

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E
BIOTECNOLOGIA *CAMPUS* TOLEDO

PEDRO GUILHERME COSTACURTA DA SILVA

**Modelagem e simulação da adsorção de H₂S em colunas de leito fixo
visando a otimização de condições operacionais e o *scale-up***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO

2021

PEDRO GUILHERME COSTACURTA DA SILVA

**Modelagem e simulação da adsorção de H₂S em colunas de leito fixo
visando a otimização de condições operacionais e o *scale-up***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel, do curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná *campus* Toledo.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

TOLEDO

2021

PEDRO GUILHERME COSTACURTA DA SILVA

**Modelagem e simulação da adsorção de H₂S em colunas de leito fixo
visando a otimização de condições operacionais e o *scale-up***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 25 de agosto de 2021 como requisito à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Toledo, à seguinte comissão examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Orientador

Prof. Dr. Jones Erni Schmitz
Membro

Prof. Dr. Helton José Alves
Membro

Responsável pelo TCC: Prof. Dr. Thiago Cintra Maniglia
“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe e ao meu irmão por sempre me apoiarem nas minhas escolhas, mesmo elas não sendo convencionais na maioria das vezes. Infelizmente meu pai não está presente, em vida, para fazer parte deste momento da minha história. Entretanto, sei que continua vivo em meu coração e contribuindo com a entropia do universo. Inclusive, é a ele que dedico este trabalho.

Agradeço também, em especial, ao meu orientador, Fabiano Bisinella Scheufele, por toda atenção, suporte e muita paciência em todos esses anos, desde a Iniciação Científica ao Trabalho de Conclusão de Curso. Muito obrigado por transmitir seu conhecimento de maneira absurdamente natural. Devido a isso, o meu interesse e paixão pelas áreas de Fenômenos de Transporte aumentou exponencialmente desde a nossa primeira aula da FT1.

Agradeço à minha namorada, por também me apoiar e estar sempre ao meu lado, me incentivando a seguir em frente e a derrubar qualquer tipo de obstáculos desde o final do segundo ano do ensino médio.

Agradeço também aos meus amigos da faculdade, em especial ao Eduardo, por tornar o processo de graduação muito mais leve, além de sempre me ajudar a manter a estabilidade mental em momentos de desespero.

Agradeço também ao Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás) pelo fomento ao projeto ANEEL/COPEL PD RD&I UFPR 80-2018 e RD ANEEL/COPEL PD-06491-0287/2012. Além disso, ao Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (Labmater/UFPR) e à 3Di Engenharia LTDA pela contribuição em parceria com o levantamento/fornecimento de dados em escala laboratorial e em escala real.

Aos professores e servidores da UTFPR, sem exceções, eu agradeço por toda a aprendizagem, apoio e participação durante a minha formação e contribuição com o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

RESUMO

Devido ao aumento da demanda energética, novas tecnologias sustentáveis para o suprimento de energia estão em desenvolvimento com a finalidade de, além de atender a demanda, reduzir os impactos ambientais, uma vez que boa parte da energia utilizada pelo ser humano é através da queima de combustíveis fósseis gerando gases de efeito estufa. Este cenário é preocupante no que tange à poluição do ar e mudanças climáticas. No presente trabalho foram desenvolvidos modelos matemáticos para investigar o comportamento de cinética, equilíbrio e a influência das variáveis operacionais sobre a performance da adsorção de H₂S em colunas de leito fixo, bem como a modelagem e simulação destes no ajuste à dados experimentais em escala laboratorial e, análise da influência dos parâmetros operacionais, visando o estabelecimento de condições ótimas de operação para subsidiar o dimensionamento e o *scale-up* de unidades de dessulfurização do biogás. Desse modo, os dados experimentais em escala laboratorial para a obtenção dos dados de equilíbrio e cinéticos a partir da isoterma de Langmuir ($q_{max}(45^{\circ}\text{C}) = 23,903 \text{ mg g}^{-1}$; $q_{max}(25^{\circ}\text{C}) = 146,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 12,372 \text{ L mg}^{-1}$), foram obtidos em um módulo de coluna de adsorção em leito fixo presente no Labmater-UFPR, vinculado ao projeto ANEEL/COPEL PD RD&I UFPR 80-2018. Em seguida, para a descrição da taxa de transferência de massa, foram considerados três modelos que assumem diferentes mecanismos como etapa controladora de transferência de massa, sendo dois modelos difusionais: Resistência à transferência de massa externa – Difusão no filme; Resistência à transferência de massa interna – Difusão intrapartícula utilizando a abordagem LDF; e um modelo reacional: Adsorção nos sítios do adsorvente. A partir disso, realizou-se a avaliação dos seguintes parâmetros operacionais: Concentração de alimentação de H₂S no leito (C_0) em 50 ppm_{mol}, 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol}; vazão volumétrica de alimentação (Q) em 300 mL min⁻¹, 1050 mL min⁻¹ e 1800 mL min⁻¹; Temperatura (T) em 25 °C, 35 °C e 45 °C). A partir dos resultados obtidos identificou-se que o modelo LDF foi o que melhor descreveu fenomenologicamente o processo de adsorção em leito fixo. Desta forma, realizaram-se diferentes simulações com os dados reais de operação da coluna de adsorção presente Minicentral Termelétrica a Biogás de Entre Rios do Oeste, variando os seguintes parâmetros: C_0 (191 ppm_{mol}, 769,1 ppm_{mol} e 1773 ppm_{mol}); Q (187,50 L min⁻¹, 656, 25 L min⁻¹ e 1125 L min⁻¹); Altura do leito (H_B) (82 cm e 164 cm). Além disso, em escala real, identificou-se as variações bruscas de concentração de H₂S e vazão de alimentação como variáveis críticas, pois apesar de serem variáveis não facilmente controláveis e intrínsecas ao processo, estas (especialmente em algumas configurações não ideais de operação do leito) causam um efeito de “golpe de concentração” prejudicando a eficiência do leito. Neste sentido, visando evitar o subaproveitamento do leito e contornar tais problemas, a partir das simulações encontrou-se os melhores parâmetros de operação para o leito ($C_0 = 769 \text{ ppm}_{\text{mol}}$, $Q = 656,25 \text{ L min}^{-1}$ e $H_B = 164 \text{ cm}$), porém devido ao aumento na perda de carga no leito causado pelo aumento do mesmo, sugere-se ainda a operação em paralelo utilizando dois leitos com os mesmos parâmetros ótimos, entretanto, considerando metade da vazão ($Q = 328,13 \text{ L min}^{-1}$). De modo geral, por meio da elaboração deste trabalho, a modelagem matemática fenomenológica se configurou como uma ferramenta poderosa na análise e otimização de processos, em que por meio de simulações de diferentes condições ou configurações operacionais permitiu a otimização destas, a identificação de possíveis problemas operacionais (por meio de experimentação reduzida), e o aumento de escala do processo, o qual foi confrontado e validado a partir de dados reais de operação.

Palavras-Chave: Dessulfurização de biogás; Modelagem e Simulação de Processos; *Scale-up*.

ABSTRACT

Due to the increase in energy demand, new sustainable technologies for energy supply are being developed not only to supply this demand, but to reduce environmental impacts, since much of the energy used by human being is through the fossil fuels burning, which leads to greenhouse gases emission. This adverse scenario provides concerns about air pollution and climate change. In this context, the present work consisted in the mathematical modeling development to investigate the behavior of kinetics, equilibrium, and the influence of operational variables on the performance of the adsorption of H₂S in fixed bed columns, as well as to model and simulate its dynamic behavior adjusted to experimental lab-scale data coupled with analysis of the influence of operational parameters, aiming to establish optimal operating conditions to support the dimensioning and scale-up of biogas desulfurization units. Therefore, lab-scale experimental data aimed to obtain equilibrium and kinetic data from the Langmuir isotherm ($q_{max}(45^{\circ}\text{C}) = 23.903 \text{ mg g}^{-1}$; $q_{max}(25^{\circ}\text{C}) = 146.5 \text{ mg g}^{-1}$ and $b = 12.372 \text{ L mg}^{-1}$), were obtained in a fixed bed adsorption column equipment present at Labmater-UFPR, linked to the ANEEL/COPEL PD RD&I UFPR 80-2018 project. Afterwards, for the description of the mass transfer rate, three models were considered assuming different mechanisms as the controlling step of mass transfer, namely, two diffusional models: Resistance to external mass transfer – Diffusion in the film; Resistance to internal mass transfer – Intraparticle diffusion using the LDF approach; and a reaction model: Adsorption at the adsorbent sites. From this, the following operational parameters were evaluated: Feed concentration of H₂S in the bed (C_0) in 50 ppm_{mol}, 500 ppm_{mol} and 1000 ppm_{mol}; volumetric feed rate (Q) in 300 mL min⁻¹, 1050 mL min⁻¹ and 1800 mL min⁻¹; Temperature (T) at 25 °C, 35 °C and 45 °C). From the obtained models' fitting performance results, it was identified that the LDF model was the one that best described phenomenologically the fixed bed adsorption process. In this way, different simulations were carried out with the actual operating data of the adsorption column present in the Entre Rios do Oeste Biogas Mini Power Plant, varying the following parameters: C_0 (191 ppm_{mol}, 769.1 ppm_{mol} and 1773 ppm_{mol}); Q (187.50 L min⁻¹, 656, 25 L min⁻¹ and 1125 L min⁻¹); Bed height (H_B) (82 cm and 164 cm). In addition, on large scale (real scale), sudden variations in H₂S concentration and feed flowrate were identified as critical variables, because despite being variables that are not easily controllable and intrinsic to the process, these (especially in some non-ideal bed operation configurations) caused a “concentration peak” effect, impairing the bed's efficiency. In this sense, in order to avoid underutilization of the bed and to overcome such problems, the best operating parameters for the bed were found from the simulations ($C_0 = 769 \text{ ppm}_{\text{mol}}$, $Q = 656.25 \text{ L min}^{-1}$ and $H_B = 164 \text{ cm}$), but due to the increase in the pressure drop (head loss) in the bed caused by the increase in the bed length, it is also suggested to operate in parallel by using two beds with the same optimal parameters, however, considering half the flowrate ($Q = 328.13 \text{ L min}^{-1}$). In general, through the development of this work, the phenomenological mathematical modeling stood out as a powerful tool in the analysis and optimization of processes, in which, through simulations of different operating conditions or configurations, it allowed the optimization of these, the identification of possible operational problems (through reduced experimentation), and the scale-up of the process, which was confronted and validated based on real operating data.

Keywords: Biogas desulphurization; Process Modeling and Simulation; Scale-up.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos poros do carvão ativado: (a) Macroporos; (b) Mesoporos e (c) Microporos.	19
Figura 2 - Etapas e mecanismos de transferência de massa envolvidas na cinética de adsorção em adsorventes porosos: (1) transporte convectivo de massa no seio do meio fluido; (2) transferência de massa externa por difusão molecular; (3) transporte difusivo do adsorvato no interior dos poros do adsorvente; (4) interação entre o adsorvato e o sítio ativo disponível. ...	23
Figura 3 - Comportamentos típicos de isotermas de equilíbrio.....	25
Figura 4 - Curva de ruptura e zona de transferência de massa (ZTM) em processo de adsorção em coluna de leito fixo.	29
Figura 5 - Esquema da unidade experimental em escala de laboratório e procedimento analítico: (1) Reservatório de gás; (2) Manômetro; (3) Válvula de amostragem (entrada do leito); (4) Coluna de leito fixo; (5) Controlador de temperatura; (6) Fluxômetro; (7) Válvula de amostragem (saída do leito); (8) Análise da composição do gás (cromatógrafo de gás); (9) Sistema de exaustão.....	45
Figura 6 - Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de H ₂ S em GACB obtidos em escala laboratorial e ajuste do modelo de isoterma de Langmuir.....	48
Figura 7 - Curvas de ruptura de adsorção pelo GACB obtidas em escala laboratorial em diferentes concentrações de H ₂ S (Condições: 50 ppmol, 500 ppmol e 1000 ppmol em $T = 45^{\circ}\text{C}$; $P = 2$ bar; e $Q = 30$ mL s ⁻¹).....	49
Figura 8 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H ₂ S em GACB para o efeito da concentração de alimentação em escala laboratorial (Condições: $T = 45^{\circ}\text{C}$; $P = 2$ bar; $Q = 30$ mL min ⁻¹).	52
Figura 9 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a concentração de alimentação de H ₂ S.	54
Figura 10 - Curvas de ruptura obtidas em diferentes vazões volumétricas de alimentação de H ₂ S (300 mL min ⁻¹ , 1050 mL min ⁻¹ e 1800 mL min ⁻¹ em $T = 45^{\circ}\text{C}$; $P = 2$ bar e $C_0 = 1000$ ppmol).	55
Figura 11 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H ₂ S em GACB variando a vazão volumétrica de alimentação (Condições: $T = 45^{\circ}\text{C}$; $P = 2$ bar; $Q = 1000$ ppmol).	59
Figura 12 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a vazão de alimentação de H ₂ S.....	60

Figura 13 - Curvas de ruptura obtidas em diferentes temperaturas de alimentação de H ₂ S (Condições: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $Q = 1800\text{ mL min}^{-1}$; $P = 2\text{ bar}$; e $C_0 = 1000\text{ ppmol}$	61
Figura 14 - Correlação entre o coeficiente de transferência de massa global com a temperatura de alimentação de H ₂ S.	65
Figura 15 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H ₂ S em GACB em diferentes temperaturas do leito (Condições: $Q = 1800\text{ mL min}^{-1}$; $P = 2\text{ bar}$; $C_0 = 1000\text{ ppmol}$).	66
Figura 16 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito da concentração de H ₂ S na alimentação (Condições: 191 ppmol , $769,1\text{ ppmol}$ e 1773 ppmol em $P = 1\text{ bar}$, $T = 22,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $Q = 64,19\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$).	71
Figura 17 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito da vazão volumétrica de alimentação de H ₂ S (Condições: $187,5\text{ L min}^{-1}$, $656,2\text{ L min}^{-1}$ e 1125 L min^{-1} em $P = 1\text{ bar}$, $T = 22,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $C_0 = 769\text{ ppmol}$).	74
Figura 18 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito do comprimento do leito de GACB na adsorção de H ₂ S (82 cm e 164 cm em $T = 22,23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$, $C_0 = 769,1\text{ ppmol}$, $Q = 64,19\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$).	77
Figura 19 – a) Dados reais (curva de ruptura) do processo de adsorção de H ₂ S em GACB na Minicentral Termelétrica de Biogás de Entre Rios do Oeste (PR); b) Dados de concentração absoluta de H ₂ S na saída do leito.	79
Figura 20 – Correlações dos parâmetros operacionais (variáveis independentes) sobre a porcentagem de remoção de H ₂ S (dispersão “causa-efeito”).	83
Figura 21 - Comparação entre os dados simulados (nas condições médias de operação pelo modelo matemático fenomenológico associado a dados experimentais em escala laboratorial) aos dados reais de operação da coluna de adsorção de ERO.	86
Figura 22 - Simulações pelo modelo LDF em condições de vazão volumétrica de alimentação e altura do leito ótimos, variando-se a concentração de alimentação do H ₂ S, juntamente com os dados reais da coluna de adsorção em ERO.	89
Figura 23 - Simulações pelo modelo LDF para a operação de adsorção com duas colunas operando em paralelo, juntamente com os valores de vazão volumétrica de alimentação e altura do leito ótimos, aos dados reais da coluna de adsorção em ERO.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas do biogás.	8
Tabela 2: Contaminantes típicos do biogás e suas consequências.	11
Tabela 3 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H ₂ S em GACB em função da concentração.	50
Tabela 4 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de diferentes concentrações de H ₂ S (Q = 1800 mL min ⁻¹) pelo GACB.	53
Tabela 5 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H ₂ S em GACB em função da vazão volumétrica de alimentação	56
Tabela 6 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de H ₂ S em GACB em função das vazões de alimentação.	60
Tabela 7 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H ₂ S em GACB em função da temperatura do leito.	63
Tabela 8 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de H ₂ S em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) em GACB.	67
Tabela 9 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do processo de adsorção de H ₂ S em GACB da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR). ..	70
Tabela 10 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H ₂ S em diferentes concentrações de alimentação.	72
Tabela 11 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H ₂ S em diferentes vazões volumétricas de alimentação.	75
Tabela 12 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H ₂ S em diferentes alturas de leito.	78
Tabela 13 - Valores obtidos através da simulação do modelo LDF, utilizando os valores de vazão volumétrica e altura do leito ótimos, utilizando dados da usina de ERO.	88

NOMENCLATURAS

Abreviações

GACB – Carvão ativado granular (GAC) de Babaçu

ZTM – Zona de transferência de massa

Símbolos

A_B	Área da seção transversal do leito (cm^2)
b	Constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})
C	Concentração de H_2S na fase gasosa (mg L^{-1})
C_0	Concentração de H_2S de alimentação na fase gasosa (mg L^{-1})
C_S	Concentração de H_2S em fase gasosa na interface sólido-gás (mg L^{-1});
$C _{z=L}$	Concentração de H_2S na saída do leito (mg L^{-1})
d_B	Diâmetro do leito (cm)
\bar{d}_p	Diâmetro médio da partícula de adsorvente (cm)
D_{ax}	Dispersão axial no leito ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)
$D_{m,i}$	Difusividade molecular do H_2S ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
H_B	Comprimento do leito (cm)
H_U	Comprimento útil do leito (cm)
H_{UNB}	Altura não utilizável do leito (<i>i.e.</i> zona de transferência de massa - ZTM) (cm)
k_G	Coefficiente de transferência de massa global – modelo LDF (min^{-1})
k_a	Constante cinética de adsorção – modelo ASA ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);
k_d	Constante cinética de dessorção – modelo ASA (min^{-1});
k_f	Coefficiente volumétrico de transferência de massa no filme externo (RTME) (min^{-1})
m_{ads}	Massa de adsorvente (g)
M_i	Massa molar de cada componente (g mol^{-1})
P	Pressão no leito (bar)
Pe	Número de Peclet (adimensional) - $Pe = Re_p Sc$
q	Concentração de H_2S na fase sólida (mg g^{-1})
q_b	Capacidade de adsorção de H_2S no tempo de ruptura (mg g^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção de H_2S no tempo de saturação (mg g^{-1})
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção de H_2S (mg g^{-1})
Q	Vazão volumétrica do gás na alimentação (L min^{-1})
R	Constante universal dos gases ($\text{L kPa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Re_p	Número de Reynolds para partícula (adimensional)
Sc	Número Schmidt (adimensional)
t	Tempo (min)
t_b	Tempo de ruptura (min)
t_t	Tempo de saturação (min)
T	Temperatura do leito ($^{\circ}C$)
v_0	Velocidade intersticial do gás no leito ($cm\ min^{-1}$)
v_s	Velocidade superficial do gás no leito ($cm\ min^{-1}$)
v_{mf}	Velocidade mínima de fluidização ($cm\ min^{-1}$)
V_B	Volume do leito (vazio) (até a altura do leito - H_B) (cm^3)
y_i	Fração molar do componente i na mistura gasosa (mol_i/mol)

Letras Gregas

ΔP	Queda de pressão no leito (Pa)
ε_B	Porosidade do leito (adimensional)
ε_i	Energia característica de Lennard-Jones (J)
η	Eficiência do leito (%)
κ	Constante de Boltzmann ($\kappa = 1.38064852 \times 10^{-23}\ m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$)
$\mu_{G,i}$	Viscosidade de cada componente i na fase gasosa ($g\ cm^{-1}\ s^{-1}$)
μ_G	Viscosidade da mistura gasosa ($g\ cm^{-1}\ s^{-1}$)
ρ_B	Densidade do leito ($g\ cm^{-3}$)
ρ_P	Densidade real da partícula ($g\ cm^{-3}$)
$\rho_{G,i}$	Densidade parcial de cada componente i na fase gasosa ($g\ L^{-1}$)
ρ_G	Densidade da mistura gasosa ($g\ L^{-1}$)
σ_i	Comprimento característico de Lennard-Jones (\AA)
$\sigma_{i,j}$	Comprimento característico de Lennard-Jones para misturas binárias (\AA)
$\Phi_{i,j}$	Relação adimensional para viscosidade da mistura (adimensional)
ω	Temperatura adimensional para a difusividade (adimensional)
ω_{μ}	Temperatura adimensional para a viscosidade (adimensional)
Ω_D	Integral de colisão para a difusão (adimensional)
Ω_{μ}	Integral de colisão para a viscosidade (adimensional)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	JUSTIFICATIVA	2
1.2	OBJETIVOS	3
1.2.1	Objetivo geral	3
1.2.2	Objetivos específicos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS	4
2.2	DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS	6
2.3	PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBICA	8
2.4	IMPUREZAS E SUAS CONSEQUÊNCIAS NO BIOGÁS	10
2.5	PRESENÇA DE H ₂ S NO BIOGÁS	11
2.5.1	Problemas associados à presença do H ₂ S no biogás	11
2.5.2	Níveis de concentração de H ₂ S no biogás para fins energéticos	12
2.6	TECNOLOGIAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE H ₂ S DO BIOGÁS	13
2.6.1	Remoção de H ₂ S no decorrer da digestão anaeróbia (<i>in situ</i>)	13
2.6.2	Métodos de remoção de H ₂ S após o término da digestão anaeróbia	14
2.6.2.1	Absorção física (<i>Water scrubbing</i>)	15
2.6.2.2	Absorção química	15
2.6.2.3	Processos biológicos	16
2.6.2.4	Separação por membranas	17
2.6.2.5	Processo de adsorção	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	ADSORÇÃO	21
3.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	22
3.3	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	24
3.4	ISOTERMA DE LANGMUIR	25
3.5	ISOTERMA DE FREUNDLICH	26
3.6	ISOTERMA DE BREUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	27
3.7	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	27
3.8	PARÂMETROS OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM NA PERFORMANCE DO LEITO FIXO	30
3.8.1	Temperatura	30
3.8.2	Vazão volumétrica de alimentação	31
3.8.3	Concentração de alimentação de H ₂ S	31
3.8.4	Propriedades do material adsorvente (Carvão Ativado)	32
3.8.5	Umidade relativa	33
4	MODELAGEM MATEMÁTICA	34
4.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	34
4.2	BALANÇO DE MASSA NA FASE GASOSA	34

4.3	BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA	34
4.3.1	Resistência à transferência de massa no filme externo (modelo RTME).....	35
4.3.2	Resistência à transferência de massa interna (modelo RTMI).....	35
4.3.3	Adsorção nos sítios do adsorvente (modelo ASA)	37
4.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	37
4.5	CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO	37
4.6	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS E DE PROPRIEDADES.....	38
4.7	PROPRIEDADE DO LEITO.....	38
4.7.1	Propriedade do fluido e de escoamento	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1	OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	44
5.2	RESOLUÇÃO DOS MODELOS E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO	47
6.1.1	Efeito da concentração de alimentação de H ₂ S.....	47
6.1.2	Efeito da vazão volumétrica.....	54
6.1.3	Efeito da temperatura	61
6.1.4	Considerações finais sobre o efeito das condições operacionais sobre a performance do leito	68
6.2	SIMULAÇÕES DO EFEITO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS BASEADAS EM CONDIÇÕES REAIS DE OPERAÇÃO.....	68
6.2.1	Simulação do efeito da concentração	70
6.2.2	Simulação da vazão de alimentação.....	73
6.2.3	Simulação do efeito da altura do leito.....	76
6.3	ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA COLUNA EM ESCALA REAL	79
6.3.1	Efeito das variáveis operacionais sobre a performance da coluna em escala real.....	82
6.3.2	Avaliação da possibilidade de caminhos preferenciais e fluidização do leito.....	84
6.3.3	Validação do modelo matemático em escala real	85
6.4	OTIMIZAÇÃO E <i>SCALE-UP</i> : SIMULAÇÕES EM CONDIÇÕES OTIMIZADAS	87
6.4.1	Simulações para elevação da altura de leito com vazão controlada/reduzida (Proposta 1): Efeito da concentração de alimentação do H ₂ S.....	87
6.4.2	Simulações para utilização de duas colunas em paralelo para diminuição da vazão no leito (Proposta 2)	90
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS DA MODELAGEM, SIMULAÇÃO E <i>SCALE-UP</i> DO PROCESSO..	95
8	CONCLUSÕES	97
	REFERÊNCIAS	98
	ANEXO A – Dados reais de operação da coluna de adsorção de ERO	109

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da demanda energética, novas tecnologias para o suprimento de energia estão em desenvolvimento com a finalidade de, além de atender a demanda, reduzir os impactos ambientais, uma vez que boa parte da energia utilizada pelo ser humano é através da queima de combustíveis fósseis gerando gases de efeito estufa (GEE). Este cenário é preocupante no que tange à poluição do ar e mudanças climáticas. Além disso, sabendo-se que combustíveis fósseis são fontes finitas de energia, há a necessidade de buscar fontes de energia que sejam adequadas e compatíveis com o desenvolvimento sustentável. Dentre as alternativas, o biogás é um potencial fornecedor energético por vias renováveis (PERSSON; WELLINGER, 2006; WEILAND, 2010).

De maneira geral, o biogás é formado a partir da fermentação anaeróbia de resíduos orgânicos. Dessa forma, os principais locais de formação deste são os aterros sanitários e industriais, estações de tratamento de esgoto e os digestores de resíduos animais e vegetais. Em sua maioria, o biogás é composto principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Entretanto, existe a presença de contaminantes que podem ocorrer na ordem de partes por milhão (ppm), a exemplo do: vapor d'água; nitrogênio (N_2); sulfeto de hidrogênio (H_2S) e traços orgânicos (PROBIOGAS, 2010).

O biogás é uma das fontes renováveis de energia mais versáteis por poder ser utilizado tanto na geração de energia elétrica como na geração de calor, combustível veicular, fonte de hidrogênio para células a combustível, ou até mesmo ser inserido na rede de gás natural. Contudo, como mencionado anteriormente, há a presença de contaminantes que precisam ser removidos e a concentração mínima permitida para estes compostos depende do destino que será dado para o biogás (WEILAND, 2010).

Para tornar possível a utilização do gás, é necessária a purificação e remoção destes contaminantes ao longo do processo produtivo. Além disso, mesmo em baixas concentrações, estes compostos podem ser prejudiciais não só à vida útil dos equipamentos, devido à problemas associados à corrosão, mas também, principalmente, aos efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Dentre os contaminantes, o mais importante, e também utilizado como parâmetro de qualidade do biogás, é o H_2S e sua remoção é necessária para qualquer um dos destinos do biogás. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver a modelagem matemática, a simulação e a análise da influência dos parâmetros operacionais do processo de adsorção para remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) do biogás em carvões ativados de babaçu em baixas pressões e temperaturas, visando a descrição fenomenológica da

cinética de transferência de massa e equilíbrio de fases da adsorção em colunas de leito fixo. Dessa forma, permitindo a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, bem como o levantamento de parâmetros que auxiliem no dimensionamento e otimização de unidades de dessulfurização de biogás.

1.1 JUSTIFICATIVA

A demanda por energias renováveis vem aumentando ao longo dos anos, com o objetivo de diminuir a emissão de gases agravantes do efeito estufa derivados da queima de combustíveis fósseis, dentre elas há o biogás. Por ser formado a partir da fermentação anaeróbica de matéria orgânica residual, o biogás é apresentado como uma alternativa em potencial pelo viés econômico e ambiental, podendo trazer benefícios aos setores de saneamento, energético e econômico.

Além disso, o potencial do Brasil para a produção de biogás é bem significativo devido à grande geração de resíduos agropecuários, além dos resíduos urbanos (BERNAL et al., 2017; FERREIRA et al., 2018; FREITAS et al., 2019; MAMBELI BARROS; TIAGO FILHO; DA SILVA, 2014). Dessa forma, verifica-se que, apesar do alto potencial de aplicação energética do biogás no país, são poucas as pesquisas e projetos de aproveitamento voltadas a esta área. Sendo que, as principais dificuldades para a viabilização destes projetos são: econômica, associados à fatores logísticos; problemas técnico-operacionais dos sistemas de conversão e purificação. Portanto, isso mostra novos espaços e oportunidades de pesquisa para tornar prática e viável esta operação (DJEMA MARIA, 2015).

Para que o aproveitamento do biogás com finalidades energéticas seja possível é imprescindível que haja a remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), visando evitar a corrosão de equipamentos presentes na planta de produção, linhas de transporte e geração de energia, fazendo com que menos recursos sejam destinados à manutenção e operação. Além disso, a dessulfurização é importante por questões ambientais, minimizando os teores de gases poluentes após a combustão. Para isso, o projeto propõe-se a utilizar a técnica de adsorção em leito fixo com o carvão ativado microporoso derivado do babaçu, comercial, como material adsorvente, uma vez que a adsorção é uma das técnicas mais eficazes para alcançar elevados graus de remoção de H_2S , além de ser possível a busca de materiais alternativos como meio adsorvente, reduzindo os custos do processo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver a modelagem matemática, a simulação e a análise da influência dos parâmetros operacionais do processo de adsorção para remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) do biogás em carvões ativados de babaçu em baixas pressões e temperaturas, visando a descrição fenomenológica da cinética de transferência de massa e equilíbrio de fases da adsorção em colunas de leito fixo. Dessa forma, permitindo a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, bem como o levantamento de parâmetros que auxiliem no dimensionamento e otimização de unidades de dessulfurização de biogás.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho do carvão ativado granular microporoso derivado do babaçu comercial na remoção de H_2S ;
- Elaborar modelos matemáticos que descrevam o equilíbrio e a cinética do processo de adsorção (investigação dos mecanismos e etapas controladoras de transferência de massa);
- Avaliar o efeito de variáveis operacionais (concentração de H_2S , vazão de alimentação, temperatura) sobre a capacidade de adsorção e eficiência do leito;
- Levantar parâmetros de transferência de massa e equilíbrio a partir de dados experimentais em escala laboratorial para simular condições em escala real;
- Simular o comportamento do leito por meio da análise de influência dos parâmetros operacionais para a otimização das condições operacionais, visando o design e *scale-up* de sistemas de adsorção em leito fixo para remoção do H_2S ;
- Identificar problemas e propor modificações de processo para operar de forma otimizada em escala real.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Segundo a IEA (*Internacional Energy Agency*), define-se energias renováveis como toda e qualquer energia derivada de fontes naturais que estão constantemente sendo fornecidas ou reabastecidas, como é o caso da energia solar, geotérmica, hidrelétrica, energia advinda da movimentação de ondas oceânicas e de biomassa que podem dar origem a biocombustíveis (VAKULCHUK; OVERLAND; SCHOLTEN, 2020).

Isto posto, novas formas de geração de energia estão sendo cada vez mais pesquisadas com a finalidade de diminuir as emissões de gases de efeito estufa (GEEs), provenientes da queima de combustíveis fósseis, que contribuem com fatores de desequilíbrio ambiental. Para que seja possível a mitigação deste problema, que deve causar um aumento de 1,5 °C na temperatura global, segundo o Acordo de Paris em 2015, deve haver a substituição de pelo menos 80 % da geração de energia a partir de combustíveis fósseis por energias de zero emissão de gases poluentes até 2030 e 100 % até 2050 (FREITAS et al., 2019; ULLAH KHAN et al., 2017; VAKULCHUK; OVERLAND; SCHOLTEN, 2020). Sendo o Brasil um dos países que assinaram o Acordo de Paris, o governo brasileiro instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis, denominada *RenovaBIO*, que tem como objetivos: fornecer uma contribuição para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil ao que tange o Acordo de Paris; promover a expansão dos biocombustíveis na matriz energética brasileira; assegurar uma base sólida para o mercado de biocombustíveis, possibilitando a comercialização e a ampliação nos usos destas fontes energéticas, gerando ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de GEEs. Dessa forma, o principal foco do *RenovaBIO* é o estabelecimento de metas nacionais e anuais de descarbonização para o setor energético, com o intuito de incentivar o aumento da produção, bem como a participação, de biocombustíveis na matriz energética do país. Isto posto, as metas nacionais de emissão de GEEs propostas para o setor energético foram definidas para o período de 2019 e 2029 através da resolução CNPE nº 15, de 24 de junho de 2019.

Diante disso, uma das fontes com elevado potencial de geração de energia renovável e sustentável é o biogás. Estima-se que o emprego do biogás aumentou nos últimos anos, com uma projeção de 14,5 GW em 2012 a 29,5 GW até 2022. O biogás, quando purificado e enriquecido, tem a capacidade de fornecer energia para inúmeras finalidades, como por exemplo: geração de energia elétrica ou térmica para o abastecimento de estabelecimentos

comerciais, domésticos e industriais, bem como, sua utilização na forma de combustível veicular (ULLAH KHAN et al., 2017).

Segundo Khan et al. (2007), a produção foi equivalente a 6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep¹) com uma projeção de aumento para 23 Mtep para o ano de 2020. Além disso, os países da União Europeia estabeleceram uma meta de suprir 20% da demanda energética a partir de energias renováveis, dentre elas o biogás, bem como, a participação mundial na utilização do biogás comprimido como combustível veicular, aumentando de 2% em 2017 para até 27% em 2050 (ULLAH KHAN et al., 2017).

Durante o período de 1970 a 2010 a tecnologia de produção de biogás ainda não recebia a adequada atenção. Entretanto, a partir de 2010 esta fonte energética passou a ser mais utilizada e difundida nacionalmente, deixando de ser um passivo. Assim como a IEA a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) também classifica o biogás como uma fonte energética renovável gerada a partir de resíduos florestais, agroindustriais, urbanos e animais. Dessa forma, ao perceber o enorme potencial da aplicabilidade do biogás no Brasil, o Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) em parceria com o Centro Internacional de Hidroinformática (CIH) e com apoio ao Projeto Brasil-Alemanha para a promoção do uso do biogás no Brasil (Probiogás), desenvolveu uma plataforma, pública e *online*, nomeada de *Biogas Map*. Esta iniciativa tem como objetivo mostrar a viabilidade das usinas de biogás no Brasil, além disseminar informações sobre o potencial de produção existente no país, tecnologias já existentes e as que estão por vir através de novas pesquisas e programas de financiamento (FREITAS et al., 2019).

No estudo de Ferreira et al. (2018), cujo objetivo foi avaliar a viabilidade da biomassa oriunda do mercado brasileiro para a produção de biogás, menciona-se que em 2015 havia 127 usinas de biogás no país que utilizavam como substrato os resíduos agrícolas e industriais, lodo de esgoto e bioresíduos, produzindo aproximadamente 1,6 milhões de Nm³ dia⁻¹, o que representava uma geração energética de 3.835 GWh. Além disso, houve um aumento da capacidade instalada de geração elétrica abastecida por biogás, de 196 MW em 2015 para 450 MW em 2016, o que mostra a viabilidade técnica na produção brasileira (FERREIRA et al., 2018; FREITAS et al., 2019).

Contudo, de acordo com um estudo realizado por Barros et al (2014), ao se tratar da utilização de resíduos urbanos, apesar de seu potencial e viabilização nas plantas de produção de biogás, é necessário que, para a viabilização destas usinas, a população local, ou próxima,

¹ Tonelada equivalente de petróleo (tep): unidade de energia definida como o calor liberado na combustão de uma tonelada de petróleo cru (1 tep = 42 GJ).

não deveria ser inferior a 200.000 habitantes. Fazendo com que, em municípios menores, a viabilização de projetos esteja relacionada com a disponibilização de recursos extras (MAMBELI BARROS; TIAGO FILHO; DA SILVA, 2014). Já nos segmentos industriais, Bernal et al. (2017), apresenta uma análise da utilização da vinhaça da cana-de-açúcar, um resíduo comum na indústria sucroalcooleira, para a produção de biogás, mostrando que 6.000 ha – se considerar o processamento da cana-de-açúcar de maneira autônoma – ou 14.580 ha – se considerar o processamento em plantas conjuntas – é necessário para este projeto ser economicamente viável (BERNAL et al., 2017). Considerando outro substrato muito presente devido a economia agropecuária, a viabilidade de resíduos animais foi discutida através de trabalhos como os de Rockenbach et al. (2016) e Pasqual et al. (2018), onde o primeiro atesta que a geração elétrica a partir do biogás em larga escala passa a ser viável em operações diárias dos geradores por pelo menos 10 horas com um retorno do investimento em um período de 80 meses (ROCKENBACH; SOUZA; OLIVEIRA, 2016). Já o segundo mostra a viabilidade de produções em pequenas escalas e geração de energia com base na demanda energética de produtores de leite (PASQUAL et al., 2018). Entretanto, para todos os casos é necessário levar em consideração alguns fatores que impactam diretamente na viabilidade econômica de projetos nesta área, com por exemplo: os equipamentos a serem utilizados; o investimento inicial e tempo de retorno; o potencial produtivo da planta; a composição química e qualidade dos substratos utilizados para a produção do biogás e o preço da energia elétrica para cada área de distribuição. Estes fatores, juntamente com outros fatores independente de cada região, desempenha um papel crucial para a implementação de plantas de produção de biogás (FREITAS et al., 2019).

Portanto, a redução nos impactos ambientais negativos, a partir da utilização do biogás como fonte energética sustentável, motiva o crescimento deste setor no Brasil, seja apresentando soluções ambientais ou até mesmo na forma em que a energia é produzida e fornecida. Bem como, incentiva o desenvolvimento de novas tecnologias que ajudem ainda mais na diminuição dos custos de implementação e produção, possibilitando o fornecimento de energia, mais barata e sustentável, em locais onde isso ainda não era possível.

2.2 DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

A matéria orgânica, ao passar pelo processo de decomposição em meio aeróbico, dá origem a uma mistura gasosa denominada biogás. Desta forma, o processo de formação natural por via anaeróbia do biogás é facilmente observado em locais como fundo de lagos, pântanos,

esterqueiras e até mesmo no rúmen de animais ruminantes. Além do mais, a formação deste bioproduto também pode ocorrer em aterros sanitários e industriais, granjas, digestores rurais e em estações de tratamento de esgoto a partir de resíduos provenientes da atividade humana (PROBIOGAS, 2010).

De forma geral, a composição básica do biogás se caracteriza principalmente por: metano ($\text{CH}_4 = 40\% - 75\%$); dióxido de carbono ($\text{CO}_2 = 15\% - 60\%$); vapor d'água ($5\% - 10\%$); sulfeto de hidrogênio ($\text{H}_2\text{S} = 0,005\% - 2\%$) e amônia ($\text{NH}_3 < 1\%$). Entretanto, dependendo do substrato utilizado, há a possibilidade de outros compostos estarem presentes na mistura gasosa, como por exemplo: oxigênio (O_2 até 1%); monóxido de carbono ($\text{CO} < 0,6\%$); nitrogênio (N_2 até 2%); siloxanos (até $0,02\%$) e compostos orgânicos voláteis ($< 0,6\%$) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

A partir disso, um dos fatores que tem incentivado diversas pesquisas na área de produção e purificação de biogás é a sua capacidade energética que pode ser obtida de forma sustentável. Dessa forma, o seu poder energético é, principalmente, definido pela concentração de CH_4 , podendo variar de acordo com a composição do substrato inicial a partir do qual este é produzido, sendo que apenas 10% deste composto, presente no gás seco, corresponde a 1 kWh m^{-3} (PERSSON; WELLINGER, 2006). Além disso, quando alcançado elevados graus de pureza, se exposto nas condições normais de temperatura e pressão, o CH_4 apresenta capacidade calorífica de 34.000 kJ m^{-3} de capacidade calorífica. Isto posto, como mencionado anteriormente, o biogás pode ter em sua composição de 15% a 60% de CH_4 em sua composição, podendo alcançar valores de 17.150 kJ m^{-3} a 24.010 kJ m^{-3} para a capacidade calorífica. Mais informações a respeito do biogás podem ser vistas na Tabela 1 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Portanto, como já especificado, a concentração de metano no biogás depende do substrato e das condições em que ele foi formado, o que nos leva a concluir que o biogás de aterros sanitários apresenta, de forma geral, menores concentrações de metano do que os de biodigestores. Além disso, o gás de aterro possui maiores índices de gases traços caracterizados como impurezas, como por exemplo compostos halogenados e siloxanos oriundos de produtos como detergentes e cosméticos. Em relação à concentração de nitrogênio, devido ao ar que penetra no solo, sua concentração também é mais elevada ao comparar com o biogás de biodigestores, porém, em relação a presença de sulfatos, os aterros sanitários possuem menores níveis (PETERSSON; WELLINGER, 2009).

Tabela 1: Propriedades típicas do biogás.

Propriedade	Valor
Limite de inflamabilidade	6% - 12% de biogás em ar
Temperatura de ignição	650 °C – 750 °C
Pressão crítica	75 bar – 89 bar
Temperatura crítica	- 82,5 °C
Densidade normal	1,2 kg m ⁻³
Massa molar	16,043 kg kmol ⁻¹

Fonte: (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008)

2.3 PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBICA

O biogás é formado a partir da fermentação anaeróbica, ou seja, na ausência de oxigênio, da matéria orgânica realizada por microrganismos através de diferentes rotas metabólicas. Este processo resulta na quebra de compostos orgânicos complexos em compostos mais simples, como, por exemplo, seus dois principais constituintes, metano e dióxido de carbono, ambos na forma gasosa (METCALF; EDDY, 2003).

Existem quatro principais rotas da fermentação anaeróbica que dão origem ao biogás, sendo elas: hidrólise; acidogênese; acetogênese e metanogênese. Durante a primeira etapa, hidrólise, há a quebra de compostos orgânicos complexos em moléculas menores, onde serão metabolizados por microrganismos acidogênicos, normalmente bactérias, dando origem a ácidos graxos voláteis, álcoois, dióxido de carbono, hidrogênio e ácido lático. Na acidogênese, os produtos oriundos da hidrólise serão metabolizados em álcoois, cetonas, aldeídos e principalmente ácidos orgânicos. Em seguida, as bactérias acetogênicas serão responsáveis pela formação de substratos (H₂, CO₂ e acetato) para a etapa de metanogênese. Por fim, a partir da metanogênese há formação dos dois principais constituintes do biogás, CH₄ e CO₂ (CHERNICHARO, 2007).

2.3.1 Formação de H₂S durante a digestão anaeróbica

Caso o substrato utilizado para a produção de biogás for rico em proteínas e em compostos que possuem enxofre em sua composição, há formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Na presença desse composto, bactérias sulfato-redutoras utilizam os produtos das rotas anteriores (ácidos orgânicos, hidrogênio e acetato) em uma outra rota metabólica chamada de sulfetogênese (CHERNICHARO, 2007).

A partir disso, quando exposto em condições na ausência de oxigênio livre, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) utilizam o sulfato como aceptor de elétrons sendo transformado em sulfeto. Em relação às BRS, é necessário mencionar que existem dois grupos, as oxidantes incompletas e as oxidantes completas. As oxidantes completas são responsáveis pela oxidação dos compostos até o acetato, enquanto, as oxidantes incompletas fazem a transformação de compostos orgânicos em CO₂, fazendo com que, em ambas as situações haja a formação de S²⁻ a partir da redução do SO₄²⁻, o que ocasionará a formação do sulfeto de hidrogênio. Dito isso, percebe-se que as BRSs, por também utilizarem acetato e hidrogênio como substrato, competem com as bactérias metanogênicas na última rota de formação do biogás. Dessa forma, as Equações (1) e (2) apresentam a formação de sulfeto de hidrogênio a partir destes dois substratos (APPELS et al., 2008; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Além disso, há o equilíbrio químico entre as espécies de H₂S que é diretamente dependente do pH do meio. Ou seja, quando formado, o H₂S pode escapar do meio na forma gasosa ou permanece na forma de íon sulfídrico (HS⁻) ou sulfeto (S²⁻). Portanto, em pH básico, há a predominância da espécie S²⁻, enquanto em pH neutro e ácido a predominância é das espécies HS⁻ e H₂S, respectivamente. Desta forma, o equilíbrio químico que representa a dissociação do H₂S é representado pela Equação (3) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).



Como dito anteriormente, alguns compostos que constituem o biogás dependem das características iniciais dos substratos utilizados, logo, com o H₂S isso não é diferente. A formação de sulfeto de hidrogênio no biogás pode variar de poucas partes por milhão (ppm) até elevadas concentrações como 20.000 ppm. Como por exemplo, em digestores anaeróbicos que tem como substrato principal os dejetos animais, a concentração de H₂S varia de 10 ppm a 20.000 ppm. Contudo, em casos nos quais, a produção é feita a partir de efluentes sanitários a concentração de sulfeto de hidrogênio pode chegar até 6.000 ppm. Seguindo a ordem, o local onde há a menor formação deste constituinte é em aterros sanitários, onde a concentração é menor que 200 ppm (RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2014).

2.4 IMPUREZAS E SUAS CONSEQUÊNCIAS NO BIOGÁS

Uma vez que os substratos utilizados para a produção do biogás são mistos, como os microrganismos que processam esta matéria orgânica, é comum notar a presença de outros gases e compostos que são indesejáveis em determinadas aplicações do biogás, ou seja, são considerados impurezas. Dessa forma, estas impurezas variam de acordo com o local de formação do biogás, logo, a composição de impurezas varia caso ele for produzido em um aterro sanitário, biodigestores ou em estações de tratamento de esgoto (LINDBERG; WELLINGER, 2006; RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2011).

A partir disso, as principais impurezas presentes no biogás são o sulfeto de hidrogênio, vapor d'água, dióxido de carbono, siloxanos, compostos halogenados, materiais particulados e a amônia (LINDBERG; WELLINGER, 2006; RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2011). Começando pelos compostos halogenados, comumente encontrados no gás formado em aterros sanitários, porém, dificilmente encontrados em biogás de estações de tratamento de esgotos e biodigestores, estes podem dar início a formação de compostos como as dioxinas e furanos caso as condições de combustão forem favoráveis para esta reação (PERSSON; WELLINGER, 2006). Além disso, pode haver a presença de siloxanos que se originam a partir de produtos como: xampu; detergentes e cosméticos, esta impureza também pode estar presente em biogás de estações de tratamento de esgoto. Siloxanos, durante a combustão, são convertidos em silício orgânicos, que podem causar erosão e incrustação em equipamentos (SOREANU et al, 2011).

Outra impureza comumente presente no biogás é o CO₂ que, tem como malefício a diluição do conteúdo energético. Porém, não é representado de forma significativa, como uma preocupação, uma vez que, não é visto diretamente como um contaminante, assim como, por não possuir impacto expressivo no uso do biogás. Contudo, sua remoção torna-se essencial quando o assunto é a conversão de biogás à biometano (LINDBERG, A.; WELLINGER, 2006). Dito isso, classifica-se como biometano a partir do momento em que a concentração de metano presente do gás esteja acima de 90% (mol) e o teor de H₂S seja menor que 10 ppm (ANP, 2015).

Como mencionado anteriormente, caso o substrato inicial seja rico em substâncias proteicas e enxofre, uma variedade de compostos pode ser formada, como por exemplo: sulfetos; dissulfetos e mercaptanas. Porém, há um componente que chama mais atenção, que é o H₂S. Além disso, sabe-se que sulfatos são corrosivos na presença de água – que também é comumente encontrada no biogás na forma de vapor – podendo diminuir a vida útil de equipamentos. Essas impurezas estão resumidamente apresentadas na Tabela 2 (PERSSON; WELLINGER, 2006).

A combustão do biogás na presença de amônia causa formação de óxidos nitrosos, que são famosos por serem perigosos poluidores atmosféricos. Entretanto, mesmo em baixas concentrações de NO_2 no biogás, quando em contato com a água torna-se corrosivo, o que também leva a diminuição da vida útil dos equipamentos utilizados (PERSSON; WELLINGER, 2006).

Portanto, é possível observar que, mesmo em baixas concentrações alguns componentes participantes da mistura que caracteriza o biogás podem ser prejudiciais ao meio ambiente como um todo, bem como, em suas aplicações para a geração de energia por rotas alternativas. Além disso, percebe-se que existem impurezas que demandam maior atenção quando o quesito é qualidade final do produto, vide a presença de sulfetos.

Tabela 2: Contaminantes típicos do biogás e suas consequências.

Impureza	Impacto
Compostos halogenados	Corrosão em máquinas de combustão
Siloxanos e Material particulado	Entupimento e incrustações em equipamentos
CO_2	Redução eficiência energética e um dos causadores do efeito estufa
H_2S	Formação de SO_2 e SO_3 , corrosão de equipamentos e alta toxicidade
Vapor d'água	Auxilia na formação de compostos corrosivos
Amônia	Corrosiva quando dissolvida em água e formação de óxidos nitrosos
Oxigênio	Aumenta a capacidade explosiva do biogás quando em elevadas concentrações

Fonte: Adaptado de (RYCKEBOSCH, 2011)

2.5 PRESENÇA DE H_2S NO BIOGÁS

2.5.1 Problemas associados à presença do H_2S no biogás

Dentre as substâncias que participam da mistura do biogás, que são considerados poluentes, o H_2S é considerado o mais preocupante uma que, possui características prejudiciais

aos equipamentos envolvidos no processo, ao meio ambiente como um todo e a saúde humana. Possui cheiro característico de “ovo podre”, possui temperatura de autoignição próximo a 260 °C, além de que, seu limite mínimo de explosividade é de 4,3 % no ar (MAINIER; VIOLA, 2005). Através do olfato o H₂S se torna perceptível e perigoso em baixas concentrações (< 5 ppm), além disso, em concentrações superiores a 300 ppm passa a ser letal dependendo do tempo de exposição (WANG; FANG; CHUANG, 2008).

Ao se tratar dos equipamentos utilizados na produção do biogás, caso haja formação de sulfeto de hidrogênio, por ser altamente solúvel ele apresenta quadros de corrosão, além de ser reativo com uma ampla gama de metais (DÍAZ et al., 2011). A partir disso, sabe-se que, a reatividade do H₂S é relacionada com a concentração disponível, aumento da pressão e temperatura do sistema, bem como na presença de água (APPELS et al., 2008). Dessa forma, já nos sistemas de conversão de energia, o sulfeto de hidrogênio apresenta impactos corrosivos principalmente em compressores, tanques de armazenamento, queimadores e até mesmo motores, uma vez que na combustão do H₂S há a formação de SO₂ que por sua vez combina-se com o vapor d'água formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; RYCKEBOSCH, 2011). Em relação às adversidades a saúde humana, o sulfeto de hidrogênio é capaz de causar irritação e complicações aos olhos, perda de olfato, distúrbios respiratórios, inconsciência, complicações no sistema nervoso e até mesmo colapso e possivelmente morte dependendo da concentração e tempo de exposição (MAINIER; VIOLA, 2005).

2.5.2 Níveis de concentração de H₂S no biogás para fins energéticos

Apesar de todas essas complicações causadas pela presença de H₂S, não é necessário que 100% do sulfeto de hidrogênio seja removido. Dependendo da finalidade para qual o biogás será direcionado, existem níveis aceitáveis do composto que podem estar presentes na mistura.

Caso o uso seja direcionado às caldeiras, recomenda-se que a concentração de sulfeto de hidrogênio esteja abaixo de 1.000 ppm ([H₂S] < 1.000 ppm). Para aplicações em motores de combustão interna, o adequado é que a [H₂S] seja menor que 130 ppm, caso a aplicação seja em combustíveis veiculares e em células combustíveis a concentração máxima permitida cai para 3,5 ppm e 0,5 ppm, respectivamente. A partir disso, observa-se que quanto mais “refinada” for a utilização e aplicação do biogás, a concentração de H₂S deve ser reduzida em até 2.000 vezes (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; MONTELEONE et al., 2011; PERSSON; WELLINGER, 2006; RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2011).

2.6 TECNOLOGIAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS

Como visto nos tópicos anteriores, o sulfeto de hidrogênio tende a ocasionar uma série de problemas para a produção e utilização do biogás, seja em relação a condição estrutural dos equipamentos durante o processo, em relação a pureza do biogás ou ainda, e de extrema importância, em relação ao meio ambiente como poluente e sua toxicidade ao ser humano. Sabendo disso, inúmeras tecnologias são utilizadas com finalidade de remover esta impureza, sendo que, dependendo do método utilizado e das condições operacionais, é possível realizar a remoção do H₂S durante ou após a digestão anaeróbia. De forma geral, os processos de remoção durante a digestão tendem a ser mais eficientes na redução de altas concentrações de enxofre, contudo, menos eficientes em alcançar níveis baixos e estáveis (RASI; LÄNTELÄ; RINTALA, 2011).

2.6.1 Remoção de H₂S no decorrer da digestão anaeróbia (*in situ*)

Em altas concentrações, o H₂S pode ser tratado diretamente nos tanques de digestão. Isto é possível a partir da adição de cloreto de ferro (FeCl₃) ou oxigênio. O FeCl₃, após dosado diretamente no tanque digestor, reage com o H₂S presente no meio, formando sulfeto de ferro (FeS), que é um composto insolúvel. A partir disso, percebe-se que a técnica apresenta uma adversidade, uma vez que o produto da reação dará origem a um precipitado, fazendo com que não seja uma metodologia muito utilizada em primeira instância. Porém, é eficiente na redução de elevadas concentrações de sulfeto de hidrogênio. Não é a técnica mais refinada para a obtenção de biogás utilizável em células combustíveis, porém, estudos alcançaram uma redução para até 100 ppm, o que sugere a utilização para o abastecimento de caldeiras, turbinas a gás e até mesmo em alguns motores (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Dhar et al. (2011), estudou a combinação de pré-tratamento mecânico do lodo, combinado a diferentes dosagens de outros agentes químicos, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e cloreto ferroso (FeCl₂), com a finalidade de diminuir os níveis de enxofre no biogás e no lodo digerido. No estudo, foi observado que, após o tratamento mecânico a redução de H₂S foi constante em todas as concentrações de agentes químicos utilizados, dando um sinal de que é possível reduzir os custos com produtos químicos. Já para o tratamento mecânico utilizado, antes da digestão, resultou em um acréscimo entre 8 % e 10 % na produção de biogás, levando a crer que este tratamento auxilia na obtenção de maiores rendimentos tanto na produção de biogás quanto na remoção química de sulfeto de hidrogênio (DHAR et al., 2011; DJEMARIA, 2015).

Além disso, existe um grupo de microrganismos que também participam da digestão que são conhecidos como *Thiobacillus* que possuem características autotróficas, ou seja, utilizam o CO₂ do biogás como fonte de carbono. Dessa forma, é possível realizar a técnica de micro-oxigenação. Este método baseia-se na adição de oxigênio no digestor que levará à oxidação do H₂S em enxofre elementar, entretanto, são necessárias medidas de controle bem aplicadas, uma vez que, altas concentrações de oxigênio dissolvido no biogás tendem a aumentar sua capacidade explosiva (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009).

A partir disso, em alguns casos, 4% a 6% de oxigênio é bombeado para os digestores, enquanto as bactérias responsáveis pela oxidação irão se desenvolver alcançando concentrações próximas a 200 ppm de H₂S. Essa concentração, assim como a citada no método anterior, possibilita a utilização do biogás em caldeiras, motores e turbinas a gás (WEILAND, 2010).

O conceito de controle do processo, é essencial para garantir que o tratamento do H₂S seja eficiente. Apesar de existirem diversos estudos nesta área, sabe-se muito pouco da microbiota responsável por este processo por se tratar de um consórcio na maioria das vezes, mesmo sabendo que este é um fator crucial no rendimento do processo de dessulfurização. Existem poucos estudos relacionados com a caracterização das principais bactérias presentes durante este processo, bem como, com o comportamento destas dentro dos digestores. Autores como Kobayashi et al. (2012) e Weiland (2010), dizem que é necessário que o biofilme esteja presente nas regiões mais baixas do *headspace*, ou seja, próximo ao meio, possibilitando a manutenção das condições ótimas destes microrganismo, contudo, o segundo autor diz que suportes de madeira podem ser alocados na região mais alta do digestor, uma vez que isso garantirá uma área superficial de fixação para as bactérias dessulfurizadoras (DJEMA MARIA, 2015; KOBAYASHI et al., 2012; WEILAND, 2010).

2.6.2 Métodos de remoção de H₂S após o término da digestão anaeróbica

Mesmo com a possibilidade de realizar o tratamento de remoção do sulfeto de hidrogênio durante o processo de digestão anaeróbia, em alguns casos torna-se vantajoso realizar o tratamento após o processo de produção, seja por condições econômicas ou estruturais, em casos em que é necessário que o biogás alcance maiores graus de pureza. Dessa forma, alguns métodos – físicos, químicos, biológicos ou físico-químicos – são comumente empregados para esta finalidade, sendo eles: absorção física; absorção química; processos biológicos; separação por membranas, processo de adsorção por carvões ativados ou óxidos metálicos (DJEMA MARIA, 2015).

2.6.2.1 Absorção física (*Water scrubbing*)

O conceito geral deste método baseia-se na solubilização do H₂S em água. O biogás é pressurizado e alimentado na parte inferior na coluna, enquanto, a água – solvente mais comumente utilizado – é alimentada pelo topo, ambos permeiam um “recheio” em contracorrente que tem como objetivo o aumento da área de contato. Alternativamente, além das colunas de recheio, existem colunas de pratos ou por borbulhamento. Dessa forma, a água contendo o H₂S e até mesmo CO₂ podem ser redirecionados para um setor de regeneração por despressurização da água contendo o CO₂ solubilizado, liberando-o para a atmosfera (ZHAO et al., 2010).

Quando aplicada em soluções, a absorção física apresenta algumas vantagens como maiores quantidades de H₂S removida, menor demanda elétrica, bem como o emprego de menores colunas. Outro absorvente físico comumente utilizado é o éter dimetílico de polietilenoglicol, ou também conhecido comercialmente por Selexol, tratando-se de um composto atóxico e não corrosivo (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; DJEMA MARIA, 2015).

Entretanto, sabe-se que a absorção física, apesar das vantagens citadas, apresenta limitações na remoção de H₂S, uma vez que ocorre apenas em concentrações menores que 300 ppm. Dessa forma, em altos volumes de gás há a possibilidade de se obter baixos rendimentos (ZHAO et al., 2010; DJEMA MARIA, 2015). O processo requer elevado volume de solvente, e pode apresentar problemas associados à corrosividade da solução contendo os compostos sulfídricos.

2.6.2.2 Absorção química

O princípio da absorção química é a formação de ligações químicas soluto-solvente, portanto, envolvendo um processo reacional. Dessa forma, diferentes solventes químicos em solução são empregados, dentre eles: hidróxido de sódio (NaOH), FeCl₂ e hidróxido de ferro (Fe(OH)₃). No caso do NaOH e FeCl₂, ao reagirem com o H₂S formam precipitados insolúveis - Na₂S ou NaHS e FeS - e que não poderão ser regenerados, porém, podem ser removidos. Enquanto que, o Fe(OH)₃ em reação com o H₂S formará Fe₂S₃ que pode ser regenerado por oxidação. Na maioria das situações estes absorventes são amplamente utilizados, uma vez que

propiciam altas eficiências de remoção, podendo ter a possibilidade de regeneração como é o caso do hidróxido de ferro (DJEMA MARIA, 2015; RYCKEBOSCH, 2011; ZICARI, 2003).

Além disso, na utilização do NaOH como solvente é possível a adição de agentes oxidantes, na maioria dos casos H_2O_2 , que tem como objetivo o aumento da eficiência por aumentar a seletividade do H_2S . Apesar de haver a adição de mais um agente químico, esta técnica tende a ser estável mesmo no tratamento de diferentes volumes de biogás (DJEMA MARIA, 2015; KRISCHAN; MAKARUK; HARASEK, 2012).

2.6.2.3 Processos biológicos

A remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás ocorre quase da mesma forma que no método de micro oxigenação. Além disso, esta técnica também forma enxofre elementar, contudo, para que isso ocorra é necessário fornecer fontes de nutrientes para os microrganismos que realizarão o metabolismo deste contaminante, por exemplo: fontes de carbono, sais inorgânicos e alguns micronutrientes. No que tange à eficiência e aplicabilidade em grandes escalas, os métodos de absorção física e química se destacam, entretanto, devido ao alto uso de agentes químicos e disposição de subprodutos, estas técnicas levantam questionamentos quando o assunto é a viabilização do biogás para fins energéticos, sendo que a remoção de H_2S através de processos biológicos passa a ser atrativa devido à menores custos operacionais e por ser ambientalmente mais amigável (baixas temperatura e pressão, menores consumos de reagentes químicos). O processo, normalmente ocorre, através de biofiltros, filtros percoladores ou lavadores biológicos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; KOBAYASHI et al., 2012; SYED et al, 2006).

Em biofiltros, o gás contaminado com H_2S é continuamente alimentado enquanto a solução de nutrientes é adicionada de forma descontínua, porém, antes do biogás entrar no leito filtrante, 4 % a 6 % de ar é inserido, possibilitando a oxidação do H_2S . Da mesma forma que os biofiltros, os filtros percoladores também funcionam a partir da alimentação de gás contaminado, entretanto, diferente do primeiro caso, a solução nutritiva é fornecida de forma contínua. Já para os lavadores biológicos, primeiramente é necessário remover o H_2S por absorção em solução de NaOH e nutrientes para que posteriormente ocorra a oxidação do H_2S no líquido absorvente. Além disso, nas duas primeiras situações, por não envolver adição de agentes químicos, o enxofre removido pode ser reutilizado em processos de fertilização (DJEMA MARIA, 2015; SYED, 2006).

Em baixas cargas de efluente, os processos de remoção biológica de H₂S podem alcançar até 97 % de rendimento, já em cargas muito elevadas é possível que ocorra uma queda neste valor. Dessa forma, esta limitação tende a direcionar a utilização deste tratamento para o tratamento de odores e dificilmente para a valorização energética do biogás. Outro fator limitante é que o controle de todos os parâmetros responsáveis por manter as concentrações de H₂S estáveis e em baixos níveis é difícil (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; DJEMA MARIA, 2015).

2.6.2.4 Separação por membranas

Dentro do processo de separação por membranas existem duas técnicas que podem ser utilizadas para a remoção de H₂S, separação por alta pressão e absorção gás-líquido. Na remoção em alta pressão ocorre a remoção seletiva de H₂S juntamente com o CO₂ presente no biogás. Já para absorção gás-líquido, utiliza-se membranas hidrofóbicas microporosas ocorrendo a absorção do H₂S e CO₂ pelo líquido absorvente enquanto o biometano é coletado (DJEMA MARIA, 2015; ZHAO et al., 2010).

Por necessitar de pouca manutenção, ser uma operação compacta, ocorrer em baixas temperaturas – na faixa de 25 °C a 35 °C – e obter altos rendimentos – até 98%, a separação por membranas apresenta-se vantajosa. Entretanto, ainda é um processo custoso, a adoção desse método de remoção torna-se mais vantajoso quando deseja-se remover tanto o CO₂ quanto o H₂S, que é o caso na produção de biogás para o abastecimento de células de combustíveis e a purificação (*upgrade*) do biogás à biometano (DJEMA MARIA, 2015; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

2.6.2.5 Processo de adsorção

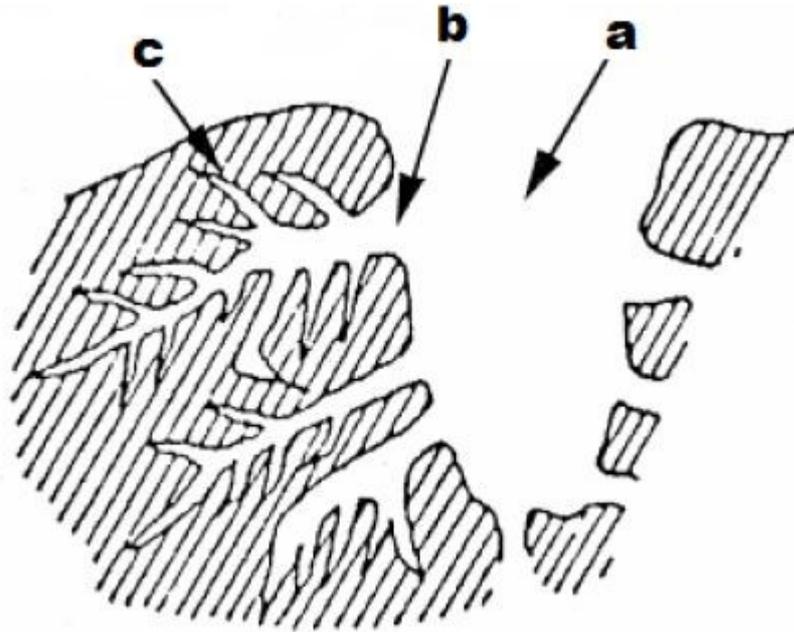
Quando o objetivo é a valorização do biogás para o abastecimento de células de energia ou formação de biometano a partir do biogás, elevados graus de pureza em relação à contaminação de H₂S é exigido, dessa forma, o processo de adsorção torna-se uma solução viável. Diversos adsorventes podem ser utilizados para o processo de dessulfurização, por exemplo: zeólitas; óxidos metálicos e materiais carbonáceos, onde, os carvões ativados são um dos materiais mais utilizados e conhecidos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; DJEMA MARIA, 2015; MESCIA et al., 2011).

O carvão ativado é um material adsorvente amplamente utilizado em tratamentos de efluentes industriais, sejam eles líquidos ou gasosos. Normalmente o processo de adsorção com carvão ativado é realizado em colunas de leito fixo, sendo muito eficientes para atingir concentrações menores que 5 ppm de H₂S (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A eficiência do carvão ativado depende tanto das propriedades químicas quanto das propriedades texturais do material adsorvente. De forma geral, superfícies ácidas possibilitam a oxidação de compostos como o H₂S para SO₂ e H₂SO₄, contudo, tende a resultar em pequenas taxas de remoção. Já superfícies de caráter básico incentivam a redução do H₂S para S⁰ alcançando altas taxas de remoção (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; DJEMA MARIA, 2015).

Por se tratar de um sólido poroso, geralmente o carvão ativado apresenta alta área superficial. Dessa forma, é de se esperar que diferentes tipos de poros serão formados, neste caso há três tipos diferentes segundo a classificação da IUPAC: microporos (< 2 nm); mesoporos (2 < d_p < 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (THOMMES et al., 2015) como apresentado na Figura 1. O mecanismo de adsorção baseia-se na migração do componente contaminante do meio gasoso ou líquido para os macroporos do carvão ativado e, em seguida, difundindo para os mesoporos ficando retido nos sítios ativos dos microporos. Dessa forma, neste mecanismo, diferentes geometrias de moléculas contaminantes serão adsorvidas de formas diferentes, ou seja, moléculas orgânicas são diferentemente adsorvidas em relação à moléculas inorgânicas devido ao impedimento estérico (YU et al., 2016).

Figura 1 - Distribuição dos poros do carvão ativado: (a) Macroporos; (b) Mesoporos e (c) Microporos.



Fonte: Adaptado de MOCHIDA et al. (2000)

Na prática, todo material carbonáceo pode formar o carvão ativado, o que altera entre qual material será utilizado é a metodologia de ativação. Os precursores mais conhecidos são carvões castanhos e betuminosos, turfa, lenhite, ossos e até mesmo a lignina rejeitada das fábricas de papel (YU et al., 2016).

Por se tratar de uma reação de superfície, a adsorção tem relação direta com os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Sob forma de quatro óxidos ácidos superficiais, há a presença de complexos de oxigênio que se formam a partir do método de ativação ou através das próprias características do material precursor. Além disso, a presença de carbonila possibilita a adsorção de compostos aromáticos (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2011).

Na síntese do carvão ativado, além da carbonização do material precursor, comumente realiza-se a ativação do carvão, existem dois métodos: ativação química e ativação física. As ativações físicas são geralmente realizadas logo após o processo de carbonização do material precursor, propiciando um maior desenvolvimento na formação de estruturas porosas (especialmente, microporosas), além do desenvolvimento de grupos funcionais específicos, em sua maioria grupos oxigenados, na superfície do carvão. Na ativação física, inicialmente o precursor carbonáceo é carbonizado em atmosfera inerte sob fluxo controlado de nitrogênio (N_2), isto faz com que a perda de material carbonáceo seja menor. Posteriormente, se faz uma ativação física, o qual é realizado em faixas de altas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C. Os

agentes ativantes comumente utilizados são o CO₂ e o vapor d'água. Além do mais, há a influência de alguns fatores na ativação física do material, a exemplo do tamanho das partículas do material precursor, as condições de carbonização (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de carbonização, etc) e as condições de operação ao longo da ativação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de ativação e tipo do agente ativante) (YU et al., 2016).

Diferentemente da ativação física, a ativação química ocorre a partir da utilização de agentes químicos, podendo ser ácidos, bases ou sais, onde serão mantidos em contatos com o material precursor e aquecidos – em temperaturas mais brandas em relação a ativação física, 300 °C e 600 °C – em atmosfera, também, inerte fazendo com que a carbonização e ativação simultaneamente. Contudo, dependendo da especificidade do processo de adsorção e da ampla gama de materiais precursores que podem ser utilizados para a síntese de carvões ativados, a metodologia e agentes químicos que serão utilizados são diretamente dependentes do processo de adsorção em questão (YU et al., 2016), tendo em vista a especificidade do sistema adsorbato-adsorvente em termos de afinidade química e relação de tamanho de poros e dimensões do adsorbato.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ADSORÇÃO

O processo de adsorção trata-se de uma operação unitária baseada em interações superficiais, envolvendo a transferência de massa entre as fases fluídas e sólidas, a partir da migração do composto a ser adsorvido (adsorvato), do seio do fluido até a interface do sólido, para o interior poros do material adsorvente e, posteriormente, ocorrerá a adsorção do composto nos sítios ativos disponíveis do adsorvente. Dessa forma, por ser um processo de transferência de massa, a força motriz da operação é o gradiente de concentração e potencial químico, em que, após um certo tempo o processo atingirá uma determinada condição de equilíbrio entre as fases fluida e sólido (GEANKOPLIS, 1996; MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, 2001; RUTHVEN, 1984).

Por ser um processo superficial, há uma grande dependência das características do meio sólido, das condições de equilíbrio e cinéticas. Cada um desses fatores apresentam seus próprios subfatores dos quais dependem. Ou seja, para o primeiro caso, há a dependência de aspectos texturais e morfológicos do adsorvente, fazendo com que exista uma determinada seletividade da substância a ser adsorvida, por exemplo: área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, em que para adsorbatos maiores há uma menor disponibilidade da superfície interna do adsorvente, levando a um aumento na resistência difusiva do processo e, eventualmente, o impedimento estérico aos poros de menor dimensões. Nas condições de equilíbrio há uma dependência com as propriedades do sólido adsorvente para organizar e direcionar o adsorvato na superfície por processos de afinidade (sendo dependentes especialmente da química superficial do material). Por fim, a dependência cinética baseia-se nas propriedades difusivas de diferentes espécies ao longo dos poros do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984; SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004). Tanto o comportamento de equilíbrio quanto cinético podem ser função de condições operacionais como, por exemplo, vazão, temperatura, pressão, pois tais variáveis influenciam os mecanismos de transporte e o comportamento termodinâmica do processo.

Dito isso, no que se refere à energia envolvida no processo um processo de adsorção pode ser químico (quimissorção) ou física (fisissorção). Em geral, na fisissorção as forças atribuídas ao processo são fracas – coesão molecular ou Van der Waals –, podendo então, ser chamada de forma alternativa como adsorção de Van der Waals. Na fisissorção, há a possibilidade de adsorção em mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, ou seja, adsorção em multicamadas. Além disso, por ser um processo em que as forças fracas são

responsáveis pelas interações adsorvato-adsorvente, o processo pode mostrar-se reversível, possibilitando a recuperação do material adsorvente para posterior reutilização. Já na quimissorção, ligações químicas são formadas por meio do compartilhamento de elétrons, o que a *priori* formará ligações fortes. Além disso, outra diferença entre a quimissorção e fisissorção é que, para sistemas gasosos, a primeira é endotérmica, ou seja, é necessário o fornecimento de energia para que ocorra, enquanto a fisissorção é exotérmica acompanhada da diminuição na energia livre de Gibbs e na entropia do sistema (DĄBROWSKI, 2001; MAGDALENA, 2010; RUTHVEN, 1984).

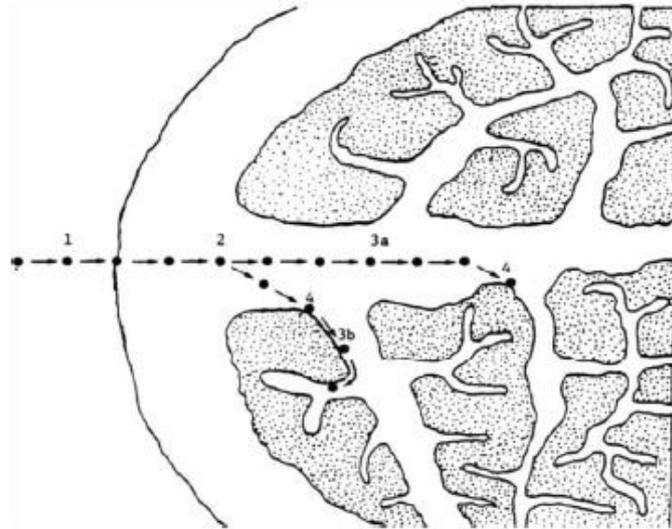
Portanto, para o desenvolvimento de processos adsorptivos é necessário um estudo prévio para investigar a influência das condições operacionais, bem como a especificidade em termos de afinidade e propriedades texturais para o sistema adsorbato-adsorvente, além de considerar o tipo de adsorção predominante no sistema, ou ainda se há necessidade da regeneração do material adsorvente. Além disso, outro fator importante, além dos físico-químicos citados anteriormente, é a investigação de não formação de produtos intermediários que podem prejudicar o desenvolvimento do processo (MARIN et al., 2014).

3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Por se tratar de uma operação de transferência de massa, a cinética pode ser representada por uma taxa de remoção do adsorvato presente no meio fluido para o interior dos poros do material adsorvente, tudo isso em relação ao tempo envolvendo etapas sequenciais difusivas e de adsorção. O estudo cinético permite avaliar os mecanismos envolvidos, bem como os parâmetros que influenciam o processo.

Nascimento et al. (2014) mostram que este processo consiste em quatro principais etapas subsequentes, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Etapas e mecanismos de transferência de massa envolvidas na cinética de adsorção em adsorventes porosos: (1) transporte convectivo de massa no seio do meio fluido; (2) transferência de massa externa por difusão molecular; (3) transporte difusivo do adsorvato no interior dos poros do adsorvente; (4) interação entre o adsorvato e o sítio ativo disponível.



Fonte: Adaptado de WEBER e SMITH (1986)

Na Etapa (1), ocorre o transporte convectivo de massa no seio do meio fluido, por ser uma etapa rápida dificilmente será uma etapa limitante do processo. A Etapa (2), envolve a transferência de massa externa por difusão molecular, ou difusão no filme, representando o transporte do soluto através da camada limite presente ao redor do material adsorvente devido à estagnação do fluido nas proximidades da superfície pelas tensões viscosas. No Etapa (3), há o transporte difusivo do adsorvato no interior dos poros do adsorvente, ou difusão intrapartícula, através da combinação da difusão molecular pelo fluido contido no interior dos poros e pela difusão ao longo da superfície, representado por (3a) e (3b), respectivamente. A quarta etapa corresponde à etapa de adsorção efetivamente, ou seja, a interação entre o adsorvato e o sítio ativo disponível (NASCIMENTO et al., 2014).

A resistência à transferência de massa do adsorvato para o adsorvente ocorre, de maneira geral, devido às etapas difusivas, o que leva a concluir que a primeira e última etapa são comumente as mais rápidas do processo (WEBER; SMITH, 1986). Contudo, a relevância de cada uma das resistências apresentadas perante o processo global é diretamente dependente das condições operacionais, além das propriedades do sistema adsorvato-adsorvente. Portanto, é

possível inferir que a etapa limitante de um processo adsorptivo pode variar de acordo com as condições de operação estabelecidas (SAUSEN et al., 2018).

3.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

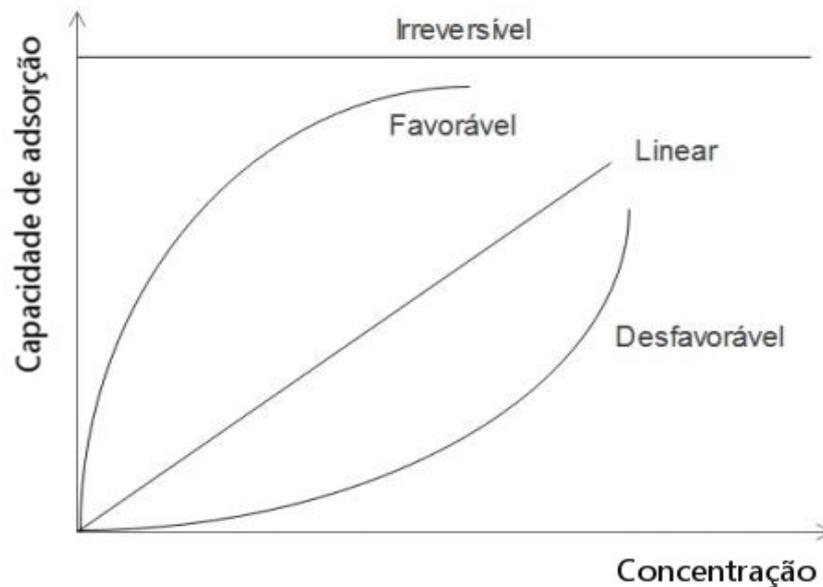
Para que seja possível o desenvolvimento de qualquer processo industrial de adsorção, é necessário ter conhecimento a respeito do equilíbrio do processo, uma vez que isso fornecerá dados e informações sobre o mecanismo de adsorção e que possibilitem a modelagem e a simulação do processo como um todo.

Uma das etapas mais complexas e difíceis do projeto de sistemas de adsorção consiste na determinação de quais mecanismos estão envolvidos ou influenciam o processo, além de entender como a interação adsorvato-adsorvente ocorre. Por estes motivos, a obtenção dos dados de equilíbrio é de suma importância para o desenvolvimento do processo, pois é, de forma geral, o passo inicial para entender os mecanismos de adsorção (CANEVESI, 2018).

O equilíbrio representa a capacidade máxima de adsorção para uma determinada concentração de adsorvato em uma determinada fase fluida, dependendo de fatores como temperatura, pressão e material adsorvente. Dessa forma, a transferência de massa deve ocorrer até o momento em que a soma dos fluxos mássicos se tornem nulas, a partir deste ponto atinge-se a condição de equilíbrio dinâmico de adsorção (CANEVESI, 2018; RUTHVEN, 1984).

Os comportamentos mais comuns para o equilíbrio de fases gás-sólido, descritos por isotermas de adsorção estão representados na Figura 3.

Figura 3 - Comportamentos típicos de isoterma de equilíbrio.



Fonte: Adaptado de MCCABE et al, 2001.

De maneira geral, as isotermas que apresentam comportamentos lineares apresentam somente uma dependência entre as concentrações nas duas fases, porém, não fornecem a capacidade máxima de adsorção, sendo comumente observadas para sistemas com baixas concentrações (diluição infinita), representada pela Lei de Henry. As isotermas convexas são características de processos desfavoráveis, devido às baixas capacidades de adsorção obtidas quando utilizadas baixas concentrações iniciais de soluto. Já as que apresentam concavidade para baixo são características de processo favoráveis por representarem boas capacidade de adsorção mesmo em baixas concentrações (CANEVESI, 2018; MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, 2001). Baseado nisto, diversos modelos de isotermas foram elaborados com a finalidade de representar o equilíbrio de processos de adsorção, dentre eles: modelo de Langmuir, Freundlich; Brunauer-Emmett-Teller (BET); isoterma de Henry (FOO; HAMEED, 2010).

3.4 ISOTERMA DE LANGMUIR

Proposto originalmente para processos de adsorção em sistemas gasosos, a isoterma de Langmuir, sendo um modelo teórico, considera que o processo de adsorção ocorre em superfícies homogêneas com a formação de uma camada superficial monomolecular. Dessa forma, é caracterizada por assumir que as moléculas de adsorvato não sofrem interações entre si e nem com o meio (LANGMUIR, 1918).

O modelo proposto é baseado nas seguintes hipóteses: (i) Não há interação entre as moléculas de adsorvato; (ii) Adsorção limitada em monocamadas; (iii) Cada espécie de adsorvato interage unicamente com um sítio ativo presente na superfície do material adsorvente; (iv) Apresenta energia de adsorção constante e igual em qualquer ponto da superfície. A partir disso, o modelo de Langmuir é representado pela Equação (4) (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Em que, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente durante o equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); b é referente a constante de Langmuir, que representa a afinidade da interação adsorvato-adsorvente (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase fluida (mg L^{-1}) (RUTHVEN, 1984).

3.5 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a Isoterma de Freundlich se trata de um modelo empírico que pode ser utilizada na descrição de sistemas de adsorção em multicamadas correspondendo a uma distribuição não uniforme e exponencial de energias de adsorção e afinidade em superfícies não homogêneas. Além disso, este modelo foi o primeiro a descrever equilíbrios de adsorção em sistemas não ideais, o modelo é representado pela Equação (5) (FREUNDLICH, 1906).

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

Em que, K_F é a constante de Freundlich que é relacionada com a capacidade de adsorção, sendo que quanto maior este valor, maior é a afinidade do adsorvato pelo adsorvente (mg g^{-1}); n é um parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que podem afetar o processo, desse modo, se $n < 1$, então trata-se de um processo favorável, caso contrário, será desfavorável, caso $n = 1$, o comportamento da isoterma torna-se linear e se reduz à Lei de Henry, conforme Equação (6) (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

$$q_e = K_H C_e \quad (6)$$

3.6 ISOTERMA DE BREUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

Também muito utilizado em processo de fase gasosa, a isoterma BET corresponde a um modelo fenomenológico, podendo representar diversos processos de adsorção. Em sistemas gasosos, essa isoterma se destaca pela sua aplicação na determinação da área superficial, distribuição e tamanho dos poros de vários adsorventes e catalisadores (EBADI; SOLTAN MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009).

Por ser uma modificação da isoterma de Langmuir, proposta por Brunauer et al. (1938) para descrever processos em multicamadas, as demais considerações são similares à isoterma de Langmuir quando em monocamada (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Além disso, a isoterma BET leva em consideração a cinética de adsorção e dessorção na superfície do adsorvente e nas múltiplas camadas (SCHEUFELE et al., 2016). Desse modo, a equação BET é representada pela Equação (7).

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]} \quad (7)$$

Em que, q_m é a quantidade de soluto adsorvido nos sítios disponíveis na superfície do adsorvente (mg g^{-1}); K_S é referente a constante de equilíbrio relativa à adsorção em monocamada (L mg^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio de adsorção em condição de multicamada, dessa forma, quando este valor tende a zero a isoterma BET se reduz a isoterma de Langmuir.

3.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Este sistema consiste no empacotamento de uma coluna, com o material adsorvente, por onde ocorre a passagem contínua da fase fluida até o momento em que a transferência de massa deixe de acontecer, na saturação do material adsorvente. Dessa forma, há a alimentação do fluido pela parte inferior da coluna permeando o leito adsorvente até a parte superior, momento em que a fluido sai do sistema. O termo “adsorção em leito fixo” é dado devido a vazão de entrada da fase fluida ser baixa o suficiente para não ocorrer a fluidização das partículas adsorventes (GEANKOPLIS, 1996).

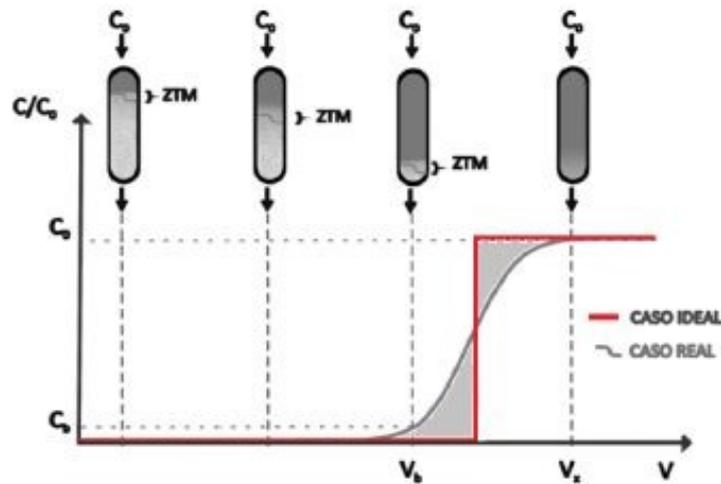
Dessa forma, com o avanço do processo ocorrendo em vazões constantes, as concentrações do contaminante presente na fase fluida e sólida mudam com o tempo e com a posição da coluna. Durante o contato do fluido com as primeiras regiões do leito acontece a maior parte do processo de transferência de massa, logo, conforme avança ao longo da coluna

há um grande decréscimo na concentração de contaminante na fase fluida, enquanto na fase sólida há um aumento. Com o desenvolver do processo, as primeiras regiões do leito começam a saturar, dessa forma, a zona de transferência de massa (ZTM) passa a acontecer em um ponto mais à frente. Esse mecanismo acontece até que a coluna esteja totalmente saturada (GEANKOPLIS, 1996).

É possível representar o processo de adsorção em coluna de leito fixo através da curva de ruptura, ou “*breakthrough*”. Esta curva apresenta comportamento sigmoide, podendo ser construída através da concentração de adsorvato em função do tempo, volume de fluido tratado ou volume do leito, conforme Figura 4. O ponto de ruptura (C_b) é o momento em que o adsorvato passa a ser detectável no fluido de saída da coluna, de maneira geral, didaticamente considera-se 5 % da concentração inicial (C_0) (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2011; SAUSEN, 2017), no entanto, é necessário considerar os padrões de especificação de concentrações limites para uma determinada aplicação ou, ainda, a legislação vigente. Por exemplo, para atingir a especificação de biometano o teor de H_2S máximo permitido é 10 ppm, podendo este valor ser considerado como valor referência (ANP, 2015)

A zona de saturação parcial se move pela coluna em direção ao fluxo em uma determinada velocidade, determinada pela concentração de adsorvato, capacidade adsorvente e vazão de alimentação da coluna. No momento em que zona de transferência de massa atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato passa a aumentar de forma gradual. Dessa forma, considera-se que a coluna é operacional até que a ZTM chegue ao final e a concentração de adsorvato no efluente é praticamente a mesma que a de entrada (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 4 - Curva de ruptura e zona de transferência de massa (ZTM) em processo de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO et al. (2014)

A ZTM, na Figura 4, referente à região hachurada, localiza-se entre a região da coluna que está saturada e a região em que o adsorvente não está saturado. Esta área representa a fração do leito que não é efetivamente utilizado no processo de adsorção e quanto menor for o comprimento dessa região, mais próximo à idealidade será o comportamento da curva (DJEMARIA, 2015; NASCIMENTO et al., 2014). Dessa forma, o cálculo para a capacidade de adsorção no equilíbrio através do balanço de massa é dado pela Equação (8).

$$q_{sat} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (8)$$

Em que, q_{sat} é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase sólida (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial do soluto na alimentação (mg L^{-1}); C_t é a concentração de adsorvato na fase fluida na saída da coluna (mg L^{-1}); Q é a vazão volumétrica de alimentação (L min^{-1}); m_{ads} é a massa de adsorvente no leito em base seca (g); V_L é o volume do leito (L); ε é a porosidade do leito, correspondendo a um valor adimensional; t_t é o tempo total de operação até a saturação do leito (min).

Portanto, a operação de adsorção em leito fixo possibilita o tratamento de elevados volumes de efluente, utilizado em sistemas contínuos de tratamento apresentando elevadas forças-motrizes, em relação à adsorção em batelada, para o processo de transferência de massa, uma vez que, a concentração de soluto na alimentação é mantida sempre em altos níveis, e sua

configuração é mais eficaz em grandes escalas (NASCIMENTO et al., 2014). Contudo, apesar de ser uma operação mais complexa que em batelada, é amplamente utilizado no tratamento e beneficiamento de substâncias líquidas e gasosas, podendo ser mais econômica (GEANKOPLIS, 1996).

3.8 PARÂMETRO OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM NA PERFORMANCE DO LEITO FIXO

3.8.1 Temperatura

A temperatura é um importante parâmetro a ser monitorado ao longo do processo de adsorção em leito fixo. O aumento da temperatura em processos de adsorção que envolve fluidos gasosos tende a acarretar desempenhos inferiores do que em situações com temperaturas mais baixas, caracterizando o caráter exotérmico (tipicamente observado para adsorção em fase gasosa). Apesar disso, o caráter endo- ou exotérmico é particular para cada sistema adsorbato-adsorvente, já que caso a adsorção de um determinado componente da mistura seja via quimissorção, este pode apresentar comportamento endotérmico. Desta forma, em geral, é necessário realizar determinações experimentais para avaliar a natureza do processo de adsorção (endo/exotérmico e fisi/quimissorção) (HO, 2012; XIAO et al., 2008).

Em contrapartida, o aumento da temperatura tende a aumentar a mobilidade do adsorbato, provocando um aumento na taxa de difusão intrapartícula (ou mesmo na fase fluida – *i.e.* no filme), afetando as constantes de velocidade de adsorção. Dessa forma, a temperatura impacta diretamente no tempo de ruptura e capacidade máxima de adsorção, afetando a tanto a cinética quanto a termodinâmica e equilíbrio de adsorção e, conseqüentemente, a eficiência do leito. Em geral, devido ao caráter exotérmico, altas temperaturas acarretam em menores tempos de rupturas e menores capacidades de adsorção, enquanto que, menores temperaturas tendem a apresentar tempos de ruptura maiores com uma maior capacidade de adsorção (DJEMARIA, 2015).

Além disso, a temperatura é um parâmetro operacional que afeta diretamente a eficiência energética da coluna de adsorção. Dessa forma, diversos estudos propõem a utilização do processo de adsorção do H₂S em temperatura ambiente ou baixas temperaturas (BALSAMO et al., 2016; SHEN et al., 2017; WANG et al., 2017, 2008).

3.8.2 Vazão volumétrica de alimentação

A vazão volumétrica de alimentação do H_2S é um parâmetro importante a ser considerado no projeto de uma coluna de adsorção. Para maiores valores de vazão volumétrica observa-se menores tempos de ruptura devido ao menor tempo de contato do adsorbato com o material adsorvente (tempo de residência), que comumente não é suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado em altos valores de vazão (ABDELKREEM, 2013; HO, 2012; MARKOVSKA; MESHKO; NOVESKI, 2001).

Além do tempo de residência, a vazão volumétrica afeta a fluidodinâmica no interior do leito. Particularmente, a vazão volumétrica de alimentação está relacionada com a velocidade superficial do fluido, entretanto alguns modelos matemáticos não são muito sensíveis a este parâmetro. Dessa forma, a velocidade superficial, mesmo sendo um parâmetro importante a ser estudado, não se trata de algo realmente ajustável uma vez que é dependente de muitas outras variáveis do processo, como por exemplo: variações de temperatura, pressão, diâmetro do leito, concentração de alimentação e a porosidade do material adsorvente. Portanto, nestes casos, é preferível o estudo da vazão volumétrica por se tratar de um parâmetro facilmente manipulável (HO, 2012).

Além da antecipação do tempo de ruptura e de menores tempos de residência em altos valores de vazão volumétrica, Ho (2012) observou que a capacidade de adsorção permanece a mesma, além de que, como a entrada de adsorbato aumenta, os sítios ativos do material adsorvente são ocupados mais rapidamente (HO, 2012).

No entanto, a capacidade de adsorção pode diminuir dependendo das condições fluidodinâmicas e do tempo de residência no leito, já que para atingir a saturação completa do leito a cinética de transferência de massa de transporte da molécula do adsorbato (H_2S) do seio do fluido até um sítio ativo disponível deve superar o tempo de residência no leito.

3.8.3 Concentração de alimentação de H_2S

A concentração de alimentação de adsorbato possui elevada importância para o processo de adsorção. Na adsorção de H_2S , o aumento da concentração de alimentação leva a maiores capacidades de adsorção. Já para menores concentrações há a ocorrência de menores taxas de transferência de massa, uma vez que, a força motriz do processo difusivo é a diferença de concentração das moléculas de adsorbato (XIAO et al., 2008).

Entretanto, em maiores concentrações, devido ao aumento na força motriz do processo difusional, observa-se curvas de rupturas mais íngremes, levando às condições de equilíbrio

mais rápido. Porém, isso acarreta tempos de rupturas mais rápidos, além de que, uma determinada massa de adsorvente, sob determinadas condições operacionais, tem capacidade de adsorver apenas uma quantidade específica de adsorbato. Dessa forma, altas concentrações de alimentação levam a saturação mais rápida do leito (XIAO et al., 2008), e dependendo das condições operacionais do leito, pode levar à eficiências inferiores para maiores concentrações de alimentação.

3.8.4 Propriedades do material adsorvente (Carvão Ativado)

As propriedades do carvão ativado, especialmente a química de superfície e os parâmetros texturais (e.g. área superficial externa e de microporos, volume de poros e distribuição do tamanho de poros) também estão intimamente ligadas à eficiência do processo de adsorção. Características como, propriedades físicas ou químicas dependem do processo de ativação pelo qual o material adsorvente passou. Logo, os carvões submetidos à um processo de ativação se tornam vantajosos quando o objetivo é a adsorção de moléculas poluentes ou servir como suporte para catalisadores, uma vez que, oferecem alta área superficial, volume de poro, propriedades de superfície específicas para um determinado processo, bem como, a possibilidade que alterações químicas na superfície do material (HO, 2012; XIAO et al., 2008).

Carvões ativados possuem redes cruzadas aleatórias, que formam poros internos acessíveis que possuem relevância na adsorção de determinados contaminantes (DALAI; CUNDALL; DE, 2008; HO, 2012). Além disso, Bandosz (BANDOSZ, 2006) e Feng *et al.* (FENG et al., 2005) mostram que as partículas de materiais carbonáceos que possuem tanto microporos e mesoporos proporcionam maiores eficiências na remoção do que partículas microporosas com maior área superficial.

Os mesoporos permitem maiores taxas de difusão do H_2S para os sítios ativos, atuando como “poros de acesso” (de transporte). A estrutura do mesoporo é importante para a vida útil do carvão ativado, uma vez que poros maiores não são bloqueados facilmente devido a deposição do enxofre como no casos de poros menores (DALAI; CUNDALL; DE, 2008; HO, 2012). Já os microporos conferem elevada área e volume de poros ao material e, portanto, aumentando o número de sítios ativos superficiais e, comumente, a capacidade de adsorção do material.

3.8.5 Umidade relativa

Sob condições secas é observável tempos de rupturas mais rápidos em comparação às condições úmidas. Isso ocorre pois a água possui um papel fundamental no processo de adsorção do H_2S , em altas umidades uma quantidade suficiente de água é adsorvida e passa por condensação nos capilares do material adsorvente em especial no carvão ativado, formando um filme de água na superfície interna do material carbonáceo (BOUZAZA; LAPLANCHE; MARSTEAU, 2004; HO, 2012; XIAO et al., 2008).

É proposto que as moléculas de H_2S são transportadas e dissociadas, formando H^+ e HS^- no filme de água formado (BOUZAZA; LAPLANCHE; MARSTEAU, 2004; HO, 2012). Além disso, Meeyoo *et al.* (1998) mostram que a água apresenta um papel mais importante do que apenas solvente, uma vez que, testes utilizando metanol e decanol como solventes não apresentaram reações de dissociação do H_2S , mesmo apresentando maior solubilidade nestes solventes (HO, 2012; MEEYOO et al., 1998).

Dessa forma, observa-se que a presença da água possui efeitos que podem beneficiar o desempenho no processo de dessulfurização por adsorção. Existem duas hipóteses que podem explicar a causa deste fenômeno: a reação catalítica pode ocorrer em fase aquosa, sendo mais rápida do que diretamente na superfície do material carbonáceo, dentro dos poros; a presença de água pode retardar o processo de degeneração do carbono, podendo inclusive aumentar a vida útil do material (HO, 2012; PRIMAVERA et al., 1998; XIAO et al., 2008).

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Com o objetivo de avaliar o comportamento de equilíbrio do processo de adsorção de H₂S, além de compreender os mecanismos cinéticos e de transferência de massa associados com o processo de adsorção em colunas de leito fixo, os modelos matemáticos fenomenológicos empregados neste trabalho consideraram as seguintes hipóteses:

- (i) Processo isotérmico;
- (ii) Propriedades físicas constantes em ambas as fases;
- (iii) Porosidade constante do leito;
- (iv) Velocidade intersticial constante;
- (v) Fase gasosa se comporta como gás ideal;
- (vi) Equilíbrio termodinâmico na interface gás-sólido é descrito pelo modelo de isoterma;
- (vii) Dispersão radial e angular ao longo do leito fixo desprezíveis.

4.2 BALANÇO DE MASSA NA FASE GASOSA

O balanço de massa na fase gasosa é representado pela Equação (9), que representa o termo de acúmulo na fase gasosa, acúmulo na fase sólida, bem como, a transferência de massa convectiva e difusiva, respectivamente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \frac{\partial q}{\partial t} + v_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (9)$$

Em que, C refere-se a concentração de H₂S na fase gasosa (mg L⁻¹); q é a concentração de H₂S na fase sólida (mg g⁻¹); ρ_B é a densidade do leito (g L⁻¹); ε_B é referente a porosidade do leito, resultando em um valor adimensional; v_0 é a velocidade intersticial do gás no leito (cm min⁻¹); D_{ax} é o termo representante da dispersão axial (cm² min⁻¹).

4.3 BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA

Para a descrição da taxa de transferência de massa (segundo termo do balanço de massa – Equação 9), foram considerados três modelos que assumem diferentes mecanismos como

etapa controladora de transferência de massa, sendo dois modelos difusionais: Resistência à transferência de massa externa – Difusão no filme (RETM); Resistência à transferência de massa interna – Difusão intrapartícula (RITM); e um modelo reacional: Adsorção nos sítios do adsorvente (ASA).

4.3.1 Resistência à transferência de massa no filme externo (modelo RTME)

O modelo RTME, representado pela Equação 10, descreve a transferência de massa do adsorbato (H_2S) na parte externa ao carvão ativado, em que há a difusão molecular do adsorbato através da camada de gás estagnado em torno da partícula (filme), que pode ser caracterizado como uma difusão unidimensional sobre uma placa plana e que apresenta como força-motriz o gradiente de concentração entre o seio da solução e em uma região próxima à superfície do sólido.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_f \varepsilon_B}{\rho_B} (C - C_S) \quad (10)$$

Em que, C_S representa a concentração de H_2S em fase gasosa na interface sólido-gás ($mg L^{-1}$); k_f (min^{-1}) é o coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme externo.

Considerando a resistência externa como única etapa limitante para a transferência de massa do processo, o perfil de concentração interno (nas partículas do adsorvente) são desconsideradas. Neste caso, a concentração na superfície (C_S) possui uma relação de equilíbrio entre as fases ($C_S = C_{eq}$), sendo descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir (Equação 4).

4.3.2 Resistência à transferência de massa interna (modelo RTMI)

Para representar o comportamento da transferência de massa do H_2S no interior da partícula do carvão ativado empregou-se a Equação 11, a qual é conhecida com segunda Lei de Fick e descreve a transferência de massa intrapartícula por meio da difusão através de um sólido homogêneo, ou seja, com difusividade efetiva (D_{ef}) constante (também conhecido como *Homogeneous Surface Diffusion Model* – HSDM).

$$\frac{\partial q(r, t)}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q(r, t)}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Dada a complexidade matemática requerida para a resolução da Equação (11), juntamente com as demais equações que compõe o sistema (*i.e.* isoterma, balanço de massa e condições iniciais e de contorno), por se tratar de uma equação diferencial parcial (EDP), foi considerada uma simplificação, a qual atribui à taxa global de transferência ser passível de controle por efeitos difusivos. Para tal, empregou-se a abordagem do modelo da força-motriz linear (*Linear Driving Force* - LDF) que determina que a taxa de transferência de massa seja proporcional à diferença de concentração na fase sólida em relação a sua condição de equilíbrio.

O modelo LDF é caracterizado como um modelo de parâmetros concentrados (GLUECKAUF; COATES, 1947). Neste modelo, o qual se trata de uma aproximação, é admitido que a resistência global descreve a transferência de massa (CRUZ; MAGALHÃES; MENDES, 2006; GUTIÉRREZ ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014). Reiterando-se o fato de que por resistência global entende-se uma junção dos efeitos difusivos internos e externos, assim, ambos são considerados neste modelo. Dessa forma, o modelo que considera a taxa de transferência de massa é proporcional à diferença de concentração na fase sólida em relação à condição de equilíbrio, sendo denominado como força-motriz linear - *Linear Driving Force* (LDF) (CRUZ; MAGALHÃES; MENDES, 2006; GLUECKAUF; COATES, 1947; GUTIÉRREZ ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014).

Dessa forma, o modelo LDF é representado pela Equação (12) e considera as seguintes hipóteses: (i) partículas do material adsorvente são consideradas como uma fase homogênea e com difusividade constante efetiva; (ii) cinética de adsorção em um sítio ativo é mais rápida que as etapas de transferência de massa (*i.e.* difusionais).

$$\frac{dq}{dt} = k_G(q_e - q) \quad (12)$$

Em que, k_G é coeficiente global de transferência de massa (min^{-1}) e q_e é a concentração de H_2S na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}).

4.3.3 Adsorção nos sítios do adsorvente (modelo ASA)

Diferentemente dos modelos de difusão, o modelo de adsorção nos sítios do adsorvente (ASA) é um modelo cinético para reação em superfície, ele desconsidera os perfis de concentração da H₂S dentro da partícula adsorvente e no filme externo, assumindo que sejam ambas as resistências difusionais tenham valor irrelevante. Tal modelo foi originalmente proposto por Thomas (1944) (THOMAS, 1944).

A expressão responsável por descrever a adsorção nos sítios do adsorvente é apresentada na Equação 13.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C (q_{max} - q) - \frac{k_d}{b} q \quad (13)$$

Em que, k_a refere-se a constante cinética de adsorção (L mg⁻¹ min⁻¹); k_d é a constante cinética de dessorção (min⁻¹); e b é obtido pela relação ($b = ka/kd$), sendo a constante de afinidade da isoterma de Langmuir (Equação 4).

4.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Além disso, é necessário a representação termodinâmica na interface entre as fases. Para que isso seja possível, a representação dos dados de equilíbrio do processo é a partir de uma das possíveis relações de isotermas que representem adequadamente o processo em termos do equilíbrio entre as fases sólida e gasosa ($q_e = f(C_e)$) (vide Seção 3.3).

4.5 CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

Para que a resolução dos modelos seja possível, por se tratar de equações diferenciais, é necessário o estabelecimento de condições iniciais e de contorno. Dessa forma, para a solução dos modelos representados pela Equação (9) e Equação (10), bem como da isoterma, as condições iniciais representadas pela Equação (14) e Equação (15) são empregadas.

$$C(z, 0) = C_0 \quad (14)$$

$$q(z, 0) = 0 \quad (15)$$

Além disso, as condições de contorno são aplicadas na entrada da coluna com a condição de Danckwerts (DANCKWERTS, 1953), representada pela Equação (16), bem como na saída da coluna pela Equação (17).

$$D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = v_0(C(t, 0) - C_0) \quad (16)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (17)$$

4.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS E DE PROPRIEDADES

Os modelos matemáticos descritos anteriormente utilizados para descrever o comportamento das curvas de ruptura do processo de adsorção de H_2S , descritos na seções 4.2 e 4.3, é dependente de três grupos de variáveis, sendo: (i) parâmetros que podem ser medidos de forma direta ou experimentalmente (H_B , Q , ρ_B e v_0), ou através de equações fundamentais com a utilização de dados experimentais ou informações da literatura (ρ_G , μ_G and D_m); (ii) parâmetros obtidos através de correlações matemáticas (ε_B and D_{ax}); (iii) parâmetros resultantes de ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais que retornam um determinado valor ótimo para uma determinada condição (parâmetros de equilíbrio – e.g. q_{max} e b e cinéticos – k_G).

4.7 PROPRIEDADE DO LEITO

Para a obtenção da densidade do leito utiliza-se a Equação (18).

$$\rho_B = \frac{m_{ads}}{V_B} \quad (18)$$

Em que, V_B (cm^3) refere-se ao volume do leito vazio até o comprimento do leito H_B o qual encontra-se preenchido com adsorvente (cm).

Para a determinação da porosidade do leito, é possível utilizar a correlação proposta por Ribeiro et al. (2010), representada pela Equação (19), que é baseada na determinação experimental do diâmetro médio das partículas por análise granulométrica (RIBEIRO et al., 2010).

$$\varepsilon_B = 0,373 + 0,917 \exp\left(-0,824 \frac{d_B}{\bar{d}_p}\right) \quad (19)$$

Em que, d_B é a diâmetro do leito (cm); \bar{d}_p refere-se ao diâmetro médio das partículas adsorventes (cm). Entretanto, esta correlação exige que a razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro médio da partícula adsovente tem que estar compreendida em valores entre 2 e 19.

4.7.1 Propriedade do fluido e de escoamento

As velocidades intersticial e superficial do escoamento ao logo do leito, são determinadas pela Equação (20) e Equação (21), respectivamente.

$$v_s = \frac{Q}{A_B} \quad (20)$$

$$v_0 = \frac{Q}{A_B \varepsilon_B} \quad (21)$$

Em que, A_B é a área da seção transversal do leito (cm²).

Além disso, suportado na hipótese de que o gás se comporta como um gás ideal, é possível utilizar a Equação (22) para a determinação da densidade de cada componente na mistura gasosa, para que em seguida seja possível o cálculo da densidade do fluido (mistura) (ρ_G).

$$\rho_{G,i} = \frac{M_i P}{RT} \quad (22)$$

Em que, $\rho_{G,i}$ é a densidade parcial de cada componente da mistura gasosa (g L⁻¹); M_i é a massa molar de cada componente (g mol⁻¹); P é a pressão total (kPa); T é a temperatura termodinâmica (K); R é a constante universal dos gases (L kPa mol⁻¹ K⁻¹).

Para a determinação da viscosidade, o cálculo é baseado na teoria de Chapman-Enskog, que considera os parâmetros do potencial de Lennard-Jones para predizer as propriedades de transporte para gases de baixa densidade (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 1978; R. B. BIRD, 1961). Logo, a partir disso, o cálculo da viscosidade é representado pela Equação (23).

$$\mu_{G,i} = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i \Omega_\mu} \quad (23)$$

Em que, $\mu_{G,i}$ é a viscosidade para cada componente ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$); σ_i é o comprimento característico de Lennard-Jones (Å); Ω_μ é referente a integral de colisão para a viscosidade, tratando-se de um valor adimensional, representada pela Equação (24).

$$\Omega_\mu = \frac{A_1}{\omega_\mu^{B_1}} + \frac{A_2}{\exp(\omega_\mu B_2)} + \frac{A_3}{\exp(\omega_\mu B_3)} \quad (24)$$

Em que, A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 e B_3 são parâmetros de colisão determinados por Neufeld et al. (1972) (NEUFELD; JANZEN; AZIZ, 1972); ω_μ é outro número adimensional que é função da temperatura, calculado pela Equação (25).

$$\omega_\mu = \frac{\kappa T}{\epsilon_i} \quad (25)$$

Em que, κ é a constante de Boltzmann ($\kappa = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$); ϵ_i é referente a energia característica de Lennard-Jones (J); os valores de comprimento e energia característica de Lennard-Jones podem ser encontrados na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 1978).

Após encontrar a viscosidade para cada componente, determina-se a viscosidade da mistura gasosa, representada pela Equação (26) (R. B. BIRD, 1961).

$$\mu_G = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \mu_{G,i}}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \Phi_{i,j}} \quad (26)$$

Em que, y_i refere-se à fração molar de cada componente na mistura (mol_i/mol); $\Phi_{i,j}$ é um valor adimensional que pode ser calculado pela Equação (27).

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \quad (27)$$

Além disso, a determinação do número de Reynolds é crucial para ajudar na compreensão do processo fluidodinâmico, entretanto, para este caso é necessário considerar o leito poroso, empregando-se o Reynolds de partícula (Re_p). O número de Schmidt para descrever a razão entre a difusividade do momento e difusividade da massa também é algo que

auxilia na análise. Dessa forma, estes valores são calculados de acordo com as Equação (28) e Equação (29).

$$Re_p = \frac{\overline{d_p} v_s \rho_G}{\mu_G (1 - \varepsilon_B)} \quad (28)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_G D_{m,i}} \quad (29)$$

Em que, Re_p é o número adimensional de Reynolds para a partícula; Sc é o número adimensional de Schmidt; $D_{m,i}$ é a difusividade molecular ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), que é calculada pela Equação (30).

$$D_{m,i} = \frac{0,00266T^{3/2}}{PM_{i,j}^{1/2} \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (30)$$

Em que, T é a temperatura absoluta (K); P refere-se a pressão absoluta (bar); o termo de massa molecular é dado por $M_{i,j}^{1/2} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$; $\sigma_{i,j}$ é o comprimento característico para misturas binárias (Å); Ω_D é termo responsável pela integral de colisão para a difusão, tratando-se de um valor adimensional. Além disso, os dois últimos termos citados, são calculados pela Equação (31) e Equação (32).

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (31)$$

$$\Omega_D = \frac{C_1}{\omega^{D_1}} + \frac{C_2}{\exp(\omega D_2)} + \frac{C_3}{\exp(\omega D_3)} + \frac{C_4}{\exp(\omega D_4)} \quad (32)$$

Em que, $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 são os parâmetros da integral de colisão para a difusividade, onde, estes valores podem ser encontrados em Neufeld et al. (1972) (NEUFELD; JANZEN; AZIZ, 1972); ω é referente ao termo adimensional de temperatura, que é calculado pela Equação (33).

$$\omega = \frac{\kappa T}{\epsilon_{i,j}} \quad (33)$$

Em que, $\epsilon_{i,j}$ é o termo de energia característica de Lennard-Jones para misturas binárias (J), que é obtido através da Equação (34).

$$\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (34)$$

Além disso, é necessário a determinação da dispersão axial no leito, que é calculada pela correlação de Wakao & Funazkri (1978) (WAKAO; FUNAZKRI, 1978). Contudo, para que seja possível a utilização desta correlação, é necessário que o número de Reynolds esteja entre 3 e 10000. Portanto, com a condição satisfeita, a dispersão pode ser calculada a partir da Equação (35).

$$\frac{\epsilon_B D_{ax}}{D_{m,i}} = 20 + 0,5 Sc Re_p \quad (35)$$

Por fim, a queda de pressão no leito (ΔP) foi determinada por meio da equação de Ergun, representada pela Equação (36).

$$\frac{\Delta P}{H_B} = -150 \frac{\mu_G (1 - \epsilon_B)^2}{d_p^2 \epsilon_B^3} v_s - 1,75 \frac{\rho_G (1 - \epsilon_B)}{d_p \epsilon_B^3} v_s^2 \quad (36)$$

Além disso, a fim de avaliar a possibilidade de fluidização das partículas do leito durante o processo de adsorção de H₂S em escala real, determinou-se a “velocidade mínima de fluidização” (v_{mf}), a qual pode ser calculada para regime laminar ($Re_p < 20$) e turbulento ($Re_p > 1000$), respectivamente pelas Equações (37) e (38) (TADINI, 2018).

$$v_{mf} = \frac{(D_{eq})^2 (\rho_p - \rho) g (\epsilon_{mf})^3}{150 \mu (1 - \epsilon_{mf})} \quad (37)$$

$$(v_{mf})^2 = \frac{D_{eq} (\rho_p - \rho) g (\epsilon_{mf})^3}{1,75 \rho} \quad (38)$$

Além disso, outra equação foi considerada para determinar a velocidade mínima de fluidização conforme descrito em Ruthven, (1984), Equação 39, onde para que não ocorra atrito entre as partículas de um leito empacotado, é necessário que a velocidade de entrada no leito seja abaixo de 80% da velocidade mínima de fluidização (RUTHVEN, 1984).

$$v_{max} = 0,8v_{mf} \approx 6 \times 10^{-4} g \frac{(2R_p)^2}{\mu} (\rho_p - \rho_f) \quad (39)$$

Por fim, a partir da Equação (40) realizou-se o cálculo da porcentagem de remoção de H₂S.

$$\%R = \frac{100(C_0 - C)}{C_0} \quad (40)$$

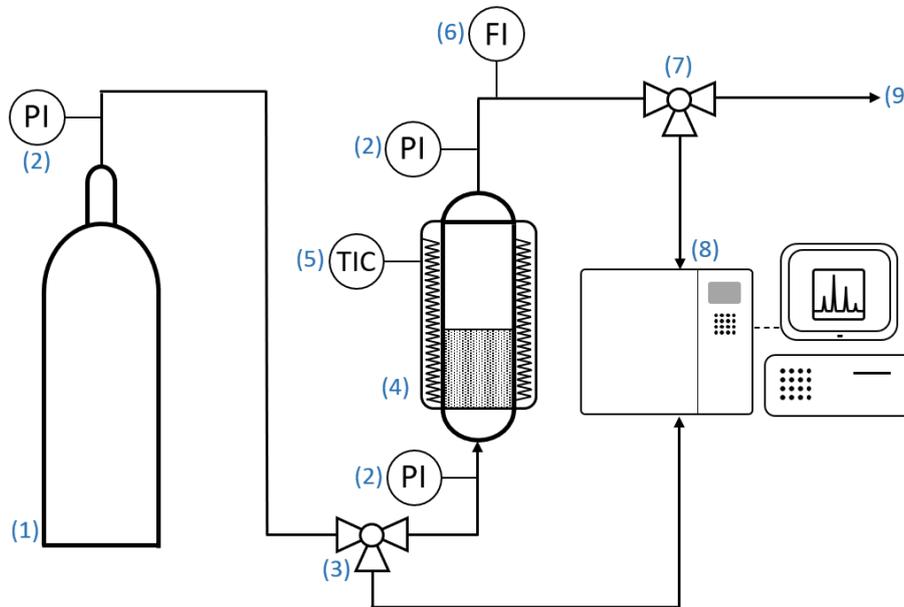
5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais, necessários para a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, foram obtidos usando uma coluna de adsorção em leito fixo em escala de bancada disponível na Universidade Federal do Paraná - *Campus* Palotina no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis - Labmater, vinculado ao projeto ANEEL/COPEL PD RD&I UFPR 80-2018, representado pela Figura 5.

Os ensaios de adsorção de H₂S sintético em 50 ppm_{mol}, 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol} em N₂ ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}} \text{mol}^{-1}$) em leito fixo de GACB foram realizados em um módulo experimental que consistia em uma coluna de aço inoxidável, de 2,5 cm de diâmetro interno e 48,5 cm de comprimento total, revestida com Teflon e com controle de temperatura, onde empacotou-se 8,1 cm de comprimento de leito, como pode ser visto na Figura 5. Os experimentos de adsorção dinâmica consistiram em curvas de ruptura, em que a concentração de H₂S na saída do leito foi periodicamente quantificada ($C(t)|_{z=L}$). Além disso, as análises das amostradas de gás padrão, ou seja antes do início do experimento, e as amostras coletadas na saída do leito foram realizadas em um cromatógrafo de gás Micro GC modelo C2V-200, Thermo Scientific, com um detector de nano condutividade térmica (TCD) e colunas do tipo Plot-MS5A (Peneira molecular 5A) e tipo Bond-U (divinilbenzeno tipo U). Hélio (99,99%) foi usado como gás de arraste (SCHEUFELE et al., 2021).

Figura 5 - Esquema da unidade experimental em escala de laboratório e procedimento analítico: (1) Reservatório de gás; (2) Manômetro; (3) Válvula de amostragem (entrada do leito); (4) Coluna de leito fixo; (5) Controlador de temperatura; (6) Fluxômetro; (7) Válvula de amostragem (saída do leito); (8) Análise da composição do gás (cromatógrafo de gás); (9) Sistema de exaustão.



Fonte: (SCHEUFELE et al., 2021)

Os dados experimentais obtidos foram empregados para o levantamento de parâmetros de equilíbrio e de transferência de massa, bem como para avaliação da performance da coluna em função das condições operacionais (*e.g.* Concentração de H_2S , Vazão, Temperatura, Pressão etc.) por meio da modelagem matemática do processo.

Além disso, dados experimentais em escala real foram utilizados para simulações e validação do processo adsorptivo a partir dos parâmetros levantados em escala laboratorial. Os dados em escala real são dados de operação da Minicentral Termelétrica de Biogás de Entre Rios do Oeste (PR), que possui capacidade de tratamento de diário de 215 toneladas de resíduos de suinocultura, além de uma produção de $4.600 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de Biogás, contando com uma geração de $3.000 \text{ MWh ano}^{-1}$ de energia elétrica. Além disso, a Minicentral Termelétrica possui uma potência instalada de 480 kW com dois motogeradores (CIBIOGÁS, 2020).

O material adsorvente utilizado foi o carvão ativado granular microporoso de babaçu (GACB) 8×30 , com diâmetro entre 3 e 5 mm (Brascarbo Agroindustrial Ltda).

5.2 RESOLUÇÃO DOS MODELOS E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS

Primeiramente, para a resolução das equações diferenciais parciais (EDP) que compõem o modelo, utilizou-se o Método das Linhas, que consistiu na discretização do modelo em relação à coordenada espacial axial (coordenada z) em 50 elementos de discretização, desse modo, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) em relação ao tempo. Posteriormente, o sistema de EDOs foi resolvido, juntamente com condições iniciais apresentadas anteriormente, através do método numérico de Rosenbrock (ROSENBROCK, 1963).

A estimação dos parâmetros ajustáveis foi realizado através do método de otimização *Simplex Downhill*, proposto por Nelder & Mead (NELDER; MEAD, 1965). Além disso, os parâmetros da isoterma de equilíbrio (e.g. isoterma de Langmuir) e os parâmetros cinéticos de transferência de massa (modelo LDF) foram estimados pelo ajuste de curva calculada pelos respectivos modelos aos dados experimentais, por meio da busca pela minimização das funções objetivo (FO) representadas pela Equação (41) e Equação (42).

$$FO_{eq} = \sum_{i=1}^N (q_{eq,i}^{exp} - q_{eq,i}^{mod})^2 \quad (41)$$

$$FO_{kin} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_i^{exp}|_{z=L}}{C_0} - \frac{C_i^{mod}|_{z=L}}{C_0} \right)^2 \quad (42)$$

Em que, $q_{eq,i}^{exp}$ e $q_{eq,i}^{mod}$ representam a concentração de H_2S na fase sólida no equilíbrio determinada experimentalmente e obtida pelo modelo ($mg\ g^{-1}$), respectivamente; $C_i^{exp}|_{z=L}$ e $C_i^{mod}|_{z=L}$ representam a concentração de H_2S na fase gasosa na saída da coluna determinada experimentalmente e obtida pelo modelo ($mg\ L^{-1}$), respectivamente; N é o número de dados experimentais.

Por fim, a análise da qualidade do modelo dinâmico de adsorção do leito fixo apresentado deu-se a partir do coeficiente de determinação (r^2), valor da função objetivo (FO), e pelo valor do critério de Akaike corrigido (AIC_c) representado pela Equação (43) (HURVICH; TSAI, 1991).

$$AIC_c = n \ln \left(\frac{SSR}{n} \right) + 2p + 2p \left(\frac{p+1}{n-p-1} \right) \quad (43)$$

Em que, n representa o número de dados experimentais; SSR é referente a soma dos resíduos quadrados; p é o número de parâmetros ajustáveis de cada modelo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, em um primeiro momento, realizou-se o ajuste dos modelos estudados aos dados experimentais de equilíbrio e cinéticos, a fim de compreender os mecanismos de transferência de massa e mecanismo de adsorção, além da obtenção de parâmetros (de equilíbrio e cinéticos) confiáveis para, na sequência, serem empregados para a predição das condições ótimas de operação por meio de simulações em escala laboratorial e utilizando os dados reais do leito de adsorção de H₂S na unidade de Entre Rios do Oeste (PR) em diferentes condições dos parâmetros operacionais. Desta forma, almejando subsidiar o *design e scale up* do processo. Para isto, com os dados ótimos de operação em escala real obtidos, realizou-se a validação das simulações ao comparar com os dados de operação reais da unidade de adsorção da Minicentral Termelétrica de Biogás de Entre Rios do Oeste (PR).

Desta forma, as etapas do trabalho resumem-se conforme a seguir:

- 1) Coleta de dados: Estimação de parâmetros de equilíbrio e transferência de massa a partir de dados experimentais obtidos em escala laboratorial;
- 2) Otimização de processo: Simulações de condições operacionais (mencionar quais foram feitas) e validação experimental (em escala laboratorial) visando identificar o efeito das variáveis e condições ótimas;
- 3) *Scale-up*: Simulações em escala real e validação (a partir de dados de operação)

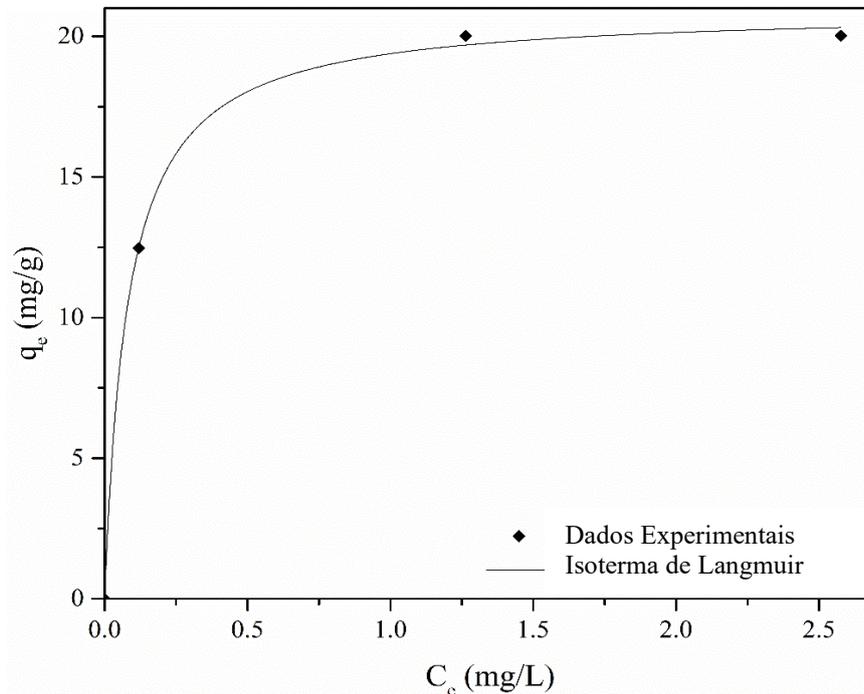
6.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Inicialmente, a partir dos dados das curvas de ruptura na operação do leito fixo em escala laboratorial sob diferentes concentrações de alimentação, foram obtidos dados de equilíbrio (i.e., capacidade de adsorção após a saturação completa do leito).

6.1.1 Efeito da concentração de alimentação de H₂S

A partir da Figura 6 é possível observar os dados experimentais de equilíbrio do processo de adsorção de H₂S em GACB para as concentrações de 50, 500 e 100 ppm_{mol} obtidos no módulo em escala laboratorial, juntamente com o ajuste do modelo de isoterma de Langmuir.

Figura 6 - Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de H₂S em GACB obtidos em escala laboratorial e ajuste do modelo de isoterma de Langmuir.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir do ajuste obteve-se como maior capacidade de adsorção $20,024 \text{ mg g}^{-1}$ na concentração de $1000 \text{ ppm}_{\text{mol}}$. Além disso, a partir do comportamento assintótico dos dados de equilíbrio percebe-se que se trata de um comportamento de isoterma favorável, indicando a saturação do GACB em altas concentrações e evidenciando uma alta afinidade na adsorção do H₂S mesmo em menores concentrações.

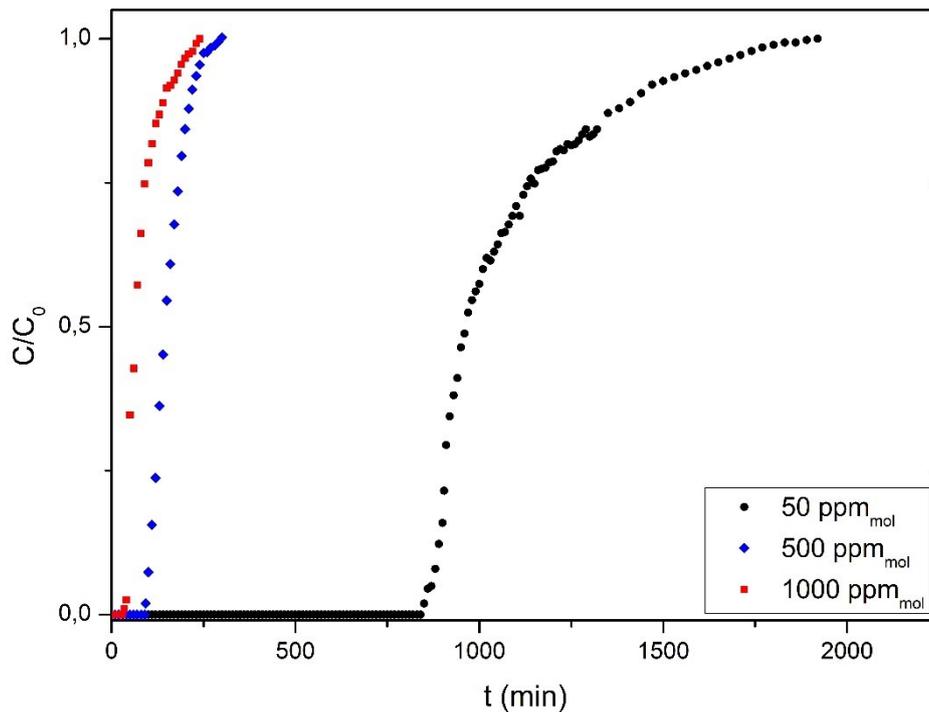
Além disso, os parâmetros estimados através do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio foram: $q_{\text{max}} = 20,953 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 12,372 \text{ L mg}^{-1}$. Tanto através da Figura 6 e dos resultados estatísticos obtidos, percebe-se que o modelo de Langmuir foi capaz de representar de forma adequada os dados experimentais, uma vez que foi obtido um $r^2 = 0,9989$ e $\chi^2 = 0,09693$. Em que, um valor do coeficiente de determinação (r^2) próximo de 1, bem como menores valores de qui-quadrado (χ^2) indicam um bom ajuste do modelo aos dados.

Entretanto, é importante frisar que, mesmo obtendo uma notável afinidade e capacidade de adsorção no sistema GACB-H₂S, os dados de equilíbrio foram obtidos na pior condição de temperatura, ou seja, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, logo, para valores menores de temperatura a condição de equilíbrio seria ainda melhor. A justificativa para isso é que em uma situação de operação real em uma unidade rural, por exemplo, raramente será possível garantir uma uniformidade

e o controle nos parâmetros de operação, além do equipamento estar sujeito às intempéries, em muitos casos. Desta forma, considerou-se o pior cenário possível de temperatura (i.e., condições de um dia quente no verão).

Analisando os dados experimentais coletados para 50 ppm_{mol}, 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol}, representados pela Figura 7, é possível observar um comportamento sigmoidal, característico de curvas de ruptura de processos de adsorção em leito fixo relacionadas às resistências de transferência de massa ao longo do leito.

Figura 7 - Curvas de ruptura de adsorção pelo GACB obtidas em escala laboratorial em diferentes concentrações de H₂S (Condições: 50 ppm_{mol}, 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol} em $T = 45^{\circ}\text{C}$; $P = 2 \text{ bar}$; e $Q = 30 \text{ mL s}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Diante disso, é possível perceber, através da Tabela 3, que tempos mais longos de ruptura foram encontrados para a menor concentração de alimentação utilizada, 50 ppm ($t_u = 909,4 \text{ min}$), seguido de 500 ppm ($t_u = 92,6 \text{ min}$) e 1000 ppm ($t_u = 33,9 \text{ min}$), respectivamente. Esse fenômeno já era esperado uma vez que, mesmo havendo uma maior força

motriz, a carga de adsorbato que entra no leito é maior, logo, espera-se a ocorrência de uma saturação mais precoce para concentrações mais elevadas.

Tabela 3 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H₂S em GACB em função da concentração.

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (Parâmetros de Entrada)			
C₀ (ppm_{mol})	50	500	1000
<i>Q</i> (mL min ⁻¹)		1800	
<i>T</i> (°C)		45	
<i>u</i> ₀ (cm min ⁻¹)		983,088	
<i>u</i> _s (cm min ⁻¹)		366,693	
Propriedades do gás (mistura)			
<i>ρ</i> _{mix} (g L ⁻¹)		2,118	
<i>μ</i> (g cm ⁻¹ s ⁻¹)		1,84.10 ⁻⁴	
Parâmetros de Performance do Leito			
<i>t</i> _u (min)	909,398	92,620	33,872
<i>t</i> _u (h)	15,157	1,544	0,565
<i>t</i> _t (min)	1076,355	154,109	79,382
<i>t</i> _t (h)	17,939	2,568	1,323
<i>H</i> _U (cm)	6,830	4,858	3,449
<i>ZTM</i> (cm)	1,254	3,225	4,634
<i>q</i> _b (mg g ⁻¹)	10,537	12,032	8,544
<i>q</i> _{sat} (mg g ⁻¹)	12,471	20,020	20,024
<i>η</i> (%)	84,489	60,100	42,669
Condições fluidodinâmicas e transporte			
<i>Re</i> _p (-)		16,737	
<i>Pe</i> (-)		15,468	
<i>D</i> _{ax} (cm ² min ⁻¹) ‡		422,060	
Parâmetro de transferência de massa †			
<i>k</i> _G (min ⁻¹)	0,01404	0,02362	0,02378

‡ Estimado pela correlação de Wakao & Funazkri (1978); † Estimados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais.

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando-se os resultados da Tabela 3, é possível observar maiores valores de comprimento de leito útil para 50 ppm_{mol} (*H_u* = 6,83 cm), o que leva a um melhor aproveitamento do leito, associado à menor região de transferência de massa (*ZTM* = 1,25 cm), o que, conseqüentemente, resulta em uma maior eficiência do leito para baixas concentrações (*η* = 84,5 %).

Normalmente biodigestores operam em concentrações que variam entre 10 ppm a 10000 ppm de H₂S, devido a diversidade disponível de matéria orgânica presente no substrato, fazendo com que a concentração de alimentação do leito seja uma das variáveis mais difíceis

de controlar de forma prática (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; SU et al., 2013). Contudo, é possível observar que menores concentrações de alimentação resultarão em maiores eficiências do leito. Em contrapartida, observa-se um aumento em relação à capacidade de adsorção na condição de saturação (q_{sat}) em função da concentração de alimentação de H_2S na fase gasosa o que é relacionado com o aumento da força-motriz entre as fases (difusão). Analisando-se a capacidade de adsorção no tempo de ruptura (q_b) verifica-se que a maior capacidade ocorreu em 500 ppm_{mol} de concentração de alimentação (12, 032 mg g⁻¹), e uma posterior redução com o aumento para 1000 ppm_{mol}.

Desta forma, em geral, o aumento da concentração leva ao aumento da capacidade de adsorção, porém a redução da eficiência (aproveitamento do leito). Portanto, idealmente a concentração de H_2S não deveria ultrapassar valores acima de 500 ppm_{mol}, pois estes impactam negativamente sobre a eficiência do leito. Evidentemente, oscilações nas concentrações são intrínsecas ao processo de produção do biogás devido às variações de composição de matéria-prima, bem como condições operacionais no biodigestor.

Além disso, ao analisar a dispersão axial (D_{ax}) e o valores de Reynolds (Re_p) notou-se que os valores se mantêm constantes para todas as concentrações, o que já era esperado uma vez que as condições fluidodinâmicas são inalteradas com as concentrações (DOS SANTOS et al., 2019).

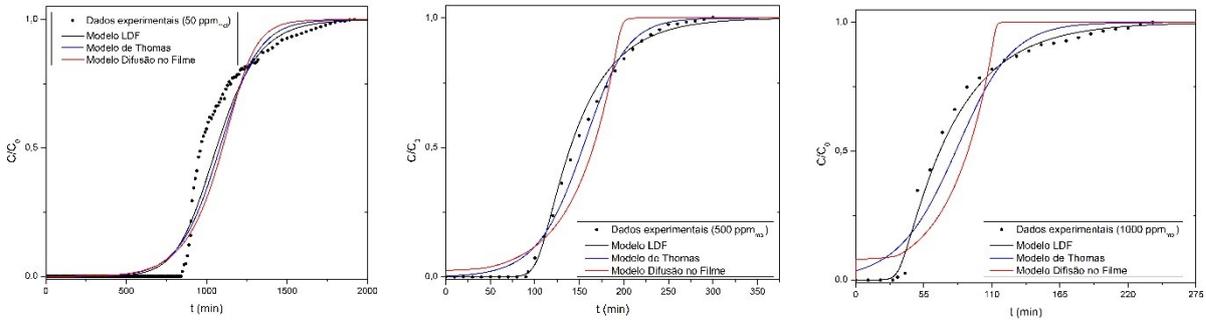
Outro valor dependente da fluidodinâmica que foi analisado é o número de Peclet (Pe) que também se manteve constante. Uma vez que Pe representa a proporção entre transporte advectivo e transferência de massa difusional, o valor indica que o transporte advectivo é predominante nas condições operacionais estudadas. Neste caso, o valor também indica que o fluxo no interior da coluna pode ser considerado como um fluxo empistonado (“*plug-flow*”) (DOS SANTOS et al., 2019), ou seja, efeitos de dispersão radial no leito podem ser considerados como negligenciáveis.

6.1.1.1 Avaliação da etapa controladora na cinética de adsorção do H_2S em GACB em função da concentração de alimentação

Visando investigar os mecanismos de transferência de massa associados à cinética de adsorção do H_2S pelo GACB, foram empregados modelos dinâmicos aos dados experimentais de adsorção para as diferentes concentrações avaliadas. Avaliou-se dois modelos difusivos (difusão no filme e força motriz linear – LDF) e um modelo reacional de adsorção nos sítios do adsorvente (Modelo de Thomas), conforme Seção 4.3. Todos os modelos dinâmicos

consideraram que o equilíbrio é descrito pela isoterma de Langmuir conforme Figura 6. Os resultados dos ajustes dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H₂S em GACB para o efeito da concentração de alimentação em escala laboratorial (Condições: $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 2\text{ bar}$; $Q = 30\text{ mL min}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Ao analisar a Figura 8, que apresenta os modelos cinéticos propostos ajustados às curvas de ruptura experimentais para cada concentração de alimentação, é possível afirmar que o modelo LDF é o que melhor representa os dados, além de ser o que melhor prevê o tempo de ruptura e as condições de saturação para as três condições de concentração avaliadas. O modelo LDF, considera que as resistências difusivas controlam o processo. Além disso, os resultados dos parâmetros cinéticos estimados pelos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de diferentes concentrações de H₂S (Q = 1800 mL min⁻¹) pelo GACB.

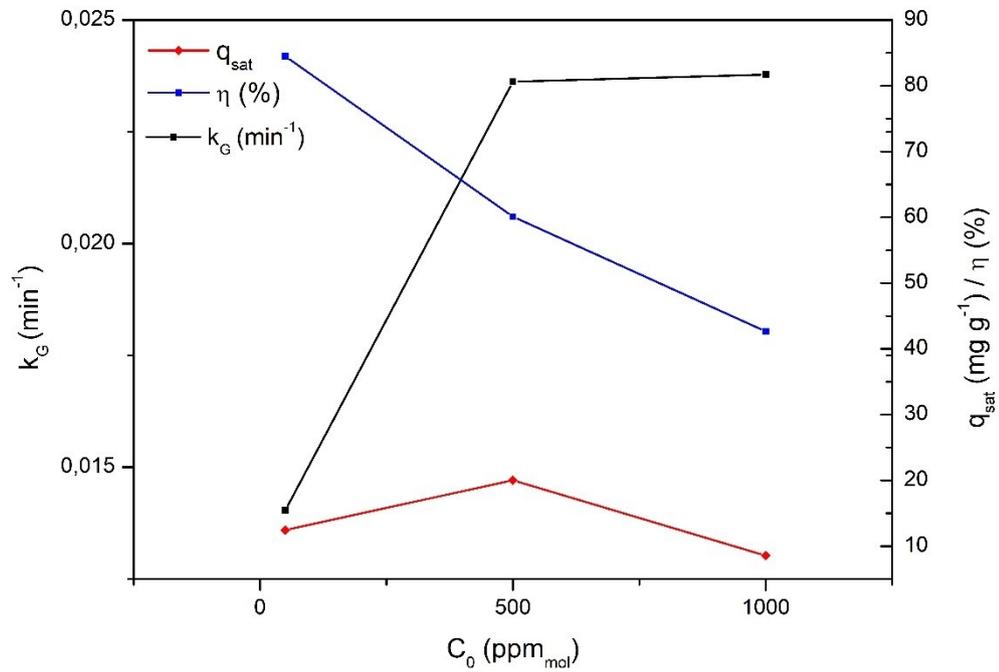
Modelo	Variável	Parâmetro Estimado		
		50 ppm	500 ppm	1000 ppm
Difusão no Filme (RETM)	k_f (min ⁻¹)	2548,53	532,49	346,96
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)		422,06	
	FO	1,49821	0,21669	0,47115
	r^2	0,9688	0,9809	0,9440
	$AICc$	-707,273	-152,984	-97,187
Modelo de Thomas (ASA)	k_{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,1165	0,0344	0,0183
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)		422,06	
	FO	1,1549	0,04996	0,19708
	r^2	0,9765	0,9957	0,9737
	$AICc$	-747,359	-199,933	-119,848
Força motriz linear (LDF)	k_G (min ⁻¹)	0,01404	0,02362	0,02378
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)		422,06	
	FO	0,82029	0,02083	0,02521
	r^2	0,9837	0,9983	0,9967
	$AICc$	-800,037	-227,938	-173,316

Fonte: Autoria própria (2021).

Dessa forma, analisando os dados da Tabela 4, os parâmetros estatísticos (r^2 , χ^2) mostram que o modelo LDF de fato foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as concentrações estudadas. Além disso, os parâmetros $AICc$ e FO também são pontos de confluência para este argumento. Logo, o modelo fenomenológico proposto, baseado nos balanços de massa nas fases sólida e gasosa foi capaz de descrever o comportamento dinâmico das curvas de ruptura, indicando que os mecanismos difusivos controlam a cinética global do processo de adsorção.

Ao analisar o coeficiente de transferência de massa (k_G) nota-se que houve um aumento relacionado com o aumento na concentração de alimentação de H₂S na coluna, como representado na Figura 9. Entretanto, em 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol} o aumento foi pouco expressivo. Esse fenômeno pode estar relacionado com a condição de equilíbrio que é similar para ambas as concentrações (vide Figura 6). Isso ocorre uma vez que, o modelo LDF considera que a força motriz para a transferência de massa é proporcional à distância até o platô de equilíbrio, portanto, condições de equilíbrio semelhantes resultaram em k_G semelhantes para as concentrações de 500 ppm_{mol} e 1000 ppm_{mol}, como demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a concentração de alimentação de H₂S.

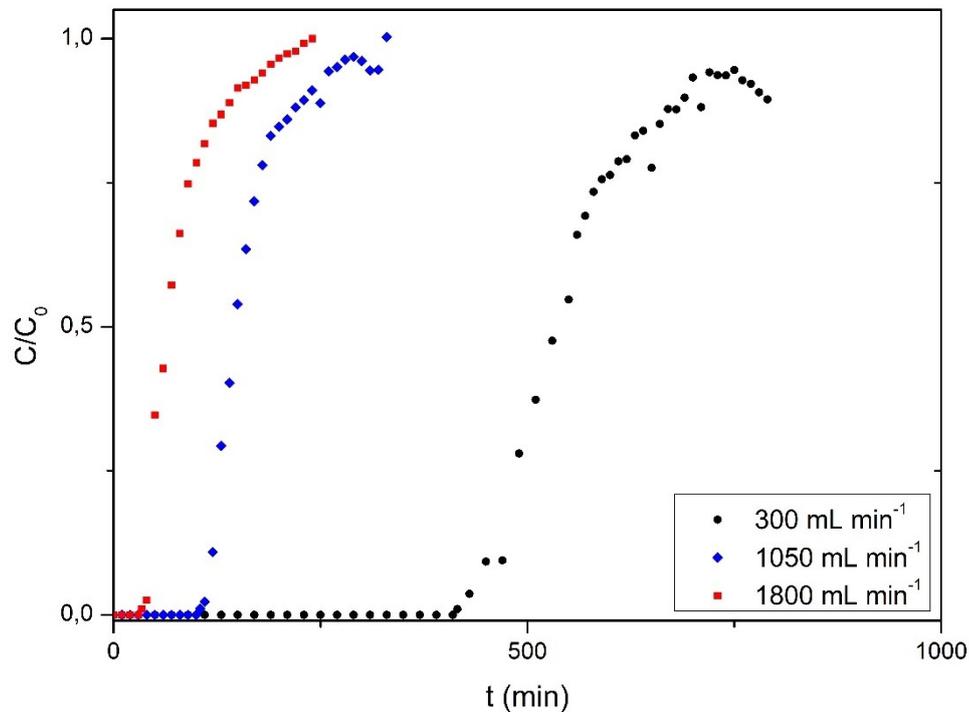


Fonte: Autoria própria (2021).

6.1.2 Efeito da vazão volumétrica

Visando avaliar o efeito da vazão sobre o comportamento da cinética de adsorção, bem como sobre as condições fluidodinâmicas no leito foram realizados experimentos de adsorção sob diferentes vazões volumétrica (300 mL min⁻¹, 1050 mL min⁻¹ e 1800 mL min⁻¹), os resultados são apresentados na Figura 10 e Tabela 5.

Figura 10 - Curvas de ruptura obtidas em diferentes vazões volumétricas de alimentação de H_2S (300 mL min^{-1} , 1050 mL min^{-1} e 1800 mL min^{-1} em $T = 45^\circ\text{C}$; $P = 2 \text{ bar}$ e $C_0 = 1000 \text{ ppm}_{\text{mol}}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Ao analisar a Figura 10 é possível observar a influência da vazão de alimentação no processo, na qual nota-se que para baixas vazões o tempo de ruptura é maior, 300 mL min^{-1} ($t_u = 435,4 \text{ min}$), 1050 mL min^{-1} ($t_u = 104,6 \text{ min}$) e por fim 1800 mL min^{-1} ($t_u = 33,9 \text{ min}$), como representado na Tabela 5. Além disso, observou-se maiores valores de comprimento de leito útil também em baixas vazões, 300 mL min^{-1} ($H_u = 6,15 \text{ cm}$), resultando em menores regiões de ZTM e, conseqüentemente, maiores valores de eficiência do leito (300 mL min^{-1} ; $ZTM = 1,93 \text{ cm}$; $\eta = 76,1 \%$), conforme apresentado na Tabela 5.

Com a mudança da vazão, altera-se o regime fluidodinâmico do processo o que resulta em diferentes valores de velocidade intersticial e superficiais. Para vazões maiores, conseqüentemente, valores de velocidade intersticial (u_0) mais elevados são observados, resultando em um deslocamento da curva de ruptura para esquerda o que condiz com uma saturação do leito precoce, que está relacionado aos menores tempos de residência das moléculas de H_2S na coluna e ainda à uma maior quantidade de moléculas de H_2S entrando no leito por unidade de tempo.

Tabela 5 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H₂S em GACB em função da vazão volumétrica de alimentação

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (Parâmetros de Entrada)			
C_0 (ppm _{mol})		1000	
Q (mL min ⁻¹)	300	1050	1800
T (°C)		45	
u_0 (cm min ⁻¹)	163,848	573,468	983,088
u_s (cm min ⁻¹)	61,115	213,904	366,693
Propriedades do gás (mistura)			
ρ_{mix} (g L ⁻¹)		2,118	
μ (g cm ⁻¹ s ⁻¹)	1,84.10 ⁻⁴	1,84.10 ⁻⁴	1,84.10 ⁻⁴
Parâmetros de Performance do Leito			
t_u (min)	435,437	104,584	33,872
t_u (h)	7,257	1,743	0,565
t_t (min)	572,344	153,919	79,382
t_t (h)	9,539	2,565	1,323
H_U (cm)	6,150	5,492	3,449
ZTM (cm)	1,934	2,591	4,634
q_b (mg g ⁻¹)	18,805	14,929	8,544
q_{sat} (mg g ⁻¹)	24,718	21,971	20,024
η (%)	76,080	67,947	42,669
Condições fluidodinâmicas e transporte			
Re_p (-)	2,790	9,763	16,737
Pe (-)	2,578	9,023	15,468
D_{ax} (cm ² min ⁻¹) [‡]	323,979	373,019	422,060
ΔP (Pa)	-3,065	-5,880	-11,821
Parâmetro de transferência de massa [†]			
k_G (min ⁻¹)	0,01169	0,02496	0,02378

[‡] Estimado pela correlação de Wakao & Funazkri (1978); [†] Estimados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais.

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando-se a Tabela 5, verifica-se que a fluidodinâmica se altera em virtude do efeito da vazão, apesar disso, os valores do número de Re_p são característicos de regime laminar, mesmo para as maiores vazões ($Re_p < 100$). Outro fator que é influenciado pela vazão é o termo de dispersão axial (D_{ax}), associado ao transporte difusivo do H₂S no leito, o qual é favorecido pelo aumento da vazão. Analisando-se o número de Peclet (que corresponde à razão entre o termo advectivo e o termo difusivo de transporte), observa-se que para a menor vazão a razão é baixa ($Pe = 2,578$), indicando que o transporte advectivo é em torno de 2,5 vezes o transporte difusivo. Já para as vazões superiores o valor de Pe é substancialmente maior, de forma que os efeitos difusivos são muito inferiores à contribuição advectiva de transporte de massa.

Além disso, percebe-se que com o aumento da vazão volumétrica de alimentação ocorre a diminuição na capacidade de adsorção na ruptura (q_b), ou seja, uma antecipação no ponto de ruptura, bem como, a diminuição na capacidade de adsorção na saturação (q_{sat}). Isso pode ser justificado devido à relação entre a vazão de alimentação e o tempo de residência do H_2S no leito, ou seja, quanto maior a vazão de alimentação menor o tempo de residência, prejudicando o processo de adsorção como é observado através dos valores de eficiência do leito obtidos (η), onde também ocorre uma redução dos valores. Além disso, o valor de dispersão axial (D_{ax}) sofreu um aumento decorrente do aumento da u_0 .

Além disso, ao analisar o coeficiente de transferência de massa (k_G) verifica-se um aumento em função do aumento da vazão (de 300 para 1000 mL min⁻¹), indicando que a transferência de massa é facilitada pelo aumento da vazão, efeito esperado tendo em vista a contribuição do transporte advectivo de massa. O aumento da vazão também contribui para a diminuição da espessura da camada limite diminuindo as resistências à transferência de massa externa à partícula (no filme) (SAUSEN et al., 2018).

Isso ocorre uma vez que maiores valores de u_0 representa um aumento nos coeficientes de transferência de massa externa e global, reduzindo as resistências que limitam a transferência de massa. Este comportamento é esperado, uma vez que o regime de escoamento para a maior vazão de alimentação encontra-se em uma região escoamento laminar instável, uma vez que regimes turbulentos plenamente desenvolvidos ocorrem em valores de Re_p maiores que 100, dependendo de alguns fatores geométricos da partícula (ATMAKIDIS; KENIG, 2009; LATIFI et al., 1989).

No entanto, de 1000 para 1800 mL min⁻¹ não houve aumento do k_G , havendo na realidade um efeito adverso. Tal comportamento pode estar associado à diminuição do tempo de residência do H_2S no leito, havendo um efeito de “arraste” para fora do leito antes que haja tempo suficiente para a difusão do adsorbato até um sítio interno disponível.

Além disso, ao aplicar a equação de Ergun (Equação 36) é possível observar um aumento na perda de carga diretamente proporcional com o aumento da vazão volumétrica de alimentação. Tal comportamento se dá em virtude de a velocidade superficial ser diretamente proporcional à vazão volumétrica e que, a queda de pressão no sistema é diretamente proporcional à velocidade superficial do fluido, portanto, o aumento da vazão resulta em maiores valores de perda de carga. Observou-se ainda que, o termo da equação responsável pela queda de pressão laminar, relacionada aos efeitos viscoso, foi mais expressivo em comparação com o termo inercial (turbulento) para os três valores de vazão volumétrica estudados, confirmando o caráter laminar do escoamento, uma vez que, para a maior vazão analisada o

número de Reynolds obtido foi de 16,737. Apesar disso, tal valor caracteriza um escoamento laminar instável, já que para que um escoamento turbulento plenamente desenvolvido seja observado é necessário um valor de Reynolds maior que 100 em leitos empacotados dependendo de fatores geométricos das partículas do material adsorvente que compõem o leito (ATMAKIDIS; KENIG, 2009; LATIFI et al., 1989).

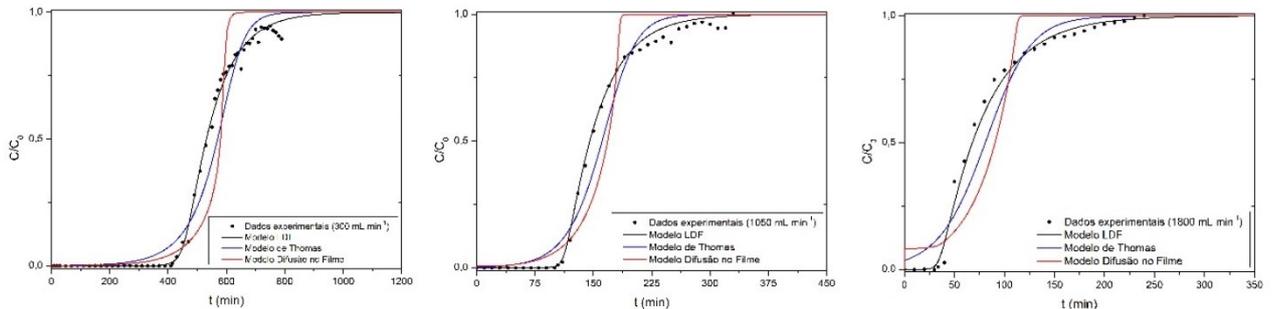
Desta forma, com base nos resultados observados, verifica-se que o ajuste da vazão volumétrica é de suma importância para a operação eficiente do leito, pois ele influencia fortemente a fluidodinâmica do leito que, por sua vez, impacta nos mecanismos de transferência de massa e, conseqüentemente, na cinética e no equilíbrio de adsorção, bem como no tempo de residência do adsorbato no leito.

Em geral, vazões entre 300 e 1000 mL min⁻¹, que correspondem à valores de velocidade superficial de 61,12 cm min⁻¹ e 366,7 cm min⁻¹ (1,02 cm s⁻¹ e 6,11 cm s⁻¹), são preferíveis pois levam à maiores eficiências do leito e capacidades de adsorção. Ao se considerar a cinética de transferência de massa (k_G) a vazão de 1000 mL min⁻¹ é desejável.

6.1.2.1 Avaliação da etapa controladora na cinética de adsorção do H₂S em GACB em função da vazão volumétrica

Similarmente ao efeito da concentração, realizou-se um procedimento análogo para investigar o efeito da vazão sobre a etapa controladora de transferência de massa, tendo em vista que a vazão pode influenciar os mecanismos de transporte, conforme discutido na seção anterior. Os resultados do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais em escala laboratorial de adsorção do H₂S em função da vazão de alimentação são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H_2S em GACB variando a vazão volumétrica de alimentação (Condições: $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2\text{ bar}$; $Q = 1000\text{ ppm}_{\text{mol}}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

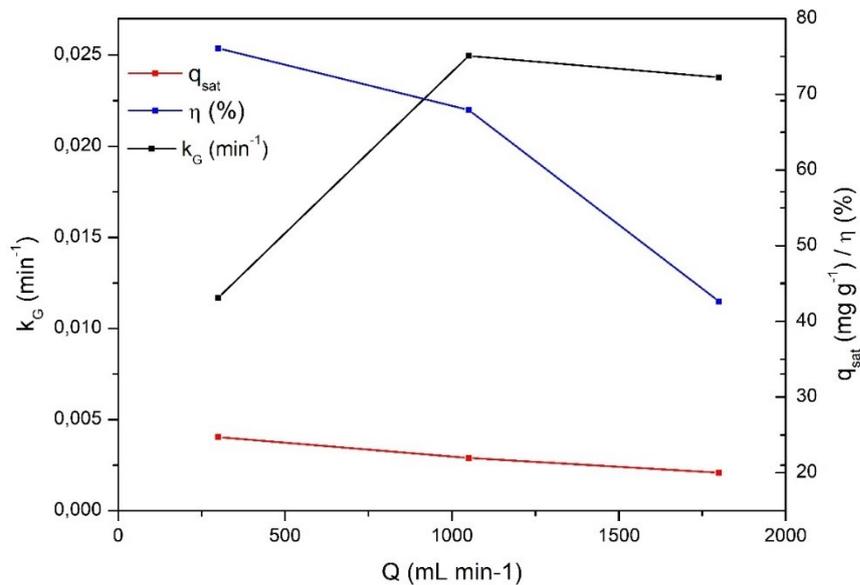
Ao realizar o ajuste dos três modelos aos dados experimentais, representado pela Figura 11, observou-se novamente que o modelo LDF melhor representa fenomenologicamente o processo para todas as vazões avaliadas. Isso pode ser observado pelos valores de r^2 , FO e $AICc$, apresentados na Tabela 6, além de representar adequadamente os tempos de ruptura e tempo na condição de saturação. Desta forma, verifica-se que a mudança na vazão não interfere na mudança da etapa limitante de transferência de massa. Ou seja, apesar de a fluidodinâmica influenciar na espessura da camada limite e, conseqüentemente, na transferência de massa externa do adsorbato, as resistências à difusão interna são ainda maiores e controlam a cinética global da adsorção. Tal comportamento, faz sentido tendo em vista a elevada porosidade e, especialmente, microporosidade que apesar de promover uma elevada capacidade de adsorção gera elevadas resistências à transferência de massa interna no sólido adsorvente.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de H₂S em GACB em função das vazões de alimentação.

Modelo	Variável	Parâmetro Estimado		
		300 mL min ⁻¹	1050 mL min ⁻¹	1800 mL min ⁻¹
Difusão no Filme (RETM)	k_f (min ⁻¹)	380,649	496,405	346,956
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	323,98	373,02	422,06
	FO	0,8211	0,3715	0,47115
	r^2	0,9700	0,9750	0,9440
	$AICc$	-285,335	-154,718	-99,756
Modelo de Thomas (ASA)	k_{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,01268	0,02110	0,01828
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	323,98	373,02	422,06
	FO	0,2908	0,15961	0,19708
	r^2	0,9865	0,9878	0,9737
	$AICc$	-353,842	-184,288	-122,417
Força motriz linear (LDF)	k_G (min ⁻¹)	0,01169	0,02496	0,02378
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	328,98	373,02	422,06
	FO	0,03150	0,01936	0,02521
	r^2	0,99867	0,99934	0,9967
	$AICc$	-500,540	-258,125	-175,886

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 - Comportamento do coeficiente de transferência de massa global com a vazão de alimentação de H₂S.



Fonte: Autoria própria (2021).

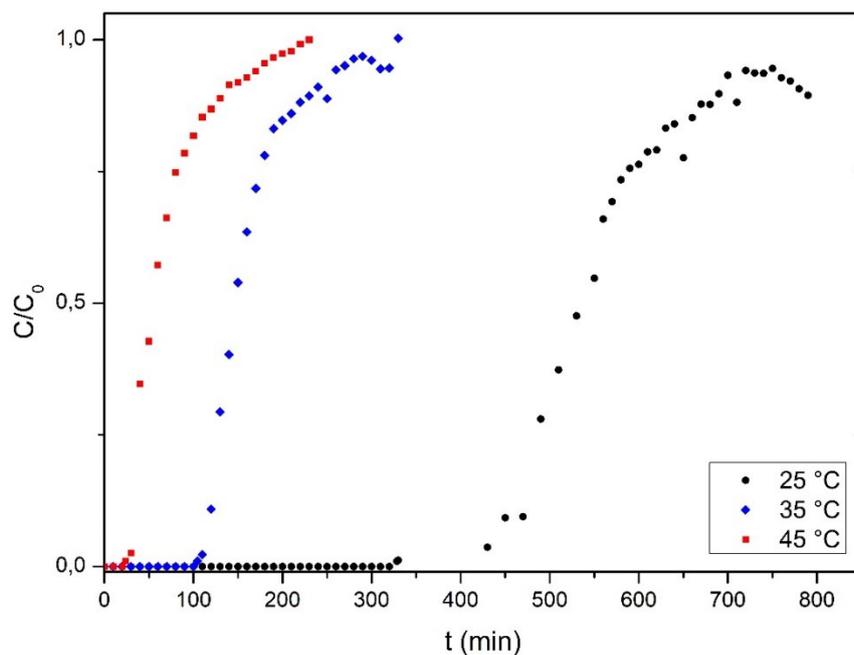
Além disso, observou-se que para as vazões de 1050 mL min^{-1} e 1800 mL min^{-1} quase não houve variação no coeficiente global de transferência de massa. Entretanto, para a maior vazão houve um leve decréscimo no valor, isso pode ser justificado pelo tempo de residência das moléculas de adsorbato no leito que é inversamente proporcional à vazão.

Dessa forma, como dito anteriormente, Seção 6.1.2, é possível afirmar que entre as vazões de 300 e 1000 mL min^{-1} são preferíveis por apresentarem elevadas capacidades de adsorção (q_{sat} e q_b), eficiências (η) e cinética de transferência de massa favorável (k_G).

6.1.3 Efeito da temperatura

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre o comportamento cinético de adsorção, bem como nas condições operacionais do leito, foram realizados experimentos de adsorção sob diferentes temperaturas (25 , 35 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$), os resultados são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Curvas de ruptura obtidas em diferentes temperaturas de alimentação de H_2S (Condições: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ em $Q = 1800 \text{ mL min}^{-1}$; $P = 2 \text{ bar}$; e $C_0 = 1000 \text{ ppm}_{\text{mol}}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos resultados obtidos para as diferentes temperaturas, representados na Figura 13 e Tabela 7, é possível perceber que, o aumento da temperatura do processo resulta em uma redução no tempo de ruptura, além de um menor tempo de saturação do leito. Este fenômeno ocorre uma vez que o processo de adsorção é um processo exotérmico, dessa forma, aumentando-se temperatura do sistema, a concentração de H₂S adsorvido no equilíbrio é menor. Ou seja, termodinamicamente a condição de equilíbrio é afetada, já que em processos de adsorção gasosa, a dessorção é favorecida pelo aumento da temperatura em virtude do aumento do estado energético das moléculas (BESINELLA et al., 2021). Tal comportamento, é um indicativo que o processo de adsorção do H₂S no GACB provavelmente tem natureza física.

Além disso, o aumento da temperatura geralmente resulta no favorecimento da transferência de massa, expresso por maiores valores de difusividade efetiva, causando um aumento nos coeficientes de transferência de massa externa e global favorecendo a cinética do processo, contudo, desfavorecendo o equilíbrio termodinâmico de adsorção (DOS SANTOS et al., 2019).

Tabela 7 - Parâmetros de performance da adsorção em leito fixo do H₂S em GACB em função da temperatura do leito.

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (Parâmetros de Entrada)			
C_0 (ppm _{mol})		1000	
Q (mL min ⁻¹)		1800	
T (°C)	25	35	45
u_0 (cm min ⁻¹)		983,088	
u_s (cm min ⁻¹)		366,693	
Propriedades do gás (mistura)			
ρ_{mix} (g L ⁻¹)	2,260	2,187	2,118
μ (g cm ⁻¹ s ⁻¹)	1,76.10 ⁻⁴	1,80.10 ⁻⁴	1,84.10 ⁻⁴
Parâmetros de Performance do Leito			
t_u (min)	328,362	104,584	23,872
t_u (h)	5,473	1,743	0,398
t_t (min)	553,470	162,088	76,446
t_t (h)	9,225	2,701	1,274
H_U (cm)	4,796	5,216	2,524
ZTM (cm)	3,288	2,868	5,559
q_b (mg g ⁻¹)	86,916	27,039	6,021
q_{sat} (mg g ⁻¹)	146,502	41,906	19,283
η (%)	59,328	64,523	31,227
Condições fluidodinâmicas e transporte			
Re_p (-)	17,860	17,280	16,737
Pe (-)	17,437	16,410	15,476
D_{ax} (cm ² min ⁻¹) [‡]	387,804	404,815	422,123
Parâmetro de transferência de massa [†]			
k_G (min ⁻¹)	0,01169	0,02471	0,02157

[‡] Estimado pela correlação de Wakao & Funazkri (1978); [†] Estimados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais.

Fonte: Autoria própria (2021).

Além disso, neste caso é possível perceber variações nos valores de dispersão axial e no número de Peclet. Os valores de dispersão axial aumentam com o aumento da temperatura devido a proporcionalidade direta entre a difusividade e temperatura. Isso ocorre uma vez que valores maiores de dispersão axial leva à um aumento na zona de transferência de massa ao longo do leito (GUTIÉRREZ ORTIZ; BARRAGÁN RODRÍGUEZ; YANG, 2019). Já valores obtidos de número de Peclet diminuem, mostrando que o aumento na temperatura do sistema torna o conceito de fluxo pistonado ideal, uma afirmação inválida para este caso. Além disso, observa-se que o número de Peclet varia sutilmente com a temperatura, porém em maior intensidade que o número de Reynolds. Isto se deve à maior dependência da difusão molecular com a temperatura, afetando o número de Schmidt (associado à taxa de difusão molecular mássica), ao passo que o transporte molecular de momento (taxa de difusão viscosa de

momento), que depende da viscosidade e densidade do fluido, varia pouco com a temperatura (vide valores de densidade e viscosidade da mistura – Tabela 7). Desta forma, o regime de escoamento não é fortemente afetado pela temperatura na faixa de operação, caracterizando-se como laminar em todas as situações.

Além disso, ao observar a capacidade de adsorção na ruptura e na saturação é perceptível a queda expressiva nestes valores, indicando que este processo possui caráter exotérmico, uma vez que o aumento da temperatura tende a favorecer a dessorção ao invés da adsorção. Vale ressaltar que, para 25 °C a capacidade de adsorção na saturação apresentou um valor bastante expressivo (146,5 mg g⁻¹), indicando que nesta temperatura as capacidades são significativamente relevantes, tendendo a ser favorecidas e obtendo valores ainda maiores em temperaturas abaixo de 25 °C.

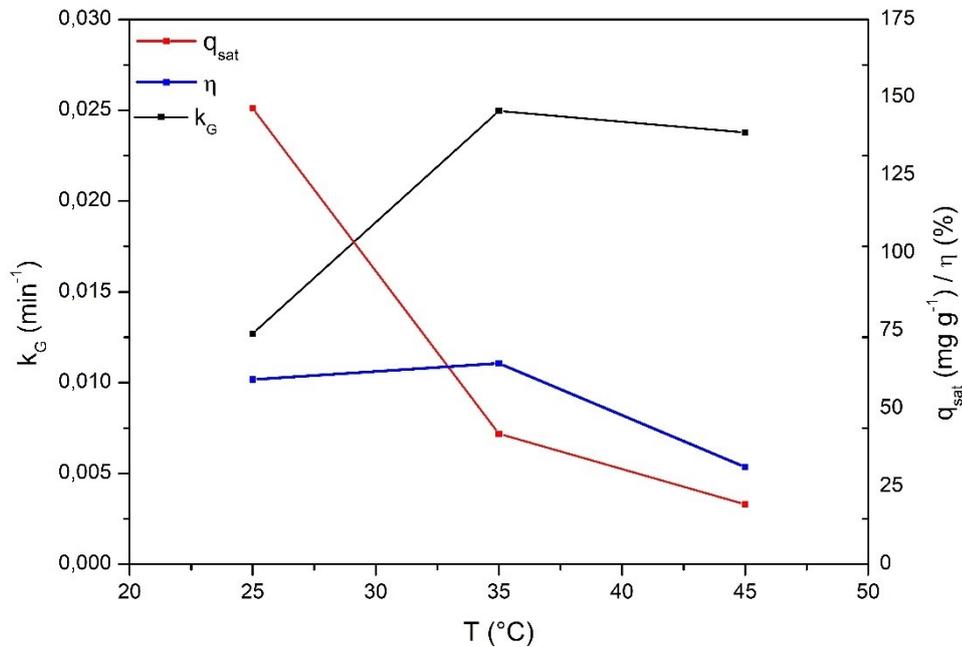
Tal valor é expressivo, quando comparado à valores reportados na literatura, por exemplo, Ortiz et al. (2014) (GUTIÉRREZ ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014) obteve valores de 9,91 mg g⁻¹ empregando lodo de esgoto tratado termicamente a 700 °C em condições operacionais similares ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $H_B = 10\text{ cm}$; $Q = 1.1\text{ L min}^{-1}$) para uma concentração de H₂S de 1980 ppm of H₂S (mais elevada que neste trabalho) (GUTIÉRREZ ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014).

Balsamo et al. (2016), empregando um carvão ativado comercial e ZnO-CuO suportados em carvão ativado obtiveram capacidades de 6.82 mg g⁻¹ e 49.76 mg g⁻¹, respectivamente, porém para uma concentração de alimentação de 3000 ppmv (BALSAMO et al., 2016).

Finalmente, Oliveira et al. (2019) alcançaram valores de 232,07; 222,18 e 205.51 mg g⁻¹ respectivamente para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, porém operando em sistemas de alta pressão (39,9 bar), muito superiores às empregadas neste trabalho. E, ainda, empregando zeólita NaY, a qual é um material muito mais nobre e caro (DE OLIVEIRA et al., 2019).

Verifica-se também que até 35 °C obteve-se valores elevados de eficiência do leito, porém em 45 °C houve uma queda de 64,5% para 31,2%, dessa forma, evidenciado que é preferível trabalhar em temperaturas menores que 35°C, tal comportamento é relacionado à termodinâmica do processo (caráter exotérmico). Entretanto, verifica-se que a transferência de massa é favorecida com o aumento da temperatura, uma vez que a cinética é favorecida pelo aumento da mobilidade, ou seja, energia cinética das moléculas (DOS SANTOS et al., 2019). Contudo, em 45 °C observa-se uma queda no valor de k_G (vide Figura 14), isso pode ter ocorrido devido ao baixo valor de eficiência do leito, indicando que a saturação completa do leito pode não ter ocorrido, levando a uma situação de pseudo-equilíbrio.

Figura 14 - Correlação entre o coeficiente de transferência de massa global com a temperatura de alimentação de H₂S.



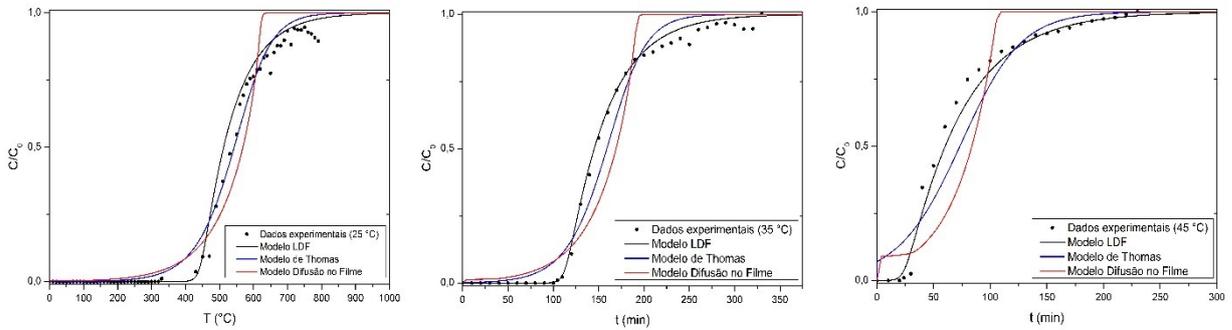
Fonte: Autoria própria (2021).

Portanto, é possível observar que é preferível trabalhar em temperaturas inferiores (até 35 °C), uma vez que, os parâmetros obtidos acima deste valor, mais precisamente até 45 °C, levaram a situações que são prejudiciais ao processo, como baixos valores de q_{sat} , q_b e η . Além disso, em temperaturas mais baixas, mesmo apresentando uma cinética mais lenta (i.e. menor k_G), os parâmetros de performance do leito (q_{sat} e η) são altamente favorecidos, como observado em 25 °C.

6.1.3.1 Avaliação da etapa controladora na cinética de adsorção do H₂S em GACB em função da temperatura

Visando investigar os mecanismos de transferência de massa associados à cinética de adsorção do H₂S pelo GACB, similarmente as seções anteriores, foram empregados modelos dinâmicos aos dados experimentais de adsorção para as diferentes temperaturas avaliadas. Todos os modelos consideram que o equilíbrio é descrito pela isoterma de Langmuir, apresentada na Figura 6. Além disso, os resultados obtidos são apresentados na Figura 15 e Tabela 8.

Figura 15 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais das curvas de ruptura da adsorção de H₂S em GACB em diferentes temperaturas do leito (Condições: $Q = 1800 \text{ mL min}^{-1}$; $P = 2 \text{ bar}$; $Q = 1000 \text{ ppm}_{\text{mol}}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Ao realizar o ajuste dos modelos matemáticos propostos aos dados experimentais, representados na Figura 15, verificou-se novamente que o modelo LDF melhor descreve o comportamento dinâmico de adsorção do H₂S pelo GACB em leito fixo, a partir dos resultados obtidos de r^2 , FO e AIC_c , apresentados na Tabela 8, bem como pela interpretação gráfica.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de H₂S em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) em GACB.

Modelo	Variável	Parâmetro Estimado		
		25 °C	35 °C	45 °C
Difusão no Filme (RETM)	k_f (min ⁻¹)	904,470	641,616	329,885
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	387,84	404,75	422,06
	FO	0,4521	0,3534	0,5579
	r^2	0,9837	0,9745	0,9257
	$AICc$	-324,713	-156,462	-86,704
Modelo de Thomas (ASA)	k_{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00804	0,02027	0,01524
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	387,84	404,75	422,06
	FO	0,12014	0,13444	0,22002
	r^2	0,9957	0,9902	0,9636
	$AICc$	-412,189	-190,294	-108,038
Força motriz linear (LDF)	k_G (min ⁻¹)	0,01169	0,02471	0,02157
	D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	387,84	404,75	422,06
	FO	0,12492	0,01938	0,04134
	r^2	0,9974	0,99935	0,9941
	$AICc$	-409,611	-258,081	-148,160

Fonte: A autoria própria (2021).

Deve ser mencionado, que em virtude de não haver dados de equilíbrio para todas as temperaturas, a modelagem cinética foi feita considerando-se o mesmo valor de afinidade ($b = 12,372$ L mg⁻¹) obtida pela isoterma de 25°C (vide Figura 6) para todas as temperaturas, porém no valor do q_{max} considerou-se a capacidade de adsorção na saturação (q_{sat}) obtido para cada curva de ruptura sob as diferentes temperaturas.

Tal consideração foi realizada, mesmo sabendo-se que a afinidade é passível de mudanças devido à termodinâmica do processo. Apesar disso, a isoterma apresentada na Figura 6 considera a pior condição possível em uma situação real, logo, em temperaturas mais baixas este parâmetro tenderia aumentar e, portanto, favorecer o processo.

Evidentemente, apesar de a consideração ser termodinamicamente questionável, os ajustes adequados dos modelos cinéticos (especialmente o modelo LDF) aos dados experimentais das curvas de ruptura para as demais temperaturas (conforme Figura 15 e Tabela 8) indicam que a consideração não impacta fortemente sobre os resultados, podendo ser de fato feita.

6.1.4 Considerações finais sobre o efeito das condições operacionais sobre a performance do leito

Com base nos resultados da modelagem e estimativa de parâmetros apresentadas nas seções anteriores, observou-se que, em geral:

1) *Efeito da concentração:*

O aumento da concentração leva ao aumento da capacidade de adsorção, devido à condição de equilíbrio, contudo, à redução da eficiência do leito devido ao baixo aproveitamento do mesmo, tendo em vista a elevada “carga” de H₂S adentrando no leito por unidade de tempo.

2) *Efeito da vazão:*

Além disso, verifica-se que o ajuste da vazão volumétrica é importante para que o leito opere de forma eficiente, uma vez que influencia fortemente na fluidodinâmica e, por sua vez, impacta nos mecanismos de transferência de massa e, conseqüentemente, na cinética e no equilíbrio de adsorção, bem como no tempo de residência do adsorbato no leito.

3) *Efeito da temperatura:*

Em relação à temperatura, observou-se que o aumento da temperatura favorece os mecanismos de transferência de massa devido ao aumento na energia cinética das moléculas, entretanto, prejudica os parâmetros de performance do leito, como a capacidade de adsorção na ruptura e na saturação, além de prejudicar também a eficiência do leito, os quais são atrelados à termodinâmica do sistema (caráter exotérmico).

Logo, com base nestas observações verifica-se que é preferível trabalhar em concentrações até 500 ppm_{mol}, uma vez que ao ultrapassar este valor os valores de eficiência do leito e capacidades de adsorção passam a ser impactados negativamente. Além disso, vazões entre 300 e 1000 mL min⁻¹ (baixas a intermediárias), que correspondem a velocidades superficiais de 61,12 cm min⁻¹ e 366,7 cm min⁻¹, são preferíveis por levarem à maiores eficiências do leito e capacidades de adsorção. Em relação à temperatura é preferível trabalhar até 35 °C, uma vez que, os parâmetros obtidos acima deste valor levaram a situações que são prejudiciais ao processo, como baixos valores de q_{sat} , q_b e η .

6.2 SIMULAÇÕES DO EFEITO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS BASEADAS EM CONDIÇÕES REAIS DE OPERAÇÃO

Após o levantamento de parâmetros de equilíbrio (q_{max} e b) e de transferência de massa (k_G) obtidos em escala laboratorial, juntamente com as equações constitutivas, correlações e propriedades do fluido e do leito característicos para a condição operacional, realizou-se

simulações a partir do modelo dinâmico fenomenológico para aprofundar a avaliação do efeito dos parâmetros operacionais (concentração de H_2S na alimentação, vazão volumétrica de H_2S na alimentação e altura do leito) no comportamento do processo de adsorção de H_2S em GABC. No entanto, nestas simulações empregou-se condições operacionais características de dados de operação da Miniusina Termelétrica de Biogás de Entre Rios do Oeste no Paraná. Tendo em vista a diferença dos diâmetros e condições de vazão do módulo experimental em escala laboratorial ($d = 2,5$ cm e $Q = 300$ a 1800 mL min^{-1}) e da coluna real (vide Tabela 9 - $d = 62,5$ cm e $Q = 0,04$ Nm³ h⁻¹ a $96,99$ Nm³ h⁻¹), como critério para o aumento de escala utilizou-se a velocidade intersticial (v_0), a fim de manter as propriedades fluidodinâmicas após o aumento de escala.

Os valores das propriedades e condições de operação do leito, em termos de concentração de H_2S na entrada e na saída do leito, vazão volumétrica, umidade e temperatura (valores mínimo, médio e máximo) são apresentados na Tabela 9. Os dados referem-se à operação da coluna desde o empacotamento do carvão ativado virgem (11/03/2020) até a troca do carvão (após saturação), sendo que o processo decorreu durante 27 dias (07/04/2020), que equivalem à 648 h. No entanto, a coluna não operava continuamente, havendo algumas interrupções ocasionais, sendo que o tempo de operação real foi de 468,82 h, ou seja, um tempo de operação equivalente à 72,3% do tempo total da batelada.

Deve-se ressaltar que não há controle de tais parâmetros e, portanto, dependem com as condições da linha de biogás que entra no sistema de tratamento. Observa-se a expressiva variação das propriedades analisando-se o Desvio Relativo, especialmente, concentração de entrada e saída (45% e 95%, respectivamente), além da vazão volumétrica (47%) e umidade (27%), sendo a temperatura a variável que apresentou menor variação (<10%).

Tabela 9 - Valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos parâmetros operacionais do processo de adsorção de H₂S em GACB da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR).

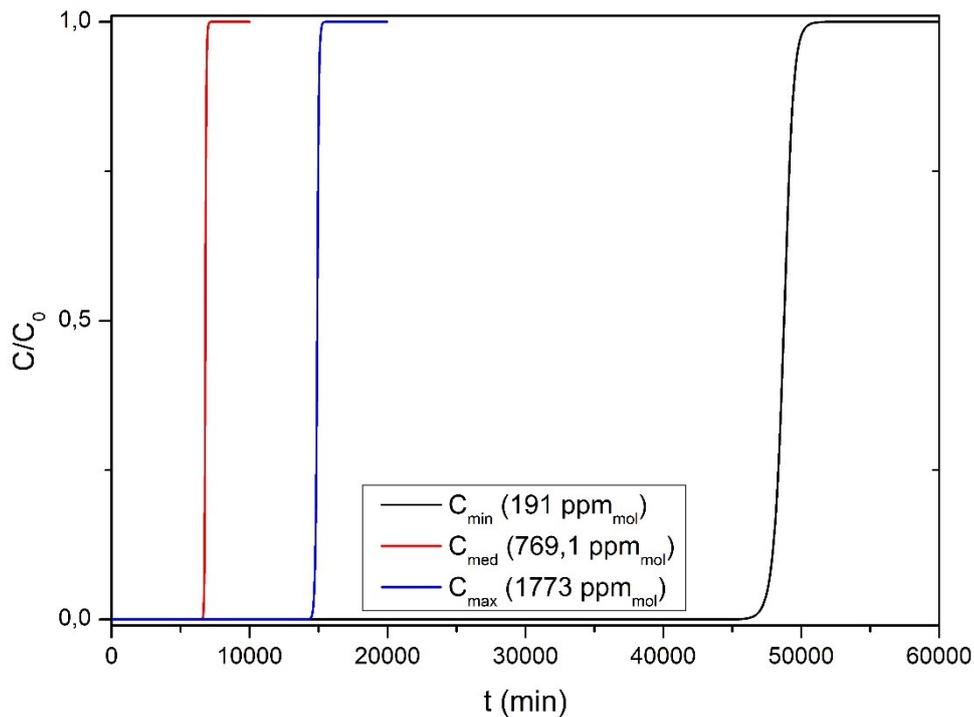
Valores	Parâmetros				
	[H ₂ S] na entrada do leito (ppm _{mol})	[H ₂ S] na saída do leito (ppm _{mol})	Vazão volumétrica (Nm ³ h ⁻¹)	Umidade (%)	Temperatura no leito (°C)
Mínimo	191	2	0,04	26,43	16,24
Médio	769,1	338,3	64,19	47,75	22,23
Máximo	1773	1234	96,99	83,92	25,36
Desvio Padrão	345,7	319,9	30,24	12,74	2,132
Desvio Relativo (%)	44,95	94,54	47,11	26,68	9,59

Fonte: Autoria própria (2021).

6.2.1 Simulação do efeito da concentração

Com base nos parâmetros estimados em escala laboratorial, bem como as condições operacionais características da operação em escala real da termelétrica de ERO, foram efetuadas simulações avaliando-se os efeitos da concentração de alimentação (máxima, média e mínima), enquanto as demais condições de pressão, temperatura e vazão foram consideradas nas condições médias típicas da coluna real. Deve-se ressaltar que para as simulações utilizou-se os parâmetros de transferência de massa (k_G) e (D_{ax}) que foram baseadas nas condições idênticas (ou mais próximas possíveis) das condições de operação, assim como os dados de equilíbrio (q_{max}) o qual foi considerado como o q_{sat} obtido à 25 °C (valor próximo à condição de operação média do leito – $T_{med} = 22,23$ °C), no entanto a afinidade foi assumida como igual à de 45 °C, tendo em vista que não foram obtidos isoterma completas nas menores temperaturas. Os resultados das simulações são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito da concentração de H_2S na alimentação (Condições: 191 ppm_{mol} , 769,1 ppm_{mol} e 1773 ppm_{mol} em $P = 1$ bar, $T = 22,23$ °C e $Q = 64,19$ $Nm^3 h^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2021).

Para esta simulação foram utilizados os parâmetros de operação médios obtidos dos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR), variando apenas as concentrações de alimentação de H_2S , ou seja, utilizando a concentração mínima ($C_{min} = 191$ ppm_{mol}), média ($C_{med} = 769,1$ ppm_{mol}) e máxima ($C_{max} = 1773$ ppm_{mol}) observada entre os dados. Dessa forma, como observado na Figura 16, é possível perceber que quanto maior a concentração de H_2S na alimentação da coluna mais rápido ocorre o tempo de ruptura e a saturação do leito, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10. Observa-se que para a maior concentração (1773 ppm_{mol}) um tempo útil de operação de 110,45 h (4,6 dias) seria obtido, ao passo que para as menores concentrações (191 ppm_{mol}) um tempo de 792,6 h (33 dias) ocorreria, evidenciando que, sempre que possível, seria interessante operar com concentrações baixas visando evitar uma saturação precoce do leito.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H₂S em diferentes concentrações de alimentação.

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (dados de entrada)			
Q (L min ⁻¹)	1069,87415		
T (°C)	22,23		
H_{total} (cm)	182,8		
H (cm)	82		
m_{ads} (g)	125000		
C_0 (μmol mol ⁻¹)	191	769,10	1773
Condições fluidodinâmicas e transporte			
u_0 (cm min ⁻¹)	934,92		
u_s (cm min ⁻¹)	348,73		
Re_p	9,012		
Parâmetro de transferência de massa †			
k_G (min ⁻¹)	0,02378		
D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	643,00		
Dados de equilíbrio ‡			
q_{max} (mg g ⁻¹)	146,5		
b (L mg ⁻¹)	12,37		
Parâmetros de Performance do Leito			
t_u (min)	47555,603	14576,509	6626,818
t_u (h)	792,593	242,942	110,447
t_t (min)	48714,228	14906,837	6802,451
t_t (h)	811,904	248,447	113,374
H_U (cm)	80,050	80,183	79,883
ZTM (cm)	1,950	1,817	2,117
q_b (mg g ⁻¹)	107,884	133,172	139,600
q_{sat} (mg g ⁻¹)	110,513	136,190	143,300
η (%)	97,622	97,784	97,418

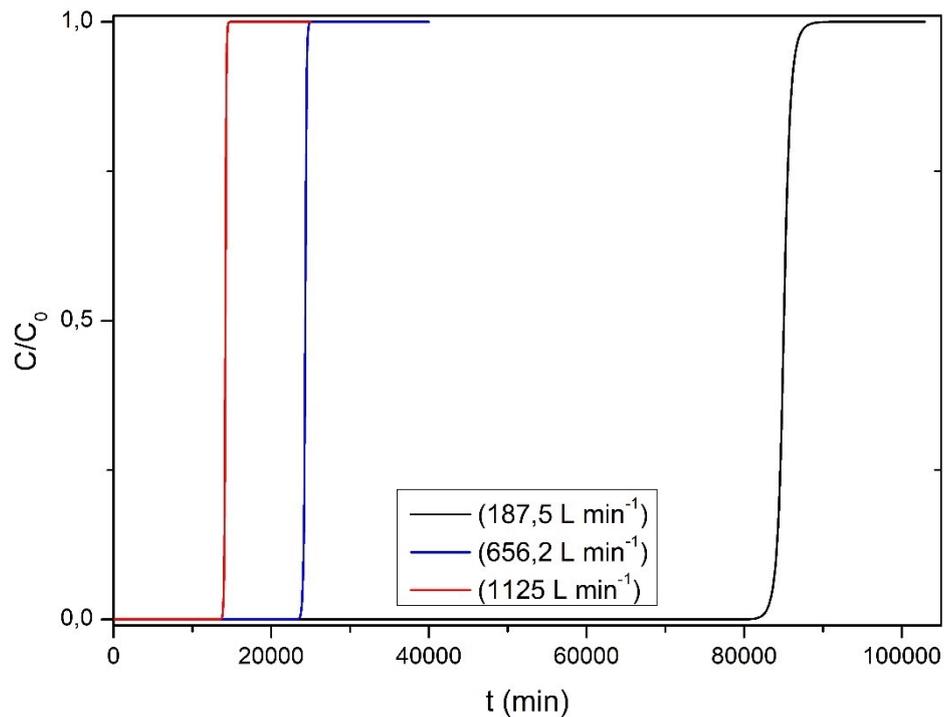
Fonte: Autoria própria (2021). † Estimados em escala laboratorial. ‡ Estimados em escala laboratorial, sendo que o q_{max} foi considerado como o $q_{sat}(25^\circ C)$, e a afinidade b assumida como a mesma da isoterma (45°C).

Através da Tabela 10 observou-se que o aumento na concentração de H_2S na alimentação levou a maiores capacidades de adsorção devido ao aumento da carga de adsorvato distribuído ao longo do leito, isso pode ser evidenciado através da proporcionalidade entre C_0 e q_{sat} . Além disso, o aumento da concentração de alimentação também resultou no aumento da zona de transferência de massa, contudo, houve a diminuição na eficiência do leito, indicando que há a necessidade de leitos mais longos ou mais sítios ativos para que a adsorção de uma determinada concentração de H_2S no mesmo período seja possível (HO, 2012; ZULKEFLI et al., 2017). Deve-se ressaltar que as eficiências foram elevadas, em virtude de a simulação considerar valores de vazão ($Q = 64,19 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) e temperaturas ($T = 22,23 \text{ }^\circ\text{C}$) intermediárias, as quais são condições termodinâmicas e fluidodinâmicas favoráveis ao processo, conforme discutido nas seções anteriores (em escala laboratorial).

6.2.2 Simulação da vazão de alimentação

Visando avaliar o efeito da vazão, foram utilizados os parâmetros de operação médios para as demais variáveis (*e.g.* temperatura e concentração de alimentação) obtidos dos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR), variando-se apenas as vazões volumétricas de alimentação de H_2S . Entretanto, para que isso fosse possível foi necessário a utilização de um critério de escalonamento que, para este caso, utilizou-se a velocidade superficial, a fim de se manter as condições fluidodinâmicas. Dessa forma, a partir da Equação (21) sabe-se que a velocidade superficial é diretamente proporcional a vazão volumétrica, portanto, com os dados de área e porosidade do leito presente na usina foi possível o cálculo das vazões necessárias para que este critério fosse atendido, estes dados estão apresentados na Figura 17 e Tabela 11 com os demais resultados obtidos.

Figura 17 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito da vazão volumétrica de alimentação de H₂S (Condições: 187,5 L min⁻¹, 656,2 L min⁻¹ e 1125 L min⁻¹ em $P = 1$ bar, $T = 22,23$ °C e $C_0 = 769$ ppm_{mol}).



Fonte: Autoria própria (2021).

Dessa forma, como observado na Figura 17, o modelo LDF previu que com o aumento da vazão volumétrica de alimentação o tempo de ruptura é antecipado, entretanto, a capacidade de adsorção permanece a mesma, como mostrado por q_{sat} na Tabela 11, uma vez que como a taxa de introdução de adsorvato aumenta há a ocupação dos sítios ativos do material adsorvente de forma mais rápida (HO, 2012; ZULKEFLI et al., 2017). Verifica-se que, como esperado, menores vazões permitem longas operações do leito, de forma que caso o sistema operasse exclusivamente na menor vazão (187,5 L min⁻¹) um tempo útil de operação do leito de 1379,5 h (57,5 dias) seria atingido, ao passo que na maior vazão (1125 L min⁻¹) apenas 230,9 h (9,6 dias), na concentração média de H₂S. Tal resultado indica a forte influência da vazão volumétrica sobre o tempo de operação do leito configurando-se como outro fator crucial de processo.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H₂S em diferentes vazões volumétricas de alimentação.

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (dados de entrada)			
Q (L min⁻¹)	187,50	656,25	1125,00
T (°C)		22,23	
H_{total} (cm)		182,8	
H (cm)		82	
m_{ads} (g)		125000	
C_0 (μmol mol ⁻¹)		769,10	
Condições fluidodinâmicas e transporte			
u_0 (cm min ⁻¹)	163,85	573,47	983,09
u_s (cm min ⁻¹)	61,12	213,90	366,70
Re_p	1,581	5,533	9,484
ΔP (kPa)	-28,506	-43,882	-76,343
Parâmetro de transferência de massa †			
k_G (min ⁻¹)	0,01169	0,02496	0,02378
D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	550,684	599,724	648,764
Dados de equilíbrio ‡			
q_{max} (mg g ⁻¹)		146,5	
b (L mg ⁻¹)		12,37	
Parâmetros de Performance do Leito			
t_u (min)	82769,577	23784,638	13855,284
t_u (h)	1379,493	396,411	230,921
t_t (min)	85058,612	24302,461	14176,429
t_t (h)	1417,644	405,041	236,274
H_U (cm)	79,793	80,253	80,142
ZTM (cm)	2,207	1,747	1,858
q_b (mg g ⁻¹)	132,525	133,288	133,105
q_{sat} (mg g ⁻¹)	136,190	136,190	136,190
η (%)	97,309	97,869	97,734

Fonte: Autoria própria (2021). † Estimados em escala laboratorial. ‡ Estimados em escala laboratorial, sendo que o q_{max} foi considerado como o $q_{sat}(25^\circ C)$, e a afinidade b assumida como a mesma da isoterma (45°C).

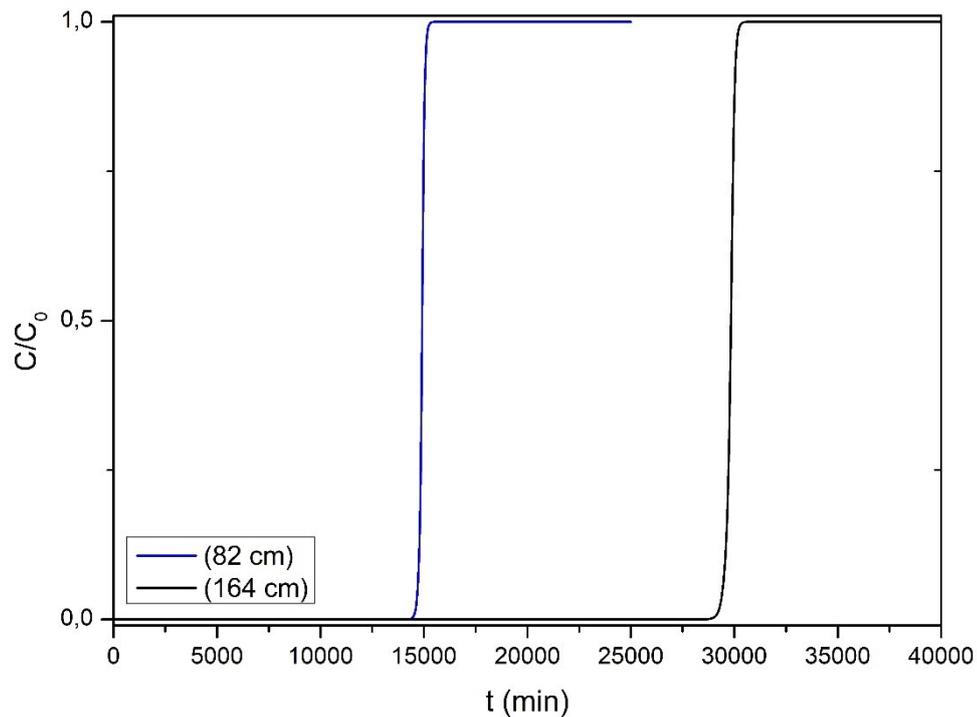
Analisando-se a Tabela 11, verifica-se que a eficiência do leito é pouco afetada pela vazão, isto se deve à baixa influência da fluidodinâmica sobre os mecanismos de transferência de massa, conforme discutido nas seções anteriores e devido à elevada altura de leito, que torna a região útil do leito muito superior, proporcionalmente, à zona de transferência de massa. Apesar disso, verifica-se que para a menor vazão uma maior ZTM é observada (2,207 cm), o que pode ser visualizado na Figura 17 (curva na cor preta), a qual apresenta uma inclinação mais expressiva demonstrando maiores resistências à TM, como é de se esperar para menores vazões. Apesar disso, como a altura do leito é significativamente superior (82 cm) à tais valores, as eficiências são pouco afetadas ($\eta > 97\%$).

Apesar de em alguns casos o aumento deste parâmetro favorecer o processo por diminuir determinadas resistências da adsorção por mecanismos difusivos, em um certo ponto a vazão torna-se elevada o suficiente para que o tempo de residência das moléculas de adsorvato seja curto, e em casos extremos pode ocorrer a formação de caminhos preferenciais ao longo do leito. Isso pode justificar o aumento da eficiência entre $187,5 \text{ L min}^{-1}$ e $656,3 \text{ L min}^{-1}$ e a leve queda em 1125 L min^{-1} . Outro ponto importante a ser observado é a perda de carga no sistema que, neste caso, obedece a proporcionalidade direta entre queda de pressão e velocidade superficial do fluido no sistema, representado pela Equação (36), ou seja, quanto maior a velocidade superficial do fluido maior será a perda de carga no leito, obtendo-se uma perda de carga de $-76,3 \text{ kPa}$ ($0,763 \text{ bar}$) para a condição de maior vazão. No que se refere à capacidade de adsorção (tanto útil quanto de saturação), observa-se valores elevados, tendo em vista do elevado aproveitamento do leito.

6.2.3 Simulação do efeito da altura do leito

Visando avaliar eventuais efeitos de formação de caminhos preferenciais e de efeitos adversos de dispersão radial, realizou-se uma simulação para avaliar o efeito da altura do leito. Em teoria, espera-se que maiores alturas de leito tendem a minimizar ambos os efeitos. Dessa forma, os resultados obtidos encontram-se na Figura 18 e Tabela 12.

Figura 18 - Curvas de ruptura obtidas pela simulação utilizando o modelo LDF com os parâmetros de operação da usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) avaliando o efeito do comprimento do leito de GACB na adsorção de H_2S (82 cm e 164 cm em $T = 22,23$ °C, $P = 1$ bar, $C_0 = 769,1$ ppm_{mol}, $Q = 64,19$ Nm³ h⁻¹).



Fonte: Autoria própria (2021).

Novamente foram utilizados os parâmetros de operação médios obtidos dos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR), variando apenas o comprimento do leito de GACB, 82 cm e 164 cm, respectivamente. Dessa forma, através da Figura 18 e Tabela 12, é possível perceber que quanto menor o leito de material adsorvente mais rápido o tempo de ruptura ocorre, efeito esperado tendo em vista a menor quantidade de adsorvente e, portanto, a menor quantidade de sítios ativos disponíveis ao H_2S . Analisando-se os resultados das simulações observa-se que duplicando a altura do leito, obtêm-se o dobro do tempo útil, o que é de se esperar de acordo com a teoria. Verifica-se que na simulação, tendo em vista as condições ótimas, a ZTM é muito pequena e, portanto, não impacta significativamente na operação do leito. No entanto, em situações reais (vide Seção 6.3) a ZTM pode ser expressiva a ponto de impactar na eficiência do leito. Desta forma, seria desejável usar a maior altura de leito possível.

Tabela 12 - Valores dos parâmetros obtidos através da simulação do modelo LDF aos dados da usina de Entre Rios do Oeste (PR) da adsorção de H₂S em diferentes alturas de leito.

Variável	Parâmetros	
Condições operacionais (dados de entrada)		
Q (L min ⁻¹)	1069,87	
T (°C)	22,23	
H_{total} (cm)	182,8	
H (cm)	82	164
m_{ads} (g)	125000	250000
C_0 (μmol mol ⁻¹)	769,10	
Condições fluidodinâmicas e transporte		
u_0 (cm min ⁻¹)	934,92	
u_s (cm min ⁻¹)	348,73	
Re_p	9,012	
ΔP (kPa)	-71,639	-143,278
Parâmetro de transferência de massa †		
k_G (min ⁻¹)	0,02378	
D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	643,00	
Dados de equilíbrio ‡		
q_{max} (mg g ⁻¹)	146,5	
b (L mg ⁻¹)	12,37	
Parâmetros de Performance do Leito		
t_u (min)	14576,509	29230,144
t_u (h)	242,942	487,169
t_t (min)	14906,837	29813,674
t_t (h)	248,447	496,895
H_U (cm)	80,183	160,790
ZTM (cm)	1,817	3,210
q_b (mg g ⁻¹)	133,172	133,524
q_{sat} (mg g ⁻¹)	136,190	
η (%)	97,784	98,042

Fonte: Autoria própria (2021). † Estimados em escala laboratorial.

‡ Estimados em escala laboratorial, sendo que o q_{max} foi considerado como o q_{sat} (25°C), e a afinidade b assumida como a mesma da isoterma (45°C).

Ao analisar Tabela 12 nota-se que capacidade de adsorção, através do q_{sat} mantém-se constante, mostrando que a capacidade de adsorção possui maior dependência com as concentrações de alimentação de H₂S do que com o comprimento do leito, além disso, o mesmo ocorre ao variar as vazões volumétricas da alimentação no leito. Entretanto, em comprimentos maiores de leito a eficiência da coluna de adsorção aumenta devido à maior massa de material adsorvente e ao maior tempo de residência do adsorbato na coluna (HO, 2012; ZULKEFLI et al., 2017), evidentemente tendo em vista que nestas simulações foram utilizados condições favoráveis à TM, logo uma ZTM pequena em comparação ao tamanho do leito, verifica-se pouca influência na eficiência, o que não se observa em condições reais de operação (a ser discutido posteriormente – vide Seção 6.3). Entretanto, é possível notar que em maiores alturas de leito ocorre também o aumento na perda de carga do sistema, para este caso um aumento de exatamente 2 vezes, mantendo a proporcionalidade do aumento na altura do leito, atingindo um valor de -143,27 kPa (-1,43 bar) na maior altura de leito simulada.

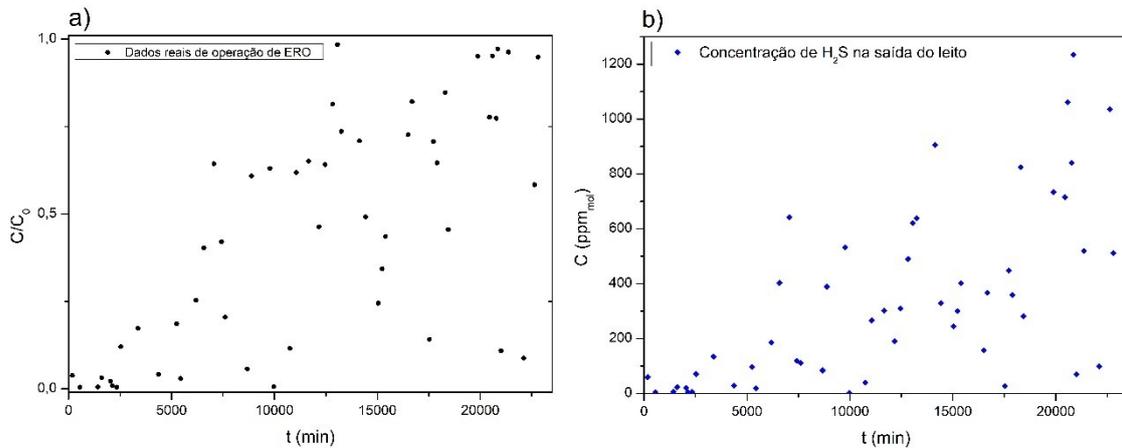
Dessa forma, o aumento na altura do leito resulta em maiores valores de eficiência do leito, em contrapartida, uma maior exigência energética por parte dos compressores é requerida devido ao aumento expressivo nos valores de perda de carga no sistema.

6.3 ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA COLUNA EM ESCALA REAL

A Figura 19 representa a curva de ruptura a partir dos dados coletado no processo de adsorção de H₂S em coluna de leito fixo de GACB na usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR), e de forma evidente é possível notar uma grande discrepância entre os pontos da curva, devido às variações de concentração de alimentação de H₂S, vazão volumétrica de alimentação, temperatura e umidade do gás (como já discutido pelo elevado desvio relativo – vide Tabela 9). Além disso, vale ressaltar que a coluna não opera continuamente, logo, os tempos de operação referem-se à soma dos intervalos de operação diários (conforme, também, mencionado na Seção 6.2). Apesar desse comportamento ser característico do processo, tal efeito dificulta a interpretação dos dados. Dessa forma, por meio da Tabela 9, é possível entender de forma mais clara onde existe maiores variações dentre os parâmetros avaliados. Os dados reais de operação da coluna de ERO (na íntegra) estão presentes no ANEXO A.

Figura 19 – a) Dados reais (curva de ruptura) do processo de adsorção de H₂S em GACB na Minicentral Termelétrica de Biogás de Entre

Rios do Oeste (PR); b) Dados de concentração absoluta de H_2S na saída do leito.



Fonte: Autoria Própria (2021).

A partir da Tabela 9 é possível perceber grandes variações, através dos valores de desvio padrão e desvio padrão relativo, na concentração de alimentação e na saída do leito, bem como na vazão volumétrica de alimentação. Em relação à umidade e à temperatura de operação do leito é perceptível uma maior uniformidade entre os dados coletados. Entretanto, a concentração de H_2S na saída da coluna apresenta um desvio padrão muito alto entre os dados, (Figura 19b), fazendo com que, de maneira geral, a coluna apresente baixos valores de eficiência. Este problema está relacionado diretamente com os demais parâmetros (concentração de alimentação de H_2S e vazão volumétrica de alimentação) que também apresentam altos valores de desvio padrão. Além disso, através dos resultados obtidos pela modelagem matemática e simulações é possível afirmar que, para esta situação, a concentração de alimentação e vazão volumétrica estão intimamente relacionados com o desempenho e eficiência do leito.

A interpretação gráfica da curva de ruptura nas condições reais (Figura 19) permite identificar um tempo de ruptura foi muito curto ($t_b \approx 2000$ min ou 33,3 h) em relação ao tempo total de operação do leito (468,82 h), o que acarreta uma eficiência baixa de utilização do leito. Deve-se ressaltar, que sendo a concentração de alimentação variável o valor de C/C_0 oscila pontualmente (em função do tempo), assim como a vazão, portanto considerou-se as variações nos cálculos de capacidades de adsorção (na ruptura e na saturação) e eficiência.

Desta forma, para os dados reais obteve-se os seguintes valores de q_{sat} , q_b e η , $144,301 \text{ mg g}^{-1}$, $56,864 \text{ mg}^{-1}$ e 39,41%, respectivamente. Fica evidente, que apesar de verificar-se um alto valor de capacidade de adsorção na saturação, os valores de capacidade de adsorção

na ruptura são significativamente inferiores e, conseqüentemente, observa-se uma baixa eficiência do leito.

Estes valores, permitem inferir algumas considerações, quando comparados aos resultados obtidos em escala laboratorial e às simulações em condições similares às reais (vide Seção 6.2), baseados nos parâmetros levantados a partir da coluna laboratorial, destacando-se:

- 1) A capacidade de adsorção na saturação obtida em escala real ($q_{sat} = 144,3 \text{ mg g}^{-1}$) a qual foi obtida em uma temperatura média de $T = 22,2 \pm 2,1 \text{ }^\circ\text{C}$, é muito próxima da obtida em escala laboratorial em condição similar ($q_{sat}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 146,5 \text{ mg g}^{-1}$ – vide Tabela 7). Tal resultado evidencia importantes características ou propriedades desejáveis do modelo matemático e da abordagem empregada neste trabalho:
 - (i) Consideração (hipótese simplificadora) do uso da afinidade a partir dos dados da isoterma ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) não impacta fortemente nos resultados, podendo ser realizada sem maiores prejuízos à simulação;
 - (ii) O modelo matemático possui uma capacidade preditiva, ou seja, pode ser empregado para a predição de condições reais e o *scale-up* de sistemas reais de adsorção em leito fixo (mesmo considerando as expressivas oscilações características do processo);
 - (iii) Os dados experimentais levantados experimentalmente no módulo laboratorial têm confiabilidade, tendo em vista que podem ser validados pelos dados de operação da coluna real.
- 2) A baixa eficiência se dá pelos efeitos de oscilações expressivas característicos do processo, devido à efeitos similares à “golpe de aríete” associadas especialmente à picos de concentração de H_2S na alimentação do leito e de vazões de alimentação (ou ambas concomitantemente). Tal efeito causa uma elevação brusca na quantidade de H_2S por unidade de tempo que entra na coluna e, portanto, gera uma ruptura precoce. Ressalta-se que a ruptura pontual e precoce, prejudica significativamente a eficiência do leito, de forma que concentrações indesejáveis (superiores à especificação mínima) são observadas. Tendo em vista as simulações do efeito da vazão (Figura 17) e efeito da altura do leito (Figura 18), verifica-se que tal efeito seria amenizado por meio das seguintes modificações de rotina de processo e/ou modificação estrutural (implementação ou adaptação do módulo de tratamento):
 - i) Aumento da altura do leito (Proposta de Modificação de Processo 1: medida de fácil implementação); ou

- ii) Redução e/ou controle da vazão de alimentação (Proposta de Modificação de Processo 2: medida de implementação de relativa complexidade);

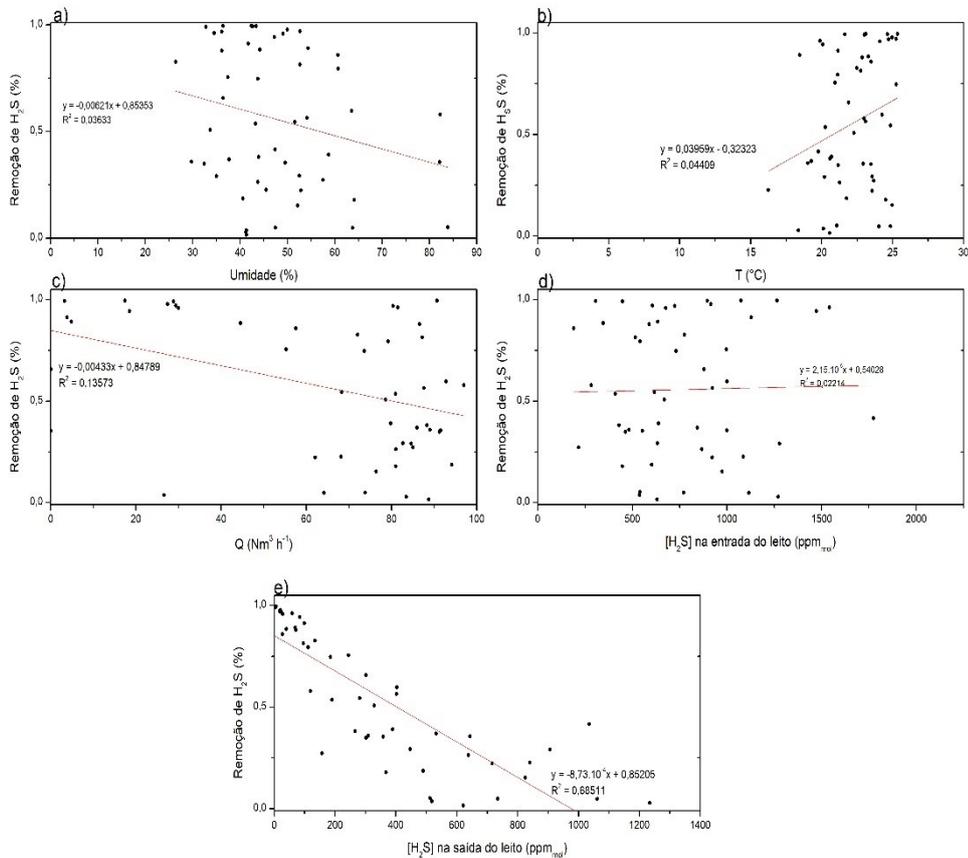
Ambas medidas impactariam em um maior aproveitamento e eficiência do leito.

6.3.1 Efeito das variáveis operacionais sobre a performance da coluna em escala real

Visando investigar o complexo comportamento causa-efeito do leito operando com condições variáveis e sem controle de operação, elaborou-se gráficos de correlação entre a variável porcentagem de Remoção de H₂S, Equação (40) em função das condições operacionais do leito: Umidade, Temperatura, Vazão de Alimentação, Concentração de entrada de H₂S no leito e Concentração de saída de H₂S no leito.

A Figura 20 apresenta graficamente a dispersão dos valores dos parâmetros operacionais em relação à porcentagem de remoção de H₂S, juntamente com o ajuste linear visando a verificação da tendência da causa-efeito associada a esta variável independente.

Figura 20 – Correlações dos parâmetros operacionais (variáveis independentes) sobre a porcentagem de remoção de H₂S (dispersão “causa-efeito”).



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 20 mostra de forma mais clara a uniformidade entre os valores de umidade e temperatura de operação da coluna devido a uma maior densidade de dados entre os valores de 30 a 64 % de umidade e 20 a 25 °C, verificando-se inclusive uma dispersão aleatória (tendo em vista a dependência com as condições ambientais e temporais durante o período de operação do leito).

a) Efeito da Umidade:

Em geral, verifica-se um efeito negativo de remoção do H₂S em função da umidade sendo piores remoções observadas em elevados teores de umidade (> 60%) que podem causar um efeito de “afogamento” da coluna, prejudicando os mecanismos de transferência de massa devido ao transporte mais dificultado em fase líquida em comparação à fase gasosa.

b) Efeito da Temperatura:

A temperatura apresentou efeito positivo, o que contradiz o caráter exotérmico do processo. Apesar disso, deve-se ressaltar que as temperaturas se encontram em uma região favorável de temperatura ($T < 25,4 \text{ }^\circ\text{C}$) além de uma variabilidade pequena ($T = 22,4 \pm 2,2 \text{ }^\circ\text{C}$), de forma que provavelmente as variações são realmente aleatórias.

Neste caso a temperatura, apesar de ser um parâmetro de suma importância no processo de adsorção por influenciar o equilíbrio e a termodinâmica do processo (conforme discutido nas seções anteriores), não se caracterizou como uma variável crítica para o processo, dentro das condições avaliadas. Deve-se ressaltar que em determinados períodos do ano, no verão, as temperaturas podem ser desfavoráveis e, neste caso, impactar mais fortemente sobre a performance do leito.

c) Efeito da vazão de alimentação:

Além disso, analisando-se a vazão de alimentação observa-se um efeito mais proeminente e negativo, o que confirma o efeito adverso de “golpe de concentração” conforme discutido na Seção 6.4. Ou seja, nas situações de pico de vazão há um tempo de residência minimizado na coluna, de forma que a altura do leito não é suficiente para viabilizar a adsorção do H_2S em teores reduzidos na saída do leito.

d) Efeito da concentração de H_2S na alimentação:

No que se refere à concentração de alimentação, observa-se um efeito pouco expressivo e uma elevada variabilidade. Em geral, havendo uma maior concentração, dada uma maior força motriz para a transferência de massa, espera-se um aumento da porcentagem de remoção.

e) Efeito da concentração de H_2S na saída:

Por fim, a concentração de saída do leito impacta negativamente sobre a capacidade do leito, corroborando para o efeito adverso de “golpe de concentração” discutido anteriormente, no item c), que juntamente com a vazão prejudica a performance do leito.

6.3.2 Avaliação da possibilidade de caminhos preferenciais e fluidização do leito

Tendo em vista os efeitos das possibilidades de picos de vazão, que em geral, são decorrentes de variações intrínsecas ao processo (especialmente, considerando-se que a geração

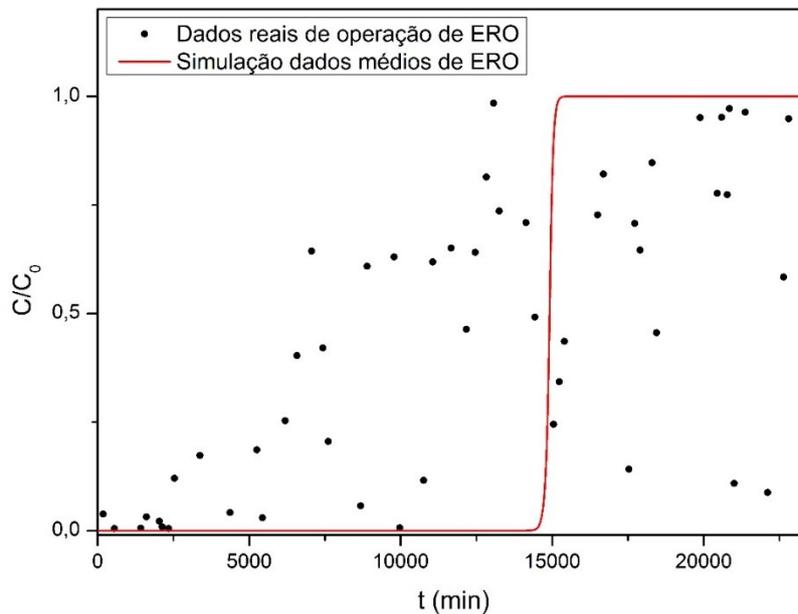
do biogás se dá por meio de múltiplos produtores rurais), que poderiam causar a formação de caminhos preferenciais ou mesmo a fluidização do leito, o que levaria à detecção de altas concentrações de H₂S na saída da coluna e, portanto, uma ruptura precoce do leito.

Para isto, considerando-se a máxima vazão de alimentação o $Q = 96,99 \text{ Nm}^3/\text{h}$, que corresponde à uma velocidade superficial v_0 de 8,8 cm/s, empregando-se as Equações (37) e (39), respectivamente, obteve-se valores de velocidade mínima de fluidização $v_{mf,Tadini} = 178,79 \text{ cm/s}$ e $v_{mf,Ruthven} = 243,01 \text{ cm/s}$. Tais valores são significativamente superior à velocidade superficial máxima observada, de forma que tal hipótese fica provavelmente descartada, uma vez que tanto a vazão mínima de alimentação quanto a máxima operando em ERO correspondem a velocidades abaixo das velocidades mínimas de fluidização, por ambas metodologias.

6.3.3 Validação do modelo matemático em escala real

De modo geral, é observado nos dados experimentais da coluna de adsorção presente na usina de biogás em Entre Rios do Oeste (PR) uma alta variabilidade devido aos fatores não controláveis discutidos na Seção 6.3.1 (vide Figura 20). Apesar disso, realizou-se a simulação (considerando os dados médios e os dados reais de operação da coluna de adsorção em escala real de Entre Rios do Oeste - PR) visando comparar com o comportamento real e os simulados por meio do modelo matemático proposto aliado aos parâmetros levantados em escala laboratorial, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Comparação entre os dados simulados (nas condições médias de operação pelo modelo matemático fenomenológico associado a dados experimentais em escala laboratorial) aos dados reais de operação da coluna de adsorção de ERO.



Fonte: Autoria própria (2021).

É importante ressaltar que na simulação considera-se que o leito opera de forma contínua, o que não ocorre na prática. Entretanto, ao analisar o tempo de ruptura do leito na Figura 21, percebe-se que este parâmetro, nas operações reais, ocorre muito antes do que deveria ocorrer teoricamente ao se comparar com a simulação realizada a partir dos dados médios de ERO, devido justamente aos efeitos de “golpe de concentração”.

Apesar disso, é possível afirmar que a simulação descreve adequadamente os dados experimentais, apresentando-se com um perfil de ruptura e saturação em uma posição aproximadamente média em relação aos dados reais de ERO, associados ao subaproveitamento do leito pela elevada zona de transferência de massa, que ocupa praticamente todo tempo de operação do leito, diminuindo drasticamente a eficiência do leito (39,41%).

Em geral, tendo em vista o comportamento observado na operação em escala real e discutido nas seções anteriores, é possível deduzir que as adversidades observadas são decorrentes de uma somatória de fatores, ou seja, da influência da falta de controle e padronização nos parâmetros operacionais, em especial a vazão volumétrica e concentração de alimentação de H_2S . Estes dois parâmetros estão intimamente ligados à porcentagem de remoção devido ao tempo de residência do H_2S no leito e a saturação precoce do leito.

Logo, em altas concentrações de adsorbato é preferível uma menor vazão volumétrica de alimentação, devido ao tempo de contato do adsorbato com o material adsorvente, como demonstrado pelos valores de eficiência do leito na Tabela 5. Já em baixas concentrações de alimentação, é possível a utilização de maiores valores de vazão volumétrica de alimentação, como demonstrado pelos valores de eficiência do leito presentes na Tabela 3. Ou seja, um sistema de análise de H₂S na entrada do leito atrelado à um sistema de controle de vazão poderia mitigar ou mesmo contornar completamente o problema (Proposta de Modificação de Processo 3: modificação estrutural de processo – elevada complexidade), alternativamente um sistema de *by-pass* ou de purga/*flare* poderia ser empregado.

6.4 OTIMIZAÇÃO E *SCALE-UP*: SIMULAÇÕES EM CONDIÇÕES OTIMIZADAS

A partir dos ajustes realizados em laboratório, associada à modelagem matemática, foi possível a realização de diferentes simulações, utilizando os dados reais de operação da coluna de adsorção em Entre Rios do Oeste (PR), para diferentes parâmetros operacionais. A partir disso, determinou-se quais seriam as melhores condições de operação e geométricas, tendo como critério de escolha a eficiência do leito (η), a fim de melhorar o processo de dessulfurização do biogás a partir da biodigestão anaeróbia, e realizou-se simulações para as diferentes condições de concentração de alimentação relativas às condições mínima, média e máxima observada na coluna de ERO.

6.4.1 Simulações para elevação da altura de leito com vazão controlada/reduzida (Proposta 1): Efeito da concentração de alimentação do H₂S

Nota-se que a vazão volumétrica ótima (656,25 L/min ou 39,38 m³/h – Tabela 13) empregada na simulação, se encontra abaixo da vazão média (64,2 m³/h – Tabela 9) e uma altura elevada do leito ($H = 1,64$ m), tendo em vista que conforme discutido nas seções anteriores, o aumento da altura e diminuição da vazão seriam benéficos para o melhor aproveitamento do leito (*i.e.* eficiência). Os valores de parâmetros de entrada empregados nas simulações, bem como respostas das simulações são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores obtidos através da simulação do modelo LDF, utilizando os valores de vazão volumétrica e altura do leito ótimos, utilizando dados da usina de ERO.

Variável	Parâmetros		
Condições operacionais (dados de entrada)			
Q (L min ⁻¹)	656,25		
T (°C)	22,23		
H_{total} (cm)	182,8		
H (cm)	164		
m_{ads} (g)	250000		
C_0 (μmol mol ⁻¹)	191	769,10	1773
Condições fluidodinâmicas e transporte			
u_0 (cm min ⁻¹)	573,468		
u_s (cm min ⁻¹)	213,904		
Re_p	5,533		
ΔP (kPa)	-87,760		
Parâmetro de transferência de massa			
k_G (min ⁻¹)	0,02496		
D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	599,724		
Parâmetros de Performance do Leito			
t_u (min)	155340,669	47676,824	21525,732
t_u (h)	2589,011	794,614	358,762
t_t (min)	158836,592	48604,921	21971,690
t_t (h)	2647,277	810,082	366,195
H_U (cm)	160,390	160,868	160,671
ZTM (cm)	3,610	3,132	3,329
q_b (mg g ⁻¹)	108,081	133,572	139,073
q_{sat} (mg g ⁻¹)	110,513	136,173	141,955
η (%)	97,800	98,090	97,970

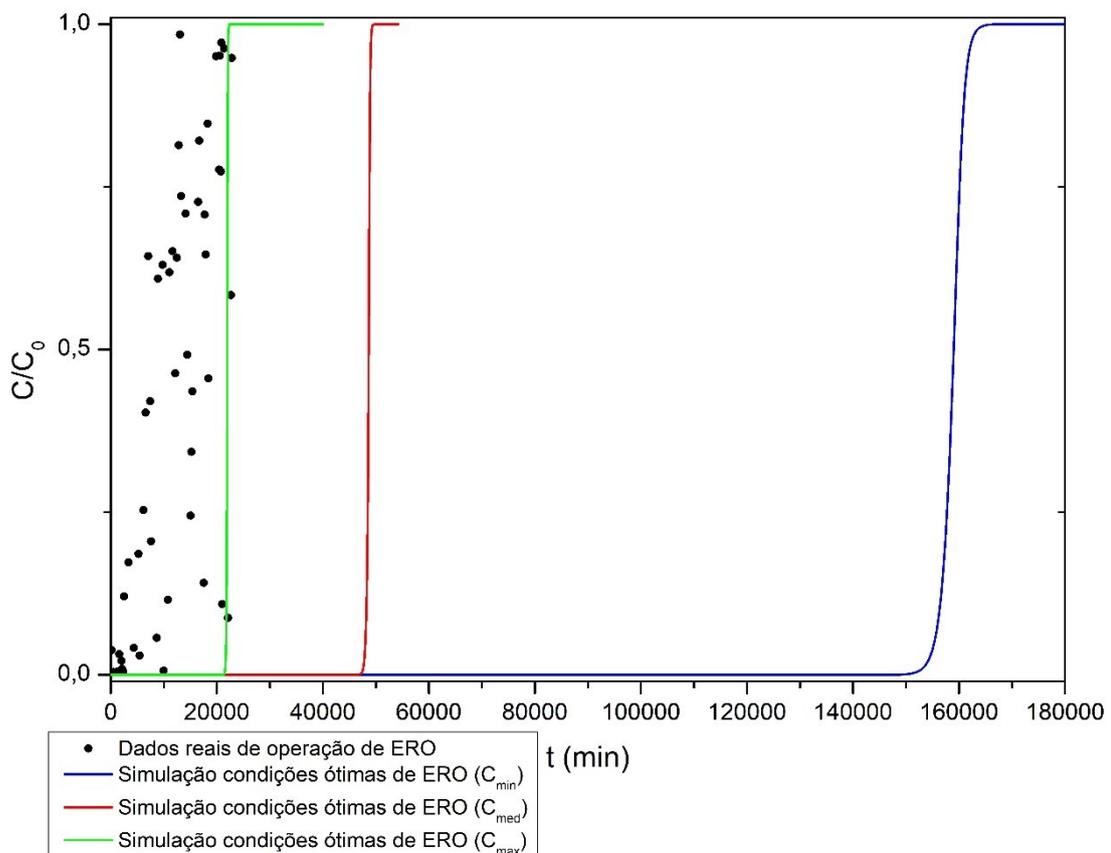
Fonte: Autoria própria (2021).

Pela Tabela 13 é possível perceber que um leito com uma vazão de aproximadamente 40 m³ h⁻¹, valor que se encontra entre a vazão mínima e a vazão média de operação da coluna de acordo coma Tabela 12, e uma altura de leito de 1,64 m, ou seja, o dobro da altura do leito

atualmente utilizada resultaria em valores de eficiência elevados (entre 97,97 e 98,09%). Entretanto, mesmo a concentração de alimentação de H_2S sendo um dos fatores que mais apresentou relevância e variação nos dados observados, este parâmetro foi considerado como uma variável não manipulável, uma vez que é diretamente relacionada com o substrato que a central termelétrica recebe, ou seja, sendo muito provavelmente inviável a realização da padronização de todas as cargas de recebimento a fim de manter a concentração de alimentação constante.

Dessa forma, os perfis das simulações, considerando as concentrações mínima, média e máxima intrínsecas à operação real do leito de ERO como demonstrado na Tabela 13, são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Simulações pelo modelo LDF em condições de vazão volumétrica de alimentação e altura do leito ótimos, variando-se a concentração de alimentação do H_2S , juntamente com os dados reais da coluna de adsorção em ERO.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da Figura 22 percebe-se que, mesmo tendo uma alta variabilidade entre os dados de concentração de alimentação de H_2S , é possível perceber que mantendo uma vazão constante de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e aumentando a altura do leito de material adsorvente para 1,64 m, já é possível manter a eficiência do leito e tempos de ruptura em valores consideravelmente maiores ($\eta > 97\%$), como mostra a Tabela 13, levando a maiores tempos de vida útil do material adsorvente.

Logo, a partir dos resultados obtidos é perceptível que, mesmo com a alta variabilidade dentre os parâmetros operacionais, é possível corrigir e melhorar a performance do leito controlando a vazão volumétrica de alimentação e alterando alguns parâmetros geométricos da coluna de adsorção, ou mesmo, de maneira mais simples, apenas pelo uso de uma maior altura de leito ($H = 164 \text{ cm}$ – neste caso), tendo em vista que as dimensões da coluna permitem utilizar valores ainda maiores ($H_{total} = 182,8 \text{ cm}$).

Deve-se destacar que tal modificação proposta (Proposta de Modificação de Processo 1: medida de fácil implementação), consiste meramente em mudar a forma de operar, e não impacta em custos adicionais ao processo. Em outras palavras, é preferível operar com a coluna cheia (*i.e.* dobro da altura) do que operar duas bateladas com a metade da altura, devido ao menor aproveitamento (eficiência) do leito na segunda configuração.

Evidentemente, é necessário atentar à perda de carga (queda de pressão) no leito devido à utilização de leitos maiores. Nota-se, pelas simulações, que a perda de carga no leito é maior que o dobro da perda de carga correspondente para a mesma vazão volumétrica, como demonstrado na Tabela 10, isso ocorre devido ao aumento na altura do leito. Além disso, ao observar os valores de altura do leito (H_B), nota-se que o valor de perda de carga se mantém abaixo nos valores correspondentes de altura do leito apresentados na Tabela 11, isso ocorre, pois, a vazão volumétrica de alimentação ótima encontrada encontra-se abaixo da vazão volumétrica média operada em Entre Rios o Oeste (PR), dessa forma, compensando o acréscimo de altura da coluna.

6.4.2 Simulações para utilização de duas colunas em paralelo para diminuição da vazão no leito (Proposta 2)

Outra alternativa que poderia ser empregada, visando diminuir a vazão no leito, e aumentar a eficiência de aproveitamento do leito, sem o efeito adverso da elevada perda de carga decorrente de uma coluna maior (Proposta 1), seria o emprego de duas colunas em paralelo de mesmas dimensões. O uso de duas colunas acarretaria a diminuição da vazão em cada coluna pela metade e, desta forma, ficaria dentro da faixa desejável no leito, mitigando

consequentemente, o efeito adverso de “golpe de concentração” que depende da concentração do H₂S e da vazão de alimentação (Proposta 2).

Evidentemente, tal proposta consiste em uma modificação estrutural do processo, em que pela inclusão de uma nova coluna, despesas de capital (CAPEX – *Capital expenditure*) (*i.e.* de aquisição/construção e instalação) adicionais deveriam ser consideradas. Sendo necessário, comparar com os benefícios de custos operacionais (OPEX – *Operational expenditure*) associados à possível redução da frequência de reposição do carvão ativado no leito.

Além disso, outra proposta de modificação estrutural também permitiria uma utilização muito mais eficiente do leito, por meio de um sistema de análise das concentrações de H₂S e vazão e o controle da vazão de alimentação (Processo 3), no entanto, esta acarretaria tanto em custos de investimento, quanto em custos de operação/manutenção, sendo esta, a proposta de implementação mais complexa e onerosa.

Desta forma, considerou-se na simulação do processo de adsorção com duas colunas operando em paralelo a metade da vazão volumétrica ótima de alimentação. Além disso, a fim de manter a consistência fluidodinâmica e de transferência de massa do sistema, um novo valor de velocidade intersticial foi calculado, e k_G para essa condição foi obtido por interpolação linear entre os dois dados (inferior e superior) mais próximos, para cada uma das vazões simuladas e apresentadas na Tabela 10, possibilitando a interpolação para encontrar um k_G correspondente a nova vazão. Os valores dos parâmetros de entrada, bem como os resultados obtidos nestas simulações encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores obtidos através da simulação do modelo LDF, utilizando os valores de vazão volumétrica e altura do leito ótimos, operando com duas colunas em paralelo, utilizando dados da usina de ERO.

Variável	Parâmetros
Condições operacionais (dados de entrada)	
Q (L min ⁻¹)	328,124
T (°C)	22,23
H_{total} (cm)	182,8
H (cm)	164
m_{ads} (g)	250000
C_0 (μmol mol ⁻¹)	769,10
Condições fluidodinâmicas e transporte	
u_0 (cm min ⁻¹)	286,734
u_s (cm min ⁻¹)	106,952
Re_p	2,766
ΔP (kPa)	-62,649
Parâmetro de transferência de massa	
k_G (min ⁻¹) [†]	0,01567
D_{ax} (cm ² min ⁻¹)	565,396
Parâmetros de Performance do Leito (Duas colunas em Paralelo)	
t_u (min)	95926,441
t_u (h)	1588,274
t_t (min)	97209,842
t_t (h)	1620,164
H_U (cm)	160,772
ZTM (cm)	3,228
q_b (mg g ⁻¹)	133,492
q_{sat} (mg g ⁻¹)	136,173
η (%)	98,032

Fonte: Autoria própria (2021). [†] Obtido através de interpolação linear.

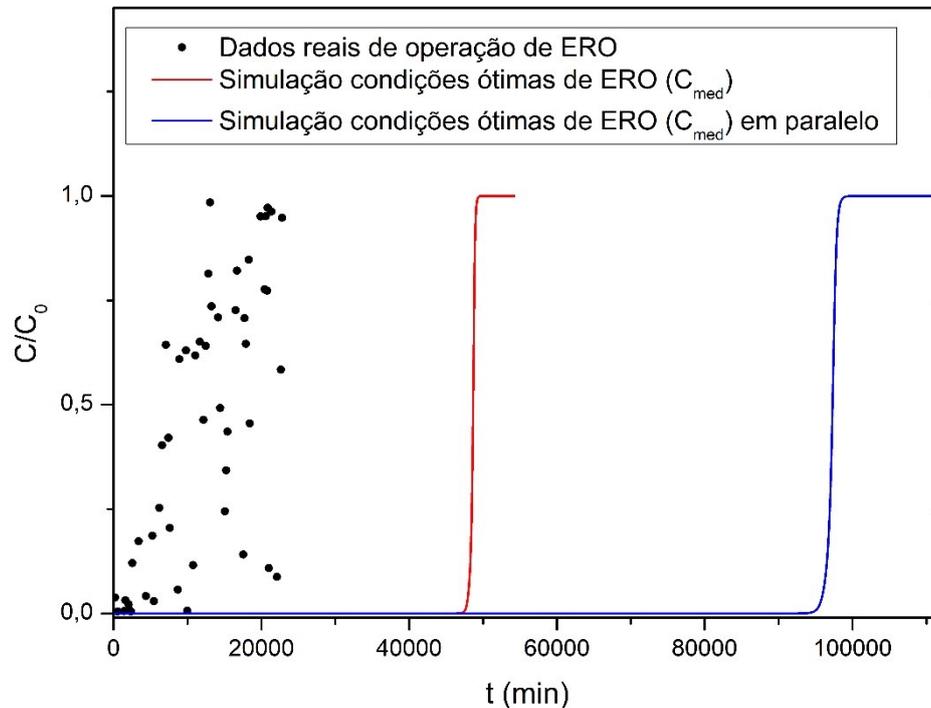
Dessa forma, ao analisar a Tabela 14, com os resultados da operação de duas colunas em paralelo (com metade da vazão e dobro da altura de leito), percebe-se uma queda no valor

de perda de carga (-62,649 kPa) devido à diminuição pela metade da vazão volumétrica, em comparação à simulação anterior (-87,760 – vide Tabela 13). Além disso, observa-se um elevado valor eficiência do leito de 98,032%, como esperado. Desta forma, tanto o problema da perda de carga é amenizado, quanto um melhor aproveitamento do leito é obtido nesta condição.

Mas além dos benefícios anteriormente mencionados, acima de tudo, ao analisar os tempos de ruptura, houve um aumento expressivo em comparação a simulação utilizando os valores ótimos na concentração média (ver Tabela 13), de aproximadamente 794,61 h. Na simulação usando duas colunas em paralelo (em azul) observou-se um tempo útil de 1588,274 h (o dobro). Tal resultado, portanto, evidencia o benefício do uso de duas colunas em paralelo acarretando uma diminuição da vazão nos leitos e, portanto, uma maior eficiência do leito.

Deve-se ressaltar que tais perfis são simulações e, que em situações reais, o comportamento pode sofrer influência de outras variáveis intervenientes não consideradas no modelo, podendo gerar discrepâncias. Apesar disso, tendo em vista a validação apresentada na Seção 6.3.3 (vide Figura 21) demonstram que o modelo possui potencial na predição de condições para o processo em escala real.

Figura 23 - Simulações pelo modelo LDF para a operação de adsorção com duas colunas operando em paralelo, juntamente com os valores de vazão volumétrica de alimentação e altura do leito ótimos, aos dados reais da coluna de adsorção em ERO.



Fonte: Autoria própria (2021).

Em geral, com base nos resultados simulados, é possível afirmar que haveria uma melhora considerável na performance do leito apenas ajustando a altura do leito para 164 cm, e a vazão volumétrica de alimentação em torno de 656 L min^{-1} ($39,36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) ao considerar uma faixa de operação para a concentração de alimentação de H_2S de 191 ppm_{mol} a 1773 ppm_{mol} (Proposta 1). Além disso, visando a minimização da perda de carga no leito, a possibilidade de se operar com duas colunas em paralelo seguindo os mesmos preceitos citados anteriormente, seria ainda mais favorável ao processo (Proposta 2), pois além de manter uma eficiência elevada, seria possível atingir tempos de ruptura significativamente superior, o que impactaria na redução de custos associados à reposição frequente de carvão ativado no leito.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA MODELAGEM, SIMULAÇÃO E SACLE-UP DO PROCESSO

Etapa 1: Análise, modelagem e levantamento de dados (em escala laboratorial)

Com base nos resultados experimentais em escala laboratorial associados à modelagem matemática fenomenológica do processo de adsorção de H₂S pelo carvão ativado de babaçu (GACB) foi possível:

- (i) Avaliar os efeitos das variáveis operacionais de concentração de H₂S, vazão e temperatura a partir dos quais conclui-se acerca das condições de equilíbrio (isoterma favorável), fluidodinâmica (regime laminar e fluxo aproximadamente empistonado) e termodinâmica (caráter exotérmico);
- (ii) Identificar o efeito adverso de elevadas vazões (devido ao baixo tempo de residência no leito) e elevadas concentrações, causando conjuntamente efeitos de “golpe de concentração” e, conseqüentemente, menores eficiências de aproveitamento do leito;
- (iii) Investigar o mecanismo de retenção/equilíbrio de adsorção do H₂S pela isoterma de Langmuir (comportamento favorável, associado à formação de monocamada sobre a superfície do adsorvente);
- (iv) Investigar a etapa controladora de transferência de massa sobre a cinética global do processo em função de todas as variáveis operacionais, sendo descritas em todas as condições pelo modelo LDF (TM controlada por efeitos difusivos);
- (v) Levantar parâmetros de equilíbrio (q_{max} , b) e de cinética de transferência de massa (k_G) em função das variáveis operacionais, que se mostraram confiáveis e robustos para simular e realizar a otimização e o *scale-up* do processo (escala laboratorial para real).

Etapa 2: Otimização processo

Com base nos resultados de modelagem e simulações das condições operacionais em escala real a partir de parâmetros levantados em escala laboratorial foi possível:

- (i) Avaliar as condições manipuláveis de processo e realizar a sua otimização;
- (ii) Identificação/definição de condições mais favoráveis ao processo: operação com menores concentrações de H₂S, menores vazões de alimentação e maiores alturas do leito.

Etapa 3: Análise do processo em escala real

Com base na análise dos resultados experimentais em escala real (Minicentral Termelétrica a Biogás de ERO) foi possível:

- (i) Avaliar qualitativamente o comportamento “causa-efeito” das variáveis não controláveis de processo (Umidade, Temperatura, Vazão Volumétrica, Concentração de

H₂S), destacando-se as bruscas variações de vazão e concentração intrínsecas ao processo de produção do biogás;

- (ii) Identificar efeito adverso de “golpe de concentração” associado a valores elevados de concentração de H₂S e vazão de alimentação, que impactam fortemente na eficiência de aproveitamento do leito ($\eta < 40\%$) e, portanto, nos custos de operação do processo (associados à frequente reposição de carvão ativado no leito);

Etapa 4: Simulação e otimização de condições operacionais em escala real

- (i) Simular condições operacionais por meio da modelagem matemática fenomenológica, associada ao levantamento de dados em escala laboratorial, visando contornar ou amenizar os problemas operacionais identificados;
- (ii) Avaliação dos efeitos de perda de carga (queda de pressão) associados às diferentes condições de operação (vazão e altura do leito);
- (iii) Obter algumas possíveis modificações de processo com diferentes graus de dificuldade de implementação:
 1. Proposta 1: Uso de maiores alturas do leito (Modificação de fácil implementação)
 - Vantagem: Mitigação do efeito de “golpe de concentração”, Melhor eficiência de aproveitamento do leito ($\eta > 96\%$) e, conseqüentemente, menor custo de reposição do carvão;
 - Desvantagem/Dificuldade: Maiores perdas de carga associadas;
 2. Proposta 2: Uso de duas colunas em paralelo para diminuição da vazão no leito (Modificação de média dificuldade de implementação):
 - Vantagem: Mitigação do efeito de “golpe de concentração”, Melhor eficiência do leito ($\eta > 96\%$) e perdas de carga mais amenas;
 - Desvantagem/Dificuldade: Custos de implantação e instalação de leito adicional;
 3. Proposta 3: Emprego de sistema de análise de concentração de H₂S e vazão associado ao controle da vazão de alimentação do leito (Modificação de elevada dificuldade de implementação):
 - Vantagem: Controle adequado de condições adversas e, portanto, um aproveitamento ideal do leito;
 - Desvantagem/Dificuldade: Custos de implantação e operação/manutenção do sistema de controle; Maior complexidade do Processo.

8 CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos em escala de bancada juntamente com os modelos propostos foi possível concluir que o modelo LDF é o que melhor descreve o comportamento dos dados experimentais, bem como a previsão dos tempos de ruptura. Dessa forma, por meio do modelo LDF, foi possível determinar condições otimizadas dos parâmetros operacionais e levantar parâmetros cinéticos de transferência de massa e de equilíbrio através de ajustes aos dados experimentais.

A partir disso, foi possível a realização de diversas simulações utilizando dados reais de operação do leito de adsorção de H_2S presente na unidade de Entre Rios do Oeste (PR) em diferentes condições operacionais. Observou-se divergências entre os valores operacionais de operação real com altos valores de desvio padrão, especialmente, para as condições de vazão volumétrica concentração de H_2S e, em menor intensidade, para a temperatura e umidade. Desta forma, identificou-se como parâmetros críticos a vazão volumétrica e concentração de alimentação. Finalmente, por meio das simulações obtidas pelo modelo e parâmetros em escala laboratorial, foram identificadas condições ótimas de operação do sistema em escala real, visando evitar os problemas operacionais observados.

De modo geral, verifica-se que a modelagem matemática fenomenológica se configura como uma ferramenta poderosa na análise (investigação dos mecanismos de transferência de massa, equilíbrio e termodinâmica) e otimização de processos, permitindo a identificação de possíveis problemas operacionais e o aumento de escala, desde que adequadamente validados. Dessa forma, permitindo a elaboração e sugestões de melhoria para a operação em escala real.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, Nicolas; BOIVIN, Steve. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 42–71, 2009. DOI: 10.1002/bbb.117. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.117>.
- ABDELKREEM, M. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste. **APCBEE Procedia**, [S. l.], v. 5, p. 349–357, 2013. DOI: 10.1016/j.apcbee.2013.05.060. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212670813000614>.
- ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 8, DE 30.1.2015 - DOU 2.2.2015**. [s.l: s.n.].
- APPELS, Lise; BAEYENS, Jan; DEGRÈVE, Jan; DEWIL, Raf. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128508000312>.
- ATMAKIDIS, Theodoros; KENIG, Eugeny Y. CFD-based analysis of the wall effect on the pressure drop in packed beds with moderate tube/particle diameter ratios in the laminar flow regime. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 155, n. 1–2, p. 404–410, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2009.07.057.
- BALSAMO, M.; CIMINO, S.; DE FALCO, G.; ERTO, A.; LISI, L. ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 304, p. 399–407, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.085. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716308919>.
- BANDOSZ, Teresa J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. New York: Elsevier, 2006.
- BERNAL, Andressa Picionieri; DOS SANTOS, Ivan Felipe Silva; MONI SILVA, Ana Paula; BARROS, Regina Mambeli; RIBEIRO, Eruin Martuscelli. Vinasse biogas for energy generation in Brazil: An assessment of economic feasibility, energy potential and avoided CO₂ emissions. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 151, p. 260–271, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.064. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617304997>.
- BESINELLA, Geovanny Broetto; PADILHA, José Eduardo; SCHEUFELE, Fabiano Bisinella; GASPARRINI, Lázaro José; BORBA, Carlos Eduardo; ALVES, Helton José. Green synthesis of templated carbon porous materials from simple raw materials. **Materials Advances**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 403–412, 2021. DOI: 10.1039/D0MA00483A.

- BOUZAHA, A.; LAPLANCHE, A.; MARSTEAU, S. Adsorption–oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: effect of the composition and the relative humidity of the gas phase. **Chemosphere**, [S. l.], v. 54, n. 4, p. 481–488, 2004. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653503008117>.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>.
- CANEVESI, Rafael L. S. **ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MISTURAS CO₂/CH₄ A BAIXAS PRESSÕES EMPREGANDO PROCESSO DE ADSORÇÃO CÍCLICA COM MODULAÇÃO DE PRESSÃO**. 2018. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, [S. l.], 2018.
- ÇEÇEN, Ferhan; AKTAŞ, Özgür. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. DOI: 10.1002/9783527639441. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527639441>.
- CHERNICHARO. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, [s.d.].
- CIBIOGÁS. **Minicentral Termelétrica a Biogás de Entre Rios do Oeste**. 2020. Disponível em: https://cibiogas.org/portfolio-items/minicentral_termelétrica_biogás_entre_rios_do_oeste/.
- CRUZ, P.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 61, n. 11, p. 3519–3531, 2006. DOI: 10.1016/j.ces.2006.01.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250906000054>.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868600000828>.
- DALAI, Ajay K.; CUNDALL, Michael T.; DE, Mahuya. Direct oxidation of hydrogen sulphide to sulphur using impregnated activated carbon catalysts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 768–777, 2008. DOI: 10.1002/cjce.20034. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.20034>.
- DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v.

2, n. 1, p. 1–13, 1953. DOI: 10.1016/0009-2509(53)80001-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250953800011>.

DE OLIVEIRA, Leonardo Hadlich; MENEGUIN, Joziane Gimenes; PEREIRA, Marcus Vinicius; DA SILVA, Edson Antonio; GRAVA, Wilson Mantovani; DO NASCIMENTO, Jailton Ferreira; ARROYO, Pedro Augusto. H₂S adsorption on NaY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 284, n. December 2018, p. 247–257, 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.014>.

DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. DOI: 10.1002/9783527621705. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527621705>.

DHAR, Bipro Ranjan; YOUSSEF, Emhemmed; NAKHLA, George; RAY, Madhumita B. Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 102, n. 4, p. 3776–3782, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410019504>.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; FERRERO, E. M.; FDZ-POLANCO, M. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 102, n. 4, p. 3768–3775, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410019462>.

DJEMA MARIA, Cristiano. **REMOÇÃO DE H₂S COM ÓXIDO DE FERRO NANOESTRUTURADO PARA FINS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS**. 2015. Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2015.

DOS SANTOS, João Paulo Lobo; DE CARVALHO LIMA LOBATO, Ana Katerine; MORAES, Caetano; SEVERO, João Baptista; MARQUES, José Jailton; DOS SANTOS, Luiz Carlos Lobato. Evaluation of the Influence of Operating Parameters in the Modeling and Simulation of Sour Gas Stream Desulfurization by Adsorption. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 1673–1681, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03791.

EBADI, Amanollah; SOLTAN MOHAMMADZADEH, Jafar S.; KHUDIEV, Anvar. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009. DOI: 10.1007/s10450-009-9151-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10450-009-9151-3>.

FENG, Wenguo; KWON, Seokjoon; BORGUET, Eric; VIDIC, Radisav. Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated Carbon Fibers: Effect of Pore Structure and Surface

- Chemistry. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 39, n. 24, p. 9744–9749, 2005. DOI: 10.1021/es0507158. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0507158>.
- FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; SILVA, F. P.; DE SOUZA, S. N. M.; DE SOUZA, S. S.; ANDO JUNIOR, O. H. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 94, p. 440–455, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.034. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118304702>.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- FREITAS, F. F.; DE SOUZA, S. S.; FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; ALESSIO, F. J.; DE SOUZA, S. N. M.; VENTURINI, O. J.; ANDO JUNIOR, O. H. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 101, p. 146–157, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2018.11.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118307391>.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], 1906.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3^a ed. [s.l.] : PTR Prentice Hall, 1996.
- GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, [S. l.], p. 1315, 1947. DOI: 10.1039/jr9470001315. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9470001315>.
- GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 253, p. 305–315, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.114. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714005634>.
- GUTIÉRREZ ORTIZ, Francisco Javier; BARRAGÁN RODRÍGUEZ, Manuel; YANG, Ralph T. Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 378, n. May, p. 1–14, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.121985.
- HO, Natalie. **Modeling Hydrogen Sulfide Adsorption by Activated Carbon made from Anaerobic Digestion By-Product**. 2012. University of Toronto, [S. l.], 2012.
- HURVICH, CLIFFORD M.; TSAI, CHIH-LING. Bias of the corrected AIC criterion for

underfitted regression and time series models. **Biometrika**, [S. l.], v. 78, n. 3, p. 499–509, 1991. DOI: 10.1093/biomet/78.3.499. Disponível em: <https://academic.oup.com/biomet/article-lookup/doi/10.1093/biomet/78.3.499>.

KOBAYASHI, Takuro; LI, Yu-You; KUBOTA, Kengo; HARADA, Hideki; MAEDA, Takeki; YU, Han-Qing. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 93, n. 2, p. 847–857, 2012. DOI: 10.1007/s00253-011-3445-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-011-3445-6>.

KRISCHAN, J.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 215–216, p. 49–56, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.028. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412001859>.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>.

LATIFI, M. A.; MIDOUX, N.; STORCK, A.; GENGE, J. N. The use of micro-electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single phase liquid flow. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 44, n. 11, p. 2501–2508, 1989. DOI: 10.1016/0009-2509(89)85194-2.

LINDBERG, A.; WELLINGER, A. Biogas upgrading and utilisation. In: Paris, France: IEA Bioenergy, 2006. p. 20.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com Daphnia Similis**. 2010. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, [S. l.], 2010.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT**, [S. l.], 2005.

MAMBELI BARROS, Regina; TIAGO FILHO, Geraldo Lúcio; DA SILVA, Tiago Rodrigo. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. **Energy Policy**, [S. l.], v. 65, p. 150–164, 2014. DOI: 10.1016/j.enpol.2013.10.028. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421513010501>.

MARIN, Pricila; BORBA, Carlos Eduardo; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R.; DE OLIVEIRA, Silvia Priscila Dias; KROUMOV, Alexander

- Dimitrov. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 2014. DOI: 10.1080/09593330.2014.904445. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2014.904445>.
- MARKOVSKA, Liljana; MESHKO, Vera; NOVESKI, Vladimir. Adsorption of basic dyes in a fixed bed column. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 190–195, 2001. DOI: 10.1007/BF02698458. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02698458>.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6^a ed. New York: McGraw-Hill International, 2001.
- MEEYOO, V.; LEE, J. H.; TRIMM, D. L.; CANT, N. W. Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 44, n. 1–4, p. 67–72, 1998. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00174-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586198001746>.
- MESCIA, D.; HERNÁNDEZ, S. P.; CONOCI, A.; RUSSO, N. MSW landfill biogas desulfurization. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 13, p. 7884–7890, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.057. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911000991>.
- METCALF, LEONARD; EDDY, Harrison P. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 4^a edição ed. [s.l: s.n.].
- MOCHIDA, Isao; KORAI, Yozo; SHIRAHAMA, Masuaki; KAWANO, Shizuo; HADA, Tomohiro; SEO, Yorimasa; YOSHIKAWA, Masaaki; YASUTAKE, Akinori. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. **Carbon**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 227–239, 2000. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00179-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622399001797>.
- MONTELEONE, Giulia; DE FRANCESCO, Massimo; GALLI, Stefano; MARCHETTI, Marcello; NATICCHIONI, Valentina. Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 173, n. 2, p. 407–414, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.078. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711009223>.
- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965. DOI: 10.1093/comjnl/7.4.308. Disponível em: <https://academic.oup.com/comjnl/article-lookup/doi/10.1093/comjnl/7.4.308>.

NEUFELD, Philip D.; JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega(1,8)^*$ for the lennard-jones (12-6) potential. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 57, n. 3, p. 1100–1102, 1972. DOI: 10.1063/1.1678363.

PASQUAL, Janaina; BOLLMANN, Harry; SCOTT, Christopher; EDWIGES, Thiago; BAPTISTA, Thais. Assessment of Collective Production of Biomethane from Livestock Waste for Urban Transportation Mobility in Brazil and the United States. **Energies**, [S. l.], v. 11, n. 4, p. 997, 2018. DOI: 10.3390/en11040997. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1073/11/4/997>.

PERSSON, M.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**. [s.l.] : IEA Bioenergy, 2006.

PETERSSON, ANNELI; WELLINGER, Arthur. **Biogas upgrading technologies—developments and innovations**. [s.l.] : IEA bioenergy, 2009.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNEL, J. P. The properties of gases and liquids, Third Edition, Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Thomas K. Sherwood, McGraw-Hill(1977). **AIChE Journal**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 1142–1142, 1978. DOI: 10.1002/aic.690240634. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690240634>.

PRIMAVERA, Alessandra; TROVARELLI, Alessandro; ANDREUSSI, Paolo; DOLCETTI, Giuliano. The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 173, n. 2, p. 185–192, 1998. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00178-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X98001781>.

PROBIOGAS (PROJETO BRASIL ALEMANHA DE FOMENTO AO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS). **Guia prático do biogás**. 5ª edição ed. Gülzow.

R. B. BIRD. Transport phenomena, R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, John Wiley and Sons, Inc., New York(1960). **AIChE Journal**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 5J-6J, 1961. DOI: 10.1002/aic.690070245. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690070245>.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 398–414, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2014.01.014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343714000165>.

- 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. DOI: 10.1016/j.enconman.2011.07.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890411001968>.
- RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. **Fuel**, [S. l.], v. 115, p. 539–543, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.082. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113006819>.
- RIBEIRO, A. M.; NETO, P.; PINHO, C. Mean Porosity and Pressure Drop Measurements in Packed Beds of Monosized Spheres: Side Wall Effects. **International Review of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 40–46, 2010.
- ROCKENBACH, Felipe Luis; SOUZA, Adriano Mendonça; OLIVEIRA, João Helvio Righi De. Economic feasibility of biogas production in swine farms using time series analysis. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 46, n. 7, p. 1295–1300, 2016. DOI: 10.1590/0103-8478cr20141848. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782016000701295&lng=en&tlng=en.
- ROSENBROCK, H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **The Computer Journal**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 329–330, 1963. DOI: 10.1093/comjnl/5.4.329. Disponível em: <https://academic.oup.com/comjnl/article-lookup/doi/10.1093/comjnl/5.4.329>.
- RUTHVEN, D. M. **Processes, Principles of Adsorption and Adsorption**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411001085>.
- SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica**. 2017. Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017, [S. l.], 2017.
- SAUSEN, Mateus Gustavo; SCHEUFELE, Fabiano Bisinella; ALVES, Helton José; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; BORBA, Fernando Henrique; BORBA, Carlos Eduardo. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 207, p. 477–488, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586618300224>.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella; DA SILVA, Eliane Soares; CAZULA, Bárbara Bulhões; MARINS, Daniel Sena; SEQUINEL, Rodrigo; BORBA, Carlos Eduardo; PATUZZO, Giovani Silvero; LOPEZ, Thiago Fernando Magrini; ALVES, Helton José. Mathematical modeling of low-pressure H₂S adsorption by babassu biochar in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 105042, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105042. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343721000208>.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; BORBA, Carlos Eduardo; RIBEIRO, Caroline; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; BERGAMASCO, Rosângela; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 284, p. 1328–1341, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.085. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 279, n. 2, p. 307–313, 2004. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.06.042.

SHEN, Lijuan; CAO, Yanning; DU, Zhongjie; ZHAO, Wentao; LIN, Ke; JIANG, Lilong. Illuminate the active sites of γ -FeOOH for low-temperature desulfurization. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 425, p. 212–219, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.295. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217319505>.

SOREANU, GABRIELA; M., BÉLAND; FALLETTA, PATRICIA; K., EDMONSON; L., SVOBODA; M., AL-JAMAL; P., Seto. Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review. **Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada**, [S. l.], v. 53, p. 8.1-8.18, 2011.

SU, J. J.; CHANG, Y. C.; CHEN, Y. J.; CHANG, K. C.; LEE, S. Y. Hydrogen sulfide removal from livestock biogas by a farm-scale bio-filter desulfurization system. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 67, n. 6, p. 1288–1293, 2013. DOI: 10.2166/wst.2013.696. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/67/6/1288/16458/Hydrogen-sulfide-removal-from-livestock-biogas-by>.

SYED, M. AND SOREANU, GABRIELA AND FALLETTA, PATRICIA AND BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. **Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada**, [S. l.], v. 48, 2006.

TADINI, Carmen Cecilia. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de

Janeiro: LTC, 2018.

THOMAS, Henry C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944. DOI: 10.1021/ja01238a017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01238a017>.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/87/9-10/article-p1051.xml>.

ULLAH KHAN, Imran; HAFIZ DZARFAN OTHMAN, Mohd; HASHIM, Haslenda; MATSUURA, Takeshi; ISMAIL, A. F.; REZAEI-DASHTARZHANDI, M.; WAN AZELEE, I. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 150, p. 277–294, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.035. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890417307471>.

VAKULCHUK, Roman; OVERLAND, Indra; SCHOLTEN, Daniel. Renewable energy and geopolitics: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 122, p. 109547, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109547. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119307555>.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 33, n. 10, p. 1375–1384, 1978. DOI: 10.1016/0009-2509(78)85120-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250978851203>.

WANG, Hui; FANG, Dongmei; CHUANG, Karl T. A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Ammonia leaching regeneration. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 296–302, 2008. DOI: 10.1016/j.psep.2008.02.003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582008000268>.

WANG, Jian; WANG, Longjiang; FAN, Huiling; WANG, Hui; HU, Yongfeng; WANG, Zhongde. Highly porous copper oxide sorbent for H₂S capture at ambient temperature. **Fuel**, [S. l.], v. 209, p. 329–338, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117309869>.

WANG, Xiaohui; SUN, Tonghua; YANG, Ji; ZHAO, Ling; JIA, Jinping. Low-temperature

- H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 142, n. 1, p. 48–55, 2008. DOI: 10.1016/j.cej.2007.11.013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894707007279>.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, [S. l.], v. 29, n. C, p. 455–492, 1986. DOI: 10.1016/S0166-1116(08)70958-0.
- WEILAND, Peter. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-009-2246-7>.
- XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 153, n. 3, p. 1193–1200, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.081. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407013702>.
- YU, Fei; LI, Yong; HAN, Sheng; MA, Jie. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, [S. l.], v. 153, p. 365–385, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.083. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516303861>.
- ZHAO, Q. AND LEONHARDT, ERIC AND MACCONNELL, C. AND FREAR, C. AND CHEN, S. Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion. **Compressed Biomethane**, [S. l.], p. 1–24, 2010.
- ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost**. 2003. Department of biological and Environmental Engineering, Cornell, Ithaca, [S. l.], 2003.
- ZULKEFLI, N. N.; MASDAR, M. S.; ISAHAK, W. R. W.; JAHIM, J.; MAJLAN, E. H.; REJAB, S. A. M.; LYE, C. C. Mathematical modelling and simulation on the adsorption of Hydrogen Sulfide (H₂S) gas. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 206, n. 1, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/206/1/012069.

ANEXO A – Dados reais de operação da coluna de adsorção de ERO

Tempo de Operação da coluna	t (h)	[H ₂ S] na estrada da coluna	[H ₂ S] na saída da coluna	Vazão instantânea (Nm ³ /h)	Temperatura na coluna (°C)	Umidade (%)	% Remoção
9,18	9,18	1541	59	81,52	19,88	34,54	0,9617
14,53	23,71	1073	5	90,63	25,36	42,37	0,9953
3,03	26,74	896	5	90,7	24,64	43,38	0,9944
7,16	33,9	724	23	80,38	24,72	36,15	0,9682
8,33	42,23	915	20	27,42	24,96	50	0,9781
7,03	49,26	447	4	28,79	23,01	32,77	0,9911
7,03	56,29	1264	6	17,44	23,1	36,41	0,9953
8,265	64,555	589	71	86,55	22,85	36,13	0,8795
8,265	72,82	775	134	72,01	22,47	26,43	0,8271
14,74	87,56	676	28	29,98	24,1	49,1	0,9586
3,12	90,68	516	96	87,22	22,75	52,65	0,8140
12,49	103,17	607	18	29,35	25,25	52,63	0,9703
6,42	109,59	731	185	73,55	25,25	43,78	0,7469
8,1	117,69	1000	403	92,84	24,26	63,57	0,5970
9,13	126,82	999	643	91,54	22,94	82,15	0,3564
21,36	148,18	283	119	96,99	23	82,26	0,5795
14,88	163,06	541	111	79,24	21,13	60,75	0,7948
3,08	166,14	1472	84	18,48	20,09	47,24	0,9429
13,14	179,28	639	389	79,78	20,69	58,68	0,3912
5,01	184,29	844	532	85,93	19,28	37,7	0,3697
10,14	194,43	306	2	3,25	21,63	42,68	0,9935
8,36	202,79	346	40	44,53	23,29	44,21	0,8844
11,02	213,81	430	266	88,31	20,59	43,93	0,3814
7	220,81	464	302	91,23	21,17	32,39	0,3491
14,76	235,57	410	190	80,93	20,25	43,3	0,5366
4,88	240,45	482	309	89,03	19,03	29,73	0,3589
3,165	243,615	602	490	94,14	21,75	40,59	0,1860
2,8	246,415	631	621	88,72	20,57	41,36	0,0158
18,316	264,731	867	638	81	21,26	43,75	0,2641
3,216	267,947	1278	906	84,59	20,2	35	0,2911
14,013	281,96	669	329	78,6	22,28	33,7	0,5082
6,12	288,08	997	244	55,24	20,93	37,43	0,7553
6,63	294,71	878	301	0,04	21,9	36,42	0,6572
2,43	297,14	923	402	87,61	23,1	54,15	0,5645
11,99	309,13	216	157	85,01	23,67	57,52	0,2731
11,99	321,12	447	367	80,99	24,51	64,13	0,1790
9,43	330,55	191	27	57,54	23,49	60,67	0,8586
5,53	336,08	632	447	82,63	23,56	52,52	0,2927
3,733	339,813	554	358	0,04	23,47	49,51	0,3538
6,076	345,889	974	825	76,38	24,96	52,22	0,1530
12,38	358,269	617	281	68,3	24,86	51,55	0,5446
11,55	369,819	772	734	73,82	24,84	47,46	0,0492
18,54	388,359	922	716	62,09	23,56	52,86	0,2234
3,1	391,459	1115	1061	64,15	24,02	63,79	0,0484
12,34	403,799	1086	840	68,14	16,24	45,53	0,2265
7,776	411,575	1270	1234	83,48	18,35	41,23	0,0283
18,38	429,955	634	69	4,85	18,45	54,35	0,8912
10,234	440,189	538	518	26,61	20,13	41,37	0,0372
10,234	450,423	1128	99	3,84	21,15	41,72	0,9122
12,46	462,883	1773	1035		19,77	47,4	0,4162
5,94	468,823	540	512		21,07	83,92	0,0519

Especificações geométricas da coluna:

Altura total do leito: $H_{\text{total}} = 182,8$ cm; Diâmetro: $D = 62,5$ cm

Condições operacionais do leito:

Altura de carvão no leito: $H = 82$ cm; Massa de carvão no leito: $m = 125$ kg