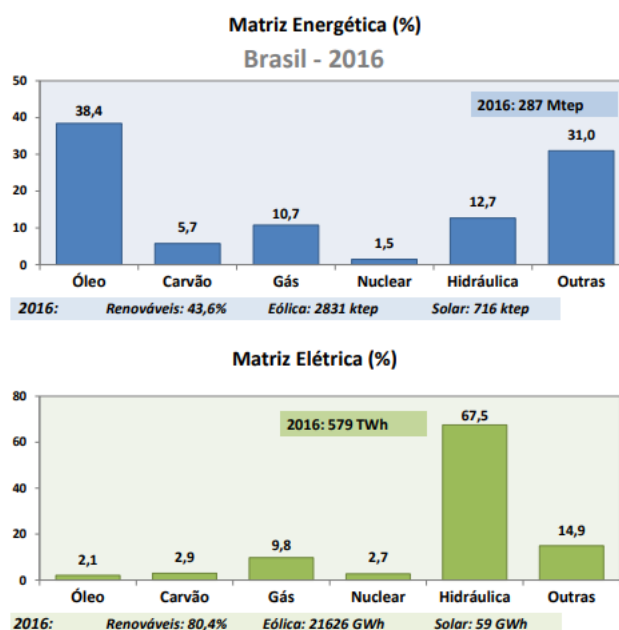


Figura 2: Matriz Energética e Elétrica do Brasil.

Fonte: MME, 2017.

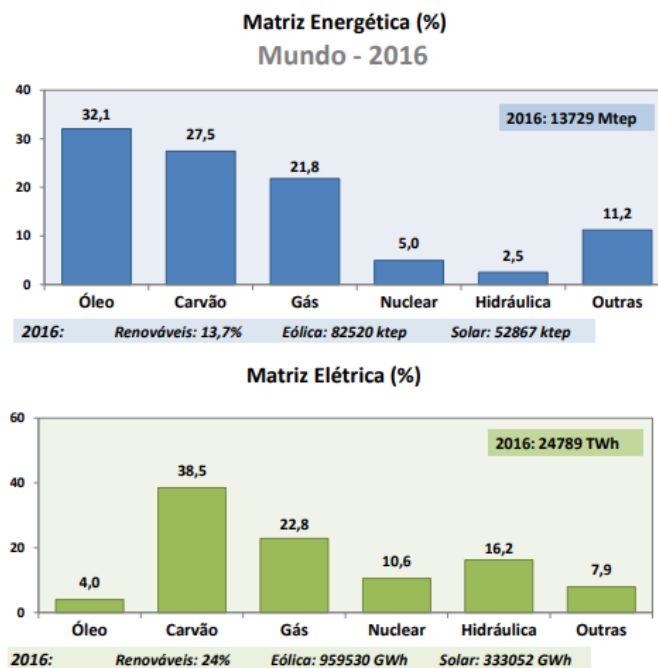


Figura 3: Matriz Energética e Elétrica do Mundo.

Fonte: MME, 2017.

Observando o cenário global de 1973, e de 2017 (Tabela 1), é possível identificar que no Brasil houve grande aumento de produção energética, por hidroelétricas, etanol e gás natural. No Bloco da OCDE, o aumento da energia é de matriz nuclear e de gás natural, e nos demais países apenas do gás natural. Para ambos houve decréscimo para derivados de petróleo, percebendo a mudança do interesse global (MME, 2018).

Tabela 1 – OFERTA DE ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO

FONTE	Brasil		OCDE		Outros		Mundo	
	1973	2017	1973	2017	1973	2017	1973	2017
Derivados de Petróleo (%)	45,6	36,2	52,6	35,9	29,9	25,8	46,1	32,0
Gás Natural (%)	0,4	12,9	18,9	27,6	12,9	20,4	16	22,4
Carvão Mineral (%)	3,2	5,6	22,6	16,5	31,1	35,3	24,6	26,5
Urânio (%)	0,0	1,4	1,3	9,7	0,2	2,3	0,9	5,0
Hidroelétrica (%)	6,1	11,9	2,1	2,3	1,2	2,5	1,8	2,5
Outras não Renováveis (%)	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,3
Outras								
Renováveis Total	44,8	31,2	2,5	7,7	24,7	13,6	10,6	11,3
(%) Biomassa Sólida	44,3	23,9	2,4	4,2	24,7	12	10,5	8,9
Biomassa								
Líquida	0,5	6,1	0,0	1,02	0,0	0,19	0,0	0,63
Eólica	0,0	1,24	0,0	1,12	0,0	0,41	0,0	0,69
Solar	0,0	0,024	0,0	0,64	0,0	0,48	0,0	0,52
Geotérmica	0,0	0,0	0,16	0,64	0,0	0,53	0,1	0,55
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Renováveis (%)	50,8	43,2	4,6	10	26	16,1	12,5	13,8
Total (Mtep)	82,2	293,5	3741	5293	2105	7850	6109	13822

Fonte: MME, 2018.

A matriz energética brasileira possui mais fontes renováveis quando comparado com outros países, porém, ainda não amadureceu fontes de energia renováveis que estão em ascensão no mercado mundial, como solar e eólica, que juntas não chegam a 5% da geração total do país. Isto ocorre, pois essas fontes possuem elevada sazonalidade, e as fontes mais seguras (hidroelétricas, biomassa, derivados de petróleo) possuem alta disponibilidade no país e capacidade de produção energética contínua (CHANG; STARCHER, 2019; LUCENA et al., 2016).

A energia eólica transforma energia cinética gerada pela rotação das turbinas com a ação do vento, em energia elétrica. É necessário ventos de no mínimo $4,6 \text{ m.s}^{-1}$ para que ocorra produção de energia, não sendo seguro depender exclusivamente desta geração (CHANG; STARCHER, 2019).

Já a energia solar, como o próprio nome diz, requer a presença de irradiação solar para gerar eletricidade. As placas fotovoltaicas podem ser caracterizadas como cristalinas ou amorfas, sendo que as placas cristalinas possuem melhor desempenho e normalmente são utilizadas em regiões com menor incidência de sol, porém, o custo de instalação é muito elevado comparado com as placas amorfas. A energia solar requer um estudo prévio, pois, seu desempenho é muito variado, assim como a energia eólica (CHANG; STARCHER, 2019).

O biogás é uma fonte de energia muito semelhante à hidráulica no sentido de poder de armazenamento quando utilizado em condições contínuas, pois, o gás pode ser estocado em um reservatório, quando o consumo é menor que a produção, possuindo uma reserva de biogás para atender as sazonalidades (BLEY JR., 2015).

A Empresa de Pesquisas Energética (EPE) acredita ser essencial introduzir no plano nacional de energia, a geração distribuída de energia aumentando a segurança na matriz energética e abrindo portas para as fontes de energias renováveis, no mercado energético brasileiro (BLEY JR., 2015).

A Geração Distribuída (GD) surgiu, como uma solução para a produção de energia centralizada que domina o cenário há anos, e que em muitos casos se demonstra ineficiente. A idéia é identificar regiões propícias para a geração de determinadas fontes de energia, dividindo assim a matriz energética nacional, cooperando com o conforto da população, a economia e o meio ambiente (ZHOU; HO, 2016).

As estações denominadas *microgrids* são uma forma de geração distribuída, que tem como objetivo inserir diversas fontes de energias renováveis ou não renováveis em pequenas matrizes municipais ou regionais, sendo capaz de fornecer eletricidade à população desta região de forma inteligente e eficiente (ZHOU; HO, 2016).

O conceito de *microgrid* pode ser entendido, por exemplo, quando as matrizes sazonais (solares, eólicas, etc) não possuem capacidade de geração de energia, outras matrizes estáveis, como biogás e hidroelétricas que são passíveis de reservatórios, possam compensar essa não geração, a fim de equilibrar o sistema e estabelecer diretrizes sustentáveis (ZHOU; HO, 2016).

3.2 BIOGÁS

A biodegradabilidade é a capacidade de decomposição de alguns produtos ou subprodutos em substâncias químicas, pela atividade de fungos, bactérias e microrganismos, que se beneficiam para produzir energia e sintetizar aminoácidos, tecidos ou organismos (CARREAS, 2013).

Os resíduos que sofrem biodegradabilidade são apresentados em fase sólida, semissólida ou líquida, e normalmente são resíduos orgânicos, ou subprodutos que permitem processos biológicos de degradação (CARREAS, 2013).

Substratos com elevado teor de matéria orgânica pode ser controlados por atividade bacteriana aeróbia (presença de O_2), ou anaeróbia (ausência de O_2). Quando o controle é realizado por atividade aeróbia percebe-se a estabilização do lodo e produção de gás carbônico, tendo também odor emitido nas vizinhanças do tratamento (GERARDI, 2003).

O tratamento realizado por digestão anaeróbia acaba gerando um filme bacteriológico no sistema, que é responsável por degradar a porção volátil de sólidos, e controlar os agentes patogênicos no lodo ou efluente, tendo como resultado um composto rico em nutrientes chamado de digestato. Outro subproduto gerado é o biogás, que tem em sua composição o gás metano (CH_4), o gás carbônico (CO_2), água (H_2O), e outros constituintes traços não desejados como (NO_x , H_2S) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A produção de biogás por digestão anaeróbia vem como um grande aliado dos agricultores e pecuaristas, pois, além do ganho pela produção energética devido à produção de gás metano, um passivo ambiental que ocorre pelos excrementos dos animais é tratado e transformado em digestato, composto rico em nutrientes de excelente valor para aplicação em lavoura (AL SEADI et al., 2008).

Alguns fatores positivos da utilização de biogás é a redução da emissão de GEE, redução da dependência de combustíveis fósseis, redução de desperdício, produção de energia e de digestato, redução de odor, entre outros benefícios (AL SEADI et al., 2008).

O substrato utilizado para a produção de biogás não precisa ser necessariamente dejetos animais, outros produtos como: subprodutos da produção de alimentos, resíduos orgânicos provenientes de indústrias (origem vegetal ou animal), chorume, lodo de esgoto, culturas energéticas; dentre outros possuem um grande valor agregado para a digestão anaeróbia (AL SEADI et al., 2008).

Toda biomassa que contenha carboidratos, lipídeos, óleos e graxos, celulose, e hemicelulose como componente principal, pode ser utilizado como substratos para digestão anaeróbia. Alguns pontos importantes devem ser levados em consideração para selecionar-se o substrato como: Conteúdo orgânico apropriado para o tipo de fermentação; O valor nutricional adequado para a formação do gás metano; Substrato livre de patógenos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.3 FASES DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia (Figura 4) é um processo complexo, que deve ser entendido para majorar sua produção, e está dividido em quatro fases de degradação (Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese),

envolvendo diversas reações bioquímicas, com famílias distintas de microrganismos e processos biológicos simultâneos (CARREAS, 2013; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

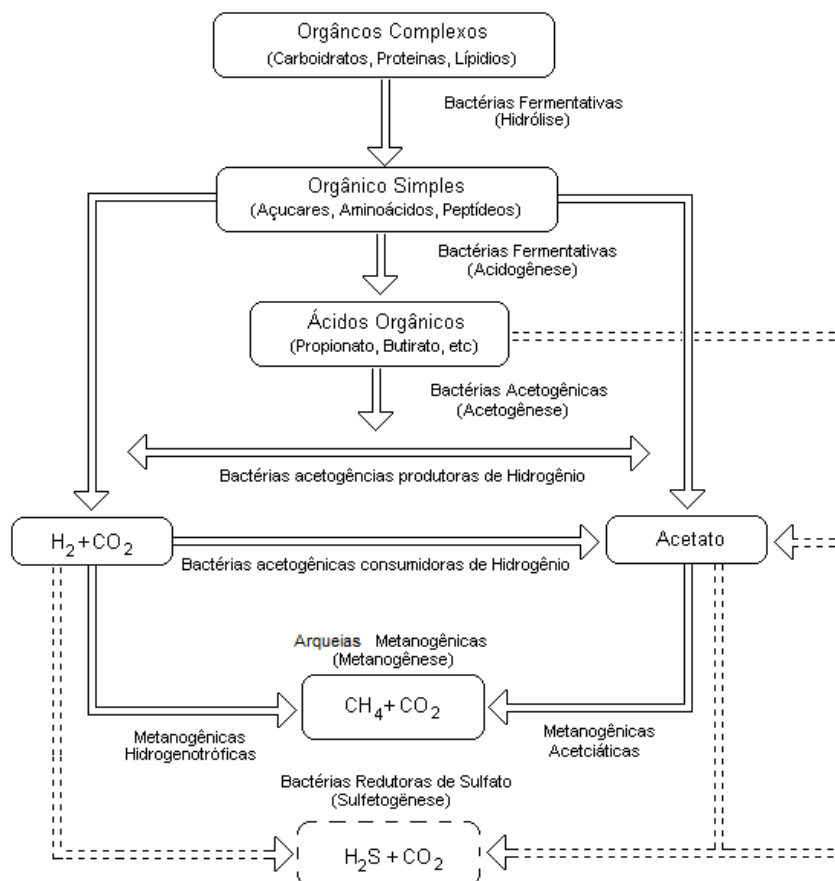


Figura 4: Esquema de digestão anaeróbia.

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

A **Hidrólise** é a primeira etapa do processo, sendo responsável pela quebra das proteínas, carboidratos e lipídeos em aminoácidos, açúcares simples e ácidos graxos respectivamente. Os microrganismos hidrolíticos presentes no biodigestor são responsáveis por segregar as enzimas necessárias, e subsequentemente se aproveitam da energia liberada pela quebra das moléculas do material orgânico solúvel, para si próprias (KARLSSON et al., 2014).

A Segunda fase é conhecida como **Acidogênese** ou **Etapa Fermentativa**, sendo variada conforme o substrato utilizado, e da

disponibilidade de microrganismos presentes. Neste ponto, algumas reações acabam por gerar ácidos orgânicos, alcoóis, amônia, hidrogênio e CO₂. Os ácidos graxos não degradam nessa fase, e o pH do biodigestor acaba decaindo devido à grande quantidade de ácidos presentes (KARLSSON et al., 2014).

A terceira etapa é conhecida como **Acetogênese**, tendo como objetivo transformar os demais produtos da acidogênese em substratos para a metanogênese. As bactérias acetogênicas acabam transformando o ácido propiônico, ácido butírico e alcoóis em H₂, CO₂ e ácido acético. Porém, essas bactérias têm pouca resistência à presença de hidrogênio, portanto, é necessário um auxílio da fase metanogênica para que esta conclua seu ciclo sem comprometer o sistema (CARREAS, 2013; KARLSSON et al., 2014).

Na quarta etapa se tem a formação de metano, sendo conhecida como **Metanogênese**, e tem condições anaeróbias muito restritas e categoricamente classificada como uma reação exergônica. A temperatura, o pH, a taxa de alimentação e as próprias características da matéria prima, são determinantes nesta fase, pois, caso ocorra mudanças bruscas, a comunidade de bactérias metanogênicas desaparecem, e a produção de metano é interrompida (AL SEADI et al., 2008; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Também ocorre a formação do **Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)** por sulfobactérias (redutores de sulfatos). A presença de sulfatos na digestão deve ser controlada, pois, estas bactérias acabam competindo o hidrogênio com as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, comprometendo a estabilidade do biodigestor, e da produção de biogás (CARREAS, 2013; GERARDI, 2003).

Outro ponto é que a presença elevada de H₂S e de sulfobactérias pode acidificar o biodigestor, ocasionando a morte ou inibição das bactérias metanogênicas, comprometendo a produção de biogás como citado acima (GERARDI, 2003).

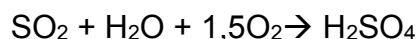
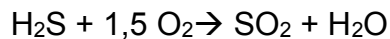
3.4 REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NO BIOGÁS

A presença de H_2S no biogás causa problemas internos e problemas externos, como em tubulações e nos geradores. Isto ocorre, pois o composto é corrosivo e danifica a estrutura de produção, sendo necessária sua remoção. É recomendado que a presença de H_2S não ultrapasse a faixa de 1000 ppm para utilização do biogás em biodigestores (RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2011). Segundo a resolução ANP N° 8, de 2015, a presença máxima de H_2S no biometano deve ser de 10 mg.m^{-3} , sendo assim, possível substituir o Gás Natural Veicular (GNV), e conseqüentemente ser utilizado como combustível em veículos automotores.

A toxicidade letal para os seres humanos devido a presença de H_2S no biogás é de 500 ppm no período de contato de uma hora, outro ponto, é que a geração de biogás com efluentes ricos em sulfatos ocasionam numa concentração média de 2000 a 20000 ppm de H_2S . Logo, são necessárias técnicas de remoção para o controle de produção, a fim de produzir energia com segurança e sustentabilidade (SAN-VALERO et al., 2019).

Quando não se aplica o processo de dessulfurização no biogás pode-se acarretar na emissão dióxido de enxofre (SO_2) após sua combustão, a liberação deste poluente na atmosfera pode contribuir com o aquecimento global, e a presença de chuva ácida na região (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

É possível observar o comportamento de combustão do H_2S na reação a seguir, fomentando a necessidade de remoção do H_2S no biogás, devido à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na atmosfera, proveniente da mistura de SO_2 com H_2O resultante da combustão do biogás, conforme mostrado nas reações químicas a seguir (BAUKAL JR, 2004; GARGUREVICH, 2005).



O H_2S contido no biogás irá sofrer reação de oxidação durante a combustão, tendo emissões SO_x na mesma proporção estequiométrica, gerando impactos ambientais que não deve ser desprezado, mostrando a necessidade de sua remoção antes da combustão (GARGUREVICH, 2005).

ZHUO et al., (2019), investigaram a biodesulfurização de biogás com baixa concentração de H_2S (200 ppmv), utilizando um filtro *biotrickling* de escala laboratorial, o sistema apresentou uma eficiência de remoção de 92,27 % com desvio padrão de 10,3%, sendo uma técnica com potencial para a remoção de baixas concentrações de H_2S no biogás.

HO et al., (2013), investigaram a remoção de alta concentração de H_2S em biogás, por processo químico-biológico. Utilizou-se carvão ativado para imobilizar a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* CP9 no biorreator de escala laboratorial. Os resultados apresentaram uma eficiência de remoção do H_2S de 98%, tendo em vista que a concentração inicial era de 1500 ppm.

3.5 ADSORÇÃO

Adsorção é a transferência de massa, entre um componente da fase fluida que chamamos de adsorbato e uma superfície sólida que chamamos de adsorvente, sendo a Figura 5 uma representação hipotética deste fenômeno. O processo de adsorção é possível devido à existência de forças entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, quando temos um processo físico, é denominada fisiossorção (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

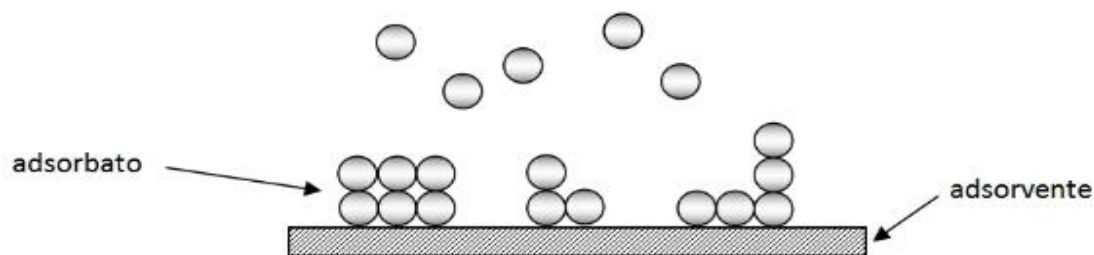


Figura 5: Representação de adsorvente e adsorbato em processo de adsorção.

Fonte: Autoria Própria (2019).

A fisiossorção pode ocorrer por forças elétricas (atrações de íons de cargas opostas) ou pelas forças de Van der Waals, ou ainda outras forças físicas, caracterizando assim uma reação fraca e de fácil reversibilidade (dessorção). A adsorção química ou quimissorção, cujo adsorvente apresenta pontos ativos que interagem com o adsorbato, ocasionando reações químicas nestes pontos, diferente das atrações físicas que são retidos em toda a superfície (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

O que define a qualidade de um adsorvente é sua alta taxa de porosidade, possibilitando que o adsorbato se agregue nas paredes dos poros, outro aspecto de qualidade é a interação que o adsorbato tem com o contaminante de interesse. Os poros geralmente são muito pequenos, tendo como resultados grandes superfícies de contato interno, podendo chegar a valores de área entre 500 a 1000 m²/g (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

A separação do componente de interesse da fase fluida ocorre devido à diferença entre o peso molecular, estrutura, forças iônicas ou pela polaridade das moléculas presentes no sistema. Alguns componentes de interesse possuem resistência maior do que outros, ou simplesmente os poros do adsorvente são pequenos para admiti-los. Em alguns casos o adsorbato é tão grande e resistente que não é possível realizar a separação por completa, causando a adsorção de pequenas porções de componentes indesejados (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Normalmente a adsorção em gases, ocorre devido à necessidade de remoção de contaminantes traços em misturas gasosas. O maior exemplo para esta aplicação está na retirada de compostos que causam corrosão, condensação, ou sub-reações indesejadas (COULSON; RICHARDSON, 2002).

O sucesso na adsorção ocorre quando se possui adsorventes seletivos aos componentes de interesse. Na Tabela 2 podem-se observar alguns adsorventes mais populares e suas aplicações.

Tabela 2 – Principais adsorventes e suas principais aplicações.

Tipo	Aplicação	Referência
Sílica Gel	Secagem de gases, refrigerantes, solventes orgânicos, óleo de transformador.	MOHAMMED <i>et al.</i>, 2018
Alumina ativada	Secagem de gases, solventes orgânicos, óleo de transformador, remoção de HCl em hidrogênio, remoção de fluoretos.	ZHEIVOT <i>et al.</i>, 2015
Carvão ativado	Remoção de nitrogênio do ar, hidrogênio de syngas, eteno de metano e hidrogênio, remoção de SO_x e NO_x, purificação de hélio, purificação de água, compostos halogenados, pesticidas, H₂S.	SURRA <i>et al.</i>, 2019
Zeólitos	Remoção de SO_x, Hg, NO_x, de gases, H₂S, biogás dessulfurização	COSOLI <i>et al.</i>, 2008 / LIU <i>et al.</i>, 2015/ ABDULLAH <i>et al.</i>, 2018 / BARESCHINO <i>et al.</i>, 2020/
Polímeros e Resinas	Cloro, alcoóis, pesticidas, antibióticos, detergentes, recuperação de enzimas e proteínas, remoção de orgânicos de peróxido de hidrogênio.	ALABA <i>et al.</i>, 2018
Adsorção em fase de vapor	Recuperação de solventes orgânicos em tintas, tintas de impressão, revestimento de tecido.	MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005
Adsorventes Metálicos Sintéticos	Remoção de Ácidos, tratamento de poluentes, umidade, H₂S.	CRISTIANO <i>et al.</i>, 2020/ SOKHANVARAN; GOMAR; YEGANEHI, 2019

Fonte: Autoria própria.

Um ótimo adsorvente sintético para compostos ácidos é o Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) (Figura 6), que tem como composição dois hidróxidos de metais em diferentes estados de oxidação em suas camadas, tendo um balanço de cargas mantido por ânions e moléculas de água localizados na

região interlamelar (TOOPS; CROCKER, 2008).

A fórmula geral do adsorvente HDL é $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]A_x/n^m \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Um dos principais minerais utilizados como HDL, é a hidrotalcita que tem como fórmula geral $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0.125} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (OTHMAN; ZAHID; ABASAEED, 2013).

Outro ponto a ser destacado, é que os HDL's possuem flexibilidade na modificação de suas propriedades físicas e químicas, tendo em vista a necessidade de adsorção. É possível então, aperfeiçoar suas propriedades para que ocorra a sorção de determinados compostos de enxofre específicos (TOOPS; CROCKER, 2008).

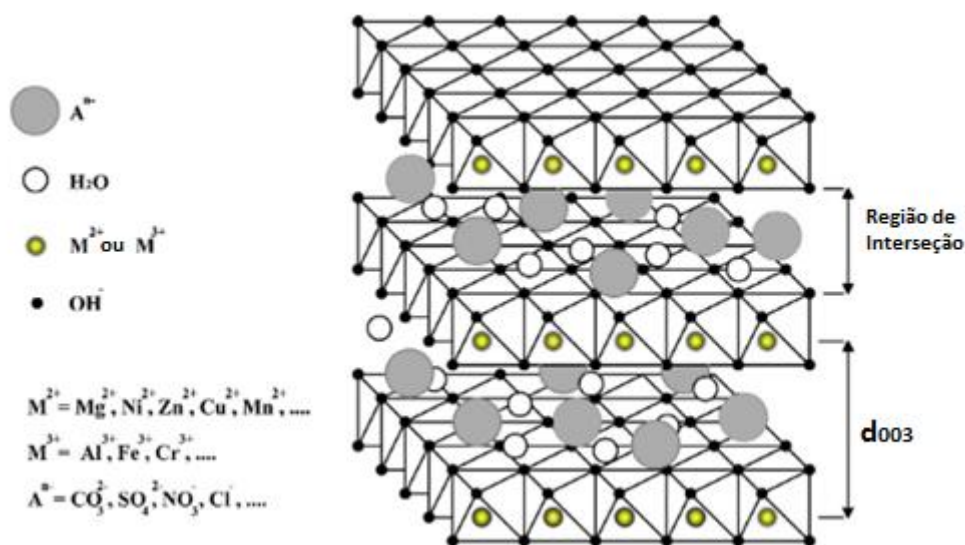


Figura 6: Esquema de hidróxidos duplos em camadas.

Fonte: adaptado de OTHMAN, ZAHID, ABASAEED, 2013.

Quando um adsorvente entra em contato com um fluido, e possui afinidade com um constituinte deste fluido (adsorbato), o processo de adsorção inicia-se até o seu equilíbrio. A isoterma de adsorção em fase gasosa é um

modelo que representa a variação da capacidade de adsorção do composto em temperatura constante, em diversas faixas de pressão ou concentração (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006).

Para definirmos as isotermas de adsorção, é necessário entender o conceito de tempo de adsorção representado pela equação (1) que se baseia na superfície de contato do adsorvente e na velocidade que é arrastado o fluido no material adsorvente (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006).

$$t = \frac{2\Delta x}{V_x} \quad (1)$$

Em que: t – Tempo de adsorção; Δx – superfície de contato; V_x – Velocidade no fluido.

Para determinar a capacidade de adsorção (q) de um adsorvente, é necessário ter uma solução ou uma mistura gasosa com concentração de adsorbato de interesse, assim como massa de adsorvente e volume conhecidos. A equação (2) representa o cálculo necessário para identificar a capacidade de adsorção em batelada (NASCIMENTO et al., 2014)

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Em que: q – é a capacidade de adsorção; C_o - Concentração inicial do adsorbato; C_e - Concentração do adsorbato no equilíbrio; V - Volume da solução utilizada na adsorção; m – Massa do adsorvente;

Existem diversos tipos de isotermas de adsorção, os quais estão expressos na Figura 7. Analisando o adsorvente é possível identificar qual opção é viável para o adsorbato de interesse, sendo que, pelo modelo matemático da equação (2), é possível obter linhas no gráfico comparando a concentração de equilíbrio (ppm), e a quantidade de adsorbato retido no adsorvente relacionando (mg/g) (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

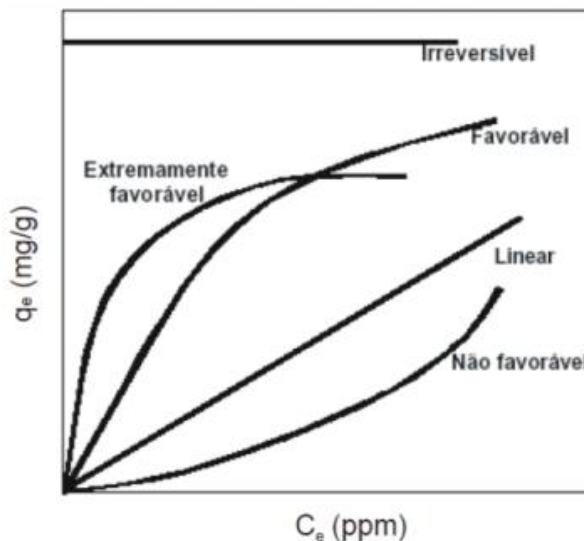


Figura 7: Gráfico de Isotermas de adsorção.
 Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT, (2005).

A isoterma de Langmuir representada pela equação (3) é uma das expressões mais utilizadas em processos de adsorção. Langmuir assumiu que na superfície de contato há certa quantidade de sítios de ligação para o adsorbato. Para o processo entrar em equilíbrio é necessário que a taxa de adsorção e a de dessorção nos sítios sejam iguais. Lembrando que Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada, e cada sítio pode receber apenas uma molécula adsorvida (as moléculas adsorvidas não interagem entre si) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{qm_{\acute{a}x}.Kl.Ce}{1+Kl.Ce} \quad (3)$$

Em que: q – Capacidade de adsorção; $qm_{\acute{a}x}$ – Capacidade máxima de adsorção; Kl – Constante de Langmuir; Ce – Concentração de adsorbato no equilíbrio;

A isoterma BET equação (4), explica que os sítios ativos na camada de adsorção não consideram as partículas de interesse estáticas (elas interagem entre si, abrindo espaço para a nova molécula), sendo que elas podem se movimentar pela camada do adsorvente a fim de gerar uma monocamada

completa e respectivamente uma bicamada até estabelecer a condição de equilíbrio. A quantidade de adsorção possível é definida pela frequência a qual molécula atinge a superfície de contato, a pressão, a cinética dos gases, e a pressão que está estabelecida no sistema (COULSON; RICHARDSON, 2002).

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_1 B_2} + \frac{B_2 - 1}{V_1 B_2} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4)$$

Em que: V – Volume total de gás adsorvido; V_1 - Volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada; P – Pressão de equilíbrio após adsorção; P_0 – Pressão de saturação do adsorbato; B_2 – Constante BET.

A isoterma Freundlich representada pela equação (5) tem característica côncava respeitando a abscissa, significando que a superfície do adsorvente é heterogênea, cujo, alguns sítios de adsorção possuem alta afinidade de adsorção e outras de pequena afinidade. Os sítios de alta afinidade de adsorção são ocupados primeiro, e após saturarem os de baixa afinidade começam a trabalhar vagarosamente, o que explica o aumento acentuado da isoterma (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006).

O modelo foi um dos primeiros a correlacionar a concentração do material e a quantidade de material adsorvido, considerando assim o adsorvente como heterogêneo (NASCIMENTO et al., 2014).

$$qe = K_F C_e^{(1/n)} \quad (5)$$

Em que: qe - quantidade de soluto adsorvido; C_e - concentração de equilíbrio em solução; $1/n$ - constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F - constante de capacidade de adsorção de Freundlich;

Outros modelos de isotermas utilizados são descritos por Foo, Hameed (2010), o qual define as expressões nas formas lineares e não lineares, e apresenta uma análise descritiva dos modelos para suas respectivas funções.

Além da isoterma de adsorção, é importante compreender a cinética de adsorção em leito fixo, que possibilita o projeto de leitos de adsorção em escala

comercial. Na Figura 8 apresenta um modelo de curva de ruptura (*breakthrough curve*), onde o *breakingpoint* é a máxima concentração permitida do adsorbato no fluido que deixa o leito fixo de adsorção.

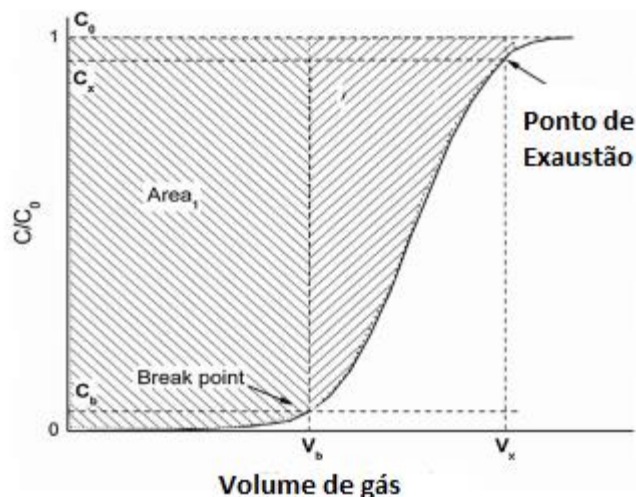


Figura 8: Exemplo de curva de curva de ruptura (*breakthrough curve*).

Fonte: Patel, 2019

Inicialmente o adsorvente consegue facilmente reter todo o adsorbato em sua superfície deixando a fração de gás livre daquele adsorbato. O ponto de *break point* é quando a concentração do adsorbato é superior ao máximo permitido para o processo em estudo. O ponto de exaustão é considerado o momento onde o adsorvente não possui capacidade nenhuma de retenção do adsorbato considerado o mesmo saturado (PATEL, 2019).

3.6 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE H₂S POR ADSORÇÃO

Cristiano et al., (2020) estudaram a adsorção de H₂S com material nanoestruturado óxido ferroso com o objetivo de dessulfurizar biogás produzido em aterro sanitário. O material óxido ferroso foi obtido por resíduos de mineral de baixo custo e reaproveitamento ambiental. Os autores utilizaram escala laboratorial para execução dos experimentos, variando vazão, concentração de H₂S e umidade do gás. Os resultados apresentaram uma adsorção específica

de $2,5 \text{ mg.g}^{-1}$, em condições de baixa concentração de H_2S (500 – 1000 ppm) e sem umidade.

Sokhanvaran; Gomar; Yeganegi, (2019) compararam a seletividade de remoção do H_2S , CO_2 e CH_4 de biogás com três tipos de adsorventes sintéticos nominados *metal organic framework* (MOF). Os resultados de seletividade mostraram que houve uma maior seletividade de adsorção para o H_2S , seguido pelo CO_2 em relação ao CH_4

Os zeólitos se apresentaram com potencial para a adsorção. Abdullah et al.(2018)investigaram a adsorção específica de H_2S de um zeólito Na-A preparado com óxido de zinco (10% a 30% em peso de carga), em um reator de leito fixo em escala laboratorial. O biogás de arraste contém concentração de 200 ppmv de H_2S e processo ocorreu com vazão de 30 mL.min^{-1} . O autor concluiu que a 20% em peso de carga, o adsorvente teve sua adsorção específica máxima, sendo de $15,75 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}.\text{g}_{\text{ads}}^{-1}$.

Surra et al. (2019) produziram adsorventes a partir de carvão ativado com resíduos de espiga de milho (tempo de contato de 2 e 3 horas respectivamente), com digestato misturado com espiga de milho, e o último apenas com digestato, para estudar a dessulfurização de biogás. O biogás utilizado foi produzido em reator de escala laboratorial, com concentração de H_2S variando entre 1100 a 1800 ppm. Os resultados de adsorção específica obtidos foram de 15,5; 0,65; 0,47 e 0,25 mg.g^{-1} respectivamente.

Raabe et al. (2019) estudaram adsorventes de óxidos de ferro/hidróxidos para a remoção alternada de H_2S e O_2 de biogás e gás natural. O adsorvente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apresentou uma adsorção específica de $103 \text{ mg}_{(\text{H}_2\text{S})}.\text{g}^{-1}$, o adsorvente ($\alpha\text{-FeOOH}$) de $33 \text{ mg}_{(\text{H}_2\text{S})}.\text{g}^{-1}$ e o ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de $4 \text{ mg}_{(\text{H}_2\text{S})}.\text{g}^{-1}$.

Farroq et al. (2018), investigaram a dessorção H_2S de biogás com adsorvente carvão ativado utilizando um método de oscilação de potencial elétrico de dessorção, com potenciais de até 30 V. O modelo de dessorção foi comparado com um sistema padrão não potencial de arraste de N_2 com um

fluxo de $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ usado em um reator de leito fixo com 10 gramas de carvão ativado tratando uma mistura de biogás com 10.000 ppm de H_2S . O novo método foi três vezes mais eficiente que a dessorção com N_2 , sendo um método mais econômico devido a não necessidade de leitos extras.

4. METODOLOGIA

4.1 SELEÇÃO DO ADSORVENTE PARA DESSULFURIZAÇÃO

Para a seleção de adsorventes para a remoção de H_2S , testaram-se os materiais do quadro 1.

Nome	Especificações	Composição
Purolite (MN200)	Poliestirênico Macroporoso Resina Adsorvente Forma Não-Iônica, aplicação para espécies orgânicas hidrofóbicas. Produto Comercial	Reticulado de poliestireno macroporoso com divinibenzeno
Carvão Ativado	Produzido através do processo de ativação física com vapor de água a alta temperatura. Utiliza-se em filtros de leitos fixos, móveis ou pulsantes, removendo o cloro livre e outras impurezas dissolvidas. Produtos comercial	Carbono Amorfo
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1	Hidróxido duplo lamelar produzido na UTFPR medianeira, conforme MAK yu et al., 2019. Criados inicialmente para remoção de contaminantes orgânicos	Óxidos Ferro Magnetizado, com camadas duplas lamelares de Magnésio e Alumínio 2:1.
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1 CTAB		Óxidos Ferro Magnetizado, com camadas duplas lamelares de Magnésio e Alumínio 2:1, adição de CTAB
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 3:1 CTAB		Óxidos Ferro Magnetizado, com camadas duplas lamelares de Magnésio e Alumínio 3:1, adição de CTAB
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 4:1 CTAB		Óxidos Ferro Magnetizado, com camadas duplas lamelares de Magnésio e Alumínio 4:1, adição de CTAB
Fe ₃ O ₄ @HDL Li/Al		Camada duplas lamelares de Lítio e Alumínio 2:1.
HDL Li/Al Fe		Camada duplas lamelares de Lítio e Alumínio 2:1, com Ferro
HDL Li/Al		Camada duplas lamelares de Lítio e Alumínio 2:1.
HDL Mg/Al 2:1		Camada duplas lamelares de Magnésio e Alumínio 2:1.
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Bi 2:1		Óxido Ferro magnetizado, com camadas duplas lamelares de Bismuto e Alumínio 2:1.

Quadro 1: Adsorventes utilizados no teste em batelada.

Fonte: Autoria própria.

Para a realização do experimento, efetuou-se secagem dos adsorventes do quadro1, mantendo esses em estufa a 130 °C por 8 horas, definiu-se esse procedimento, pois, o fabricante do adsorvente Purolite (MN200), instruiu que a temperatura máxima de trabalho em 150 °C, portanto, adotou-se uma temperatura de 130 °C para todos os experimentos.

Os adsorventes secos foram testados como descrito a seguir. Iniciou-se adicionando 0,50 gramas de adsorvente em frascos de 20 mL(Figura 9-2) com o auxílio de uma espátula e balança analítica, em seguida fechou-se o frasco com septo de borracha e lacre de alumínio (Figura 9-1) com auxílio de um alicate (Figura 9-3), posteriormente submeteu-se o interior do frasco a condições devácuo com o auxílio de uma agulha perfurando o septo e conectada a uma bomba de vácuo de palhetas (RV-8, *Edwards*) (Figura 9-4). Para validar os testes e a condição de vácuo, utilizaram-se frascos sem adsorventes como branco (sem adsorvente), para comparar os resultados. Todos os testes dos adsorventes e do branco foram realizados em triplicatas.

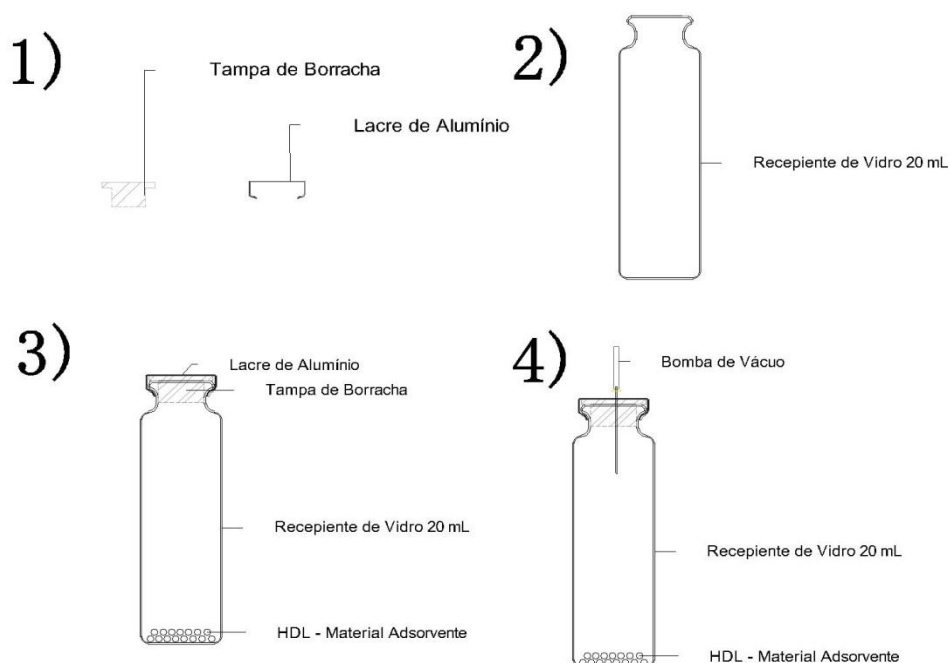


Figura 9: Modelo inicial do experimento.

Fonte: Autoria Própria (2020).

A adição do biogás sintético padrão (White Martins), cuja composição em percentual volumétrico é (85% CH₄, 10% CO₂, 0,1% H₂S, 2,9 % N₂, e 2,0% O₂), foi realizada com uma seringa de vidro com volume de 100 mL, até equilibrar a pressão interna do frasco com a pressão atmosférica, o tempo de contato entre o adsorvente e o biogás foi de 24 horas.

A retirada da amostra do biogás nos frascos após o equilíbrio foi realizada com seringa *gastight* (Figura 10-3 e 10-4) injetando-se 250 µL de amostra em cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (GC-TCD) (*Perkin Elmer*, modelo Clarus 680), sendo quantificadas as frações molares de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), e a mistura (N₂ e O₂).

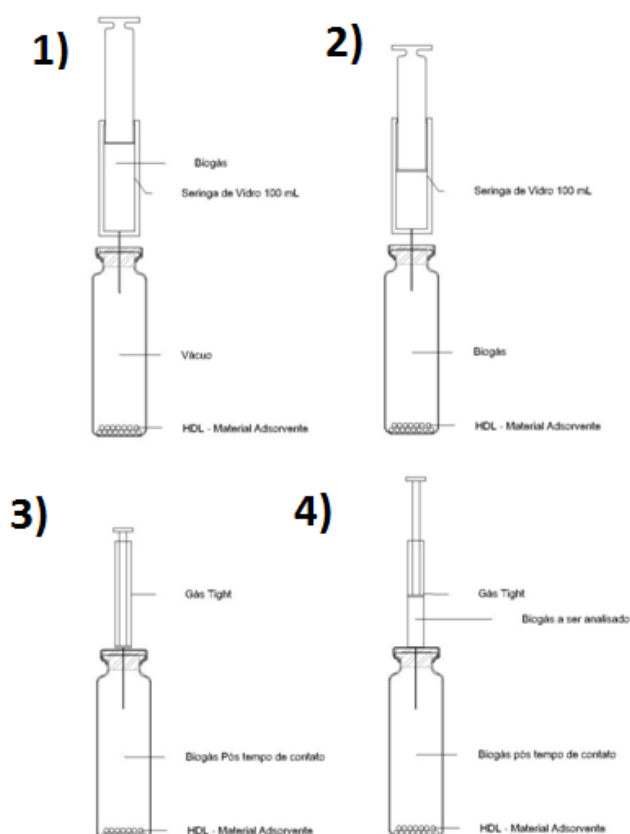


Figura 10: Modelo Final do experimento.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Foi utilizada uma coluna empacotada Plot Q, tendo hélio como gás de arraste a uma vazão de 30,0 mL.min⁻¹ e uma rampa de aquecimento que permaneceu numa temperatura de 32 °C nos 3,5 minutos iniciais, e aumentada de 32° C até 100° C numa taxa de 20 °C.min⁻¹, ao chegar em 100° C, permaneceu nesta temperatura por mais 2 min.

Para ajustar os dados, decidiu-se desconsiderar a atmosfera excedente no frasco (valores superiores a 4,9% de N₂ e O₂) que não foram possíveis de ser retirados com a bomba de vácuo, considerando assim apenas os resultados para o biogás (equação 6), determinada na análise cromatográfica.

$$\%biogás = (\%CH_4 + \%CO_2 + \%H_2S + 4,9\%(N_2 + O_2)) \quad (6)$$

$$\%atmosfera = 100\% - \%biogás \quad (7)$$

$$Fração CH_4 = \frac{\%CH_4}{\%biogás} \times 100 \quad (8)$$

A equação (7) apresenta a quantidade de atmosfera presente no frasco que não foi possível retirar pela bomba de vácuo. A equação (8) apresenta o cálculo de reajuste do CH₄, para ajustar o valor e considerar apenas biogás. Este procedimento foi realizado também para CO₂ e H₂S.

4.2 SELETIVIDADE

Para determinarmos a seletividade utilizou-se a equação 9 (WU; SIRCAR, 2016).

$$S_{jk} = \frac{n_j^{ads} \cdot y_k^i}{n_k^{ads} \cdot y_j^i} \quad (9)$$

Em que: n_j^{ads} é o número de mols do componente j adsorvido a partir de uma mistura com fração molar inicial y_j^i ; n_k^{ads} é o número de mols do

componente k adsorvido a partir de uma mistura com fração molar inicial y_k^i ; S_{jk} é a seletividade de adsorção do componente k em relação ao componente j .

Para utilizar os resultados obtidos pela cromatografia, considerou-se o sistema um gás ideal, e que a adsorção foi à temperatura e pressão constante, e a partir da equação 9, originou-se a equação 10:

$$S_{jk} = \frac{(y_j^i - y_j^e)y_k^i}{(y_k^i - y_k^e)y_j^i} \quad (10)$$

Em que: S_{jk} é a seletividade de adsorção do componente j em relação ao componente k , y_j^i é a fração do componente j no início (controle), y_j^e é a fração do componente j após atingir o equilíbrio com os adsorventes, y_k^i é a fração do componente k no início (controle) e y_k^e é a fração do componente k após atingir o equilíbrio com os adsorventes.

4.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE H₂S

Para o cálculo de capacidade de adsorção de H₂S, calculou-se a massa de H₂S adsorvida, considerando o biogás um gás ideal conforme equação 11:

$$m_{H_2S} = \frac{(y_{H_2S}^i - y_{H_2S}^e) \cdot P \cdot V \cdot MM_{H_2S}}{R \cdot T} \cdot 10^3 \quad (11)$$

Em que: P – pressão (1 atm); V – volume do frasco (L); R – Constante dos gases ideais (0,082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹); T – Temperatura(K), MM_{H_2S} – massa molar do H₂S (34,1 g.mol⁻¹), $y_{H_2S}^i$ – fração molar ou volumétrica do H₂S no início (branco), $y_{H_2S}^e$ – fração molar ou volumétrica do H₂S no equilíbrio, m_{H_2S} – massa de H₂S adsorvida (mg).

Para calcular a capacidade de adsorção específica, dividiu-se a massa de H₂S adsorvida no experimento, pela massa de adsorvente usada conforme equação (12):

$$Qa = \frac{m_{H_2S}}{m_{ads}} \quad (12)$$

Em que: m_{H_2S} – massa H₂S adsorvida(mg); m_{ads} – massa adsorvente (g);
 Qa –adsorção específica (mg.g⁻¹).

4.4 DESSORÇÃO

A regeneração do adsorvente Macronet™ MN200 foi testada, colocando-se 0,50 g do adsorvente no frasco de 20 mL e efetuando a injeção do biogás padrão, medindo-se a concentração de H₂S em equilíbrio. Em seguida o frasco foi aberto, e colocado em estufa a 130 °C por um período de 12 horas (dessorção dos gases conforme fabricante), e repetiu-se este ciclo por cinco vezes, sempre medindo a concentração de H₂S no equilíbrio.

A regeneração do adsorvente HDL e do Carvão Ativado, inicialmente teve-se que efetuar a sua saturação com H₂S. Adicionando-se 2,0 mg de adsorvente em um frasco de 100 mL e efetuando-se vácuo, monitorou-se a concentração de H₂S em fase gasosa no equilíbrio após a adição de biogás. Esse procedimento foi realizado até que fosse possível detectar H₂S na fase gasosa em equilíbrio com o adsorvente. Após a saturação, utilizou-se o método de aquecimento a 130 °C por um período de 48 horas (Padrões de Temperatura e tempo, previamente definidos pelo fabricante, sendo padronizado no estudo) para a tentativa de dessorção do H₂S do adsorvente. Testou-se também dessorção por redução da pressão do sistema próxima de 0,3 mbar (Pressão Absoluta), com o auxílio de uma bomba de vácuo de palhetas (RV-8, Edwards).

4.5 TESTES EM LEITO FIXO

Para fins de aplicação dos adsorventes foram realizados estudos numa coluna em leito fixo em processo contínuo e com biogás produzido em propriedade rural. Para isso, foram selecionados três adsorventes que apresentaram melhores resultados em relação à capacidade de remoção e seletividade.

O local selecionado é uma granja localizada no município de São Miguel do Iguaçu, estado do Paraná, Brasil, 25°29'51.6"S 54°13'32.6"W. Há dois biodigestores instalados na propriedade e uma capacidade máxima de produção de 60 m³ por hora.

Para realizar os testes, utilizaram-se os dados de bancada (itens 4.1, 4.2 e 4.3) para selecionar o HDL para teste, e também estabelecer condições ideais para o adsorvente em leito fixo com volume de aproximadamente 250 mL. As condições estabelecidas na Tabela 3 estão conforme o que foi obtido em estudos preliminares, em bancada.

Tabela 3– Condições estabelecidas dos adsorventes a serem testados em leito fixo.

Adsorvente	Massa de adsorvente (g)	Vazão (L/min)	Tempo do experimento (min)
MN 200 leito 1	50	0,5	30
MN 200 leito 2	50	0,5	30
Carvão ativado Leito 1	30	8,0	45
Carvão ativado Leito 2	30	8,0	45
HDL Mg/Bi Leito 1	5	4,0	35
HDL Mg/Bi Leito 2	10	5,0	60

Fonte: Autoria própria.

O leito fixo selecionado para estudo é de material plástico, sendo um produto comercial, ele está apresentado na Figura 11, tendo suas dimensões características expressos no Quadro 2.

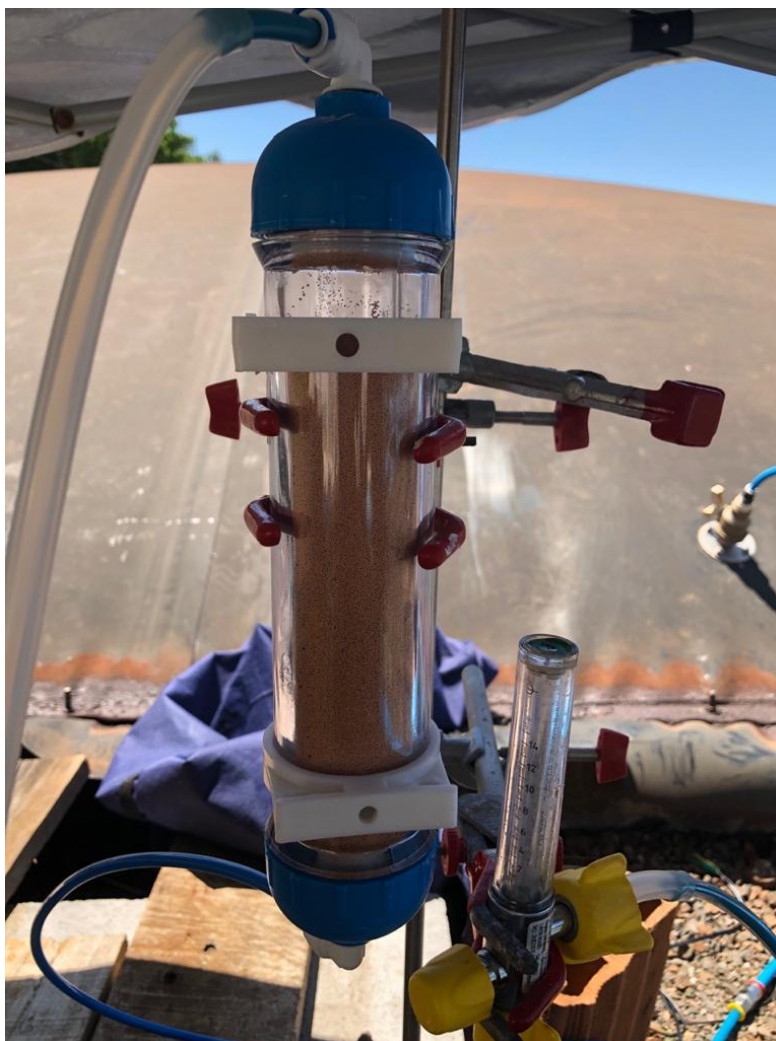


Figura 11: Leito Fixo de Adsorção.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Leito Fixo de Adsorção	Material Plástico Azul/transparente
Altura (mm)	255
Diâmetro Externo (mm)	50
Espessura (mm)	5

Quadro 2: Especificações Leito Fixo de Adsorção.

Fonte: Autoria Própria (2020).

4.5.1 Procedimento em campo

Um sistema de leito de adsorção em pequena escala Figura 11 capaz de suportar uma vazão mínima de $0,5 \text{ L.m}^{-1}$ e uma máxima de 15 L.m^{-1} , foi utilizado como um sistema real de leito fixo de adsorção no biodigestor.

Inicialmente conectou-se um tubo em uma válvula de saída do biodigestor, sendo conectado em um compressor (Figura 13), que em seguida foi conectado a um Frasco *Drechsel* (Figura 12) para remover a umidade que condensa do biogás. Um rotâmetro foi instalado logo após o frasco de *Drechsel*, para controlar o fluxo do biogás.



Figura 12: Frasco *Drechsel*.

Fonte: Autoria Própria.



Figura 13: Compressor.

Fonte: Aatoria Própria.

Na saída do rotâmetro tem um tubo conectado diretamente no leito de adsorção de fluxo ascendente, que possui uma capacidade de armazenar aproximadamente 250 mL de adsorvente. Por fim, o gás tratado é inserido no analisador de biogás eletroquímico (*Engezer*, model GAS3200L, Rio de Janeiro-RJ, Brazil), a uma vazão estabelecida na Tabela 3, cujos valores de CH_4 , CO_2 , H_2S e O_2 são medidos em tempo real. Lembrando, que antes de iniciar o procedimento com os adsorventes, foram medidas as condições do biogás dentro do biodigestor no momento da amostragem.

A Figura 14 é uma representação esquemática de como funciona o sistema instalado para a coleta de dados.

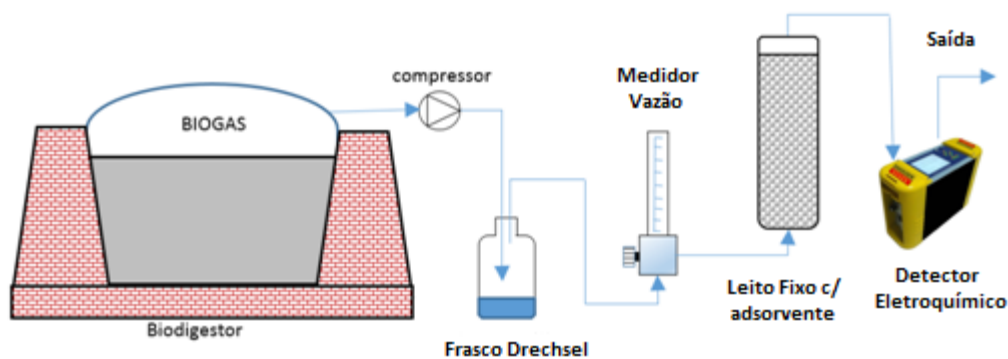


Figura 14: Fluxograma dos testes contínuos com biogás.

Fonte: Autoria Própria.

4.5.2 Coleta de Dados em Campo

A coleta de dados foi realizada através de uma câmera, instalada no medidor do equipamento eletroquímico (*Engezer*, model GAS3200L, Rio de Janeiro-RJ, Brazil) com identificação para as moléculas CH_4 , CO_2 , H_2S e O_2 , sendo possível identificar o tempo de contato do gás com o adsorvente e os dados de presença de cada contaminante no momento da amostragem, sendo possível assim, criar um gráfico mostrando a curva de ruptura (*breakthrough*) para o adsorvente selecionado com relação ao composto H_2S .

Os dados foram transferidos para uma planilha Excel, e a composição de H_2S foi representada como a razão entre a composição da saída pela entrada do leito em função do tempo, e a composição de CH_4 e CO_2 , por gráficos de linhas em função do tempo.

4.5.3 Adsorção específica de H_2S no leito fixo.

Os experimentos de adsorção realizadas em coluna de leito fixo foram executados até a saturação dos adsorventes (Ciclo 1), os adsorventes saturados foram levados ao laboratório e aquecidos em estufa de recirculação

a uma temperatura de aproximadamente 130 °C por um período de 8 horas, e posteriormente reutilizados em até sua nova saturação (Ciclo 2).

A adsorção específica (qt) do H₂S nos adsorventes foi determinada a partir da equação (13), para fins de cálculo da concentração foi considerado que o sulfeto de hidrogênio comporta-se como gás ideal em pressão atmosférica (1 atm), e temperatura de 36°C, valor encontrado no biogás dentro do leito de adsorção (proveniente de biodigestor). Lembrando que este valor se dá devido ao tipo de biodigestor utilizado.

$$qt = \frac{C_0 Q}{m} \times A \quad (13)$$

Em que: qt : – Adsorção específica (mg_(H₂S)/ g_(ads)); C_0 - Concentração inicial de H₂S (mg/L); Q - Vazão Volumétrica (L/min) o tempo t ; A - Área equivalente do gráfico no início do processo até o ponto de ruptura (ver Figura 8); m - massa de adsorvente (g).

Para descrever a de cinética de adsorção do H₂S em coluna de leito fixo, utilizou-se o modelo de THOMAS (1944) (equação 14) e YOON; NELSON (1984) (equação 15) através de regressão linear, calculou-se as constantes do modelo e os coeficientes de determinação (R²) dos modelos.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = k_{TH} \cdot C_0 \cdot t - k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot \frac{w}{F} \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau_{YN} \cdot k_{YN} \quad (15)$$

Em que: C_0 - Concentração de entrada de sulfeto de hidrogênio (ppmv); C_t - Concentração de saída de sulfeto de hidrogênio (ppmv) ao longo do tempo; k_{TH} - Constante de Thomas (min.ppmv⁻¹); q_{TH} - adsorção específica do modelo de Thomas (ppmv .L⁻¹.g⁻¹), por exemplo, o peso do adsorvente (g); F -Taxa de fluxo de biogás (L.min⁻¹); k_{YN} - Constante de Yoon-Nelson (min⁻¹); τ_{YN} - Tempo necessário para $C_t / C_0 = 0,5$; t - tempo do experimento (min).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

A seleção dos adsorventes ocorreu em frascos de 20 mL e biogás padrão com características descritas conforme o item 4.1. Na Tabela 4 observam-se as concentrações de equilíbrio obtidas por cromatografia gasosa considerando os valores apenas do biogás após o contato do adsorvente, calculados pela equação 8.

Tabela 4– Resultado da composição de equilíbrio do biogás padrão nos frascos de 20 mL com 0,5 g de adsorvente.

Nome	Fração de Biogás no frasco após adsorção		
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
Branco	84,48 ± 2,78	9,80 ± 0,33	940,08 ± 31,59
Purolite MN 200	88,34 ± 3,95	5,82 ± 0,20	72,9 ± 7,95
Carvão Ativado	88,87 ± 1,14	4,36 ± 0,18	0,00
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1	93,04 ± 3,45	0,10 ± 0,39	0,00
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1 CTAB	90,27 ± 1,29	3,13 ± 0,17	1,97 ± 2,53
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 3:1 CTAB	92,13 ± 7,9	1,36 ± 0,15	0,00
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 4:1 CTAB	92,66 ± 2,9	0,50 ± 0,03	0,00
Fe ₃ O ₄ @HDL Li/Al	82,96 ± 2,98	8,91 ± 0,36	0,00
HDL Li/Al Fe	82,47 ± 3,15	8,96 ± 0,39	0,00
HDL Li/Al	85,03 ± 7,83	5,87 ± 0,87	0,00
HDL Mg/Al 2:1	82,58 ± 0,61	8,19 ± 0,02	77,48 ± 20,39
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Bi 2:1	84,89 ± 2,31	8,41 ± 0,29	0,00

Média ± desvio padrão, n= 3 - Fonte: Autoria Própria.

Observa-se pela Tabela 4, que a concentração de H₂S no biogás em equilíbrio é pequena para todos os adsorventes quando comparado com o branco, isso comprova a afinidade dos adsorventes para o H₂S. Em alguns casos é possível observar que a quantidade de metano em equilíbrio é superior ao branco, isso é explicado, pois, os adsorventes removeram as frações de H₂S e de CO₂, sem ter afinidade com o metano, aumentando assim seu percentual na amostra.

Esse primeiro experimento teve como objetivo realizar um teste de *screening*, para confirmar se realmente os adsorventes a serem estudados possuem capacidade de adsorver o H₂S e selecionar os mais adequados para ser usado em leito fixo. Com os dados preliminares concluídos, decidiu-se realizar o estudo de seletividade de cada um deles para poder selecionar três adsorventes para seguir com os estudos.

5.2 SELETIVIDADE

Para ter respostas conclusivas dos adsorventes e selecionar os mais adequados para o estudo, realizou-se um cálculo de seletividade, conforme descrito no item 4.2, com o objetivo de apresentar a seletividade de cada adsorvente, pela relação ao metano (S_{H_2S/CH_4}) e (S_{CO_2/CH_4}) a fim de identificar três adsorventes mais seletivos para prosseguir com o estudo de dessulfurização do biogás.

Como observado na Tabela 4, alguns valores de CH₄ aumentaram após o contato com o adsorvente devido à alta adsorção de CO₂, elevando sua fração no biogás e tornando os valores de seletividade negativo conforme a equação (10). Para ajustar os valores e torná-los possíveis de ser comparado, decidiu-se considerar o denominador da equação 10 igual a 0,01 para os valores onde a fração molar de CH₄ do equilíbrio foram maiores que no branco, possibilitando a comparação entre os adsorventes (Tabela 5).

Tabela 5– Resultado do Teste de Seletividade com os dados da cromatografia gasosa apresentados na Tabela 4.

Nome	H ₂ S / CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Branco	0	0
Purolite MN 200	92,25	40,64
Carvão Ativado	100,00	55,51
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1	99,85	99,00
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 2:1 CTAB	99,79	68,11
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 3:1 CTAB	100,00	86,16
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Al 4:1 CTAB	100,00	94,88
Fe ₃ O ₄ @HDL Li/Al	55,57	5,05
HDL Li/Al Fe	42,10	3,62
HDL Li/Al	100,00	40,13
HDL Mg/Al 2:1	40,77	7,30
Fe ₃ O ₄ @HDL Mg/Bi 2:1	100,00	14,23

Fonte: Autoria Própria.

Os resultados apresentados na Tabela 5 de seletividade mostram que o adsorvente comercial Macronet™ MN200 teve bons resultados de seletividade para a remoção de H₂S e CO₂, portanto, foi selecionado para estudos posteriores. O carvão ativado apresentou resultados semelhantes a alguns HDL's, e por ser um material de baixo custo, com propriedades e características diferentes dos demais, foi selecionado para sequência no estudo.

Os HDL's tiveram um desempenho para purificação de biogás excepcional, mostrando que este adsorvente vem como uma nova tecnologia inovadora para o ramo de purificação de biogás. É possível observar que os resultados foram tão positivos, que o valor das composições de biogás no final para alguns experimentos, atingiu a composição de biometano segundo a ANP (mínimo 90% de CH₄, máximo 3,0% de CO₂ e máximo 10 mg.m⁻³ de H₂S).

Os adsorventes HDL's que tiveram os melhores resultados foram Fe₃O₄@HDL Mg/Al 2:1, Fe₃O₄@HDL Mg/Al 2:1 CTAB, Fe₃O₄@HDL Mg/Bi 2:1, Fe₃O₄@HDL Mg/Al 3:1 CTAB, Fe₃O₄@HDL Mg/Al 4:1 CTAB e o HDL Li/Al. Decidiu-se selecionar apenas o melhor destes adsorventes para a realização

dos testes seguintes e optou-se pelo material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL Mg/Al 4:1 CTAB}$, devido a seletividade para H_2S ser alta, e ter alta seletividade também para o CO_2 , quando comparada com os outros HDL's.

5.3 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE H_2S

Para a apresentação dos resultados, a denominações dos adsorventes foram abreviadas sendo: Macronet™ MN200 (Purolite) expresso como MN200, o Carvão ativado como CA e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL Mg/Al 4:1 CTAB}$ de NP41. Na Tabela 6 temos os resultados obtidos de capacidade de remoção

Tabela 6– Capacidade de remoção dos adsorventes selecionados em teste de bancada (equação 12).

Adsorvente	Volume de Biogás (mL)	Massa de H_2S adsorvida (mg)	Massa de Adsorvente (mg)	Capacidade de remoção ($\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{ads}}$)
MN200	17,66	0,023	500	0,0463
CA	81,52	0,483	2,6	186
NP41	341	0,484	2,0	242

MN200 – Macronet MN200 (Purolite), CA – carvão ativado, NP41 – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL Mg/Al 4:1 CTAB}$, Fonte: Autoria Própria.

Observa-se pelo resultado expresso na Tabela 6, que a capacidade de remoção do adsorvente comercial MN200 é muito inferior quando comparado com os demais. A seletividade do adsorvente como apresentado no tópico 5.2 se mostrou positiva e específica para o H_2S e o CO_2 , porém sua capacidade de remoção demonstra que a eficiência do processo é baixa, quando comparado com os demais adsorventes de estudo. Este resultado demonstra que é necessária uma grande quantidade de massa para processos de dessulfurização, acarretando em custos elevados para aplicação em sistemas de escala real.

Os adsorventes CA e NP41 apresentaram capacidades de remoção muito elevadas, se comparar com o estudo de (Liu et al. 2015). O autor

estudou a remoção de H₂S de biogás por um adsorvente híbrido fotocatalítico composto por uma mistura de zeólito e dióxido de titânio (TiO₂). Ele comparou este adsorvente com o zeólito e com TiO₂ separadamente e em condições padrões. Seus resultados demonstraram que o adsorvente fotocatalítico apresentou uma capacidade de remoção de 4,433 mg_(H₂S).g_{ads}⁻¹; o zeólito de 1,705 mg_(H₂S).g_{ads}⁻¹; e o TiO₂ de 2,387 mg_(H₂S).g_{ads}⁻¹. Já os valores de CA e NP41 apresentam 186 e 242 mg_(H₂S).g_{ads}⁻¹, respectivamente. Para uma primeira análise, estes resultados demonstram que os adsorventes HDL são promissores para a dessulfurização de biogás, tendo em vista, a alta capacidade de remoção de H₂S.

Os valores de volume de biogás (NP41 e CA) se diferenciaram, pois, quando se realizou o teste com NP41 utilizou-se um biogás padrão com 1000 ppm de H₂S, devido a grande quantidade de gás utilizado para saturação desta partícula, decidiu-se realizar os teste em CA com biogás sintético padrão de 7000 ppm de H₂S. Esta mudança ocorreu para diminuir custos de operação diminuindo ciclos de adsorção, e para otimizar tempo e resultados.

As primeiras impressões dos adsorventes testados quanto à seletividade e capacidade de remoção se mostraram promissores, porém, os adsorventes CA e NP41 apresentaram uma capacidade de remoção de H₂S muito maior que o adsorvente MN200.

Este teste de capacidade de remoção teve como objetivo estimar a quantidade de massa de adsorvente requerida para uma determinada vazão de biogás, tendo em vista, a necessidade de um pré-dimensionamento do leito fixo de adsorção para ser utilizado em sistema contínuo.

5.4 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

A avaliação dos adsorventes foi realizada por meios de processos cíclicos de adsorção e dessorção, sendo possível identificar o comportamento

do adsorvente para a sua utilização em sistema de purificação de biogás em leito fixo. Na Tabela 7, é possível observar os resultados do adsorvente MN200, após, realizar os processos cíclicos de adsorção e dessorção (Tempo de aquecimento = 12 horas, Temperatura de dessorção = 130 °C).

Tabela 7 - Concentração de equilíbrio de H₂S em 0,5 g de MN200 em 20 mL de biogás padrão ([H₂S] = 1000 ppm).

Ciclos de regeneração	1	2	3	4	5
[H ₂ S] (ppmv)	49,48	36,18	61,22	25,17	51,82

Médias, n=3, CV< 5,0%.

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que após ciclos de adsorção e dessorção, o adsorvente recuperou a sua capacidade inicial de remoção de H₂S, pois a concentração inicial de H₂S (1000 ppmv), sempre ficou menor que 61,22 ppm após sucessivos ciclos de adsorção e dessorção. Isto representa que o material pode ser considerado para dessulfurização do biogás, mesmo possuindo uma capacidade de remoção baixa, o material pode ser continuamente regenerado e reaproveitado.

Tendo em vista que sua capacidade de remoção do H₂S é baixa, mas sua seletividade e capacidade de dessorção são satisfatórias, o adsorvente apresenta-se como um material promissor para se utilizar em leitos de adsorção que requerem a remoção de baixas concentrações de H₂S.

O processo de saturação do adsorvente CA foi realizado por ciclos de adsorção. O adsorvente apresentou boa capacidade de remoção inicial, mas conforme foram realizados os ciclos, o adsorvente perdendo eficiência. É possível observar os valores obtidos no teste pela Tabela 8 (Tempo de aquecimento = 48 horas, Temperatura de dessorção = 130 °C)..

Tabela 8 - Concentração de equilíbrio de H₂S em 0,02 g de CA em Frascos de 100 mL de biogás padrão ([H₂S] = 7000 ppm).

Ciclos	1	2	3	4	5	6
[H ₂ S](ppmv)	0	0	0	1377,81	3229,63	6352,41

Médias, n=3, CV< 5,0%.

Fonte: Aatoria própria (2020).

Destaca-se que nos testes iniciais a cromatografia não identificou presença do H₂S na amostra. Quando o adsorvente foi saturado, observou-se que a cada ciclo sua eficiência foi diminuindo, comprovando assim, que o CA possui dessorção por aquecimento, mas após poucos ciclos sua eficiência foi diminuindo.

A saturação do adsorvente NP41 foi realizada mediante ciclos de adsorção. Observou-se que é muito baixa a dessorção física a 130 °C, o estudo foi conduzido conforme descrito no tópico 4.4, e os resultados estão expressos na Tabela 9 (tempo de aquecimento = 48 horas, temperatura de dessorção = 130 °C)..

Tabela 9 – Resultados de equilíbrio de 2 mg de NP41 em concentração de 100 mL de biogás padrão ([H₂S] = 1000 ppm).

Ciclos	1	2	3	4	5	6
[H ₂ S](ppmv)	0,00	0,00	0,00	81,99	526,72	942,3

Médias, n=3, cv< 5,0%.

Fonte: Aatoria própria (2019).

Foi constatado para o composto Fe₃O₄@HDL Mg/Al 4:1 CTAB após sua saturação que os resultados com H₂S era de 942,3 ppm, ao realizar dessorção com aquecimento em 130 °C, observou-se que o valor de H₂S no frasco abaixou para 905,3 ppm, tendo uma dessorção mínima e diminuindo a eficiência do adsorvente.

Quando se efetuou vácuo no adsorvente NP41 saturado com H₂S e aqueceu-se em estufa a 130 °C, observou-se que após a injeção de biogás

padrão com 1000 ppm de H_2S , a concentração de H_2S no equilíbrio foi de 625,9 ppm, verificando que a regeneração foi ineficiente.

Segundo o estudo de Toops & Crocker (2008) as partículas HDL sofrem 55% de quimiossorção e 45% de fissiossorção na remoção de sulfetos. Os resultados de dessorção obtidos com aquecimento de temperatura e vácuo podem ser explicados por este estudo.

5.5 – ADSORÇÃO CONTÍNUA EM BIODIGESTOR (Leito Fixo)

5.5.1 – Adsorvente comercial Macronet™ MN200 (Purolite)

O monitoramento de CH_4 e CO_2 na saída da coluna de adsorção com Macronet™ MN200 está na Figura 15, pode-se observar que nos dois minutos iniciais não existe CH_4 e CO_2 na corrente de saída, pois o biogás está ocupando o lugar do ar atmosférico dentro da coluna. Após dois minutos a concentração de CH_4 é superior a 80% (v/v) para todos os testes, e a concentração de CO_2 permanece próxima de zero na saída da coluna até o terceiro minuto, sendo um indicativo da afinidade do MN200 para adsorver CO_2 . Após 4 minutos, a concentração na saída do CH_4 e CO_2 permanece constante.

Outro fator importante é a similaridade entre os testes do ciclo 1 (adsorvente do primeiro uso) com o ciclo 2 (adsorvente regenerado após a saturação), comprovando a eficiência da regeneração.

O monitoramento da concentração de H_2S na saída da coluna de adsorção com Macronet™ MN200 está na Figura 16, sendo expresso a relação (C/C_0), em que C é a concentração na saída do H_2S com o tempo e C_0 é a concentração na entrada, e esta relação se faz necessária, pois os dados foram coletados em um biodigestor de dejetos de suínos, onde ocorrem variações nas concentrações de H_2S dentro do biodigestor nos diversos experimentos.

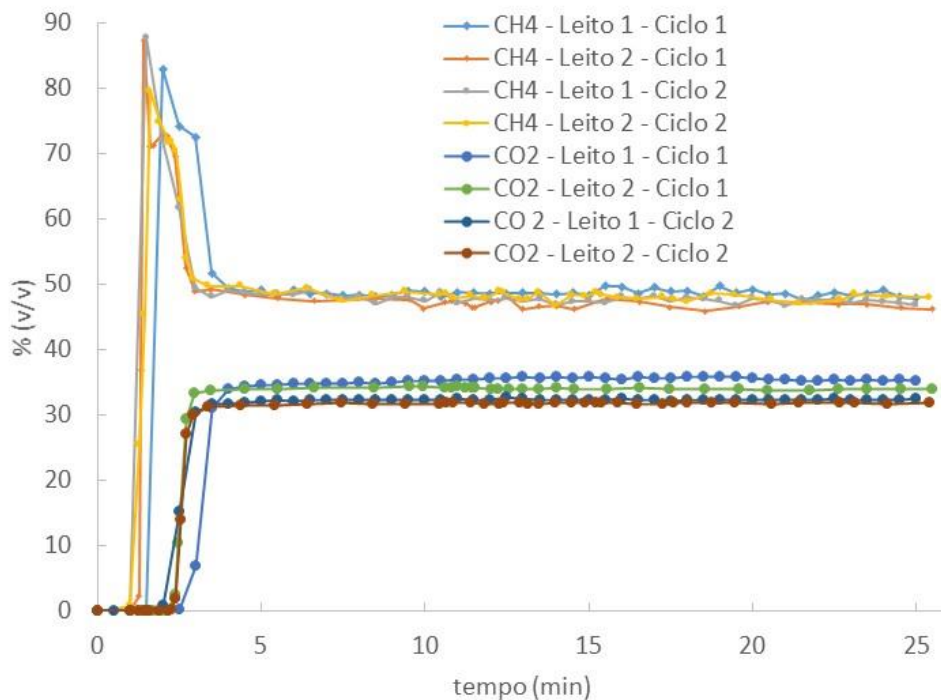


Figura 15: Concentração de CH₄ e CO₂ com o tempo na saída da coluna de adsorção (50,0 g de MN200 e fluxo de biogás de 0,5 L.min⁻¹).

Fonte: Autoria Própria.

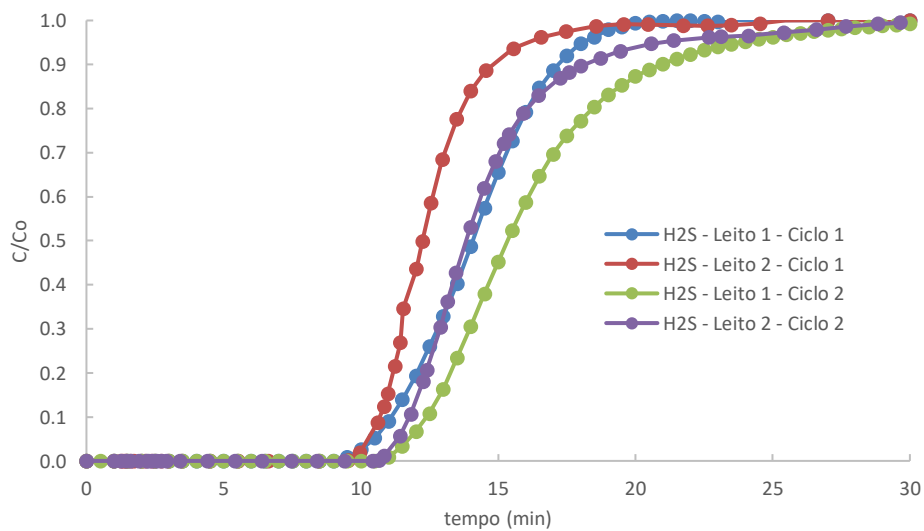


Figura 16: Relação entre a concentração de H₂S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H₂S (C₀) em função do tempo (50,0 g de MN200 e fluxo de biogás de 0,5 L.min⁻¹).

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 15 apresenta a concentração de CH₄ e CO₂, durante o processo de adsorção. É possível observar que há um *overshoot* inicial de CH₄,

isso é explicado pelo simples fato de que o CO₂ estar sendo capturado pelas partículas adsorventes, porém, quando a partícula satura, ela expulsa o CO₂ e deixa o espaço para o H₂S.

Observa-se na Figura 16 que nos dez primeiros minutos temos a ausência de H₂S na saída da coluna de adsorção, para todos os experimentos. Observa-se ainda resultados similares nos leitos 1 e 2, tanto para o ciclo 1 como para o ciclo 2, mostrando que o adsorvente foi regenerado quando foi aquecido até 130 °C em estufa.

Para os resultados de adsorção do H₂S, efetuou-se a regressão linear das concentrações de H₂S em função do tempo aos modelos cinéticos de Thomas (Equação 14), e de Yoon-Nelson (Equação 15), ambos na forma linearizada, e também se calculou a adsorção específica do adsorvente até a sua saturação (Equação 13) e os resultados estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H₂S no adsorvente MN200.

Experi- mentos	Co (ppmv)	AE ($\frac{mg\ H_2S}{g\ MN200}$)	Modelo de Thomas			Modelo de Yoon-Nelson		
			K _{TH} (min.ppmv ⁻¹)	q _{TH} (ppmv.L ⁻¹ .g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²
Leito 1 ciclo 1	5898	1,25*	1,33 x 10 ⁻⁵	832	0,99	0,78	14,1	0,99
Leito 2 ciclo 1	5825	1,57*	1,48 x 10 ⁻⁵	718	0,98	0,70	12,0	0,98
Leito 1 ciclo 2	5148	1,83*	1,13 x 10 ⁻⁵	809	0,97	0,49	15,6	0,98
Leito 2 ciclo 2	4932	1,91*	1,32 x 10 ⁻⁵	687	0,97	0,65	14,0	0,97

* adsorção específica (AE) considerando H₂S como um gás ideal a 313,15 K e 1,0 atm.

Fonte: Autoria Própria.

A adsorção específica de H₂S no adsorvente MN200 na faixa de 1,25 a 1,91 mg de H₂S por grama de MN200, que é a quantidade máxima que o adsorvente consegue adsorver até atingir a saturação. Percebe-se também que os ciclos 1 e 2 para o mesmo leito de adsorção apresentaram resultados semelhantes, reforçando novamente a eficiência da regeneração após o aquecimento do adsorvente saturado à 130 °C.

Com relação aos ajustes dos dados aos modelos cinéticos, a sua importância está em utilizá-los no aumento de escala do experimento. Observa-se que todos os ajustes possuem um R^2 na faixa de 0,97 a 0,99, indicando que os dados se ajustam bem a ambos os modelos. Para o modelo de Yoon-Nelson a constante (τ) está relacionada com o tempo para a concentração de saída da coluna atingir 50% do valor da concentração de H_2S da entrada, variando de 12,0 a 15,6 minutos.

5.5.2 – Adsorvente Carvão Ativado

O monitoramento de CH_4 e CO_2 na saída da coluna de adsorção em carvão ativo está na Figura 16, onde se observa que rapidamente as concentrações de CH_4 e CO_2 na saída da coluna de adsorção se estabilizam, pois o fluxo de biogás neste caso é $8,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e permanecem praticamente constante durante todo o experimento. Observa-se valores similares para os ciclos 1 e ciclos 2, ou seja, antes e após a regeneração com aquecimento a $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

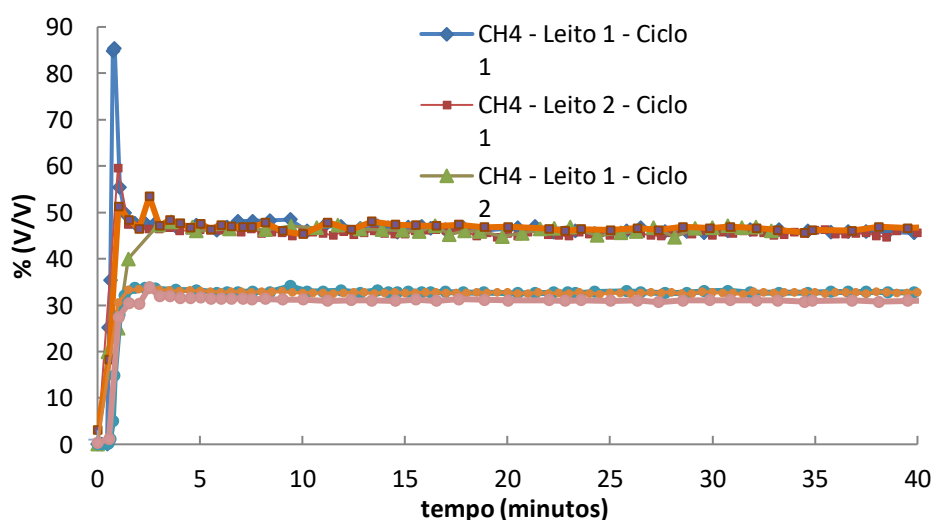


Figura 17: Concentração de CH_4 e CO_2 com o tempo na saída da coluna de adsorção (30,0 g de carvão ativo e fluxo de biogás de $8,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 17 apresenta a concentração de CH_4 e CO_2 , durante o processo de adsorção. É possível observar que há um *overshoot* inicial de CH_4 , isso é explicado pelo simples fato de que o CO_2 está sendo capturado pelas partículas adsorventes, porém, quando a partícula satura, ela expulsa o CO_2 e deixa o espaço para o H_2S .

Observa-se na Figura 18 que os resultados de adsorção de H_2S não são similares, sendo que para o leito 1 – ciclo 1, teve ausência de H_2S na corrente de saída até 7 minutos após o início do experimento, enquanto para o leito 2 – ciclo 1, teve ausência de H_2S na corrente de saída até 3 minutos após o início do experimento.

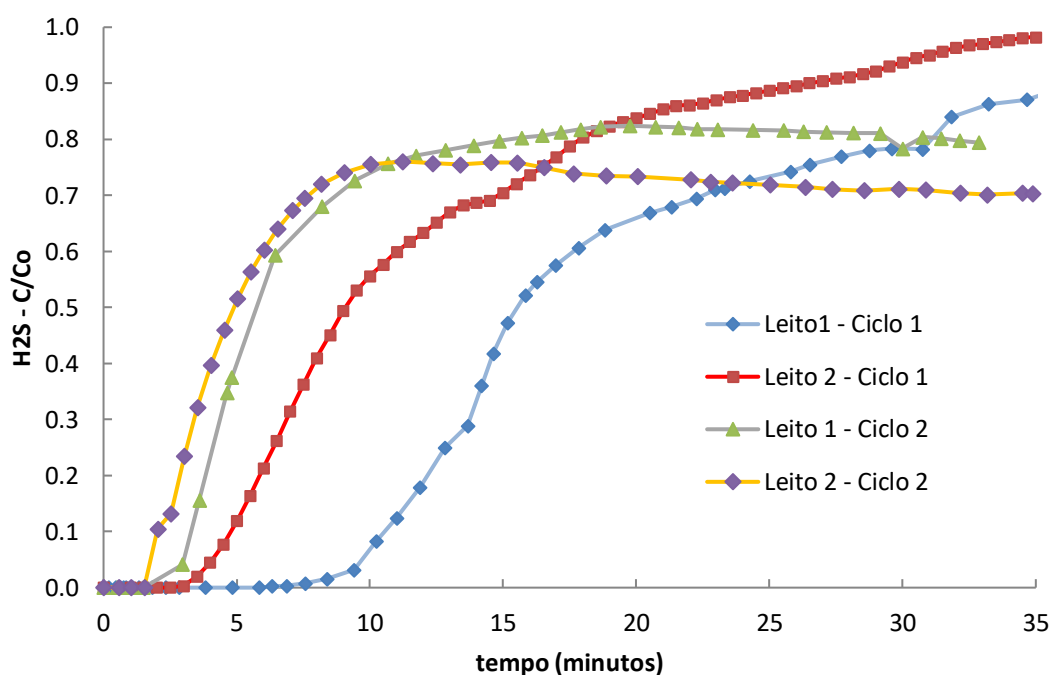


Figura 18: Relação entre a concentração de H_2S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H_2S (C_o) em função do tempo (30,0 g de carvão ativado e fluxo de biogás de $8,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se também comportamentos diferentes do carvão nos ciclos 1 e 2, onde a capacidade inicial de retenção de H_2S é menor nos experimentos do ciclo 2 (em torno de 2 minutos) onde o carvão foi regenerado. Porém após 10

minutos de experimento os leitos com carvão regenerado (ciclo 2) possuem uma concentração de H₂S na saída estável, permanecendo constante até o final do experimento.

Para os resultados de adsorção do H₂S em função do tempo, efetuou-se a regressão linear das concentrações de H₂S em função do tempo aos modelos cinéticos de Thomas (Equação 14), e de Yoon-Nelson (Equação 15), ambos na forma linearizada, e também se calculou a adsorção específica do adsorvente (Equação 13) e os resultados estão na Tabela 11.

Tabela 11– Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H₂S no adsorvente Carvão ativo.

Experi- mentos	C ₀ (ppmv)	AE $\left(\frac{mg\ H_2S}{g\ CA}\right)$	Modelo de Thomas			Modelo de Yoon- Nelson		
			K _{TH} (min.ppmv ⁻¹)	q _{TH} (ppmv.L ⁻¹ .g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²
Leito 1 ciclo 1	5551	71,5*	1,71 x 10 ⁻⁵	21552	0,96	0,094	14,6	0,96
Leito 2 ciclo 1	5092	63,10*	2,62 x 10 ⁻⁵	11298	0,97	0,1108	6,9	0,99
Leito 1 ciclo 2	4812	27,13*	---	---	0,26	---	---	0,63
Leito 2 ciclo 2	4635	30,42*	---	---	0,27	---	---	0,62

* adsorção específica (AE) considerando H₂S como um gás ideal a 313.15 K e 1.0 atm.

Fonte: Autoria Própria.

Os resultados indicam uma adsorção específica de H₂S no carvão ativo na faixa de 63,1 mg de H₂S por grama de carvão até 71,5 mg de H₂S por grama de carvão. Mostrando a alta adsorção específica do carvão, possuindo uma adsorção específica para o H₂S aproximadamente 30 vezes superior ao adsorvente comercial MN200 (Tabela 11).

Por outro lado, verifica-se uma heterogeneidade grande nos resultados, sendo a cinética de adsorção pelo modelo de Thomas (Equação 14) e o modelo de Yoon-Nelson (Equação 15), possíveis de serem ajustados aos dados de adsorção, somente para o primeiro ciclo (R² maior que 0,95). E

também o tempo para a concentração de H_2S na saída atingir a concentração de 50% da concentração de entrada, tem uma grande variação, sendo 14,6 minutos para o leito 1 e 6,9 minutos para o leito 2 (Tabela 11).

Apesar da alta adsorção específica do carvão, observa-se no ciclo 2 (onde o carvão foi saturado e regenerado) que a concentração de H_2S na saída da coluna eleva-se mais rapidamente.

5.5.3 – Adsorvente Hidróxido Duplo Lamelar NP 41.

O monitoramento de CH_4 e CO_2 na saída da coluna de adsorção com HDL está na Figura 19. Sendo possível observar que após o preenchimento do leito de adsorção com o biogás, as concentrações destes dois componentes mantendo-se praticamente constante ao longo do experimento, tanto para o primeiro como para o segundo ciclo.

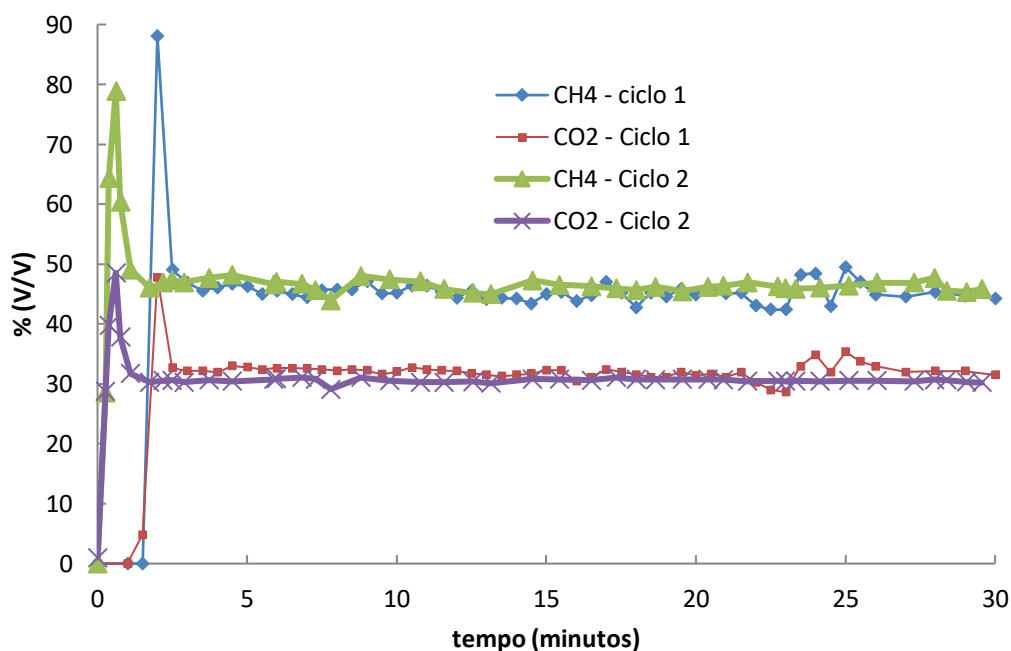


Figura 19: Concentração de CH_4 e CO_2 com o tempo na saída da coluna de adsorção (10,0 g de HDL e fluxo de biogás de $6,0 L.min^{-1}$).

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 19 apresenta a concentração de CH_4 e CO_2 , durante o processo de adsorção. É possível observar que há um *overshoot* inicial de CH_4 , isso é explicado pelo simples fato de que o CO_2 está sendo capturado pelas partículas adsorventes, porém, quando a partícula satura, ela expulsa o CO_2 e deixa o espaço para o H_2S .

Observa-se na Figura 20 que os resultados de adsorção de H_2S em HDL, no primeiro ciclo de adsorção, somente nos dois primeiros minutos temos ausência de H_2S na saída do leito de adsorção, atingindo metade da concentração inicial em 30 minutos. Já no segundo ciclo em menos de um minuto temos H_2S na saída da coluna de adsorção, e em 15 minutos a saída já tem 90% da concentração de entrada, mostrando que o HDL não sofreu boa regeneração por aquecimento a $130\text{ }^\circ\text{C}$. Outro ponto a destacar, é que no primeiro ciclo não teve $C_f/C_i = 1$, isto é um indicativo que pode estar ocorrendo reação química, que não foi possível detectar no analisador de gás.

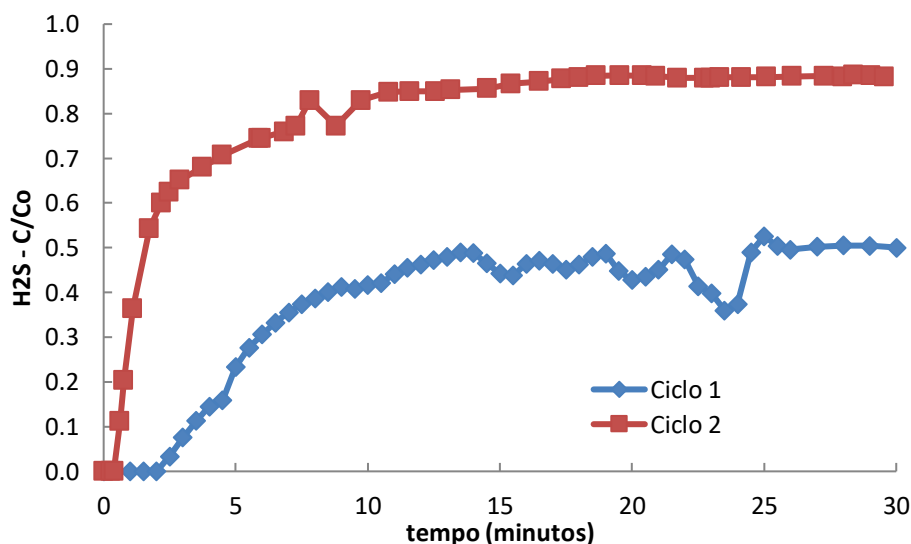


Figura 20: Relação entre a concentração de H_2S na saída da coluna de adsorção (C), com a concentração da entrada de H_2S (C_o) em função do tempo (10,0 g HDL e fluxo de biogás de $6,0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

Fonte: Autoria Própria.

Para os resultados de adsorção do H_2S em função do tempo, efetuou-se a regressão linear das concentrações de H_2S em função do tempo aos

modelos cinéticos de Thomas (Equação 14), e de Yoon-Nelson (Equação 15), ambos na forma linearizada, e também se calculou a adsorção específica do adsorvente até a sua saturação (Equação 13) e os resultados estão na Tabela 12.

Tabela 12– Ajuste dos dados cinético e adsorção específica (AE) para o H₂S no adsorvente HDL.

Experi- mentos	Co (ppmv)	AE ($\frac{mg\ H_2S}{g\ HDL}$)	Modelo de Thomas			Modelo de Yoon- Nelson		
			K _{TH} (min.ppmv ⁻¹)	q _{TH} (ppmv.L ⁻¹ .g ₁)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²
Leito 1 ciclo 1	5825	459,42*	---	---	0,23	---	---	0,77
Leito 1 ciclo 2	4808	41,29*	---	---	0,26	---	---	0,76

* adsorção específica (AE) considerando H₂S como um gás ideal a 313.15 K e 1.0 atm.

Fonte: Autoria Própria.

Com relação à adsorção específica, o HDL adsorveu 459,42 mg de H₂S por grama de HDL no ciclo número 1, que é aproximadamente 225 vezes superior ao adsorvente MN200 e aproximadamente 7,5 vezes superior ao carvão ativo. Porém no ciclo 2 de adsorção essa capacidade caiu bastante, mostrando deficiência de regeneração por aquecimento à 130 °C.

A adsorção do H₂S não pode ser modelada em função do tempo, utilizando os modelos tradicionais de Thomas, ou de Yoon-Nelson, onde o indicativo é o R² inferior a 0,95.

5.6 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Os tópicos descritos nos itens anteriores desta seção apresentam resultados obtidos dos testes de adsorção com determinados adsorventes. Nos testes iniciais em batelada, analisou-se o comportamento e a seletividades dos

adsorventes com os gases constituintes do biogás, identificando quais eram promissores para a dessulfurização deste combustível gasoso.

Os adsorventes selecionados para aprofundamento de estudo são: Macronet™ MN200 (Purolite), Carvão Ativado e $\text{Fe}_3\text{O}_4@HDL$ Mg/Al 4:1 CTAB. Estudou-se então em batelada a seletividade de cada um, suas respectivas capacidades de remoção de H_2S (Adsorção Específica) e a capacidade de dessorção do contaminante com tratamento físico (Aquecimento e Vácuo).

Para complementar o estudo e entender melhor os adsorventes, dimensionaram-se leitos fixo de adsorção (Volume, massa e vazão) para aplicá-los em um biodigestor numa região agrícola do oeste paranaense que utiliza resíduos orgânicos proveniente de suinocultura, com capacidade de produção de biogás de $60 \text{ m}^3 \cdot \text{hora}^{-1}$.

A Capacidade de remoção ou adsorção específica dos testes em batelada é para o momento de início da curva de saturação, já o resultado obtido pelos testes em processo contínuo (leito fixo) trabalha-se até a saturação do adsorvente obtendo equilíbrio com o biogás com aproximadamente 5000 ppmv de H_2S , ou seja, a tendência é que sua adsorção específica seja maior.

A Tabela 13 a seguir, é uma apresentação comparando os resultados de escala de bancada com os resultados em leito fixo (biogás real).

Observa-se que a partir dos resultados apresentados na Tabela 13 em escala de bancada obtidos em batelada, foram eficientes para o entendimento do comportamento dos adsorventes, porém, quando se estudou a capacidade de remoção de H_2S em coluna de leito fixo, observa-se que há uma diferença considerável nos resultados entre as duas formas de operação.

Tabela 13– Comparação de resultados em Escala de Bancada, Escala real com leito Fixo de Adsorção (Primeiro Ciclo) e Referencial Bibliográfico.

Adsorvente	Resultados em Batelada			Dessorção Física
	Seletividade		Capacidade de remoção (mg H ₂ S/ g Ads)	
	H ₂ S / CH ₄	CO ₂ /CH ₄		
MN200	92,25	40,64	0,0463	Sim
CA	100	55,51	186	Sim, mas diminuiu eficiência
NP 41	100	94,88	242	Não
Adsorvente	Resultados em Leito Fixo de Adsorção			Dessorção Física
	Seletividade		AE - Adsorção Específica (mg H ₂ S/ g Ads)	
	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄			
MN200	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄		1,91	Sim
CA	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄		71,5	Sim, mas diminuiu eficiência
NP 41	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄		459,42	Não
Autor	Resultados Referencial Bibliográfico			Dessorção Física
	Seletividade		AE - Adsorção Específica (mg H ₂ S/ g Ads)	
	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄			
Cristiano et al., (2020)	-		2,5	-
Sokhanvaran; Gomar; Yeganegi, (2019)	H ₂ S > CO ₂ > CH ₄		-	-
Abdullah et al., (2018)	-		15,75	-
Raabe et al., (2019)	-		103	-

Fonte: Autoria Própria.

Esta comparação no estudo demonstra a importância de se conhecer o adsorvente em laboratório para poder aplicá-lo em escalas reais. Percebe-se que o comportamento de seletividade e dessorção apresentaram os mesmos padrões. A questão ligada à capacidade de remoção e adsorção específica possui diferença, mas pode ser explicado devido em laboratório utilizarmos biogás padrão com 1000 ppmv de H₂S, enquanto nos testes com o biodigestor a concentração de H₂S chegou a valores superiores a 5000 ppmv.

Por fim, apresenta-se que os três adsorventes possuem suas qualidades e deficiências, sendo passíveis de exploração para determinadas condições e situações.

O adsorvente MN200 apresentou-se como o adsorvente com menor capacidade de remoção do H₂S, e sua adsorção específica abaixados demais, como no estudo de (Liu et al. 2015). Porém deve-se destacar a possibilidade de regeneração por simples aquecimento a 130 °C. Este tipo de adsorvente pode ser utilizado como polimento em sistema de purificação misto, ou trabalha-se com dois leitos em paralelo, onde um efetua o trabalho de remoção do H₂S, enquanto o outro passa por um processo de regeneração por aquecimento.

O carvão ativado apresentou-se como um adsorvente de capacidade de remoção mediana (quando comparado com os demais). A sua capacidade de dessorção foi curiosa, pois, quando se reutilizou o material sua eficiência diminuía com os ciclos. Este tipo de adsorvente pode ser utilizado para a purificação em sistemas com menor tecnologia, onde, não é necessário substituir o leito constantemente. O custo é baixo, e pode ser um forte aliado para produtores de biogás que possuem pouca tecnologia.

O NP41 apresentou-se como um adsorvente muito promissor quanto à capacidade de retenção de H₂S.. Conforme mencionado anteriormente, de acordo com o estudo de Toops & Crocker (2008), os HDL's sofrem 55% de quimiossorção e 45% de fissiossorção na remoção de sulfetos e, possivelmente em razão da quimiossorção, a dessorção do adsorbato não foi atingida, e ainda requereu um tempo maior de contato com biogás para a purificação. Assim, sugere-se que esse adsorvente seja utilizado em leitos de adsorção grande e com vazões pequenas ou moderadas, sendo um aliado ideal para pequenos produtores de biogás, que não possuem recursos para equipamentos mais sofisticados, ou com mão de obra diária ou semanal. O material na área de biogás vem como uma tecnologia inovadora, o que privilegiou a um registro de patente do material no INPI número do processo: BR 10 2020 005994 7.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de dessulfurização do biogás é de extrema importância, tendo em vista que a presença do H_2S , reduz a vida útil de equipamentos que o utiliza (tubulações e motogeradores), e tem impactos no meio ambiente (emissão de SO_x após a combustão do H_2S). A adsorção é uma tecnologia promissora para a dessulfurização do biogás, sendo eficiente para retirar compostos em pequenas quantidades de uma mistura, como no caso do H_2S , que está normalmente em concentrações menor que 7.000 ppmv.

Os adsorventes estudados MN200, CA e NP41, apresentaram características distintas, mas com resultados satisfatórios. O adsorvente MN200 apresentou menor adsorção específica nos testes, em média $1,91 \text{ mg}_{(H_2S)} \cdot g^{-1}_{(ads\ leito\ fixo)}$, sendo inferior aos outros dois adsorventes testados, porém com capacidade de ser regenerado totalmente após a sua saturação pelo simples processo de aquecimento, que possibilita sua utilização em sucessivos ciclos de adsorção/dessorção.

O adsorvente CA obteve uma adsorção específica média de $186 \text{ mg}_{(H_2S)} \cdot g^{-1}_{(ads\ batelada)}$ em batelada e de $71,5 \text{ mg}_{(H_2S)} \cdot g^{-1}_{(ads\ leito\ fixo)}$ em leito fixo, que é muito superior ao MN200, porém a sua regeneração não é realizada com facilidade, principalmente em aplicações em biodigestores instalados em áreas rurais.

Os HDL's surgem como adsorventes promissores para o tratamento de H_2S no biogás, possuindo uma adsorção específica média de $459,42 \text{ mg}_{(H_2S)} \cdot g^{-1}_{(ads\ leito\ fixo)}$, sendo muito superior ao carvão, além de baixa afinidade com o metano. Este adsorvente apresenta características de adsorção complexas, sendo, uma parte por fisiossorção e outra por quimiossorção. O foco de adsorção era para o H_2S , mas o adsorvente se mostrou promissor na remoção

de CO₂, principalmente em testes de laboratório, tendo como oportunidade futura teste em larga escala para remoção de CO₂. Para estudos posteriores, aconselha-se identificar questões ligadas a dessorção, e caracterização do adsorvente saturado.

7. REFERÊNCIAS

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

ABDULLAH, Abdul Hadi et al. Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 65, p. 334–342, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.003>>

AL SEADI, Teodorita et al. **Biogás HandBook**. Esbjerg, Denmark: University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, 2008.

ALABA, Peter Adeniyi et al. Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1651-1672, 2018.

ASSIS, De et al. Energy and emission impacts of liquid fueled engines compared to electric motors for small size motorcycles based on the Brazilian scenario. [s. l.], v. 168, p. 70–79, 2019.

BARESCHINO, Piero et al. Biogas Purification on Na-X Zeolite: experimental and numerical results. **Chemical Engineering Science**, p. 115744, 2020.

BAUKAL JR, Charles E. **Industrial combustion pollution and control**. M. Dekker, 2004.

BLEY, Cícero. **Biogás: a energia invisível**. CIBiogás-ER, 2015..

BUTT, Hans-Jürgen; GRAF, Karlheinz; KAPPL, Michael. **Physics and chemistry of interfaces**. Berlin: WILEY-vC.H Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

CALVERT, Kirby. **Energy and Society**. Second Edi ed. [s.l.] : Elsevier, 2015. v. 7 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097086-8.91001-8>>

CARREAS, N. **O Biogás**. [s.l.] : ONUDI - Observatório de Energias Renováveis para a América Latina e Caribe, 2013.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS**. Amsterdam: Elsevier B.V., 1991.

CHANG, Byungik; STARCHER, Ken. Evaluation of wind and solar energy investments in Texas. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 132, p. 1348–1359, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.037>>

- CHEN, G. Q.; WU, X. F. Energy overview for globalized world economy : Source , supply chain and sink. [s. l.], v. 69, p. 735–749, October 2016.
- CHERNICHARO, CA de L. Reatores anaeróbios. **Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental–UFMG**, v. 5, 1997.
- COSOLI, Paolo et al. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 1, p. 86-92, 2008.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Chemical engineering plant design. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 1183, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250960800309>>
- CRISTIANO, Djema Maria et al. H₂S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 154, p. 151–160, 2020.
- DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. [s.l.] : WILEY-vC.H Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Disponível em: <<http://dnb.d-nb.de>>
- FAROOQ, Muhammad et al. In-situ regeneration of activated carbon with electric potential swing desorption (EPSD) for the H₂S removal from biogas. **Bioresource technology**, v. 249, p. 125-131, 2018.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. [s. l.], v. 156, p. 2–10, 2010.
- GARGUREVICH, Ivan A. Hydrogen sulfide combustion: Relevant issues under claus furnace conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 44, n. 20, p. 7706–7729, 2005.
- GERARDI, Michael H. **The microbiology of anaerobic digesters**. John Wiley & Sons, 2003.
- HO, Kuo-ling et al. Chemosphere Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical – biological process. **Chemosphere**, [s. l.], v. 92, n. 10, p. 1396–1401, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.054>>
- IBARZ, Albert; BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. **Unit Operations in Food Engineering**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002.
- KARLSSON, T. et al. **Manual básico de biogás**. Lajeado: Ed. da Univates, p.37-45, 2014.
- LIU, Chunguang et al. Selective removal of H₂S from biogas using a

regenerable hybrid TiO₂ / zeolite composite. **Fuel**, [s. l.], v. 157, p. 183–190, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.003>>

LUCENA, André F. P. et al. Climate policy scenarios in Brazil : A multi-model comparison for energy. **Energy Economics**, [s. l.], v. 56, p. 564–574, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eneco.2015.02.005>>

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

MME (Brasil); Colaboração Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Resenha Energética Brasileira, exercício 2016. Brasília, 2017. Ministério das Minas e Energia – MME.

MME (Brasil); Colaboração Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Resenha Energética Brasileira, exercício 2017. Brasília, 2018. Ministério das Minas e Energia – MME.

MOHAMMED, Ramy H. et al. Physical properties and adsorption kinetics of silica-gel/water for adsorption chillers. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 137, p. 368–376, 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.

OTHMAN, Mohamed A.; ZAHID, Waleed M.; ABASAEED, Ahmed E. Selectivity of layered double hydroxides and their derivative mixed metal oxides as sorbents of hydrogen sulfide. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 254–255, p. 221–227, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.030>>

PASTEN, Cesar; SANTAMARINA, Juan Carlos. Energy and quality of life. **Energy Policy**, [s. l.], v. 49, p. 468–476, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2012.06.051>>

PATEL, Himanshu. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 1–17, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>>

RAABE, Toni et al. Study on iron-based adsorbents for alternating removal of H₂S and O₂ from natural gas and biogas. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 371, n. April, p. 738–749, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.103>>

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 52, n. 12, p. 3369–3375, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2011.07.005>>

SAN-VALERO, Pau et al. Fully aerobic bioscrubber for the desulfurization of H₂S-rich biogas. **Fuel**, [s. l.], v. 241, n. December 2018, p. 884–891. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.098>>

SCHOCH, Thomas John; WILLIAMS, Carl B. Adsorption of fatty acid by the linear component of corn starch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 7, p. 1232-1233, 1944.

SOKHANVARAN, Vahid; GOMAR, Maryam; YEGANEHI, Saeid. H₂S separation from biogas by adsorption on functionalized MIL-47-X (X = -OH and -OCH₃): A simulation study. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 479, n. February, p. 1006–1013, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.152>>

SURRA, Elena et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. **Waste Management**, [s. l.], v. 94, p. 136–145, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.048>>

TOOPS, Todd J.; CROCKER, Mark. New sulfur adsorbents derived from layered double hydroxides II. DRIFTS study of COS and H₂S adsorption. [s. l.], v. 82, p. 199–207, 2008.

YOON, Young Hee; NELSON, JAMES H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509-516, 1984.

YU, Tiffany Mak et al. Exploring the surface reactivity of the magnetic layered double hydroxide lithium-aluminum: An alternative material for sorption and catalytic purposes. **Applied Surface Science**, v. 467, p. 1195-1203, 2019.

WU, Chin Wen; SIRCAR, Shivaji. Comments on binary and ternary gas adsorption selectivity. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 170, p. 453–461, 2016.

WU, X. D. et al. Energy use in world economy from household-consumption-based perspective. **Energy Policy**, [s. l.], v. 127, n. November 2018, p. 287–298, 2019.

ZHEIVOT, V. I. et al. Silica and alumina based functional materials: Substructures, adsorption and gas chromatographic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 57-67, 2015.

ZHOU, Yang; HO, Carl Ngai-Man. A review on microgrid architectures and control methods. In: **2016 IEEE 8th International Power Electronics and**

Motion Control Conference (IPEMC-ECCE Asia). IEEE, 2016. p. 3149-3156.

ZHUO, Yang et al. Characteristics of low H₂S concentration biogas desulfurization using a biotrickling filter: Performance and modeling analysis.

Bioresource Technology, [s. l.], v. 280, n. January, p. 143–150, 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.007>>