

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

MAYERLIN EDITH ACUÑA MONTAÑO

**BIOCARVÕES E HIDROCARVÕES IMPREGNADOS COM FERRO PARA  
REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NO REFINO DO BIOGÁS**

LONDRINA

2023

MAYERLIN EDITH ACUÑA MONTAÑO

**BIOCARVÕES E HIDROCARVÕES IMPREGNADOS COM FERRO PARA  
REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NO REFINO DO BIOGÁS**

IRON-IMPREGNATED BIOCHARS AND HIDROCHARS FOR THE HYDROGEN  
SULFIDE REMOVAL IN THE BIOGAS REFINING

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / Multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

Coorientadora: Profa. Dra. Patricia Hissae Yassue Cordeiro

LONDRINA

2023



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

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

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



MAYERLIN EDITH ACUNA MONTANO

**BIOCARVÕES E HIDROCARVÕES IMPREGNADOS COM FERRO PARA REMOÇÃO DE  
SULFETO DE HIDROGÊNIO NO REFINO DO BIOGÁS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 01 de Setembro de 2023

Dr. Alesandro Bail, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Odorico Konrad, Doutorado - Universidade do Vale do Taquari - Univates

Dra. Patricia Hissae Yassue Cordeiro, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Renata Mello Giona, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 22/09/2023.

Dedico este trabalho à minha mãe e minhas irmãs, por tudo o que elas representam para mim e ao meu pai, pela educação que me foi dada, e a meu companheiro de vida pela compreensão e apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de dedicar meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram e ajudaram durante todo o processo de conclusão desta tese.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Prof. Dr. Alessandro Bail e coorientadora, Profa. Dra. Patricia Hissae Yassue Cordeiro, pela extraordinária ajuda, pelo apoio incontestável na elaboração desta dissertação, pela excelente qualidade de orientação e pela imensa paciência que teve para me acolher mostrando-se sempre disponível para me guiar no trabalho da dissertação.

Aos colegas do grupo de pesquisa Grupo de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (GQMATS) com quem tive o prazer de trabalhar, pela ajuda que disponibilizaram ao longo do meu trabalho de dissertação.

Aos técnicos de laboratório, Carlos e Fernanda por garantirem a boa qualidade do funcionamento laboratorial e pelo auxílio no laboratório.

Ao Laboratório multiusuário da UTFPR-Londrina pelo suporte técnico.

À Fundação Araucária, pela concessão de bolsa de estudo de Mestrado por meio do Novo Arranjo de Pesquisa e Inovação em Hidrocarbonetos Renováveis (NAPI-HCR), formalizado mediante o acordo de cooperação Número 006/2021 com a Fundação de Apoio à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (FUNTEF).

À Companhia de Saneamento Ambiental do Paraná (Sanepar), pelo suporte financeiro por meio da Chamada Pública 017/2021 – Sanepar/Fundação Araucária, vinculada ao Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento Ambiental (PPPSA).

“Praticamente todos os nossos  
problemas ambientais podem ser  
resumidos ao nosso vício em  
combustíveis fósseis, principalmente  
petróleo”

*Dennies Weaver*

ACUÑA, Mayerlin Edith. **Biocarvões e hidrocarvões impregnados com ferro para remoção de sulfeto de hidrogênio no refino do biogás**. 2023. 158. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2023.

## RESUMO

O biogás é uma promissora fonte de energia renovável. No entanto, seu aproveitamento encontra-se condicionado pela presença de contaminantes altamente tóxicos para o meio ambiente e à saúde, além de incrementar os custos de manutenção. O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é o contaminante mais perigoso, tóxico e corrosivo presente no biogás e, portanto, sua remoção segura e eficiente é fundamental para qualquer aplicação energética. O objetivo deste estudo é avaliar dois bioissorventes na dessulfurização do biogás sintético: Carvão ativado comercial (biocarvão) submetido a tratamento térmico na presença de espécies de ferro(III), e hidrocarvão produzido a partir da combustão hidrotérmica de lodo de esgoto e uma fonte residual contendo ferro e zinco. Esta pesquisa envolveu quatro etapas: (i) preparação dos bioissorventes, (ii) impregnação úmida, (iii) caracterização dos bioissorventes e (iv) avaliação da eficiência de remoção. Os testes de dessulfurização foram realizados em um sistema estático (batelada), proporcionando uma abordagem econômica e eficaz para simular as condições de operação real. A adsorção de  $H_2S$  foi monitorada ao longo do tempo utilizando cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (CG/TCD). Com relação aos resultados dos materiais, os biocarvões tratados termicamente na ausência de ferro (C100 e C300) apresentaram as capacidades mais baixas de adsorção de  $H_2S$  de 31,2 e 49,2  $mgH_2S\ g^{-1}$ , respectivamente. No entanto, os materiais impregnados com ferro (C300Fe, C500Fe e C700Fe) demonstraram capacidades de dessulfurização mais eficazes de 86,4, 78,9 e 78,3  $mgH_2S\ g^{-1}$ , respectivamente. Assim, o material C300Fe se destacou como o mais viável tecnicamente, alcançando remoção de  $H_2S$  aproximadamente 74% maior em comparação ao material não modificado (C100), mostrou ainda capacidade para reciclagem, tendo desativação dos sítios de 20 a 30% após três ciclos. A alta concentração de espécies de ferro em sua superfície parece ter compensado a perda de área específica. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Bangham foram utilizados para avaliar a adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para descrever o processo, sugerindo que a adsorção foi regida preferencialmente pela fisissorção. Já com relação aos hidrocarvões, atingiram capacidades de adsorção na faixa de 40,0 a 61,8  $mgH_2S\ g^{-1}$  e comparativamente aos resultados obtidos com carvão ativado comercial, esses foram resultados expressivos, uma vez que o carvão ativado comercial alcançou 31,2  $mgH_2S\ g^{-1}$ . Os dados obtidos se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando um processo de quimissorção. Ambos os materiais mostraram resultados promissores para contribuir com inovações nos setores de bioenergia e valorização de resíduos urbanos.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, Hidrocarvão, Tratamento hidrotérmico, Decapagem ácida, Biogás; Biometano; Dessulfurização; Sulfeto de hidrogênio; Impregnação

ACUÑA, Mayerlin Edith. **Iron-impregnated biochars and hidrochars for hydrogen sulfide removal in biogasrefining**. 2023. 158. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Federal University of Technology – Paraná, Londrina, 2023.

## ABSTRACT

Biogas is a promising source of renewable energy. However, its use is conditioned by the presence of contaminants that are highly toxic to the environment and health, as well as increasing maintenance costs. Hydrogen sulphide ( $H_2S$ ) is the most dangerous, toxic and corrosive contaminant present in biogas and therefore its safe and efficient removal is essential for any energy application. The aim of this study is to evaluate two biosorbents in the desulphurization of synthetic biogas: commercial activated carbon (biochar) subjected to heat treatment in the presence of iron(III) species, and hydrocarbon produced from the hydrothermal combustion of sewage sludge and a residual source containing iron and zinc. This research involved four stages: (i) preparation of the biosorbents, (ii) wet impregnation, (iii) characterization of the biosorbents and (iv) evaluation of the removal efficiency. The desulphurization tests were carried out in a static system (batch), providing an economical and effective approach to simulate real operating conditions.  $H_2S$  adsorption was monitored over time using gas chromatography with thermal conductivity detector (GC/TCD). With regard to the results of the materials, the biochar heat-treated in the absence of iron (C100 and C300) showed the lowest  $H_2S$  adsorption capacities of 31.2 and 49.2  $mgH_2S\ g^{-1}$ , respectively. However, the iron-impregnated materials (C300Fe, C500Fe and C700Fe) showed more effective desulphurization capacities of 86.4, 78.9 and 78.3  $mgH_2S\ g^{-1}$ , respectively. Thus, the C300Fe material stood out as the most technically viable, achieving approximately 74% higher  $H_2S$  removal compared to the unmodified material (C100), and showed recycling capacity, with deactivation of the sites of 20 to 30% after three cycles. The high concentration of iron species on its surface seems to have compensated for the loss of specific area. The pseudo-first order, pseudo-second order and Bangham kinetic models were used to evaluate adsorption. The pseudo-first order model was the most suitable for describing the process, suggesting that adsorption was preferentially governed by physisorption. As for the hydrocarbons, they reached adsorption capacities in the range of 40.0 to 61.8  $mgH_2S\ g^{-1}$  and compared to the results obtained with commercial activated carbon, these were significant results, since commercial activated carbon reached 31.2  $mgH_2S\ g^{-1}$ . The data obtained fitted the pseudo-second order model, indicating a chemisorption process. Both materials showed promising results for contributing to innovations in the bioenergy and wastewater utilization sectors.

**Key-words:** Activate carbono; Hydrochar; Hydrothermal treatment; Pickling acid; Biogas; Biomethane; Desulfurization; Hydrogen sulfide; Impregnation



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Matriz energética mundial de 2020 .....	27
FIGURA 2 – Matriz energética brasileira 2021 .....	27
FIGURA 3 – Evolução da produção global de biometano (2010-2022) em bilhões de metros cúbicos .....	28
FIGURA 4 – Tecnologias disponíveis para o refino do biogás .....	37
FIGURA 5 – Adsorção por oscilação de pressão para remoção de H <sub>2</sub> S .....	40
FIGURA 6 – Materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção .....	41
FIGURA 7 – Representação da hidroconversão térmica da glucose.....	52
FIGURA 8 – Principais características do processo HTC.....	54
FIGURA 9 – Classificação do processo de carbonização hidrotérmica da biomassa com relação ao diagrama de fase pressão-temperatura da água .....	56
FIGURA 10 – Proposta de um diagrama de fluxo do processo HTC aplicado ao tratamento do lodo de esgoto e sua interconexão com geração de bioenergia.....	60
FIGURA 11 – Fluxograma das etapas do projeto.....	63
FIGURA 12 – Diagrama dos processos da estação municipal de tratamento de esgoto ETE-Sul (SANEPAR), com identificação dos pontos de amostragem do lodo.....	66
FIGURA 13 – Processo de impregnação de ferro no material adsorvente .....	73
FIGURA 14 – Processo de produção de hidrocarvão impregnado com ferro proveniente do RAD.....	76
FIGURA 15 – Esquema dos equipamentos para o processo de adsorção de H <sub>2</sub> S nos adsorventes produzidos.....	81
FIGURA 16 – Capacidade de adsorção de ferro(III) em carvão ativado comercial. Concentração inicial da solução de Fe <sup>3+</sup> = 1000 mg L <sup>-1</sup> ; Biossorvente = CAC .....	87

FIGURA 17 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> – 77 K dos biocarvões estudados avaliados a 77 K. A inserção mostra a distribuição do tamanho dos poros remanescentes entre microporos e pequenos mesoporos .....	93
FIGURA 18 – Micrografias mostrando a rugosidade da superfície dos materiais C100 (a, b), C300 (c, d), C300Fe (e, f), C500Fe (g, h) e C700Fe (i, j). A inserção mostra o quão cheio de submicroporos na superfície do CA .....	96
FIGURA 19 – Resultados de EDS exibem o espectro, mapeamento de elementos e fração de peso para cada amostra .....	99
FIGURA 20 – Padrões de DRX dos materiais avaliados evidenciam o aumento da intensidade do pico de quartzo com o aumento da temperatura .....	100
FIGURA 21 – Espectros FTIR-ATR dos biocarvões materiais produzidos evidenciam o aparecimento de bandas devido à presença de trechos de Fe-O .....	103
FIGURA 22 – (a) Cromatograma de CG do biogás sintético. A inserção mostra o pico de sulfeto de hidrogênio. (b) Quedas nas concentrações de H <sub>2</sub> S, $\frac{[H_2S]}{[H_2S]_0}$ , em que $[H_2S]$ é a concentração de sulfeto de hidrogênio no tempo t e $[H_2S]_0$ é a concentração de sulfeto de hidrogênio no tempo t = 0 .....	106
FIGURA 23 – Curvas cinéticas obtidas por análise de CG indicando as capacidades de adsorção de H <sub>2</sub> S e o tempo de equilíbrio variando de 150 a 250 minutos. Cálculos de acordo com a Equação 16.....	109
FIGURA 24 – Ajustes das isotermas com modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e modelo de Bangham realizados em cada curva cinética experimental.....	111
FIGURA 25 – (a) Capacidade de adsorção do C300Fe durante a reciclagem; (b) espectros FTIR do C300Fe após ciclo de adsorção .....	116
FIGURA 26 – Características do lodo de esgoto centrifugado .....	119
FIGURA 27 – Análise do rendimento de hidrocarvão obtido de acordo ao tratamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	120
FIGURA 28 – Espectros FTIR-ATR dos hidrocarvões produzidos .....	123

FIGURA 29 – Difractogramas para hidrocarvões sintetizados com as principais fases cristalinas indicadas por + caulinita, ■ FeCl <sub>2</sub> , ◆ quartzo, ▼ NaCl, * (γ+α) alumina, ● grafite, ❖ ZnO, e ● CaCO <sub>3</sub> .....	125
FIGURA 30 – Imagens obtidas por MEV para os materiais HC-1 a HC-8 .....	129
FIGURA 31 – Mapeamento dos elementos dos hidrocarvões por EDS.....	131
FIGURA 32 – Comparação da composição de acordo ao elementos por hidrocarvões .....	132
FIGURA 33 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> obtidas a 77 K para os hidrocarvões. Os detalhes mostram a distribuição média do tamanho dos poros .....	135
FIGURA 34 – Curvas de queda da concentração de H <sub>2</sub> S devido à adsorção nos hidrocarvões HC-1 a HC-8.....	136
FIGURA 35 – Curvas cinéticas da capacidade de adsorção para remoção de H <sub>2</sub> S do biogás sintético obtidas para os hidrocarvões impregnados. Cálculos baseados nos resultados do CG.....	138
FIGURA 36 – Ajustes das isotermas com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	139
FIGURA 37 – Comparação da capacidade de adsorção de H <sub>2</sub> S para carvão ativado e hidrocarvão.....	142

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição típica do biogás por tipo de biomassa.....	33
TABELA 2 – Exigências de refino do biogás de acordo com a tecnologia associada ao seu uso final .....	34
TABELA 3 – Capacidades de remoção de H <sub>2</sub> S dos adsorventes em condições experimentais.....	47
TABELA 4 – Efeito do HTC em diversas matérias-primas .....	58
TABELA 5 – Caracterização para o resíduo de galvanoplastia.....	70
TABELA 6 – Condições experimentais utilizadas nos experimentos de impregnação do CAC com Fe <sup>3+</sup> considerando concentração inicial 1000 mg L <sup>-1</sup> e volume de solução ácida de ferro de 60 mL .....	72
TABELA 7 – Descrição dos biossorventes de acordo a nomenclatura .....	74
TABELA 8 – Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para a síntese dos hidrocarbões na presença de RAD .....	75
TABELA 9 – Estimativa de teor de ferro nos biocarvões após a perda de massa observada durante o tratamento térmico .....	88
TABELA 10 – Parâmetros de textura obtidos para os materiais, incluindo microporos, áreas externas e específicas BET, tamanho médio dos poros e volume médio dos poros .....	92
TABELA 11 – Parâmetros cinéticos obtidos para os CA estudados usando três modelos diferentes.....	112
TABELA 12 – Caracterização físico-química dos lodos de esgoto.....	118
TABELA 13 – Análise elementar dos hidrocarbões - CHNS .....	122
TABELA 14 – Resultados da análise textural dos hidrocarbões HC-1 - HC-8 produzidos na presença de RAD .....	133

TABELA 15 – Comparação entre a capacidade de adsorção calculada ( $q_{\text{calc}}$ ) e a capacidade de adsorção experimental ( $q_{\text{exp}}$ ) e os parâmetros obtidos dos dois modelos cinéticos usados para avaliar o comportamento do sistema de adsorção .....	140
--	-----

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Algumas das principais políticas de incentivo à produção de biogás e biometano no Brasil .....	31
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABICLOR	Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CAC	Carvão ativado comercial
CG	Cromatógrafo a gás
CHNS	Análise elementar (Carbono; Hidrogênio; Nitrogênio e Enxofre)
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GNV	Gás natural veicular
GQMATS	Grupo de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis
HTC	Hydrothermal carbonization/ Carbonização hidrotérmica
HTG	Hydrothermal gasification/ Gaseificação hidrotérmica
HTL	Hydrothermal liquefaction/ Liquefação hidrotérmica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	Agência Internacional de Energia
LEC	Lodo de esgoto centrifugado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MOFs	Metal-organic frameworks/ Estruturas metal-orgânicas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PPO	Pseudo-primeira ordem
PROBIOGÁS	Projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil
PROINFA	Programa de Incentivo às Fontes Renováveis de Energia Elétrica
PSA	Pressure Swing Adsorption/ Adsorção por oscilação de pressão
PSO	Pseudo-segunda ordem
RAD	Resíduo ácido de decapagem
RALF	Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
$S_{BET}$	Área Superficial Específica
SCWG	Supercritical water gasification/ Gaseificação supercrítica com água
$S_{ext}$	Área Superficial Externa
$S_{micro}$	Área Superficial Microporosa
TCD	Thermal conductivity detector/ Detector por condutividade térmica
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WPA	Waste pickling acid/ Resíduos de ácido de decapagem



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	22
1.2 OBJETIVOS .....	24
1.2.1 Objetivo geral .....	24
1.2.2 Objetivos específicos.....	24
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>26</b>
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA E POLÍTICAS DE INCENTIVO AO USO DE BIOGÁS/BIOMETANO .....	26
2.2 BIOGÁS.....	32
2.3 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS.....	37
2.3.1 Processos de refino por adsorção .....	38
2.3.1.1 Carvão ativado .....	42
2.3.1.2 Carvão ativado modificado .....	44
2.4 HIDROCARVÕES IMPREGNADOS COM METAIS: MATERIAIS ALTERNATIVOS .....	51
2.4.1 O processo de carbonização hidrotérmica .....	52
2.4.2 Resíduo de decapagem química ácida .....	60
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>63</b>
3.1 REAGENTES E GASES UTILIZADOS .....	64
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA AS SÍNTESES .....	64
3.2.1 Carvão ativado comercial.....	64
3.2.2 Lodo de esgoto.....	65
3.3 PREPARO DOS BIOSORVENTES .....	70

3.3.1 Impregnação do carvão ativado com ferro .....	70
3.3.2 Preparo dos hidrocarvões impregnado com ferro <i>in situ</i> .....	74
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES .....	77
3.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS PREPARADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS .....	79
3.5.1 Dessorção e regeneração dos biossorventes .....	83
3.5.2 Modelos cinéticos de adsorção de H <sub>2</sub> S .....	83
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>86</b>
4.1 MODIFICAÇÃO DO CARVAO ATIVADO: IMPREGNAÇÃO COM FERRO E TRATAMENTO TÉRMICO .....	86
4.1.1 Influência do tempo de impregnação .....	86
4.1.2 Influência da temperatura do tratamento térmico .....	88
4.1.3 Caracterização dos biocarvões produzidos a partir do carvão ativado comercial .....	89
4.1.3.1 Adsorção-Dessorção de N <sub>2</sub> (BET) .....	89
4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94
4.1.3.3 Difração de Raios X (DRX).....	100
4.1.3.4 Infravermelho (FTIR-ATR).....	102
4.1.4 Avaliação dos materiais na dessulfurização.....	104
4.1.4.1 Reciclagem dos adsorventes.....	114
4.1.5 Processo de carbonização hidrotérmica (Processo HTC).....	117
4.1.5.1 Caracterização dos lodos e rendimentos mássicos.....	117
4.1.5.2 Análise elementar (CHNS) .....	121
4.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR).....	122
4.1.5.2 Difração de Raios X (DRX).....	125

4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	127
4.1.5.4 Adsorção – Dessorção de N <sub>2</sub> (BET) .....	132
4.1.6 Capacidade de adsorção dos hidrocarbões impregnados.....	136
4.1.7 Comparação da capacidade de adsorção de H <sub>2</sub> S para carvão ativado e hidrocarbão.....	141
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>144</b>
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	146
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>147</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à escassez de energia, à atual dependência em combustíveis fósseis, e sua relação com o aquecimento global, demandam soluções imediatas e que tenham efeito em escala global. Dentre as fontes alternativas de energia, o biogás tem ganhado popularidade por ser considerado uma fonte de combustível renovável e que pode apresentar um custo de produção atraente, tendo um potencial de poluição inferior aos combustíveis de origem fóssil (MORENO, 2014; VARNERO et al., 2012; VIERA et al., 2015).

O biogás é produzido a partir da digestão anaeróbica da matéria orgânica, gerando uma mistura de gases composta, principalmente, de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), além de constituintes minoritários, tais como, água, compostos orgânicos voláteis (COVs), amônia ( $\text{NH}_3$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (ANDRIANI et al., 2020; MULU; M'ARIMI; RAMKAT, 2021). O principal contaminante é o  $\text{H}_2\text{S}$  e, dependendo da sua concentração, pode causar colapso das funções vitais, coma e morte; tecnicamente, pode causar corrosão e danificar significativamente partes metálicas das instalações. Do ponto de vista ambiental, a combustão de  $\text{H}_2\text{S}$  forma dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), um gás altamente corrosivo e que contribui como uma das principais fontes de chuvas ácidas (SAWALHA et al., 2020; JANGAM et al., 2021; RADZUAN et al., 2019). Portanto, a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás é de grande importância técnica, ambiental e sanitária.

A literatura reporta um grande número de tecnologias envolvendo métodos físicos, químicos e biológicos utilizados para a separação seletiva do  $\text{H}_2\text{S}$ . A adsorção é uma das tecnologias mais eficazes na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás; sua elevada eficiência a torna superior a outras técnicas de refino (SAWALHA et al., 2020).

Durante o processo de adsorção, o biogás entra em contato com um adsorvente no qual o H<sub>2</sub>S é retido na sua superfície. Dentre os vários tipos de adsorventes propostos na literatura, incluindo zeólitas (OZEKMEKCI; SALKIC; FELLAH, 2015), carvões ativados (SHI et al., 2015), sílicas mesoporosas, óxidos metálicos (GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020), e mais recentemente, estruturas metalorgânicas (MOFs) (PELUSO et al., 2018), o carvão ativado se enquadra entre os materiais mais utilizados devido à sua relação custo-benefício favorável em comparação a outros adsorventes sólidos (NICOLAE et al., 2022). No entanto, devido principalmente à capacidade de adsorção limitada (CHOUDHURY; LANSING, 2020), o carvão ativado ordinário, sem modificações/melhoramentos adicionais, apresenta gargalos tecnológicos que podem ser superados com modificações físicas e químicas (HO, 2012). Nesse sentido, tem havido um crescente interesse de muitos pesquisadores na realização de procedimentos que melhorem as características do carvão ativado com a finalidade de aumentar sua capacidade e seletividade de adsorção.

Outro aspecto relevante são as fontes de biomassa disponíveis para a produção do carvão ativado. Nesse sentido, a biomassa residual proveniente do tratamento de esgoto surge como uma opção para a produção de hidrocarvões por meio do processo de carbonização hidrotérmica, pois o lodo de esgoto apresenta características vantajosas, tais como, elevado teor de carbono, versatilidade operacional e relação custo-benefício favorável (CHEN et al., 2020). A hidrocarbonização de lodos pode ajudar a evitar a poluição causada pelo descarte inadequado e, ao mesmo tempo, contribuir para o desenvolvimento de adsorventes alternativos.

Neste projeto de pesquisa, detalhou-se o estudo de preparo e desempenho de carvões ativados modificados e hidrocarvões avaliados como adsorvente para H<sub>2</sub>S em um sistema em batelada. Dessa forma, visou-se contribuir com as tecnologias de combate às emissões de gases de efeito estufa e desenvolver materiais derivados de biomassa de baixo custo e sustentáveis, eficientes na remoção de H<sub>2</sub>S.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Em relação à demanda energética atual brasileira, a busca por novas fontes de energia, capazes de diversificar a matriz energética nacional, tem aumentado significativamente. Instituições públicas de fomento à pesquisa como a Fundação Araucária<sup>1</sup>, por exemplo, prevê a aplicação de 87 milhões para a execução de projetos em diversas áreas, incluindo energia renovável/sustentável, no ano de 2023. Somente o Novo Arranjo de Pesquisa e Inovação em Hidrocarbonetos Renováveis (NAPI-HCR), um dos 35 NAPIs existentes no momento, captou R\$ 1,5 milhão em 2021 para promover a pesquisa, desenvolvimento tecnológico e inovação associadas à produção de biocombustíveis (FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA, 2023). O programa de pesquisa em Bioenergia da FAPESP (BIOEN)<sup>2</sup> investiu R\$ 13 milhões no ano 2022 para impulsionar o avanço do conhecimento em áreas relacionadas à produção de biocombustíveis.

---

<sup>1</sup> Fundação Araucária – Aprovação de Plano de Trabalho. Disponível em: [http://www.fappr.pr.gov.br/sites/fundacao-araucaria/arquivos\\_restritos/files/documento/2021-04/ato\\_defa\\_033-2021\\_-\\_aprovacao\\_plano\\_de\\_trabalho\\_ufpr\\_1.pdf](http://www.fappr.pr.gov.br/sites/fundacao-araucaria/arquivos_restritos/files/documento/2021-04/ato_defa_033-2021_-_aprovacao_plano_de_trabalho_ufpr_1.pdf)

<sup>2</sup> FAPESP – Chamadas de Propostas. Disponível em: <https://fapesp.br/15182/chamada-de-propostas-fapespbioen-pesquisas-em-valorizacao-de-residuos-urbanos-e-agroindustriais-para-bioenergia>

Dentre os diferentes tipos de fontes de biocombustíveis, o biogás vem ganhando notoriedade nos últimos anos. No entanto, um dos principais problemas da produção de biogás é a presença de impurezas, sendo um dos contaminantes mais relevantes o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), que é uma substância altamente tóxica para o meio ambiente e para a saúde dos seres humanos. Além disso, o  $H_2S$  é indesejado por causar intensa oxidação nas tubulações metálicas, colocando em risco o funcionamento de equipamentos e a segurança de operadores (JANGAM et al., 2021; RADZUAN et al., 2019). A remoção dos contaminantes é de grande importância para aumentar a viabilidade do uso de biogás como fonte alternativa de biocombustíveis. Uma das principais tecnologias disponíveis para a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás é a adsorção, e o carvão ativado é geralmente utilizado como adsorvente. Porém, o desempenho limitado de carvões ordinários leva à busca de materiais mais eficientes (DADA; MBOHWA, 2017; THANAKUNPAISIT; JANTARACHAT; ONTHONG, 2017). Por este motivo, neste trabalho, além de um carvão ativado convencional com modificações, apresenta-se o hidrocarvão produzido da tecnologia de combustão hidrotérmica a partir de lodo de esgoto como um biossorvente alternativo e indutor de tecnologias mais sustentáveis.

Diversas modificações podem tornar um adsorvente carbonáceo mais eficiente, e a aplicação de óxido de ferro e outras formas químicas de ferro é uma estratégia relativamente comum para aumentar a seletividade dos adsorventes frente ao  $H_2S$ . Dependendo do caso, podem causar a oxidação desse contaminante e promover a produção de enxofre elementar. Além disso, o desenvolvimento de adsorventes impregnados com ferro tem o objetivo de aumentar a capacidade para remoção do contaminante  $H_2S$  (CHOUDHURY; LANSING, 2021).

Embora o potencial de geração de biogás no Brasil seja elevado, a literatura é escassa sobre o uso de hidrocarvões produzidos a partir de lodo de esgoto para o refino de biogás. Esse aspecto associado às demandas de empresas de grande porte, tal como a Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), corroboram a necessidade de investimento em pesquisa nesse tópico. Portanto, os resultados deste estudo contribuirão com informação relativa à sua aplicação, potencializando o desenvolvimento de pesquisas no refino do biogás.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de hidrocarvões produzidos a partir de biomassa residual e carvão ativado comercial impregnados com ferro na remoção de gás sulfídrico do biogás.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Preparar carvão ativado impregnado com íons ferro(III) sob diferentes condições experimentais e caracterizá-los.
- Preparar hidrocarvões a partir de lodo de esgoto e caracterizá-los.
- Comparar a eficiência dos materiais preparados na remoção de H<sub>2</sub>S do biogás.
- Analisar a composição do biogás por cromatografia a gás nas diferentes etapas do processo de refino para determinar a eficiência do método proposto.



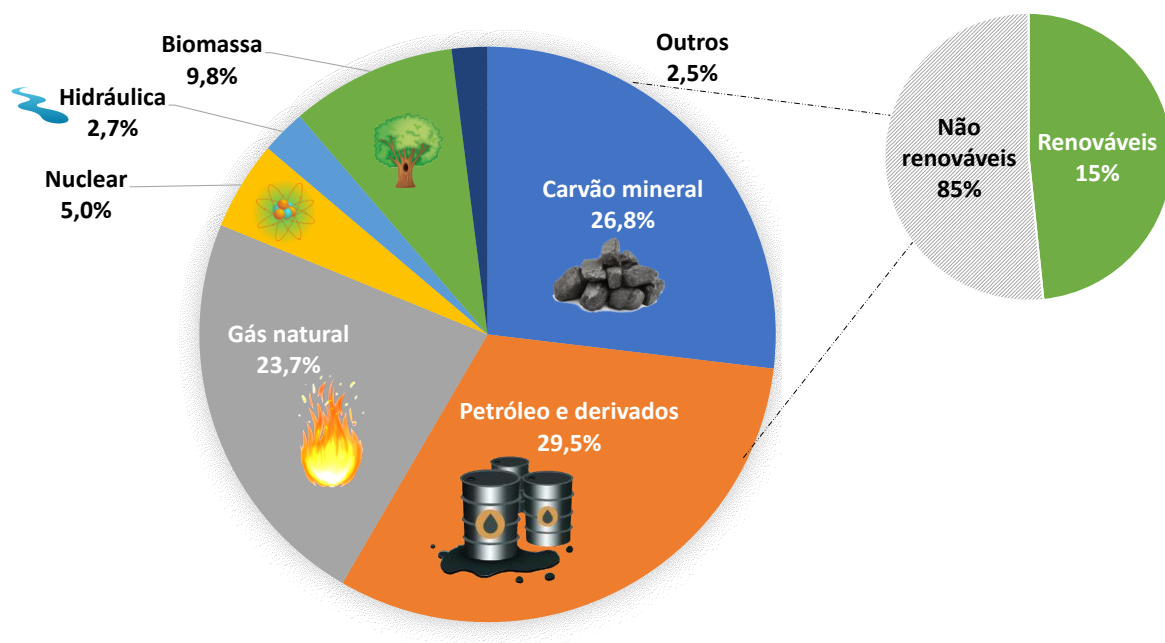
- Monitorar os bioabsorventes após o uso para sugerir os diferentes mecanismos de adsorção.
- Estudar as principais limitações referentes à saturação dos bioabsorventes.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MATRIZ ENERGÉTICA E POLÍTICAS DE INCENTIVO AO USO DE BIOGÁS/BIOMETANO

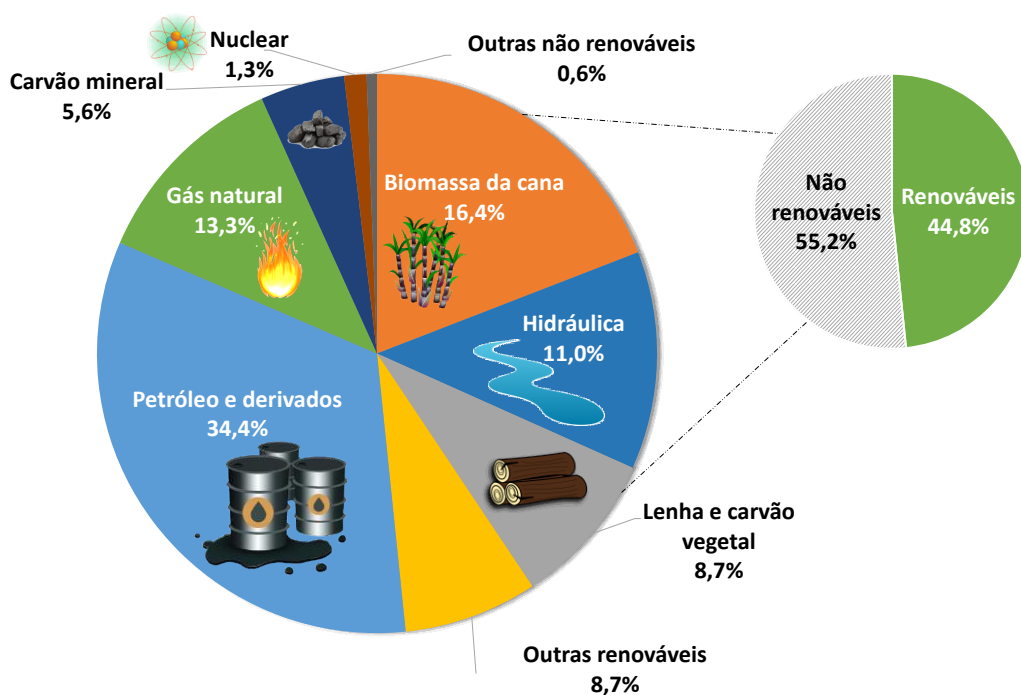
Historicamente, a matriz energética mundial é formada em grande parte por fontes não renováveis, tais como petróleo, carvão mineral e gás natural. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), em 2020, as fontes não renováveis representavam 85,0%, compostas principalmente de petróleo e seus derivados (29,5%), carvão mineral (26,8%), gás natural (23,7%); os 15,0% restantes correspondentes a fontes renováveis: energia de biomassa (9,8%), energia hidrelétrica (2,7%), e outros tipos de energia limpa (2,5%). A Figura 1 mostra a matriz energética mundial em 2020. O cenário brasileiro difere desse contexto pelo uso de 44,8% de fontes renováveis, de acordo com dados estatísticos de 2021 (BEN, 2022). Eles são representados principalmente pela biomassa da cana-de-açúcar (16,4%), energia hidrelétrica (11,0%), madeira e carvão vegetal (8,7%), e outras renováveis (8,7%). A Figura 2 apresenta a matriz energética brasileira em 2021. A participação das fontes renováveis nessa matriz energética está entre as mais altas do mundo, em que o Brasil se destaca pelo uso da biomassa como fonte de energia.

FIGURA 1 – Matriz energética mundial de 2020



FONTE: Adaptado de IEA (2022).

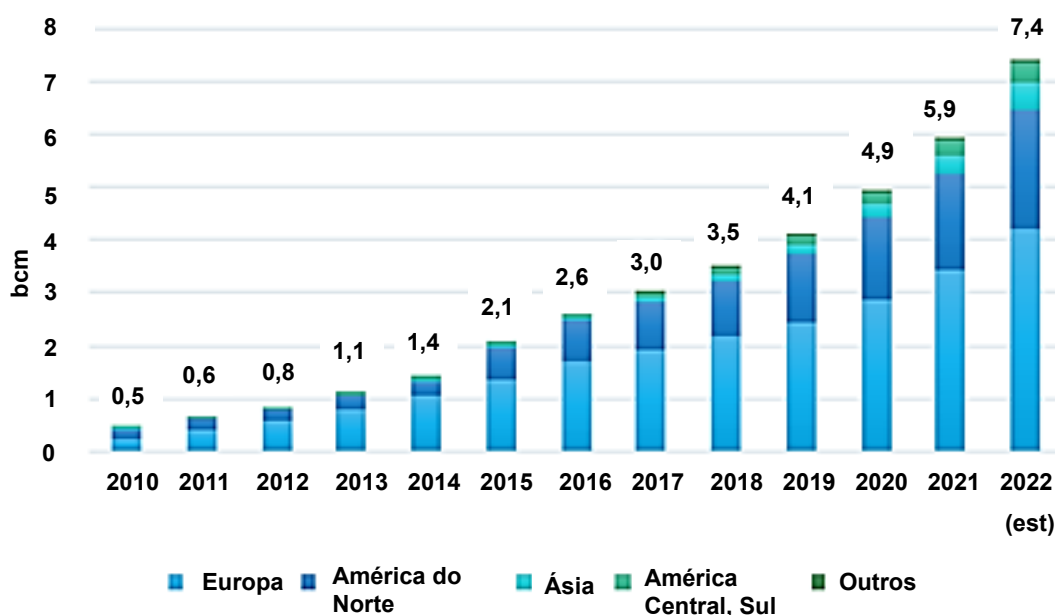
FIGURA 2 – Matriz energética brasileira 2021



FONTE: Adaptado de BEN (2022).

Ao longo dos anos, a participação das fontes de energia renovável nas matrizes energéticas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento vem crescendo significativamente e, de modo geral, isso é fruto de políticas públicas de incentivo. A Figura 3 ilustra a evolução da produção mundial de biometano ao longo dos anos. Existe a possibilidade de superar os 100 bilhões de metros cúbicos (bcm) até 2030, desde que sejam implementadas medidas adequadas no âmbito de políticas e regulamentações, bem como reforçar medidas atuais: REPowerEU na Europa, a Lei de Redução da Inflação nos EUA e o plano Metano Zero no Brasil, e ainda recentemente, o esquema GOBAR-Dhan na Índia (CEDIGAZ,2023). Esse panorama se alinha com a presença de matérias-primas sustentáveis disponíveis para essa finalidade, prevendo um crescimento de aproximadamente 40% até 2040 (IEA, 2020).

FIGURA 3 – Evolução da produção global de biometano (2010-2022) em bilhões de metros cúbicos



FONTE: CEDIGAZ (2023).

Os três principais mercados europeus de biometano são Alemanha, Reino Unido e Suécia; os seis maiores mercados não europeus de biometano são Brasil,

Canadá, China, Japão, Coreia do Sul e Estados Unidos (SCHMID et al., 2019). Na Europa, a Alemanha é um dos países líderes no setor de biogás/biometano, sendo o maior produtor mundial de eletricidade a partir desse tipo de fonte. Em 2017, a Alemanha foi responsável pela produção de 53% do biogás da União Europeia. Sua principal fonte de biogás são os resíduos agrícolas e pecuários (HUYNH NHUT; LE THI THANH; TRAN LE, 2020). Um exemplo marcante do comprometimento dos alemães com as políticas de estado em prol da transição energética é o *Climate Action Plan 2050*, no qual aquele país pretende tornar-se neutro em emissões de gases de efeito estufa até 2050 e reduzir as emissões desses gases em, pelo menos, 55% até 2030 comparado com os níveis medidos em 1990 (JAIN, 2018). Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) adotou a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, destacando 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), nove dos quais podem possivelmente ser alcançados por meio do desenvolvimento do setor de biogás (BORGES et al., 2021).

O consumo global de energia está em constante crescimento. Portanto, a busca por soluções para aumentar o abastecimento energético torna-se uma necessidade, com prioridade para o uso de fontes renováveis e sustentáveis (FERREIRA et al., 2018). As condições climáticas do território brasileiro, além de sua grande área, aumentam a possibilidade de aproveitamento da água e da biomassa para a produção de energia (SCHULTZ; DE SOUZA; DAMASO, 2014). A biomassa tem um enorme potencial para aumentar a participação das energias renováveis na matriz energética brasileira, dada a quantidade de resíduos gerados nos setores agrícola, industrial e urbano (FERREIRA et al., 2018). Dentre os tipos de biomassa, os principais são a cana-de-açúcar, sementes de oleaginosas e materiais lignocelulósicos (por exemplo, resíduos de culturas e estilhas de madeira) (SCHULTZ;

DE SOUZA; DAMASO, 2014). Esses resíduos podem ser tratados por digestão anaeróbica e produzir grandes quantidades de biogás e, conseqüentemente, energia.

O Brasil tem, portanto, procurado manter sua matriz energética historicamente renovável, implementando políticas e iniciativas destinadas a aumentar a oferta interna de energia renovável em associação com a promoção de uma economia de baixo carbono (PEREIRA et al., 2012).

Para ajudar nesse processo é necessário criar políticas públicas de fomento à produção e uso de biogás/biometano, da mesma forma que tem acontecido com outras energias renováveis. Entre os instrumentos de fomento mais comuns para o desenvolvimento das energias renováveis estão leis e regulamentos, subsídios para pesquisa, desenvolvimento e inovação, incentivos econômicos, reduções de impostos, linhas de crédito com juros reduzidos ou subsidiados.

No Quadro 1, são apresentadas algumas das principais políticas de incentivo para a produção de biogás e biometano no Brasil.

QUADRO 1 – Algumas das principais políticas de incentivo à produção de biogás e biometano no Brasil

Ano	Política	Instrumento
1997	Lei nº 9.478	Política energética nacional também apresenta disposições sobre a utilização de biocombustíveis como fonte de energia. Além desta ideia geral da política nacional, há vários incisos no art. 1º da Lei versando sobre a utilização racional, ambientalmente adequada de combustíveis, e disposições para o fomento de biocombustíveis e energias renováveis.
2002	Lei nº 10.438/26 Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa)	Fica instituído o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - Proinfa, com o objetivo de aumentar a participação da energia elétrica produzida por empreendimentos de Produtores Independentes Autônomos, concebidos com base em fontes eólica, pequenas centrais hidrelétricas e biomassa, no Sistema Elétrico Interligado Nacional.
2010	Lei nº 12.035	Estabelece como escopo da Política Nacional de Resíduos Sólidos o aproveitamento energético em decorrência dos processos produtivos e de reaproveitamento dos resíduos sólidos.
2015	Resolução ANP Nº 8	Especifica o biometano oriundo de diversos resíduos quanto a sua qualidade e também cria a regulamentação para sua intercambialidade com o GNV.
2017	Resolução ANP No 685	Especificação da qualidade do biometano produzido a partir de aterros sanitários, de modo que ele possa ser comercializado em todo o território nacional.
2022 <sup>1</sup>	Portaria MMA nº 71  DECRETO Nº 11.003	Objetiva-se reduzir as emissões do metano e conferir o uso sustentável ao biogás e o biometano. Assim, incluem-se como diretrizes: incentivar o mercado de carbono e o crédito de metano, promover a implantação de biodigestores e sistemas de refino de biogás, incentivar a criação de pontos e corredores verdes para abastecimento de veículos leves e pesados, entre outros. Ademais, deve-se implementar tais medidas utilizando de instrumentos como o Programa Nacional de Crescimento Verde, o Fundo Nacional sobre Mudança do Clima e linhas de pesquisas das agências de fomento.

FONTE: Ribeiro (2019) e MMA (2022)<sup>1</sup>.

É importante notar que as políticas que incentivam o uso de fontes renováveis para geração de energia são relativamente recentes, começando em 1997 com a política energética nacional que visa incrementar a participação dos biocombustíveis

na matriz e continuando no 2002 com o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa). Isso demonstra a tendência de crescimento dessa tecnologia no setor de energia. Outros incentivos para promover a geração de energia a partir do biogás e do biometano incluem o programa RenovaBio e mais recentemente o programa Metano Zero, que visam expandir a produção de biocombustíveis dentro da matriz energética brasileira, considerando uma problemática ambiental para uma solução, aproveitando os resíduos e transformando-os em energia limpa.

## 2.2 BIOGÁS

O biogás é uma fonte de energia limpa e renovável produzida a partir de matéria orgânica biodegradável, incluindo diversos tipos de biomassa, tais como esterco animal, resíduos sólidos urbanos, lodo de esgoto, resíduos agrícolas, entre outros, por meio do processo de biodigestão anaeróbica proporcionado pela ação de microrganismos decompositores (ANDRIANI et al., 2020; OLIVER; GOOCH, 2016). Os principais componentes do biogás incluem o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que são acompanhados por diferentes contaminantes em teores variáveis, tais como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (ANDRIANI et al., 2020; MULLU; M'ARIMI; RAMKAT, 2021), os quais devem ser removidos previamente, pois afetam negativamente a qualidade do biogás e podem limitar seu uso como biocombustível. A presença e a concentração desses contaminantes dependem da composição da biomassa, das condições de decomposição, do tempo de retenção hidráulica no biodigestor, entre outros fatores (AWE et al., 2017). A Tabela 1 apresenta a composição típica do biogás de acordo com o tipo de biomassa residual.



TABELA 1 – Composição típica do biogás por tipo de biomassa

Componente	Tipo de biomassa			Impacto no uso do biogás gerado <sup>1</sup>
	Agrícola Teor (%)	Sanitária Teor (%)	Industrial Teor (%)	
Metano, CH <sub>4</sub>	50-80	50-80	50-70	
Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	30-50	20-50	30-50	Diminuição do poder calorífico, propriedades antidetonantes dos motores e corrosão.
Sulfeto de hidrogênio, H <sub>2</sub> S	0,70	0,10	0,80	Corrosão, envenenamento do catalisador, riscos à saúde. Formação de SO <sub>x</sub> .
Hidrogênio, H <sub>2</sub>	0-2	0-5	0-2	
Nitrogênio, N <sub>2</sub>	0-1	0-3	0-1	
Oxigênio, O <sub>2</sub>	0-1	0-1	0-1	Corrosão, risco de explosão.
Monóxido de carbono, CO	0-1	0-1	0-1	
Amônia, NH <sub>3</sub>	Traço	Traço	Traço	Emissão, propriedades antidetonantes dos motores e corrosão na dissolução.
Siloxanos	Traço	Traço	Traço	
Água, H <sub>2</sub> O	Saturação	Saturação	Saturação	Corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores devido à reação com H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> para formar ácidos.

FONTE: Chen et al., (2015) e Andriani et al., (2020)<sup>1</sup>.

O biogás pode desempenhar um papel eficaz no atendimento às necessidades energéticas mundiais, substituindo alguns tipos de combustíveis fósseis (KHAN et al., 2021; MILTNER; MAKARUK; HARASEK, 2017). Sua aplicação vai além da geração de calor e eletricidade, englobando também o uso como combustível em veículos ou como substituto do gás natural diretamente nas redes de distribuição existentes (KHABAZIPOUR; ANBIA, 2019), o que é uma característica fundamental para um combustível *drop-in* – o combustível alternativo que pode ter seu uso incorporado a processos, sistemas e infraestrutura já disponíveis. No entanto, para

que seu amplo potencial de uso seja viável do ponto de vista técnico, é necessário melhorar sua qualidade por meio de um processo de refino. Dessa forma, o nível de exigência de melhoramento do biogás está diretamente associado ao tipo de uso a que se destina. Por exemplo, algumas aplicações, tal como o uso do biogás para aquecimento de caldeiras ou para o funcionamento da combustão interna de um motor estacionário, requerem um menor processamento do biogás (MCCARTHY, 1998), enquanto para outras, a qualidade do biogás requer uma refino adicional, tal como o biogás como combustível veicular ou para uso como substituto do gás natural. A Tabela 2 apresenta os níveis de exigências para a refino do biogás de acordo com o tipo de tecnologia.

TABELA 2 – Exigências de refino do biogás de acordo com a tecnologia associada ao seu uso final

<b>Tecnologia</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Siloxanos</b>
Aquecedor tipo boiler	<1000 ppm	Não	Não	Não
Motor estacionário	542-1742 ppm	Não	Não	9-44 ppm
Gás de cozinha	<10 ppm	Não	Não	Não
Combustível para veículos	<5 ppm	Recomendado	Sim	Não
Rede de gás natural	<4 ppmV	Sim	Sim	Sim
Biometano líquido	<4 ppmv	<25 ppmv	<1 ppmv	Não

FONTE: Khan et al.,(2021).

Nota-se na Tabela 2 que para uso de biogás como biometano líquido, combustível veicular e rede de gás natural, são toleráveis quantidades muito menores de H<sub>2</sub>S (<5 ppm). Entretanto, para uso num aquecedor tipo boiler e motor estacionário, as restrições quanto à presença de H<sub>2</sub>S são mais flexíveis.

Para o refino do biogás, geralmente são necessárias duas etapas: um processo de remoção dos contaminantes minoritários, conhecido por *cleaning*, e um processo de redução do teor de CO<sub>2</sub>, chamado de *upgrading*. O *upgrading* do biogás é necessário para aumentar seu poder calorífico pela remoção de CO<sub>2</sub> (CASTRILLON et al., 2016; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). O produto obtido após a refino (*cleaning* mais *upgrading*) normalmente é chamado de biometano, pois contém metano em concentrações superiores a 90-95% (v/v) e teores significativamente baixos de contaminantes (OLIVER; GOOCH, 2016). Apesar da diferença na composição do gás natural e do biometano, seus valores caloríficos são muito semelhantes, 46,5 MJ kg<sup>-1</sup> para o gás natural e 45,4 MJ kg<sup>-1</sup> para o biometano, em média (ANTONINI et al., 2020). Portanto, o biometano pode ser considerado como uma fonte de energia renovável promissora a ser utilizada em um grande número de possibilidades.

Conforme mencionado, entre os contaminantes, destaca-se a presença de H<sub>2</sub>S, cujos teores variam com o tipo de biomassa utilizada na digestão anaeróbica, conforme mostrado na Tabela 1, bem como das condições de operação do processo. O H<sub>2</sub>S é formado pela degradação anaeróbica de compostos contendo enxofre, principalmente pela presença de aminoácidos e proteínas, e pela redução de espécies aniônicas, especialmente íons sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), contidas na biomassa (CHAIPRAPAT et al., 2015). Torna-se tóxico para os seres humanos e o meio ambiente, sendo altamente corrosivo (JANGAM et al., 2021; RADZUAN et al., 2019; SAWALHA et al., 2020). Em concentrações acima de 300 ppmv (0,03% v/v) é letal para os humanos (AITA et al., 2015), e em concentrações acima de 1000 ppmv pode causar morte instantânea (WANG et al., 2005). A combustão de combustíveis contendo H<sub>2</sub>S em altas concentrações aumenta as emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), que é um

precursor da chuva ácida e causa severos danos à vegetação e edificações (KHOSHNEVISAN et al., 2017). Além disso, a combustão na presença dessa molécula causa corrosão em componentes metálicos de caldeiras, motores de combustão interna e tubos de gás (CHARISIOU et al., 2016; LORA; ANDRADE, 2009; TAYAR et al., 2019). Internacionalmente, o nível recomendado de H<sub>2</sub>S no biogás produzido está na faixa de 0,02 a 0,05% (m/m) (200 a 500 ppm), portanto, a dessulfurização é necessária para evitar danos ao equipamento de combustão e evitar a formação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (KHOSHNEVISAN et al., 2017).

No Brasil, para que o biogás seja comercializado, esse deve atender à Resolução nº 8 emitida em 2015<sup>3</sup> e nº 685 emitida em 2017<sup>4</sup>, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Portanto, a quantidade total de enxofre, não pode exceder 70 mg m<sup>-3</sup>, e a quantidade de H<sub>2</sub>S deve ser menor do que 10 mg m<sup>-3</sup>.

Portanto, várias tecnologias têm sido exploradas para a dessulfurização do biogás, tais como adsorção, absorção, separação por membranas e destilação criogênica. Essas tecnologias serão abordadas na seção 2.3.

---

<sup>3</sup> ANP – Portaria nº 08/2015 de 30 de janeiro de 2015. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-8-de-30-de-janeiro-de-2015-32367532>

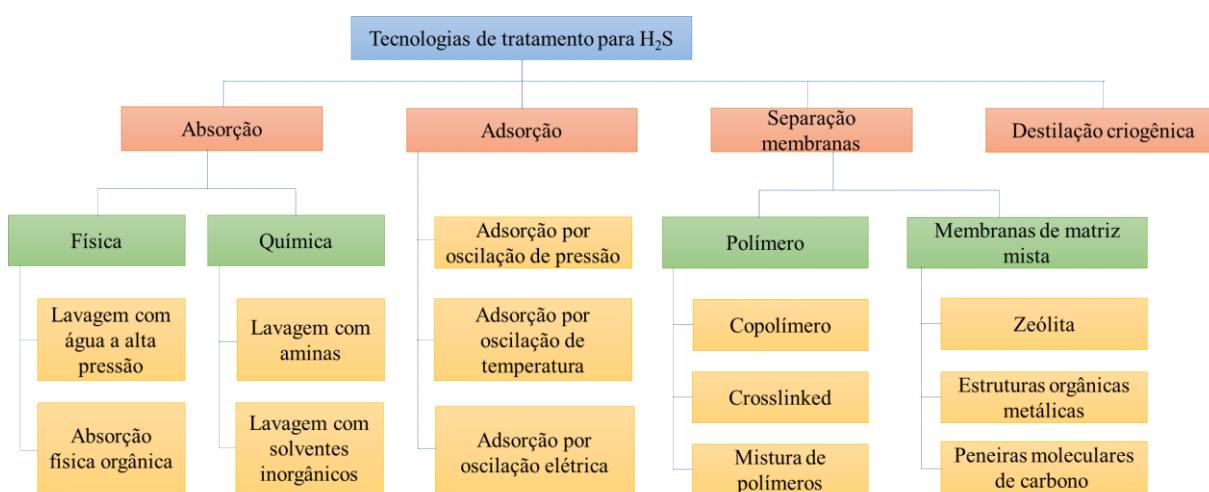
<sup>4</sup> ANP – Portaria nº 685/2017 de 29 de junho de 2017. Disponível em: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19149639/do1-2017-06-30-resolucao-n-685-de-29-de-junho-de-2017-19149544](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19149639/do1-2017-06-30-resolucao-n-685-de-29-de-junho-de-2017-19149544)

## 2.3 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS

Conforme mencionado anteriormente, independentemente da forma de aplicação do biogás, o processo de refino é necessário principalmente para a remoção de  $H_2S$ . Portanto, com uma menor concentração de impurezas, o biogás passa a apresentar características mais favoráveis à aplicação como biocombustível. Esse processo de remoção de  $H_2S$  é mais conhecido como dessulfurização.

As principais técnicas utilizadas para a dessulfurização do biogás podem ser vistas na Figura 4.

FIGURA 4 – Tecnologias disponíveis para o refino do biogás



FONTE: Adaptado de Chen et al., (2015).

As principais tecnologias para refino do biogás podem ser classificadas em processos de absorção (*scrubbing*), processos envolvendo separação por membranas, destilação criogênica e processos de adsorção. A escolha da tecnologia apropriada para o refino do biogás dependerá, entre outros fatores, da aplicação final

desejada para o biogás, da capacidade de investimento do empresário, e da eficiência do processo (CHEN et al., 2015; SUN et al., 2015).

A dessulfurização por adsorção vem se destacando como uma tecnologia altamente competitiva. Um dos materiais mais amplamente utilizados como adsorventes de dessulfurização é o carvão ativado. Apesar da conhecida eficiência desse material no processo de dessulfurização do biogás e do gás natural, diversas pesquisas têm sido realizadas para o seu constante melhoramento, tendo em vista atender aos requisitos técnicos do mercado de combustíveis e biocombustíveis. Os adsorventes de carvão ativado apresentam diversas características que contribuem para sua ampla aplicação nos diversos setores industriais, tais como preparo relativamente simples, capacidade de adsorção relativamente alta, e fontes de matérias-primas abundantes para sua fabricação, por exemplo, resíduos de polímeros, resíduos de biomassa, etc. (CHOUDHURY; LANSING, 2021).

Esse tipo de material apresenta eficiência relativamente elevada nas etapas de refino do biogás e é capaz de produzir  $\text{CH}_4$  com pureza entre 95 a 99% (CHEN et al., 2015). No entanto, deve ser levado em conta que sua produção requer altas pressões e temperaturas, o que pode impactar negativamente no custo de produção de biometano.

### 2.3.1 Processos de refino por adsorção

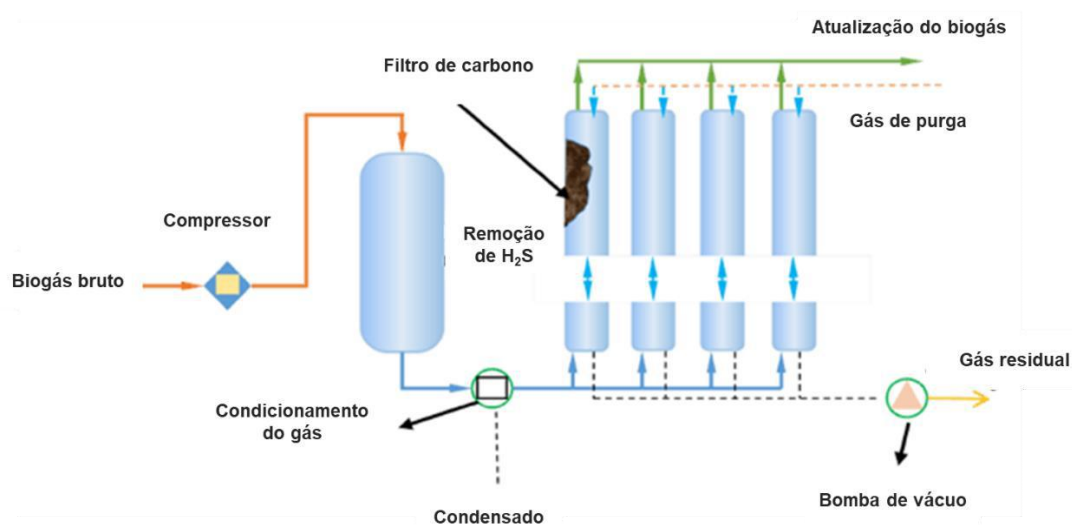
Basicamente, a adsorção é o processo no qual ocorre a transferência de uma molécula (adsorvato) de um fluido líquido ou gasoso para a superfície de um material sólido (adsorvente) (MORENO, 2014) – enquanto o processo inverso é chamado de dessorção. Dentre as diferentes tecnologias de adsorção (Figura 4), a tecnologia de adsorção por oscilação de pressão (Pressure Swing Adsorption - PSA) é comumente

utilizada para separar as moléculas de uma mistura gasosa usando pressão elevada, a fim de aumentar a seletividade da superfície do adsorvente por uma das moléculas presentes. Em uma etapa posterior, o abaixamento da pressão do sistema permite que as moléculas adsorvidas na primeira etapa sejam desorvidas, promovendo a regeneração do leito de adsorção. Considerando o biogás como uma mistura de vários gases, que pode ser submetida a uma etapa de *cleaning* antes da separação entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, o processo PSA pode levar a uma alta concentração de CH<sub>4</sub>, alcançando de 95 a 99% (CHEN et al., 2015). A tecnologia PSA também pode ser utilizada para ilustrar o que se chama de adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), dependendo da intensidade das interações formadas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Na fisissorção, o adsorvato é retido na superfície do adsorvente por forças fracas de van der Waals, formando uma multicamada espessa na superfície e permitindo que o material seja regenerado por meio de processos relativamente simples, tais como abaixamento de pressão ou aquecimento brando. Já nos sistemas em que ocorre a chamada quimissorção, são formadas ligações químicas e, na maioria das vezes, uma monocamada é formada na superfície do adsorvente (DHANYA et al., 2020). Como em ambos os casos a adsorção ocorre na superfície do adsorvente, esse processo pode ser afetado pela umidade superficial, temperatura, pressão e presença de partículas (HOYER et al., 2016; VARNERO et al., 2012).

A Figura 5 ilustra como funciona o processo de adsorção para fins de refino do biogás visando a remoção de H<sub>2</sub>S. Três etapas são básicas em todo processo PSA: pressurização, adsorção e despressurização. Na etapa 1, acontece a pressurização, em que o gás de alimentação é comprimido no leito até que seja atingida a pressão de operação. À medida que a alimentação entra no leito, os componentes mais

facilmente adsorvidos ( $H_2S$ ) passam para a fase estacionária, criando-se uma zona de gás rica em componentes menos adsorvidos, próximo à saída do leito. Na etapa 2, ocorre a adsorção, e parte desse gás sai da coluna como produto. A corrente de produto é formada pelos componentes menos adsorvidos ( $CH_4$  e  $CO_2$ ). Na etapa 3, de despressurização, o leito é despressurizado em contracorrente, produzindo-se uma corrente gasosa enriquecida dos componentes mais adsorvidos. Essa etapa faz a regeneração parcial do leito. A desvantagem dessa tecnologia é a substituição do adsorvente em vez da regeneração quando o sólido está saturado com enxofre (AWE et al., 2017).

FIGURA 5 – Adsorção por oscilação de pressão para remoção de  $H_2S$

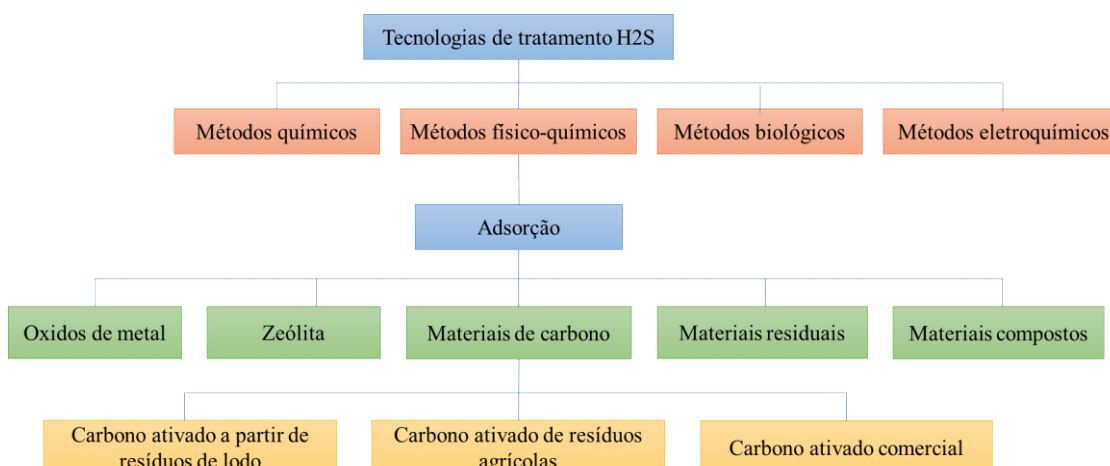


FONTE: Awe et al., (2017).

A Figura 6 apresenta uma série de materiais que podem ser utilizados como adsorventes na etapa de dessulfurização do biogás.



FIGURA 6 – Materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção



FONTE: Adaptado de Habeeb et al., (2018).

A dessulfurização por adsorção utiliza materiais adsorventes conhecidos por serem multifuncionais em termos de propriedades estruturais e texturais, por possuírem elevada área específica, porosidade bem desenvolvida, maior seletividade de separação e elevada capacidade de adsorção de moléculas que contém enxofre (por exemplo, H<sub>2</sub>S) (SAHA; VEDACHALAM; DALAI, 2021). Além do carvão ativado puro, algumas variantes podem ser empregadas como adsorventes para dessulfurização, tais como o carvão ativado contendo espécies químicas impregnadas (óxidos ou hidróxidos metálicos) (HO, 2012). Outros materiais com alto potencial de aplicação são as zeólitas, alguns óxidos metálicos, sílica mesoporosa contendo metais impregnados, aminas suportadas e estruturas metalorgânicas (metal-organic frameworks – MOFs) (GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020). Se a superfície utilizada for um óxido metálico, por exemplo, a adsorção deve ser química e irreversível; para superfícies de carvão ativado ou zeólita, a natureza física do processo prevalece, portanto, os leitos podem ser regenerados com mais facilidade (VIERA et al., 2015).

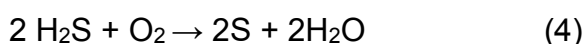
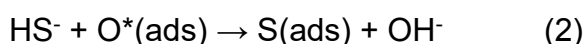
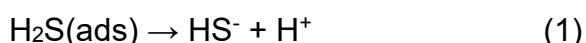
### 2.3.1.1 Carvão ativado

Como foi mencionado anteriormente, carvões ativados são amplamente utilizados como adsorventes para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de uma mistura gasosa devido à sua química de superfície favorável, alto grau de microporosidade e área específica elevada (que pode exceder  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020). Os carvões ativados pertencem à família do grafite, juntamente com carbono turbostrático. Enquanto o grafite apresenta um ordenamento regular das camadas de grafeno, o carbono turbostrático é um material nanocristalino formado por camadas que não apresentam ordenamento regular (SHAHZAD; TAGLIAFERRO, 2015). Devido a esse nível de semelhança entre grafite e carbono turbostrático, os carvões ativados não podem ser considerados materiais amorfos (JUDAI; IGUCHI; HATAKEYAMA, 2016).

O carvão ativado é um material carbonáceo que inclui alto grau de porosidade e uma grande área específica, produzido a partir de resíduos agrícolas e subprodutos industriais. Ele é ativado com agentes químicos como hidróxido de potássio, cloreto de zinco, ácido fosfórico e carbonato de potássio para melhorar seu desempenho. A estrutura de carbono contém os principais grupos funcionais, como carboxila, carbonila, fenol, lactona e quinona, que são responsáveis pela adsorção de poluentes. O oxigênio, o hidrogênio, o enxofre e o nitrogênio também estão presentes na forma de grupos funcionais ou átomos químicos na estrutura do carvão ativado (HEIDARINEJAD et al., 2020). Shen et al. (2019), realizaram um estudo da teoria do funcional da densidade (DFT) e descobriram que grupos como carbonila, éster e, de preferência, pirona apresentam um efeito importante na adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$ . Os grupos pirona são considerados básicos e são produzidos pela exposição ao ar do carvão ativado tratado termicamente. Os autores inferiram que a combinação de átomos de

oxigênio carbonílico e epóxi do grupo pirona cria um ambiente químico apropriado para a dissociação da molécula de H<sub>2</sub>S. Com base nos dados termodinâmicos, eles concluíram que a adsorção de H<sub>2</sub>S nos grupos pirona da superfície do carvão ativado é predominantemente regida pela quimissorção com uma entalpia de adsorção altamente exotérmica. O carvão ativado é preferível a outros materiais mesoporosos, pois além de sua elevada área específica, microporosidade, estabilidade térmica, alta capacidade de remoção e relativo baixo custo por unidade de volume (DHANYA et al., 2020), pode ser preparado a partir de uma enorme variedade de fontes secundárias (DANISH; AHMAD, 2018).

O mecanismo de adsorção de H<sub>2</sub>S em carvões ativados pode ser compreendido como simples adsorção física nos poros de carbono ou por adsorção química, na qual o H<sub>2</sub>S adsorvido dissocia-se em HS<sup>-</sup> e H<sup>+</sup> (Equação 1). O íon HS<sup>-</sup> é oxidado a enxofre elementar e íon OH<sup>-</sup> (Equação 2) pelo oxigênio adsorvido na superfície do carvão ativado. Então, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> combinam-se para formar água (Equação 3). Os produtos de adsorção química são enxofre elementar e água (Equação 4) (SHI et al., 2015).



O carvão ativado normalmente tem uma vida útil de 4.000-8.000 horas, dependendo da taxa de carga de H<sub>2</sub>S aplicada ao filtro, sendo necessária uma regeneração ou substituição do material após a saturação (ALLEGUE; HINGE, 2014). No entanto, sua capacidade depende de condições operacionais, tais como umidade

relativa, temperatura, pressão, pH e volume de poros (HOYER et al., 2016; VARNERO et al., 2012).

O carvão ativado puro é considerado um candidato atraente para adsorver compostos de enxofre, devido aos grupos funcionais presentes e capacidades de remoção de até 69,3 mg H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de carvão ativado (SHI et al., 2015). No entanto, seu desempenho pode ser ainda mais aprimorado por meio da modificação ou impregnação na sua superfície com produtos químicos, como metais de transição e/ou seus sais, permitindo alcançar capacidades de remoção superiores. Uma capacidade possível de remoção para carvões impregnados é de 155,72 mg H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de carvão ativado impregnado com NaOH (CASTRILLON et al., 2016).

### 2.3.1.2 Carvão ativado modificado

Os carvões ativados podem ser submetidos a processos de modificação de sua superfície por meio da impregnação de diversas espécies químicas, de modo a melhorar seu desempenho frente a determinados tipos de espécies químicas alvo. No caso do carvão ativado como adsorvente para H<sub>2</sub>S, o processo de impregnação possibilita a criação de sítios formados pelas espécies químicas incorporadas à sua superfície, aumentando a seletividade e a capacidade do material poroso (YANG et al., 2022a). Os diferentes grupos funcionais e íons metálicos na superfície do carvão desempenham um papel importante na adsorção/oxidação de compostos de enxofre, tais como H<sub>2</sub>S ao ácido sulfúrico e mercaptanos aos dissulfuretos (CUI; TURN; REESE, 2009). Quando os carbonos ativados são impregnados com óxidos metálicos, a água compete com o H<sub>2</sub>S nos locais ativos do carbono, levando à desativação gradual do catalisador. Em contraste, para carvões tratados com compostos básicos,

a umidade aumenta significativamente a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S (GEORGIADIS; CHARISIOU; GOULA, 2020).

O carvão ativado impregnado pode ainda desempenhar um papel duplo, pois pode atuar como um tipo de catalisador para a oxidação direta do H<sub>2</sub>S a enxofre elementar (quimissorção), bem como superfície para a adsorção física do H<sub>2</sub>S dentro da estrutura porosa do carvão. O mecanismo de dessulfurização do gás por meio de adsorventes impregnados vai depender do tipo de agente de impregnação e da composição do gás. A capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S de adsorventes impregnados depende da concentração do agente impregnante presente na estrutura porosa e, nos casos onde há possibilidade de processos redox, da sua capacidade oxidante para formar enxofre elementar (CIAHOTNÝ; KYSELOVÁ, 2019).

Os aditivos de impregnação mais comuns são agentes oxidantes fortes que reagem com H<sub>2</sub>S, para formar principalmente enxofre elementar ou eventualmente outros produtos de oxidação (CIAHOTNÝ; KYSELOVÁ, 2019). Exemplos típicos incluem os compostos de cromo hexavalente, compostos de iodo, permanganato de potássio carbonato de sódio, carbonato de potássio, compostos de cobre (CIAHOTNÝ; KYSELOVÁ, 2019), bem como óxidos metálicos como ferro, cálcio, cobre, zinco (ZULKEFLI et al., 2023) e hidróxidos (SAWALHA et al., 2020). Adicionalmente, uma estratégia de modificação de carvões ativados visando a aplicação do material como adsorvente para dessulfurização de biogás tem sido a impregnação com espécies químicas metálicas. A impregnação de FeCl<sub>3</sub> em carvões ativados resultou em um aumento múltiplo na adsorção de H<sub>2</sub>S do biogás em comparação com o biocarvão não modificado (CHOUDHURY; LANSING, 2021). A presença de espécies de ferro estáveis e bem distribuídas na superfície dos carbonos os torna catalisadores promissores para diferentes aplicações (BEDIA et al., 2020). A

Tabela 3, resume o desempenho de remoção do H<sub>2</sub>S em diferentes adsorventes relatados em estudos recentes. Vale ressaltar que a ordem dos materiais resumidos na Tabela 3 não representa o desempenho absoluto dos materiais, pois muitos deles foram testados em diferentes condições. A Tabela 3 tem como objetivo fornecer uma visão geral dos materiais de alto desempenho que foram relatados.

TABELA 3 – Capacidades de remoção de H<sub>2</sub>S dos adsorventes em condições experimentais (Continua)

Adsorvente	Método de impregnação	Condições experimentais			Composição do gás de alimentação e demais condições experimentais	H <sub>2</sub> S adsorvido (mg g <sup>-1</sup> )	Referência	
		Fase ativa	Agitação	Secagem				Tratamento térmico
Carvão ativado	-	-	-	-	-	1000 ppmv H <sub>2</sub> S; 40% CO; 59,9% CH <sub>4</sub> ; 50% UR.	6,1	(CHOUDHURY; LANSING, 2021)
	-	-	-	-	-	200 ppmv H <sub>2</sub> S; 80% UR; 30 °C.	6,8	(XIAO et al., 2008)
	-	-	-	-	-	1000 ppmv H <sub>2</sub> S; 49,5 vol.% N <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> para balanço TA.	0,528	(ZULKEFLI et al., 2019)
	-	-	-	-	-	250 ppmv H <sub>2</sub> S.	6,14	(CHIANG et al., 2007)
	-	-	-	-	-	20.000 ppmv H <sub>2</sub> S; 10.000 SO <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> ; 30 °C.	69,3	(SHI et al., 2015)
	-	-	-	-	-	10.000 ppmv H <sub>2</sub> S; ar úmido (80% UR).	53,0	(SIRIWARDANE et al., 2017)

TABELA 3 – Capacidades de remoção de H<sub>2</sub>S dos adsorventes em condições experimentais (Continuação)

Adsorvente	Método de impregnação	Condições experimentais				Composição do gás de alimentação e demais condições experimentais	H <sub>2</sub> S adsorvido mg g <sup>-1</sup>	Referência
		Fase ativa	Agitação	Secagem	Tratamento térmico			
	Impregnação úmida	FeCl <sub>3</sub>	48 h	24 h 105 °C	12 h 105 °C	1000 ppm H <sub>2</sub> S; 40% CO <sub>2</sub> ; 59,9% CH <sub>4</sub> ; 50% UR.	23,9	(CHOUDHURY; LANSING, 2021)
	Impregnação úmida	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 min	120 °C 10 h	-	200 ppm H <sub>2</sub> S; UR: 80 %; 30 °C.	11,2	(XIAO et al., 2008)
	Material comercial	Desorex K43-NaOH	-	-	-	1000 ppmv H <sub>2</sub> S em N <sub>2</sub> ; 30 °C.	155,72	(CASTRILLON et al., 2016)
Carvão ativado impregnado	Impregnação úmida	ZnAc <sub>2</sub>	30 min	120 °C	-	a) 1000 ppm H <sub>2</sub> S; 49,5 vol.% N <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> para balanço TA. b) 1000 ppm H <sub>2</sub> S; balanço N <sub>2</sub>	a) 1,293	(ZULKEFLI et al., 2019)
							b) 1,68	
	Impregnação úmida	KI	30 min	120 °C	-	a) 1000 ppm H <sub>2</sub> S; 49,5 vol.% N <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> para balanço TA. b) 1000 ppm H <sub>2</sub> S; balanço N <sub>2</sub>	a) 0,673	
							b) 0,75	
Impregnação úmida	CuSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	a) 0,539		
						b) 1,125		
	Impregnação úmida	KI	-	200 °C 24 h	-	H <sub>2</sub> S 1000 ppmv; 0,2 O <sub>2</sub> vol%; UR 10%.	494	(CHOI et al., 2008)



TABELA 3 – Capacidades de remoção de H<sub>2</sub>S dos adsorventes em condições experimentais (Continuação)

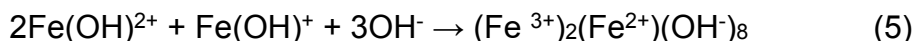
Adsorvente	Método de impregnação	Condições experimentais				Composição do gás de alimentação e demais condições experimentais	H <sub>2</sub> S adsorvido mg g <sup>-1</sup>	Referência
		Fase ativa	Agitação	Secagem	Tratamento térmico			
	Impregnação úmida	NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> KOH K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 min	130 °C 60 h	-	H <sub>2</sub> S 250 ppmv	19,44 16,27 12,3 11,91	(CHIANG et al., 2007)
	Impregnação úmida	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	40 °C 12 h	2h 400°C 2°C/min Atmosfera N <sub>2</sub>	1000 ppm H <sub>2</sub> S, ar úmido, UR= 70 %	170,1	(YANG et al., 2020)
Carvão ativado impregnado	Impregnação úmida	MgO	-	-	3h 360°C Atmosfera N <sub>2</sub>	10.000 ppm H <sub>2</sub> S, ar úmido, UR= 80 %	275	(SIRIWARDANE et al., 2017)
	Impregnação úmida	Cu 0,5 Zn 0,5 O	28 °C 24 h	40 °C 12 h	3 h 400 °C 2 °C/min atmosfera N <sub>2</sub>	10.000 ppm H <sub>2</sub> S, ar úmido, UR= 80 %	667	(CHEN et al., 2022)
	Impregnação úmida	CuO-ZnO	-	-	250 °C sob fluxo inerte	H <sub>2</sub> S 100 ppmv; O <sub>2</sub> 2500 ppmv; UR: 50%; Temperatura do quarto	118	(CIMINO et al., 2020)
Aerogéis de grafeno alcalino	-	-	-	-	-	H <sub>2</sub> S 1000 ppm; O <sub>2</sub> 1%; UR: 80%; Temperatura: 30°C	3190	(PAN et al., 2020)
ZnO/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	H <sub>2</sub> S 1000 ppm; O <sub>2</sub> 21%; UR: 55%; Temperatura: 25 °C	436	(WANG et al., 2008)

FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: UR= Umidade relativa; TA = temperatura ambiente.

De acordo com a Tabela 3, o carvão ativado não modificado apresenta a capacidade mais baixa. Entretanto, após ser impregnado com algum óxido metálico, composto alcalino, etc., a capacidade de dessulfurização aumenta drasticamente. No entanto, a capacidade é influenciada pelas condições experimentais como a presença de oxigênio ( $O_2$ ), umidade relativa (%UR) e temperatura. Porém, a capacidade de remoção de  $H_2S$  utilizando aerogéis de grafeno alcalino é maior que a do carvão ativado puro e impregnado. No entanto, os aerogéis de grafeno são consideravelmente mais complexos para serem preparados em larga escala e mais caros do que o carvão ativado. A maior capacidade observada do carvão ativado não modificado é de  $53 \text{ mgH}_2\text{S g}^{-1}$  de adsorvente, apenas sendo menor em comparação com o desempenho de adsorção do carvão ativado impregnado. De maneira geral, o desempenho do carvão ativado impregnado é superior ao dos adsorventes relatados em aplicações industriais.

De acordo com o exposto anteriormente, observa-se que existe uma grande afinidade do uso de compostos cáusticos ( $KOH$ ,  $NaOH$ ) para adsorção de  $H_2S$ , entretanto este método está limitado à inflamabilidade inerente do material. O carvão ativado impregnado com sais de ferro, é mostrado como uma alternativa altamente eficiente e rentável, pois ele é considerado um metal de baixo custo e, principalmente no Brasil, abundante no solo. Sais de ferro  $FeCl_3$  e  $FeSO_4$  são convertidos em  $Fe(OH)^+$  e  $Fe(OH)^{2+}$  por meio de titulação a um pH de 9 com  $NaOH$ . Devido à sua instabilidade termodinâmica, desidratam-se a hematita ( $Fe_2O_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ) (HULL et al., 2019). Para facilitar esse processo, as amostras são aquecidas, aumentando a desestabilização termodinâmica e promovendo a reação. A reação acima referida é descrita nas equações (5), (6) e (7) (FAULCONER; VON REITZENSTEIN; MAZYCK, 2012).



## 2.4 HIDROCARVÕES IMPREGNADOS COM METAIS: MATERIAIS ALTERNATIVOS

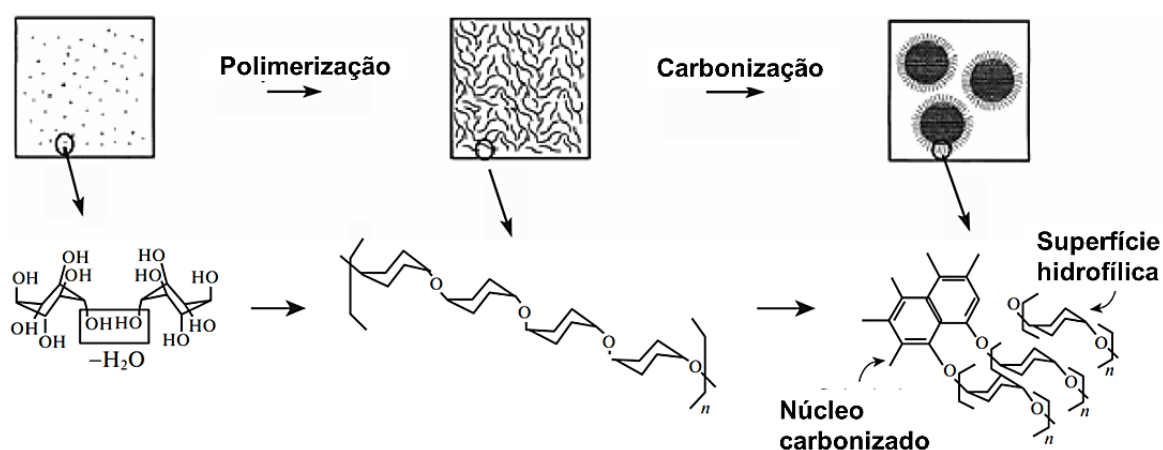
Atualmente, a adsorção se mantém como um dos métodos mais eficientes e economicamente viáveis para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de biogás e gás natural. Dentre as diversas matérias-primas para a obtenção de adsorventes, o lodo se constitui como um material promissor. Diversos artigos científicos descrevem as vantagens tanto ambiental quanto econômica dos adsorventes preparados a partir de diferentes tipos de lodo (MILITARU et al., 2020; SMITH et al., 2009). Nesse contexto, a tecnologia de carbonização hidrotérmica pode ser encarada como uma alternativa à pirólise, pois estudos têm demonstrado sua viabilidade para aplicação no tratamento de lodo com teor de água superior a 65% (MERZARI et al., 2020).

Como os hidrocarvões provenientes de lodo de esgoto podem não apresentar as características mais adequadas para atuarem como adsorventes, por exemplo, elevado teor de fração inorgânica e baixa área específica, processos de impregnação com metais são bem-vindos para aumentar a capacidade de adsorção desses materiais. No item 2.4.1 são apresentadas as principais características do processo de carbonização hidrotérmica (HTC); no item 2.4.2, as principais informações sobre a fonte secundária utilizada para a impregnação dos hidrocarvões.

### 2.4.1 O processo de carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (HTC), também conhecida como torrefação úmida, é um processo termoquímico que converte a biomassa (por exemplo, resíduos domésticos municipais, resíduos agrícolas ou outras fontes de biomassa) em um produto sólido, rico em carbono, frequentemente chamado de hidrocarvão, simulando a carbonização natural da biomassa sob condições moderadas (DAVIES et al., 2021). A biomassa pode ser categorizada como não lignocelulósica e celulósica. A biomassa não lignocelulósica é geralmente formada por lodo de esgoto e esterco animal, e contém, principalmente, ácidos graxos, proteínas e pequenas quantidades de hemicelulose  $(C_5H_8O_4)_m$ , celulose  $(C_6H_{10}O_5)_x$  e lignina  $C_9H_{10}O_2$  (HEIDARI et al., 2019). Um exemplo representativo do processo HTC considerando a glucose como matéria-prima pode ser visto na Figura 7.

FIGURA 7 – Representação da hidroconversão térmica da glucose

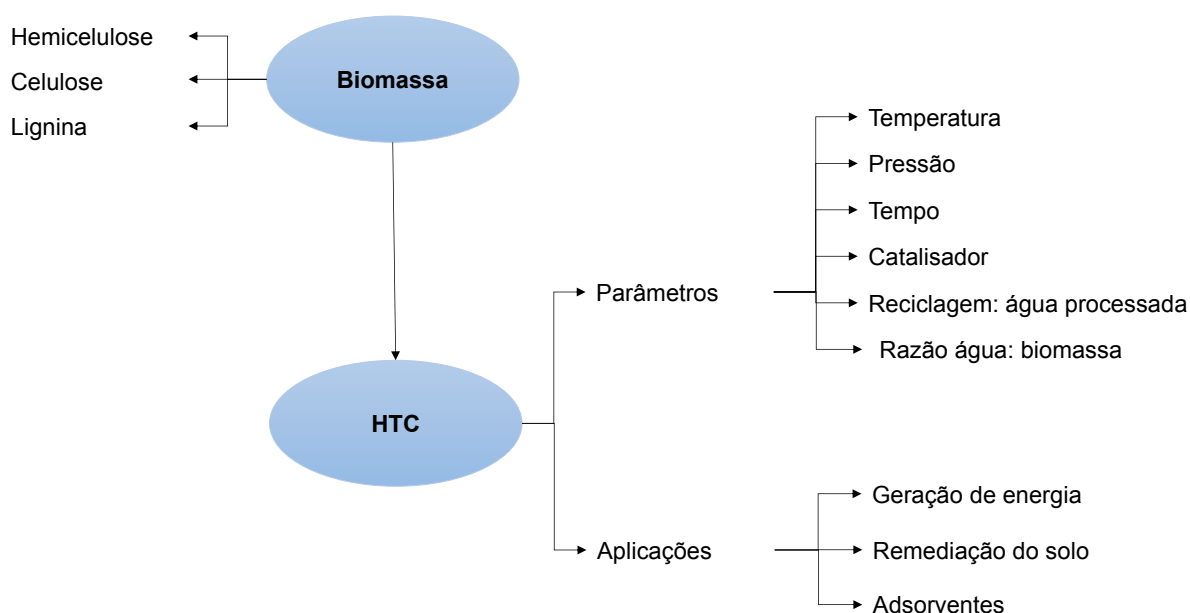


FONTE: Adaptado de Krylova e Zaitchenko (2018).

No processo HTC, a primeira etapa é a hidrólise, em que a água reage com a hemicelulose ou a celulose e quebra as ligações de éter e éster, especialmente as ligações glicosídicas beta. Como resultado, obtém-se uma grande variedade de produtos, como oligômeros solúveis. A hemicelulose começa a se hidrolisar em temperaturas acima de 180°C, enquanto a hidrólise da celulose ocorre acima de 230°C. A celulose é dividida em oligômeros, parte dos quais é hidrolisada em glicose e frutose. Outros componentes, como substâncias extrativas, contendo monossacarídeos (glicose e frutose), vários álcoois aldeídos, ácidos alifáticos, açúcares oligoméricos e glicosídeos fenólicos, são altamente reativos em meios hidrotérmicos. A lignina reage a temperaturas mais altas (260°C) liberando fenol e derivados de fenol. O produto final consiste em partículas de carbono que têm uma superfície coberta por grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e carbonila ( $\text{C=O}$ ), que foram formados a partir de carboidratos não desidratados ou parcialmente desidratados (KRYLOVA; ZAITCHENKO, 2018).

As principais características do processo, esta ilustrada na Figura 8.

FIGURA 8 – Principais características do processo HTC



FONTE: Adaptado de Heidari et al., (2019).

Assim, os principais fatores que envolvem o processo HTC são os seguintes:

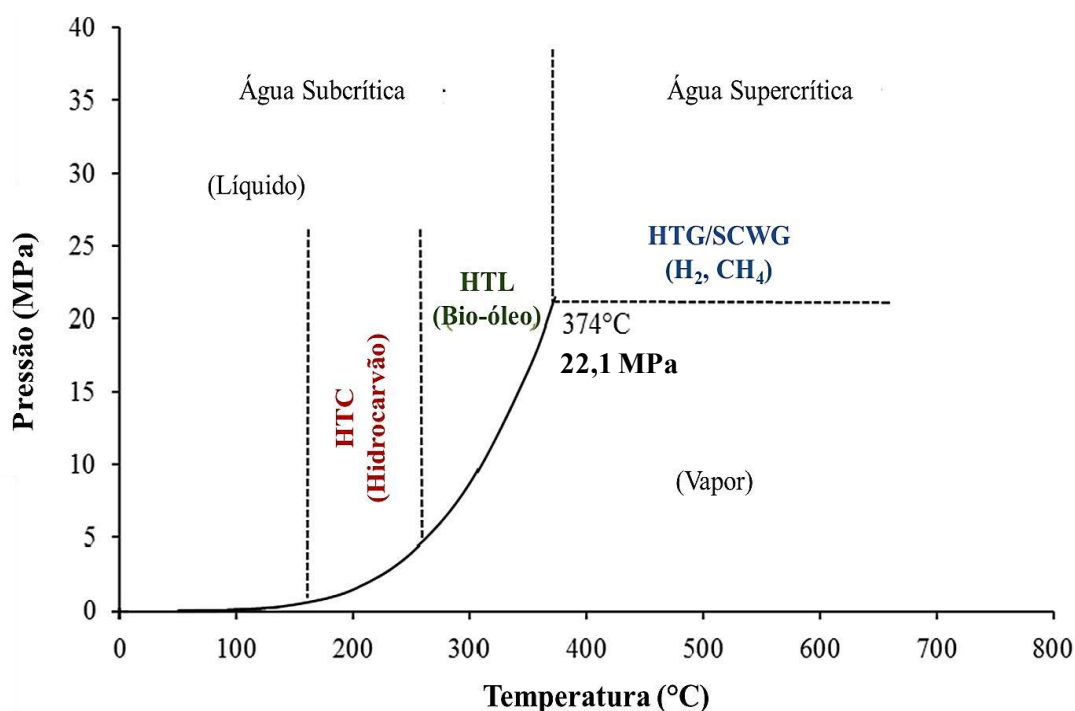
- a) **Temperatura:** Sendo o principal fator que controla as reações no HTC e melhora a eficiência de conversão de biomassa, fornecendo mais energia para quebrar as ligações intermoleculares na biomassa (HEIDARI et al., 2019). No processo HTC é utilizada temperatura relativamente baixa na faixa de 180 a 260 °C, sendo possíveis extrapolações dessa faixa, em um sistema hermeticamente fechado (NIZAMUDDIN et al., 2017). À medida que a temperatura aumenta, a produção de sólidos diminui gradualmente, enquanto os produtos líquidos e gasosos aumentam. Geralmente, o produto sólido é dominante nas faixas de temperatura de 150–200 °C. Em faixas de temperatura moderadas de 250 a 350 °C, o rendimento líquido costuma aumentar denominando o processo como HTL (Liquefação Hidrotérmica),

enquanto acima de 350 °C a produção de gás é maior formação (gaseificação com água supercrítica) (NIZAMUDDIN et al., 2017).

- b) Pressão: A pressão do processo HTC é autogênica e depende diretamente da temperatura de processo (Figura 9). Normalmente, a pressão de reação não é controlada e varia com a pressão de vapor de saturação da água (água em estado subcrítico) correspondente à temperatura de reação. Na faixa de temperatura de 180 a 260°C, o sistema confinado se encontra sob pressão a 20 – 60 bar (KAMBO; DUTTA, 2015). O estado líquido da água tem melhores características de transporte e pode ser um bom solvente para compostos polares e um catalisador para os orgânicos. Assim, se a maior parte da água permanecer no estado líquido, obtém-se uma conversão hidrotérmica mais eficiente (HEIDARI et al., 2019). A presença de água acelera o processo de carbonização da biomassa, pelo qual a pressão deve-se manter na faixa de 20 a 100 bar (NIZAMUDDIN et al., 2017). No entanto, o aumento da pressão terá pouco ou nenhum efeito na estrutura física do hidrocarvão obtido.

A classificação do processamento de carbonização hidrotérmico da biomassa com relação à temperatura e pressão é mostrada na Figura 9.

FIGURA 9 – Classificação do processo de carbonização hidrotérmica da biomassa com relação ao diagrama de fase pressão-temperatura da água



FONTE: Adaptado de Kambo; Dutta (2015).

- c) Tempo: O tempo de reação varia de minutos a alguns dias, embora existam estudos que mostram que a maior extensão da reação ocorre dentro dos primeiros 30 minutos. Porém, o aumento do tempo de residência pode melhorar as propriedades física, como porosidade, volume de poros e área de superfície (NIZAMUDDIN et al., 2017), que são propriedades de extrema relevância para superfícies sólidas adsorventes.
- d) Água; proporção de biomassa: A quantidade de água utilizada na reação HTC deve ser suficiente para garantir a completa dispersão da biomassa no meio de reação, o que resulta em reações hidrotérmicas mais eficientes. Geralmente, para um processo HTC, a água é adicionada ao sistema em uma proporção de 3 a 0 vezes a massa de biomassa seca (KAMBO; DUTTA, 2015). Deve-se notar que a adição de mais água terá um efeito



positivo nas características físicas, como área de superfície e volume de poros. Por outro lado, uma proporção menor de água: biomassa pode resultar em tempos de residência mais baixos, polimerização mais precoce e maior rendimento de hidrocarvão (HEIDARI et al., 2019). Os efeitos da água subcrítica alteram a estrutura física e química da matéria-prima principalmente através de reações de hidrólise; entretanto, também ocorrem reações de desidratação, descarboxilação, aromatização e polimerização (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Os produtos do HTC são uma fração gasosa constituída principalmente de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), uma fração líquida formada por águas residuais ou licor, que podem ser ricas em nutrientes, e uma fase sólida formada pelo hidrocarvão (BERGE et al., 2011). Normalmente, a biomassa rica em lignocelulose é utilizada como matéria-prima no processo HTC, entretanto, o lodo de esgoto é considerado como matéria-prima devido ao seu teor geralmente alto de água, insumo necessário ao bom desempenho do processo (SILVEIRA et al., 2022). Para avaliar as diferenças de obtenção de hidrocarvão, apresenta-se alguns dos estudos mais recentes sobre o tipo de biomassa-resíduo utilizado e o produto obtido, conforme os rendimentos para as diferentes frações e a qualidade do produto diferem com a composição biomassa-resíduos (Tabela 4).

TABELA 4 – Efeito do HTC em diversas matérias-primas

Biomassa	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento de massa sólida (%)	Teor de carbono (%)	Conteúdo de cinzas (%)	HHV (MJ kg <sup>-1</sup> )	razão H/C	sistema O/C
Gramado	200	180	48	45	-	19	1,5	0,45
Gramado	240	180	32	55	-	20,8	1,2	0,4
Casca de milho	260	15	33,2	63,41	3,74	27,66	1,1	0,3
Bambu	190	20	48	56,5	-	21	1,27	0,6
Celulose	220	30	58,4	63,5	1,4	26,5	0,9	0,36
Palha de trigo	260	360	35,7	64,2	10,8	26,2	1,2	0,22
bagaço de uva	275	30	48	68,32	2,7	28,31	1,01	0,25
Casca de arroz	200	360	65	40,81	24,54	15,7	1,3	0,39
pó de serra	240	30	49,45	-	0,84	24,5	-	-
Bagaço da cana-de-açúcar	175	30	69,6	48,3	-	18	1,41	0,72
Bagaço da cana-de-açúcar	215	30	67,7	48,4	-	19,7	1,19	0,56
Lodo de esgoto <sup>a</sup>	160 190 250	240	84,73 57,29 55,19	30,85 29,96 30,98	-	-	1,89 1,73 1,60	0,34 0,29 0,19
Lodo de esgoto <sup>b</sup>	180	1440 2880	~ 50 ~ 40	-	-	-	-	-

FONTE: Heidari et al., (2019)<sup>a</sup>; Chen et al., (2020),<sup>b</sup>; Silveira et al., (2022).

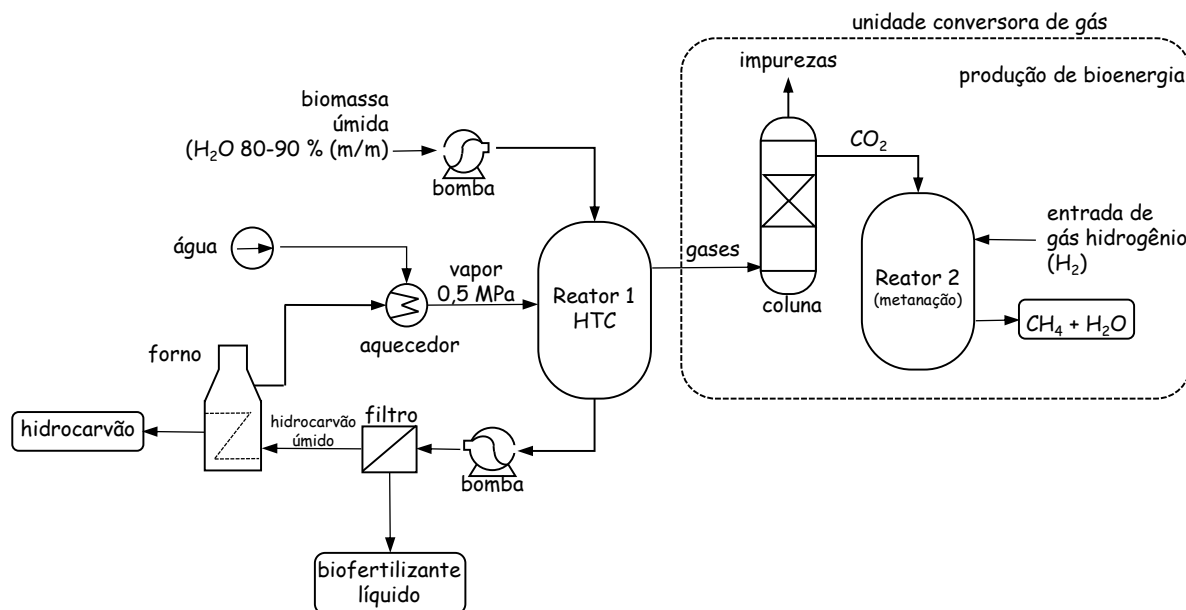
LEGENDA: HHV: Valor de aquecimento mais alto (MJ kg<sup>-1</sup>), H/C: Razão atômica de hidrogênio e carbono, O/C: Razão atômica de oxigênio e carbono.

A carbonização hidrotérmica tem emergido como uma tecnologia alternativa a pirólise e a gaseificação, principalmente devido às condições experimentais mais brandas requeridas para a conversão da biomassa (WANG et al., 2019). A HTC é uma técnica de base termoquímica capaz de proporcionar a conversão da biomassa em fases sólida, líquida e gasosa sem a necessidade de pré-secagem, filtração ou

centrifugação, o que fornece uma importante vantagem em termos energéticos. Esse processo também surge como uma forma de interconexão com o processo de biodigestão do lodo de esgoto por conta do seu potencial de fornecer fases com alto potencial de aplicação, tais como a fase líquida (bio-óleo), rico em nutrientes e passível de conversão em biofertilizantes, hidrocarbonetos renováveis ou mesmo de uso em blendas para biodigestão e produção de biogás. Por sua vez, a fase gasosa (principalmente formada por dióxido de carbono) pode ser utilizada na produção de biometano por meio da reação de metanação (Processo Sabatier) na presença de gás hidrogênio em um arranjo industrial acoplado a uma planta de produção de biocombustíveis (biorefinaria). A fase sólida é formada pelo chamado hidrocarvão, que é uma matéria-prima para a produção de biofertilizantes, biossorventes ou uma forma carbono-neutra alternativa ao combustível carvão mineral, de origem não-renovável (Figura 10).

Além disso, enquanto na pirólise e na gaseificação são liberadas grandes quantidades de material particulado, razão extensas discussões no âmbito da poluição do ar (SEKAR et al., 2021), o processo HTC mostra uma menor geração de material particulado por conta da reação química ocorrer em um reator hermeticamente fechado sob pressão autogênica. O processo HTC apresenta também um impacto positivo sobre a emissão de partículas finas durante a combustão do hidrocarvão devido à baixa concentração de elementos responsáveis pela formação de aerossóis (HANSEN; FENDT; SPLIETHOFF, 2020).

FIGURA 10 – Proposta de um diagrama de fluxo do processo HTC aplicado ao tratamento do lodo de esgoto e sua interconexão com geração de bioenergia



FONTE: Adaptado de Silveira et al. (2022).

O processo HTC está sendo desenvolvido em escala industrial na Europa desde 2005 pela empresa multinacional Ingelia SL (Espanha) e na Ásia pela empresa TerraNova Energy (China). Em 2010 a empresa Ingelia SL apresentou a primeira planta industrial de HTC com capacidade para processar 6 mil toneladas de biomassa por ano. Essa planta foi desenvolvida em parceria com o Professor Avelino Corma, da Universidade Politécnica de Valência, uma referência mundial em ciência e tecnologia de materiais. Atualmente, há mais um reator com capacidade para 14 mil toneladas de processamento em Valência (Espanha), um terceiro reator no Reino Unido e outros quatro instalados na Bélgica, Países Baixos e Itália (INGELIA, 2019).

#### 2.4.2 Resíduo de decapagem química ácida

O resíduo ácido de decapagem (RAD), que é gerado pela indústria de tratamento de superfícies, mais especificamente nas operações de decapagem

química ácida, é conhecido também pelo nome em inglês *waste pickling acid* (WPA). O processo consiste na remoção de ferrugem e oleosidade, por meio do contato de um ácido com a superfície do aço (ZAFERANI et al., 2013; CUNHA et al., 2021). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados (ABICLOR), em 2017 o Brasil produziu 243 mil toneladas de HCl e utilizou cerca de 11,7% no setor metalúrgico (ABICLOR, 2017), que corresponde a 30 mil toneladas de RAD que foram descartadas por meio de neutralização e precipitação, o método de mais baixa tecnologia que forma um lodo de hidróxidos e água contendo sais dissolvidos. Outros ácidos minerais também podem ser utilizados. As principais desvantagens desse método são a perda total dos metais contidos no resíduo, o uso de grande quantidade de cal para o aumento do pH, o elevado volume de resíduo líquido/sólido gerado no tratamento e os riscos ao meio ambiente (RÖGENER et al., 2012).

Como o RAD é geralmente rico em íons ferro(III) provenientes da dissolução de óxidos de ferro das superfícies de peças de aço-carbono, íons zinco(II) remanescentes dos diferentes tipos do processo de zincagem, e ácido mineral (predominantemente ácido clorídrico, HCl), o RAD surge como uma excelente opção para promover a modificação da superfície grafitica do hidrocarvão, bem como para criar sítios de adsorção baseados em  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Silveira et al. (2022) demonstraram a alta capacidade de incorporação de íons ferro(III) por hidrocarvões e o potencial para aplicação em um processo de reciclagem de ciclo aberto. Sendo ambos os tipos de sítios ávidos pelas moléculas do  $\text{H}_2\text{S}$  e capazes de formar ligações químicas altamente exergônicas com elas; esse processo é referido como uma quimissorção seletiva.

O resíduo RAD aparece como um candidato interessante para aplicação no coprocessamento de resíduos na tecnologia HTC, pois ao mesmo tempo pode fornecer acidez elevada para melhorar os processos de destruição das frações lignocelulósicas da biomassa e íons metálicos, tais como ferro e zinco para a formação de sítios de adsorção.

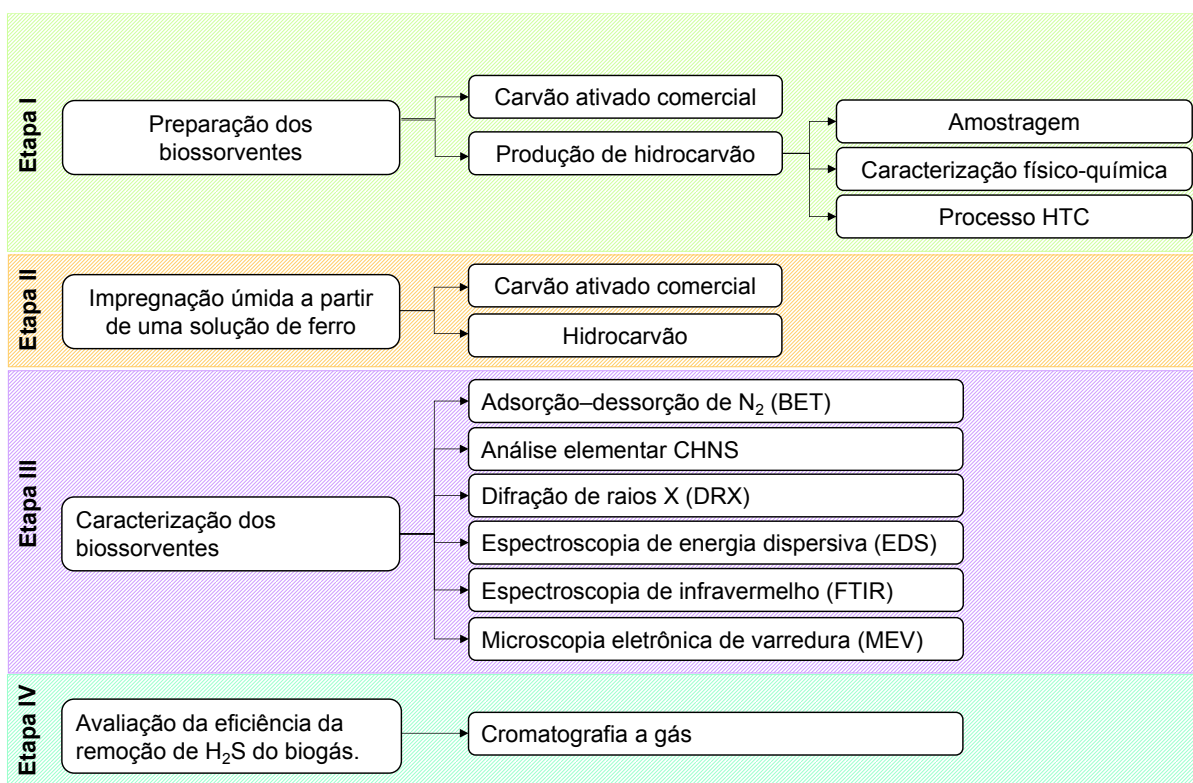
A revisão da literatura enfatizou a crucial necessidade de buscar fontes de energia mais limpas e sustentáveis, ressaltando que a remoção eficiente de contaminantes, como o sulfeto de hidrogênio presente no biogás, representa um desafio que demanda abordagens inovadoras e práticas. A proposta de desenvolver biocarvões e hidrocarvões impregnados com ferro para essa finalidade se alinha diretamente à essa necessidade. A valorização do carvão ativado modificado e hidrocarvões impregnados com metais destacam a busca por materiais de alta eficiência e capacidade de adsorção.

Assim, este projeto se posiciona como um passo significativo em direção ao aprimoramento das tecnologias de refino de biogás, fortalecendo a viabilidade e sustentabilidade dessa fonte energética no Brasil. Ao preencher lacunas identificadas na revisão, o trabalho não só adiciona conhecimento à área, mas também fornece ferramentas práticas para enfrentar desafios reais na busca por uma matriz energética mais limpa e eficiente.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito do Grupo de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (GQMATS) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), na cidade de Londrina, Paraná, com base em uma pesquisa experimental, utilizando o método quantitativo e qualitativo para o desenvolvimento de hidrocarvões obtidos por meio do processo de hidrocarbonização e carvão ativado impregnados com ferro. A capacidade de adsorção dos bioadsorventes foi avaliada frente ao refino de biogás sintético por dessulfurização, etapa de *cleaning*, e estudo do potencial para aplicação industrial em substituição a adsorventes convencionais, tal como o carvão ativado. O desenvolvimento do projeto pode ser compreendido em 4 etapas, apresentadas na Figura 11 a seguir.

FIGURA 11 – Fluxograma das etapas do projeto



FONTE: Autoria própria.

### 3.1 REAGENTES E GASES UTILIZADOS

Cloreto de ferro(III) hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureza >97% (m/m) adquirido da Synth; Ácido nítrico pureza 63% (m/m) adquirido da Neon. Uma mistura de biogás sintético contendo metano ( $\text{CH}_4$ ) 60,0% (v/v), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) 39,70% (v/v) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 0,3% (v/v) ou 3000 ppmv foi fornecida pela empresa White Martins. A mistura sintética foi armazenada em um cilindro de alta pressão de alumínio (tipo ALC) a, aproximadamente, 95-100 bar. Os outros gases utilizados para a cromatografia a gás foram He,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , todos pureza 99,999%. O diluente NaCl, pureza 98,5% (m/m), adquirido da Neon; O tiocianato de potássio (KSCN), pureza >98,5% (m/m), adquirido da Dinâmica. A solução padrão de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ )  $999 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$  adquirido da SpecSol. Todas os reagentes listados são de origem nacional e foram utilizados como recebidos.

### 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA AS SÍNTESES

Nesta seção, abordaremos as matérias-primas essenciais para conduzir as sínteses propostas.

#### 3.2.1 Carvão ativado comercial

Carvão ativado comercial em pó, produzido a partir de pinus (*pinophyta*) da marca Quimidrol, com 50 a 70% dos grãos com granulometria menor que 325 mesh, foi utilizado como controle no presente estudo. Após as sínteses, os materiais produzidos serão chamados de biocarvões ao longo do texto, dada a origem vegetal.



### 3.2.2 Lodo de esgoto

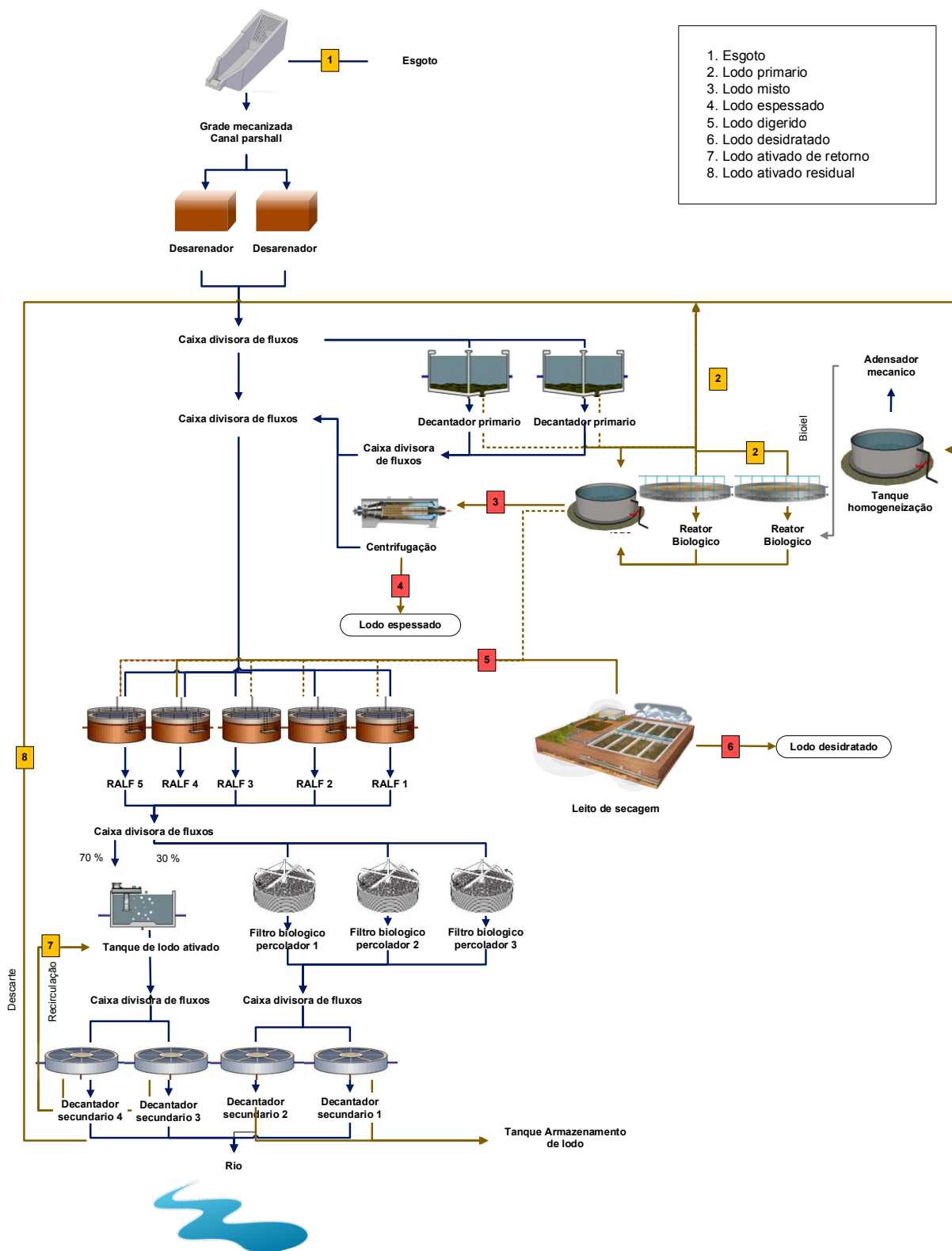
O lodo de esgoto foi coletado na estação municipal de tratamento de esgoto ETE-Sul (SANEPAR), em Londrina (população: 580.870<sup>5</sup>), Brasil. Foram obtidas 4 amostras: 1. Lodo misto coletado no tanque misturador onde são recebidos efluentes do decantador primário e reator biológico; 2. Lodo espessado, o tratamento de espessamento consiste na adição de um polímero orgânico base acrilamida (propenamida >85%, ácido adípico <2,5%, ácido amino sulfônico <2,5%) e desidratação mecânica utilizando um centrifugador; 3. Lodo digerido, no processo RALF (Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado); 4. Lodo desidratado, coletado no leito de secagem (ver Figura 12).

As amostras foram coletadas em sacos de polipropileno sob a supervisão do técnico da Sanepar e armazenadas a 4 °C até sua utilização. Para determinar as características, como teor de umidade e composição orgânica, as amostras foram submetidas a ensaios gravimétricos em estufa a 110 °C e mufla a 550 °C, respectivamente.

---

<sup>5</sup> IBGE, IBGE/ Cidades/ Paraná/ Londrina/ Panorama/ População estimada 2021, 2021. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/londrina/panorama>

FIGURA 12 – Diagrama dos processos da estação municipal de tratamento de esgoto ETE-Sul (SANEPAR), com identificação dos pontos de amostragem do lodo.



FONTE: Autoria própria.

No laboratório, as amostras foram usadas para a determinação do teor de umidade, matéria orgânica, sólidos totais, fixos e voláteis.

#### a) Determinação da umidade

A determinação da umidade de acordo pelo método de secagem por estufa, uma técnica comumente usada para medir o teor de umidade em amostras de solo. Alíquotas de aproximadamente 5 g das amostras de lodo de esgoto foram pesadas em balança analítica (OHAUS, modelo PR-224) e colocadas em cadinhos previamente identificados e pesados, obtendo-se assim a massa do cadinho sem a amostra e a massa do cadinho com a amostra natural. Em seguida as amostras foram levadas à estufa a 110 °C permanecendo por um período de 4 h (ABNT, 2016). Após a retirada das amostras da estufa, deixou-se esfriar no dessecador e foram posteriormente pesadas, obtendo se assim a massa do cadinho com a amostra seca a 110 °C. Por meio da equação (8) foi possível determinar a umidade das amostras

$$Umidade (\%) = \frac{(M_2 - M_3)}{(M_2 - M_1)} * 100 \quad (8)$$

Em que:

$M_1$  = Massa do cadinho sem amostra tratado por 2 h (g);

$M_2$  = Massa do cadinho com amostra (g);

$M_3$  = Massa do cadinho com amostra seca a 110 °C por 4 h (g).

### **b) Determinação da Matéria Orgânica**

Aproveitando o mesmo cadinho utilizado na determinação da umidade, foi efetuada a análise da matéria orgânica total pelo método da perda por ignição proposta por KIEHL (1985). O cadinho com a amostra seca a 110 °C foi seca novamente na mufla a uma faixa de temperatura de 550 °C por 2 h. Em seguida, foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado, obtendo-se assim o valor  $M_4$ . A matéria orgânica pode assim ser calculada pela equação (9):

$$\text{Matéria orgânica (\%)} = \frac{(M_3 - M_4)}{(M_2 - M_3)} * 100 \quad (9)$$

Em que:

$M_4$  = Massa do cadinho com amostra seca a 550 °C por 2 h (g).

### **c) Determinação de Sólidos Totais**

Inicialmente o cadinho de porcelana foi preparado colocando-o vazio na mufla a  $(550 \pm 50)$  °C por 1 h, deixado esfriar no dessecador, à temperatura ambiente e posteriormente pesado. Em seguida foi transferido para o cadinho uma porção homogênea de amostra de 5 g. A amostra foi seca em estufa entre 103 e 105 °C por 4 h, esfriada a temperatura ambiente em dessecador e pesada imediatamente. Assim a determinação de sólidos totais pode ser obtida por meio da diferença entre a massa inicial de amostra e a massa obtida da amostra após a secagem (ABNT, 1989).

$$\text{Sólidos totais (\%)} = \frac{(A - B)}{M} * 100 \quad (10)$$

Em que:

A = Massa do cadinho com amostra seca a 105°C por 4 h (g);

B = Massa do cadinho sem amostra tratado por 1 h (g);

M = Massa da amostra (g).

#### **d) Determinação de Sólidos Fixos**

O resíduo, obtido na determinação dos sólidos totais, foi submetido à calcinação a (550 ± 50) °C por 1 h, esfriado à temperatura ambiente em dessecador e pesado imediatamente. A determinação dos sólidos fixos foi realizada com a equação (11) (ABNT, 1989).

$$\text{Sólidos fixos (\%)} = \frac{(C-B)}{M} * 100 \quad (11)$$

Em que:

C = Massa do cadinho com amostra seca a 550°C por 1 h (g);

B = Massa do cadinho sem amostra tratado por 1 h (g);

M = Massa da amostra (g).

#### **e) Determinação de Sólidos Voláteis**

O teor de sólidos totais foi determinado por meio da diferença entre os sólidos totais e sólidos fixos (ABNT, 1989).

$$\text{Sólidos voláteis (\%)} = \text{Sólidos totais (\%)} - \text{Sólidos fixos (\%)} \quad (12)$$

### 3.2.3 Resíduo ácido de decapagem (RAD)

O RAD foi obtido de uma empresa em frascos de polipropileno localizada em Apucarana-PR. O RAD foi previamente caracterizado por nosso grupo de pesquisa (GQMATs) (Cunha et al., 2021), quanto à acidez (teor de H<sup>+</sup>), densidade e teor de metais e os resultados são apresentados na Tabela 5. Para as reações de hidrocarbonização, o RAD foi filtrado sob vácuo para remoção das impurezas grosseiras (visíveis a olho nu).

TABELA 5 – Caracterização para o resíduo de galvanoplastia

Teor de HCl (% m/m)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Teor de metais				
		Fe (% m/m)	Zn (% m/m)	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Ni (mg L <sup>-1</sup> )
1,21± 0,032	1,82 ± 0,10	10,8 ± 0,76	7,42 ± 0,52	26,6 ± 1,9	73,4 ± 5,20	14,0 ± 0,99

FONTE: Cunha et al. (2021).

LEGENDA: <sup>a)</sup> A acidez foi expressada como teor de H<sup>+</sup> e corresponde diretamente ao teor de HCl livre no meio aquoso. <sup>b)</sup> Os desvios padrão para o teor de metais foram calculados com base na média de medições triplicadas por AAS.

## 3.3 PREPARO DOS BIOSSORVENTES

Foram preparados dois biossorventes: carvão ativado comercial impregnado com FeCl<sub>3</sub> e hidrocarvão impregnado *in situ* com ferro.

### 3.3.1 Impregnação do carvão ativado com ferro

A impregnação do carvão ativado comercial (CAC) com ferro foi realizada com base na metodologia descrita por Choudhury e Lansing (2020), com algumas modificações. Aproximadamente 2,0 g de CAC foi adicionado a um frasco Erlenmeyer

contendo 60 mL de solução ácida de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  igual a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , dissolvido em uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  a 1,0% (v/v). A escolha de um meio ácido é crucial para garantir a estabilidade do ferro em solução. Em ambientes ácidos, os íons de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) têm menor tendência a precipitar ou formar compostos insolúveis. Essa condição é essencial, especialmente em processos como a impregnação em carvão ativado, onde a presença contínua de íons de ferro na solução é fundamental para o sucesso do procedimento. Portanto, o ácido nítrico é adicionado para criar um ambiente ácido e assegurar que o ferro permaneça em forma solúvel, pronta para ser incorporado no carvão ativado de maneira eficaz.

O frasco Erlenmeyer contendo o CA e a solução ácida de ferro foi levado a um sistema sob agitação magnética ( $\sim 500 \text{ rpm}$ ), por um tempo controlado de 5, 15, 60, 180 e 300 min, para determinar o tempo de contato que mais favorece o processo de impregnação com ferro. Em seguida, os carvões impregnados foram filtrados, utilizando um filtro-seringa de nylon de  $0,45 \mu\text{m}$  e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV-Vis para monitorar a concentração de íons de ferro(III) por meio da formação do complexo vermelho pentaqua(tiocianato-N)ferro(III)  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  com  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ . Para o cálculo da concentração de ferro(III) restante no sobrenadante, foi considerada a Equação 13:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_1) * V}{m} \quad (13)$$

Em que:

$q_e$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial de ferro(III) ( $\text{mgFe L}^{-1}$ );

$C_1$  = concentração de ferro(III) no equilíbrio ( $\text{mgFe L}^{-1}$ );

V = volume de solução ácida de ferro(III) (L);

m = massa de adsorvente (g).

A Tabela 6 apresenta as condições experimentais para utilizadas nos experimentos de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  para preparo dos carvões ativados impregnados.

TABELA 6 – Condições experimentais utilizadas nos experimentos de impregnação do CAC com  $\text{Fe}^{3+}$  considerando concentração inicial  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e volume de solução ácida de ferro de 60 mL

<b>Massa de CAC</b>	<b>Tempo de agitação</b>
<b>(g)</b>	<b>(min)</b>
2,05	5
2,03	15
2,02	60
2,03	180
2,05	300

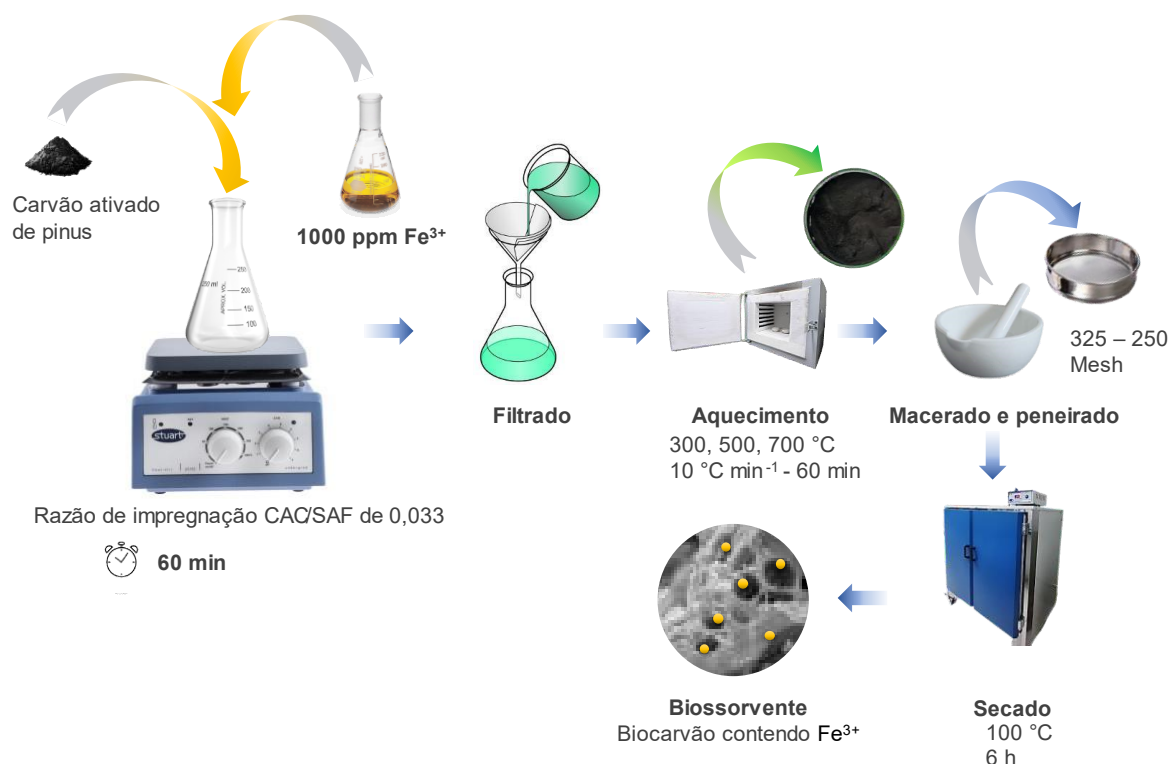
FONTE: A autoria própria.

Selecionado o tempo de agitação que levou à maior concentração de ferro no CAC (ver seção Resultados e Discussão), uma massa maior de CAC impregnado com ferro foi preparada para possibilitar a obtenção dos materiais tratados termicamente. Nessa etapa foram impregnados 20,0 g de CAC com 600 mL de solução ácida de  $\text{Fe}^{3+}$  (SAF), e deixado em agitação por 60 min. Em seguida, o material foi tratado termicamente a 300, 500 e 700 °C durante 60 min, sob taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em um forno tipo mufla (JUNG modelo LF04212) para avaliar a influência da temperatura nas propriedades texturais dos adsorventes. Após a etapa anterior, o material foi submetido a um processo de maceração e peneiração utilizando peneiras de 325 – 250 Mesh para classificar e separar partículas com diferentes tamanhos. Em



seguida, foi submetido à secagem em uma estufa (SOLAB modelo SL-100) a 100 °C durante a noite. Após isso, os materiais (biocarvões) foram colocados em frascos de polipropileno e armazenados no dessecador até o momento do uso; as amostras foram armazenadas e rotuladas como C300Fe, C500Fe e C700Fe. Como referência para os testes de dessulfurização, foi considerada uma amostra rotulada como C100 (carvão ativado comercial sem impregnação com ferro, submetido apenas à secagem a 100 °C por 60 min, além do C300 (carvão ativado comercial sem impregnação com ferro, submetido ao tratamento térmico a 300°C). A Figura 13, mostra o protocolo para a preparação do material.

FIGURA 13 – Processo de impregnação de ferro no material adsorvente



FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: SAF: Solução ácida de ferro, CAC: Carvão ativado comercial.

A Tabela 7 apresenta o descritivo de cada material considerado como biocarvões preparados a partir do carvão ativado comercial por meio de impregnação e tratamento térmico.

TABELA 7 – Descrição dos biossorventes de acordo a nomenclatura

<b>Nomenclatura</b>	<b>Material</b>
C100	CAC apenas seco a 100 °C
C300	CAC tratado a 300 °C
C300Fe	CAC impregnado com Fe <sup>3+</sup> e tratado a 300 °C
C500Fe	CAC impregnado com Fe <sup>3+</sup> e tratado a 500 °C
C700Fe	CAC impregnado com Fe <sup>3+</sup> e tratado a 700 °C

FONTE: Autoria própria.

### 3.3.2 Preparo dos hidrocarvões impregnado com ferro *in situ*

No tratamento de carbonização hidrotérmica foi seguida a metodologia descrita por SILVEIRA (2022), adaptada ao presente projeto. As reações hidrotérmicas foram realizadas em um reator de batelada de aço inoxidável (AISI 304), contendo em seu interior um vaso de teflon de 270 mL de volume útil. Uma série de experimentos foi realizada seguindo o desenho experimental fatorial 2<sup>3</sup> (Tabela 8) com tempo de reação de 60 e 180 min, temperatura de 180 e 230 °C e razão mássica de resíduo de galvânico (RAD) e lodo de esgoto centrifugado (RAD/LEC) de 5 e 7. RAD/LEC refere-se à razão mássica entre o resíduo de decapagem química e lodo de esgoto base seca. Ao final do processo, obtiveram-se oito hidrocarvões a partir de lodo de esgoto e RAD de acordo ao planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Tabela 8). Essas condições experimentais foram escolhidas pensando em um possível escalonamento de produção, com tempo relativamente curtos e temperaturas facilmente atingíveis.

TABELA 8 – Planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para a síntese dos hidrocarvões na presença de RAD

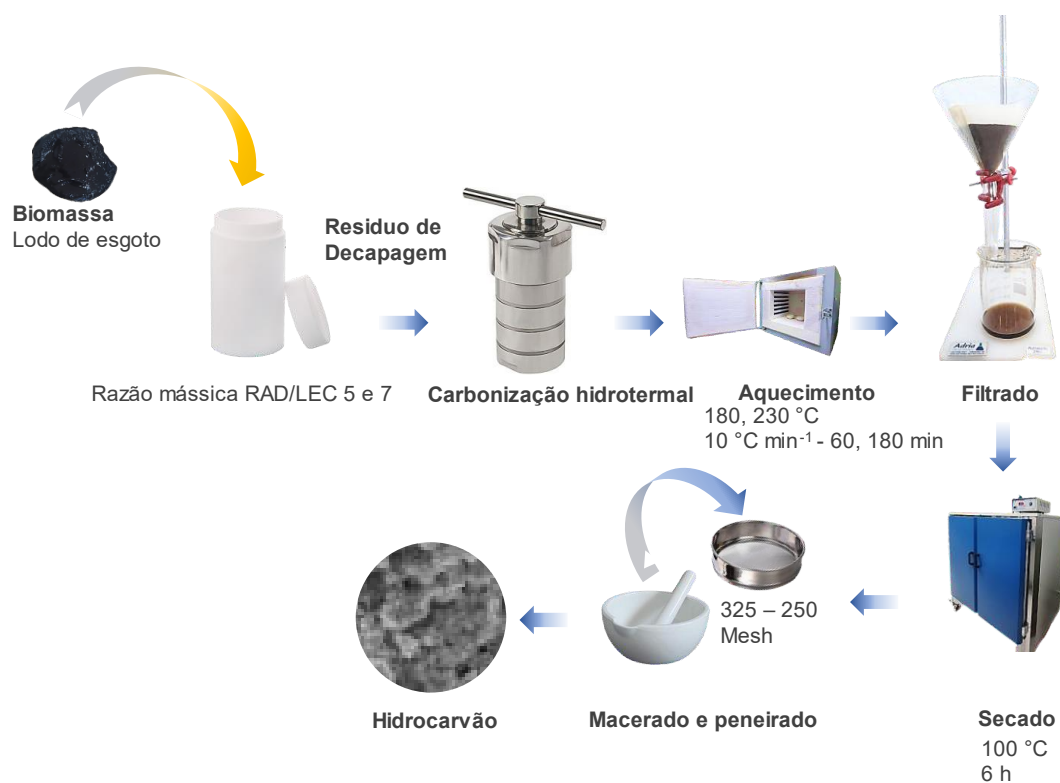
Nomenclatura	Condições experimentais		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	RAD/LEC razão mássica
HC-1	180	60	5
HC-2	180	60	7
HC-3	180	180	5
HC-4	180	180	7
HC-5	230	180	5
HC-6	230	180	7
HC-7	230	60	7
HC-8	230	60	5

FONTE: Autoria própria.

Para cada experimento, o reator foi carregado com 50,0 g de lodo desidratado, cuja umidade era de 77,7% e o volume adequado de RAD (16 e 40 mL) a depender da razão mássica RAD/LEC desejada. O reator carregado foi colocado em um forno mufla seguindo uma configuração de programação com taxa de temperatura de 10°C min<sup>-1</sup> (Tabela 8). As quantidades de lodo de esgoto e água necessária no processo em cada reação foram escolhidas de acordo com Silveira et al., (2022).

Após o tratamento térmico, o frasco foi resfriado até a temperatura ambiente e submetido a um processo de filtração a vácuo usando um papel com retenção de partículas 4-12 µm. Isso permitiu a separação das fases líquida e sólida. A fase sólida, representada pelo pó de cor preta referente ao hidrocarvão, foi seco a 110°C durante 4 h. Em seguida, foi pesado para cálculo de rendimento mássico, devidamente identificado (HC-1 até HC-8) e armazenado. O processo de síntese pode ser visto na Figura 14.

FIGURA 14 – Processo de produção de hidrocarvão impregnado com ferro proveniente do RAD



FONTE: Autoria própria.

A pressão interna do reator pode ser estimada com a equação de Antoine (THOMSON, 1946), Equação 14, de acordo com a temperatura (T, °C):

$$P = e^{A \frac{B}{T+C}} \quad (14)$$

Em que:

A= 8,14019, B= 1810,94, C= 244,485 são as constantes para água na temperatura na faixa 99 – 374 °C;

Para a temperatura de 180 °C estimou-se a pressão de saturação de 9,97 bar.

Para a temperatura de 230 °C estimou-se a pressão de saturação de 28,08 bar.

O rendimento mássico dos hidrocarbões foi estimado por meio da Equação 15:

$$R (\%) = \frac{m_H}{m_L} * 100 \quad (15)$$

Em que:

R = rendimento mássico de hidrocarbão (% m/m);

$m_H$  = massa de hidrocarbão seco (g);

$m_L$  = massa de lodo seco (g).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

A caracterização dos carvões impregnados produzidos foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), adsorção–dessorção de N<sub>2</sub> (BET), difração de raios X (DRX) e espectroscopia UV-Vis. A análise por cromatografia a gás foi utilizada para a determinação da capacidade de adsorção dos biossorventes.

As análises de MEV/EDS, DRX e UV-Vis foram realizadas no Laboratório Multiusuário da UTFPR Campus Londrina. A análise de FTIR foram realizadas no Departamento de Química da UTFPR Campus Londrina. As análises de BET foram realizadas sob os cuidados da doutoranda Luciane Effting, do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, devido a parceria estabelecida com o Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

A análise de difração de raios X em pó (DRX) foi realizada em um difratômetro Bruker D2 Phaser operando a 30 kV e 40 mA com radiação de cobre (Cu-K $\alpha$ =0,15418 nm) na faixa de 10-70° com velocidade de aquisição de 2°min<sup>-1</sup>. A microscopia

eletrônica de varredura (MEV) foi registrada em um FE-SEM, modelo VEGA 4 da TESCAN, correspondente a um sistema de emissão termiônica de tungstênio, adequado para operações de alto e baixo vácuo com tensão de aceleração de 200V-30kV, e com um espectrômetro EDS acoplado. As medidas foram realizadas com potencial de aceleração de 15 a 30 kV sob alto vácuo. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro (pulverização catódica - Denton Vacuum Desk V, usando uma corrente de 30 mA por um período de 2 min). Os sinais referentes ao metal ouro foram suprimidos pelo tratamento de dados do software Tescan Essence.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum Two na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram coletados com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acúmulo de 16 varreduras.

A análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foi realizada para medir a área específica, o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros dos carvões. Para isso, os métodos BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) foram aplicados às isotermas de dessorção de nitrogênio correspondentes, que foram coletadas em um analisador automático de fisissorção ASAP 2020 N da Micrometrics a 77 K. As amostras foram previamente degaseificadas por tratamento a 180 °C até que a pressão do sistema atingisse 10 $\mu\text{mHg}$ . Os dados de adsorção de nitrogênio foram obtidos usando aproximadamente 0,1 g da amostra.

A análise UV-Vis foi realizada em um espectrofotômetro Biochrom modelo S60 Libra em  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$  com resolução de 2 nm.

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) foi realizada em um equipamento marca Perkin Elmer, modelo Serie II 2400. As amostras

(1-2 mg) foram pesadas em uma microbalança marca Perkin Elmer modelo Provectus 6500 em cadinho de estanho. Em seguida, o cadinho foi fechado e submetido a análise.

A análise por cromatografia ocorreu em um cromatógrafo a gás (CG) marca Agilent modelo 7820A, equipado com detector por condutividade térmica (TCD). As principais condições de análise do CG foram: coluna HP-Plot Q, 0,53 mm x 30 m; gás de arraste hélio; vazão 8,6 mL min<sup>-1</sup>; temperatura 60 °C; forno Ti = 60 °C (2 min), 30 °C min<sup>-1</sup>, Tf = 240 °C (1 min); detector TCD 250 °C; injeção modo splitless; volume de amostra 250,0 µL. A retirada de alíquota de cada vial foi feita a cada 15 minutos até atingir o tempo de equilíbrio entre as fases sólida e gasosa. Todos os dados foram tratados com o auxílio do software Origin 2016.

### 3.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS PREPARADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS

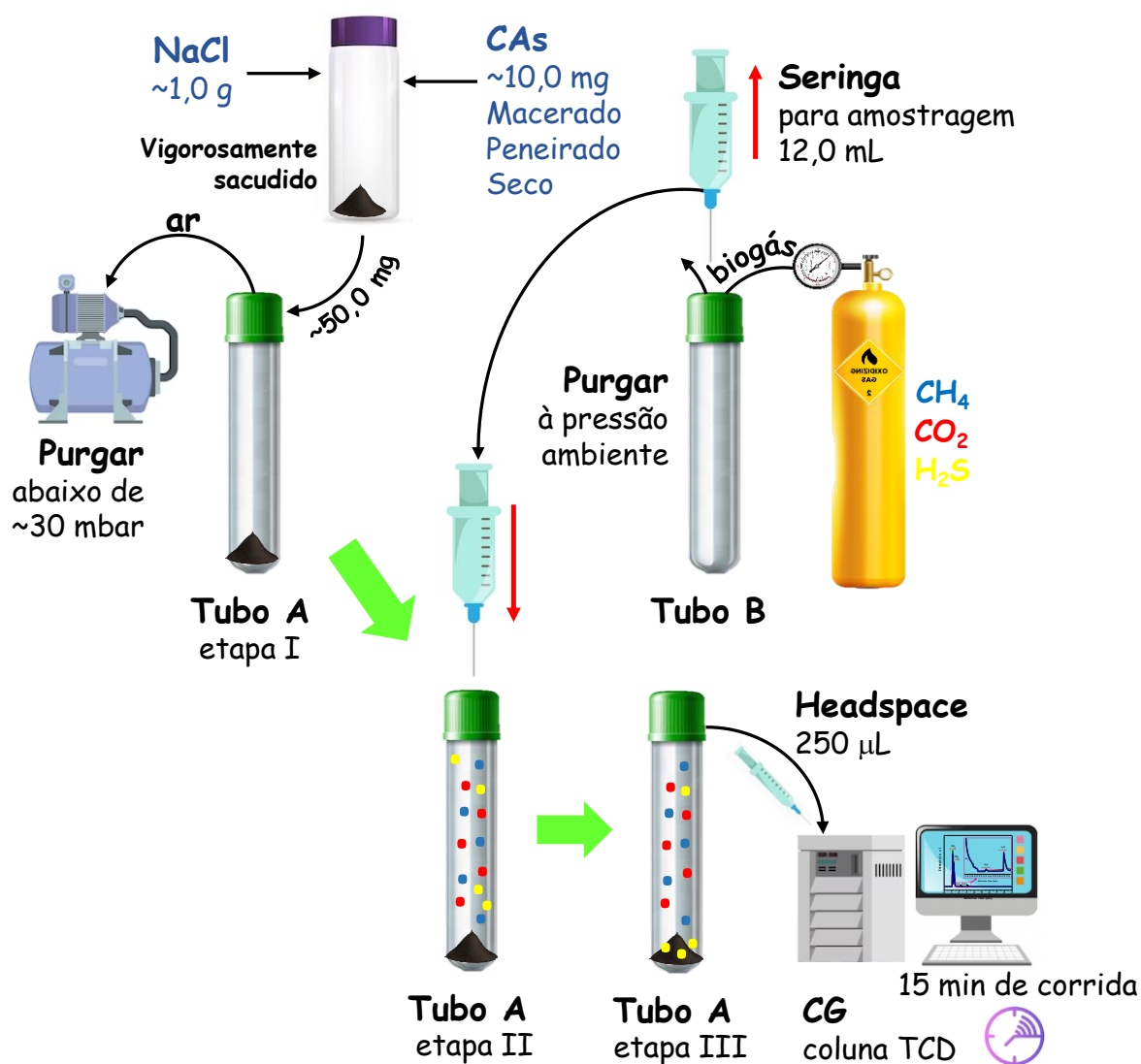
Os materiais tiveram sua capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S da mistura gasosa (biogás sintético) avaliada em experimentos arranjados em sistema estático (batelada). Embora a abordagem de fluxo contínuo em coluna de leito fixo possa ser a melhor forma de simular as condições reais de operação, a capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S das amostras pôde ser determinada em experimentos em batelada, simulando o equilíbrio de transferência de massa existente em um sistema de adsorção por oscilação de pressão. Além disso, essa abordagem pode permitir uma redução significativa de custos devido ao menor consumo de mistura gasosa sintética. Para os experimentos, todas as amostras de cada material preparado foram trituradas e peneiradas para controle da granulometria em malhas 325 – 250 Mesh.

Posteriormente, foram tratadas em estufa (SOLAB modelo SL-100) a 100 °C durante 60 min para remoção da umidade. Após resfriamento até a temperatura ambiente em um dessecador. Cada amostra foi diluída com NaCl seco e mantido em dessecador, por um fator de diluição próximo a 100 (10,0 mg de amostra mais 1,0 g de NaCl diluente). A diluição com NaCl é feita para facilitar a manipulação e garantir a pesagem em uma faixa confiável da balança analítica com resolução de 0,1 mg (Ohaus PR224BR/E). Tanto a amostra quanto o diluente foram colocados juntos em um frasco com tampa e agitados manualmente por 1 minuto para formar uma mistura acinzentada aparentemente homogênea. Cada amostra diluída foi pesada (50 mg da mistura diluída) em tubos vial marca Labco Exetainer de 12 mL, com tampa rosqueável dotada de septo clorobutílico. A pressão do ar dentro do tubo foi reduzida para ~30 mbar durante 1 minuto com o auxílio de uma bomba de vácuo e uma agulha de aço inoxidável (Tubo A). Em seguida, outro tubo selado (Tubo B) teve seu conteúdo interno purgado por um fluxo suave de biogás sintético. Depois de alguns segundos, 12,0 mL de biogás sintético foram cuidadosamente coletados durante a purga para garantir a estabilidade da pressão ambiente e imediatamente transferidos para o Tubo A. O tempo de contato entre as amostras diluídas e o biogás sintético começou a ser registrado e o processo de adsorção foi monitorado com amostragem periódica pela técnica *headspace* em intervalos de 15 minutos usando uma seringa *gastight* e injeções sucessivas em um cromatógrafo a gás até que a concentração de H<sub>2</sub>S permanecesse constante por pelo menos três injeções consecutivas. Um teste em branco foi realizado seguindo os mesmos protocolos descritos acima, porém, usando um excesso de 50,0 mg do diluente (NaCl) em um tubo de controle para comprovar a inércia do diluente. Por esse motivo, algumas alíquotas foram do tubo de controle para



análise de CG após 250 minutos de contato com o biogás sintético. O sistema laboratorial para o processo de adsorção encontra-se descrito na Figura 15.

FIGURA 15 – Esquema dos equipamentos para o processo de adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  nos adsorventes produzidos



FONTE: Autoria própria.

O teste descrito anteriormente foi repetido para todas as amostras de biocarvão impregnadas com ferro (C300Fe, C500Fe, C700Fe), carvão ativado sem ferro (C100) e carvão ativado tratado a 300 °C (C300), considerados como materiais para comparação, além dos oito hidrocarvões preparados.

A capacidade de adsorção do H<sub>2</sub>S ( $q_e$ ) foi calculada pela equação 16, adaptada ao comportamento de uma mistura de gases ideais com pressão inicial ~1,013 bar e temperatura constante a 298 K. De acordo com a equação de Clapeyron para gases ideais, a pressão dentro do tubo deve diminuir com a diminuição do número de mols da mistura gasosa, o que é esperado após cada alíquota retirada do tubo. A partir da diferença entre a massa inicial e a massa restante de H<sub>2</sub>S, verificou-se que é possível calcular a massa de H<sub>2</sub>S adsorvida nos materiais avaliados de acordo com a Equação 16.

$$q_{H_2S} = \frac{\left\{ n_{H_2S} \text{ inicial} - \left[ \left( \frac{A_{H_2S}}{A_{Total}} \right) \text{ reac} \times \left( \frac{A_{Total}}{A_{H_2S}} \right) \text{ std} \times n_{H_2S} \text{ inicial} \right] \times MM \right\}}{m_{ads}} \quad (16)$$

Em que:

$q_{H_2S}$  = Capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$n_{H_2S} \text{ inicial}$  = Moles de H<sub>2</sub>S contidos em 12,0 mL de mistura gasosa padrão a 1,013 Bar e 298,15 K;

$\left( \frac{A_{H_2S}}{A_{Total}} \right) \text{ reac}$  = Razão de área entre a área de H<sub>2</sub>S e a área total de uma determinada reação;

$\left( \frac{A_{Total}}{A_{H_2S}} \right) \text{ std}$  = Razão de área entre a área de H<sub>2</sub>S e a área total da mistura padrão;

$MM$  = Massa molar de H<sub>2</sub>S (34,100 mg mol<sup>-1</sup>);

$m_{ads}$  = Massa do adsorvente (g).

### 3.5.1 Dessorção e regeneração dos biossorventes

O procedimento para dessorção foi realizado da seguinte forma: o material saturado teve seu compartimento de vidro (tubo) aberto e levado a estufa para aquecimento a 100 °C durante 60 min a fim de avaliar a reativação do adsorvente. Em seguida, o tubo de vidro foi resfriado em um dessecador e submetido ao procedimento descrito anteriormente para novos ciclos de adsorção.

### 3.5.2 Modelos cinéticos de adsorção de H<sub>2</sub>S

Neste trabalho, três modelos cinéticos não lineares foram utilizados para avaliar os experimentos de dessulfurização: pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e modelo de Bangham (GEORGIADIS et al., 2021). Para todos os casos, o algoritmo de iteração usado foi a regressão de distância ortogonal e as formas não lineares de cada modelo são exibidas nas Equações 17-19.

#### (a) Modelo de pseudo-primeira ordem (PPO)

Baseado na suposição de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção livres, há formação de monocamada e permite interações reversíveis com um equilíbrio sendo estabelecido entre gás e superfícies sólidas (LOGANATHAN et al., 2014). A expressão de taxa associada ao processo pode então ser expressa como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

Em que:

$q_t$  e  $q_e$  representam quantidade de  $H_2S$  adsorvido ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) e após o equilíbrio da adsorção, respectivamente;  $k_1$  ( $min^{-1}$ ) representa a constante de taxa de pseudo-primeira ordem.

#### (b) Modelo de pseudo-segunda ordem (PSO)

Esse modelo cinético assume que a etapa de controle de taxa é mais provável de envolver interações químicas que levam à ligação do gás à superfície por forte ligação covalente (LOGANATHAN et al., 2014).

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + q_e * k_2 * t} \quad (18)$$

Em que:

$q_t$  e  $q_e$  são a quantidade de  $H_2S$  adsorvido ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) e após o equilíbrio da adsorção, respectivamente;  $k_2$  é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem ( $g\ mg^{-1}min^{-1}$ ).

#### (c) Modelo de Bangham

O modelo cinético de Bangham supõe que o processo de adsorção é limitado pela dificuldade de difusão das moléculas pelos microporos de um material (SINGH; MAJUMDER, 2016).

$$q_t = q_e [1 - (e^{-k_b t^n})] \quad (19)$$

Em que:

$q_t$  e  $q_e$  são a quantidade de H<sub>2</sub>S adsorvido (mg g<sup>-1</sup>) no tempo  $t$  (min) e após o equilíbrio da adsorção, respectivamente;  $k_b$  (min<sup>-n</sup>) e  $n$  são as constantes de Bangham;  $t$  é o tempo decorrido para a reação de adsorção (min).

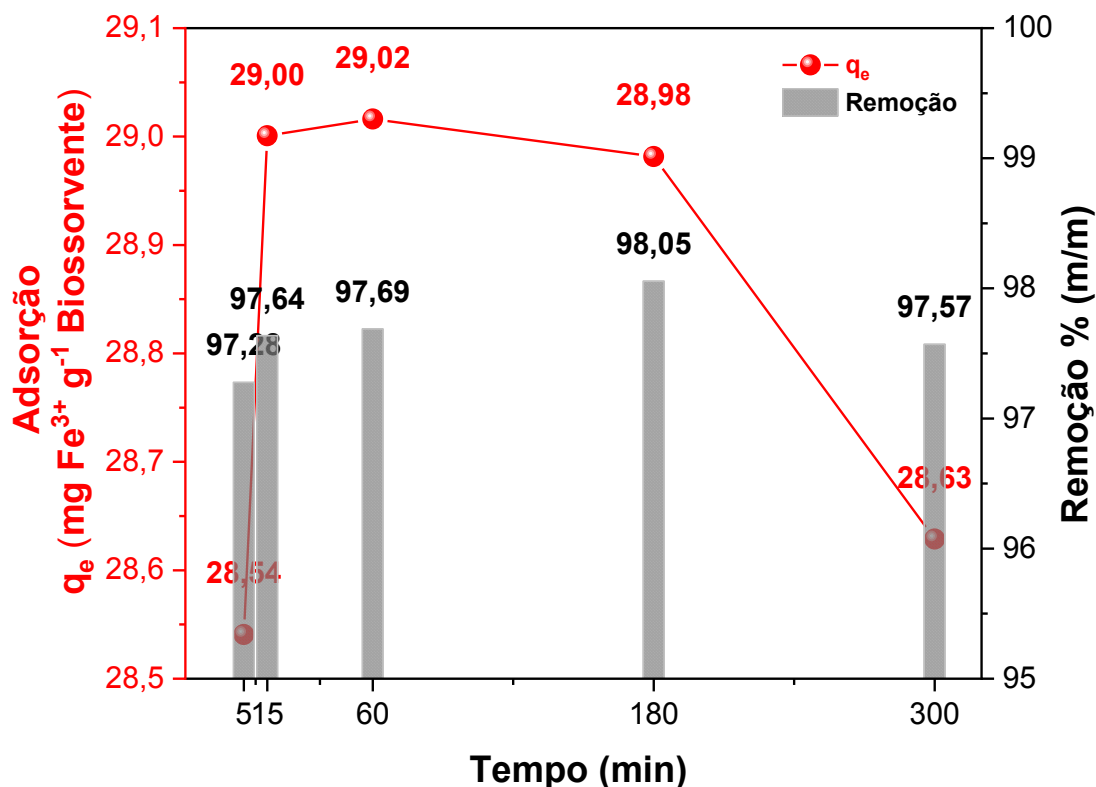
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MODIFICAÇÃO DO CARVAO ATIVADO: IMPREGNAÇÃO COM FERRO E TRATAMENTO TÉRMICO

#### 4.1.1 Influência do tempo de impregnação

A Figura 16 apresenta a capacidade de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  no carvão ativado comercial (CAC) para uma concentração inicial de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , pH na faixa de 1-2 e com variação do tempo de agitação. Os resultados mostram que uma variação no tempo de agitação não modifica significativamente a adsorção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no CAC, sendo que 5 minutos de agitação foram suficientes para a adsorção do ferro equivalente àquela obtida em tempos mais longos. Entretanto, embora o tempo de impregnação tenha pouca influência na capacidade de adsorção de  $\text{Fe}^{3+}$  no CAC, é necessário apenas garantir que o CAC e a solução possam ser totalmente misturados. Portanto, selecionou-se a condição de 60 min de contato, pois foi o tempo que proporcionou a maior massa de  $\text{Fe}^{3+}$  por unidade de massa do carvão ativado ( $29,02 \text{ mg Fe g}^{-1} \text{ CAC}$ ).

FIGURA 16 – Capacidade de adsorção de ferro(III) em carvão ativado comercial. Concentração inicial da solução de  $\text{Fe}^{3+}$  = 1000  $\text{mg L}^{-1}$ ; Biossorvente = CAC



FONTE: Autoria própria.

A capacidade máxima de adsorção de ferro(III) no CAC ( $29,02 \pm 0,02 \text{ mg g}^{-1}$ ) é comparável ao resultado obtido por Chang et al., (2010) e Kalaruban et al., (2019), que encontraram valores que variam de 19 a 26  $\text{mgFe g}^{-1}$  utilizando carvão ativado granular. Entretanto, Silveira et al. (2022) obteve um valor superior, 178  $\text{mg g}^{-1}$  utilizando carvão ativado comercial em condições fortemente ácidas. De fato, a variação da capacidade de adsorção de ferro no carvão ativado é altamente dependente das características do material utilizado, como área específica, tamanho e volume de poros, nível de tratamento térmico recebido antes da impregnação, entre outros. Dessa forma, espera-se que a capacidade de adsorção abranja uma extensa faixa de resultados possíveis.

#### 4.1.2 Influência da temperatura do tratamento térmico

Com o aumento da temperatura do tratamento térmico (300, 500 e 700 °C), a perda de massa também aumentou, o que é esperado devido à decomposição térmica de compostos orgânicos submetidos a um aquecimento intenso sob atmosfera rica em O<sub>2</sub>. Com isso, verificou-se um aumento resultante no teor de ferro nos biocarvões produzidos a partir do CAC tratado (Tabela 9). Assim, a perda de massa de 15,1% descrita pelo biocarvão C300Fe foi responsável pelo aumento do teor de ferro estimado de 29 para 33,9 mg g<sup>-1</sup>. Além disso, devido à intensidade do tratamento realizado nos biocarvões C500Fe e C700Fe, esses materiais apresentaram um aumento mais significativo de seu teor de ferro, atingindo 104,7 e 137,1 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Apesar disso, uma simples previsão sobre o aumento da carga de ferro só permite dar uma noção da quantidade de ferro no material *bulk*, mas não fornece quantidade acessível para os processos de adsorção. Uma melhor compreensão sobre isso fica mais clara quando a caracterização dos biocarvões é realizada (ver Seção 4.1.3).

TABELA 9 – Estimativa de teor de ferro nos biocarvões após a perda de massa observada durante o tratamento térmico

<b>Amostra</b>	<b>Perda de massa<sup>a</sup></b> <b>(%)</b>	<b>Teor de ferro<sup>b</sup></b> <b>(mg g<sup>-1</sup>)</b>
C100	9,89	-
C300Fe	15,1	33,9
C500Fe	72,5	104,7
C700Fe	79,0	137,1

FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: <sup>a</sup> Obtido por análise gravimétrica; <sup>b</sup> Estimativa de acordo com a perda de massa durante o tratamento térmico. O teor inicial de ferro foi determinado como 28,8±0,20 mgFe g<sup>-1</sup> por espectroscopia UV-Vis.



#### 4.1.3 Caracterização dos biocarvões produzidos a partir do carvão ativado comercial

A caracterização dos biocarvões é um passo crucial para entender suas propriedades físicas e químicas, o que, por sua vez, influencia diretamente suas aplicações potenciais. Nesta seção, serão apresentadas cinco técnicas fundamentais de caracterização: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise de Área Superficial e Porosidade (BET), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). A combinação dessas análises proporciona uma compreensão abrangente e aprofundada das características dos biocarvões produzidos a partir do carvão ativado comercial.

##### 4.1.3.1 Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)

A propriedade mais importante do carvão ativado é sua capacidade de adsorção, que está relacionada diretamente à sua área específica e à sua estrutura de poros. Em geral, quanto maior a área específica do material, maior sua capacidade de adsorção.

A Tabela 10 resume as propriedades texturais avaliadas pelos métodos BET e BJH. O tipo de tratamento térmico aplicado aos biocarvões impregnados influenciou significativamente nas propriedades texturais. Inicialmente, o biocarvão seco (C100) apresentou área específica de 325,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que é um pouco menor do que a faixa típica relatada pela literatura para carvões ativados de 500-2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (FAHMI et al., 2019), bem como em relação às áreas que esse tipo de material pode atingir (~3500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), se as condições de síntese forem otimizadas (MA et al., 2020). Além disso, o C100 apresentou 172,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (53% da área total), referente aos microporos ( $S_{\text{micro}}$ ) e

153,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (47% da área total), referente à área externa ( $S_{ext}$ ), que é interpretada como a área fora dos poros. O tamanho médio dos poros foi de 1,53 nm, confirmando a predominância de microporos, e o volume médio dos poros foi de 0,25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Os adsorventes dotados de microporos são adequados para a adsorção de gases (YUSUF et al., 2019).

A Tabela 10 também mostra que o aumento da temperatura do tratamento térmico até 300°C ao ar levou a um aumento notável da área específica, como o C300 atingindo 479,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, acompanhado de um aumento do volume de poros (0,32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) e uma ligeira diminuição do tamanho médio dos poros (1,36 nm). Dada a variabilidade nas distribuições de tamanho de poros e nas formas possíveis, incluindo a presença de poros cônicos, os achados indicam que o tratamento térmico resultou em uma erosão na superfície das partículas de carvão ativado, revelando áreas com microporos de dimensões reduzidas. Ademais, é plausível que novos microporos tenham sido formados. O ganho na área específica foi ainda mais evidente para o material C300Fe (533,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 64% maior do que o C100), aquele tratado termicamente na presença de espécies de ferro. Seu tamanho médio de poro (1,37 nm) era muito próximo daquele apresentado pelo C300. No entanto, seu volume de poros foi ligeiramente maior do que o C300, indicando que apesar da perda de massa de 15,1% (Tabela 10), as espécies de ferro contribuíram para a formação de novos poros e aprofundamento dos já existentes. O tratamento térmico a 500 °C para o C500Fe não causou uma redução significativa em sua  $S_{BET}$  (317,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e em seu volume de poros (0,22 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) em comparação com o C100, ao parecer a alta perda de massa (72,5% em peso) foi compensada pelo ganho em porosidade. Por outro lado, uma queda significativa em temperaturas mais altas foi observada para o C700Fe, com a área específica total ( $S_{BET}$ ) diminuindo para 236,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o volume

de poros para  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Além disso, a diminuição da relação  $S_{\text{ext}}/S_{\text{BET}}$  apresentada pelos CAs modificados (de 47,1 para ~30%) e, conseqüentemente, o aumento na relação  $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$  (de 53,1 para ~70%), ocorreu devido ao aparecimento de poros micrométricos, representados na Figura 18 (consulte a análise MEV), de tamanho excepcionalmente grande, de aproximadamente 5-15  $\mu\text{m}$ . As paredes desses. Espera-se que as paredes desses "poros grandes" estejam cheias de microporos interconectados ( $< 2 \text{ nm}$ ), originalmente poros fechados, que foram conectados devido à intensa abrasão causada pela combinação de alta temperatura e espécies de ferro.

Em geral, o volume médio dos poros mostrou uma relação diretamente proporcional com a área específica dos materiais. Além disso, os resultados experimentais sugerem que o tratamento térmico influencia significativamente as características do carvão ativado. Portanto, é crucial selecionar a temperatura apropriada para a produção de carvão ativado impregnado, visando a obtenção da maior área de superfície e volume de poros. Isso se deve à relação direta entre a capacidade de adsorção e a área de superfície específica, onde uma maior área de superfície resulta em uma maior quantidade de sítios ativos de adsorção (FRANÇOIS et al., 2023).

TABELA 10 – Parâmetros de textura obtidos para os materiais, incluindo microporos, áreas externas e específicas BET, tamanho médio dos poros e volume médio dos poros

ID	$S_{\text{micro}}^b$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Tamanho médio do poro <sup>c</sup> (nm)	Volume de poro <sup>c</sup> ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
C100	172,8	153,0	325,3	1,53	0,25
C300	343,5	136,4	479,9	1,36	0,32
C300Fe	378,2	155,8	533,4	1,37	0,36
C500Fe	225,6	92,9	317,2	1,37	0,22
C700Fe	162,1	74,5	236,6	1,43	0,17

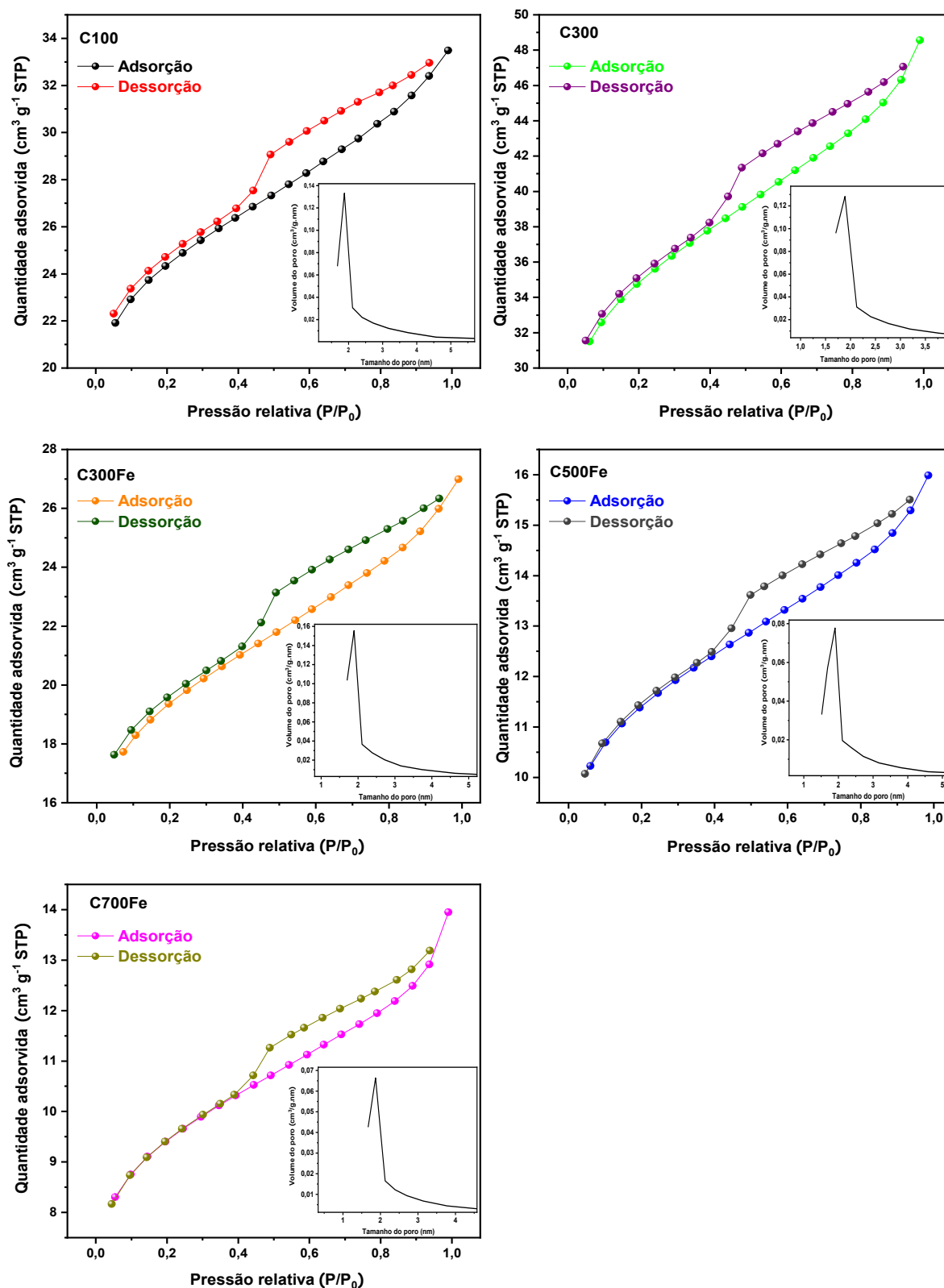
FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: <sup>a</sup> Determinado por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET); <sup>b</sup> Determinado por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  usando o método Boer; <sup>c</sup> Determinado por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  usando o método Barret-Joiner-Halenda (BJH).

Deve-se notar que o método BET é limitado para a determinação de macroporos, sendo confiável apenas para a determinação de microporos e mesoporos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Por essa razão, a área específica dos biocarvões é provavelmente maior, devido à presença de macroporos confirmada por MEV.

Todas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio registradas a 77 K apresentaram um perfil semelhante (Figura 17). Todas as isotermas foram classificadas como Tipo I, referindo-se a um material contendo microporos (PIRES et al., 2021), no entanto, o loop de histerese tipo H4 visto variando de  $P/P_0$  0,45 a 0,92, que surge da condensação capilar, indica a existência de pequenos mesoporos adicionais formando uma matriz porosa heterogênea (BLÄKER et al., 2019). Os detalhes da Figura 17 mostram o tamanho médio dos poros de acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, o que significa predominância de microporos e pequenos mesoporos.

FIGURA 17 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> – 77 K dos biocarvões estudados avaliados a 77 K. A inserção mostra a distribuição do tamanho dos poros remanescentes entre microporos e pequenos mesoporos



FONTE: Autoria própria.

De acordo com os gráficos, ao aplicar o tratamento térmico a diferentes temperaturas 300, 500, 700 °C, amostras identificadas como C300Fe, C500Fe e C700Fe respectivamente, a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida diminuiu demonstrando a menor microporosidade do carbono produzido, além da presença de alguns mesoporos no C100 devido a um ligeiro aumento da adsorção de N<sub>2</sub> a uma pressão relativa mais elevada após o enchimento dos microporos. Após um aumento progressivo de  $P/P_0$  na isoterma Tipo I, observa-se uma linha aproximadamente horizontal estendida para cima. A presença de histerese em todas as isotermas de dessorção  $P/P_0 = 0,45$  são característicos da existência de microposições sob a forma de fendas e/ou mesoporos na estrutura destas amostras, além de sugerir a presença de poros de diferentes tamanhos, uma vez que este fenômeno está geralmente associado à condensação capilar, típica dos mesoporos. O tipo de histerese encontrado em todas as amostras é semelhante ao tipo H4, que é característico dos cristais agregados e dos carbonos ativados micro e mesoporos (THOMMES et al., 2015).

Observou-se um aumento da área total de superfície do C300 e C300Fe devido ao tratamento térmico a 300 °C. No entanto, temperaturas mais elevadas resultaram em menor porosidade, como indicado pela menor quantidade de adsorção N<sub>2</sub> (principalmente na gama de microporos,  $P/P_0 < 0,4$ ).

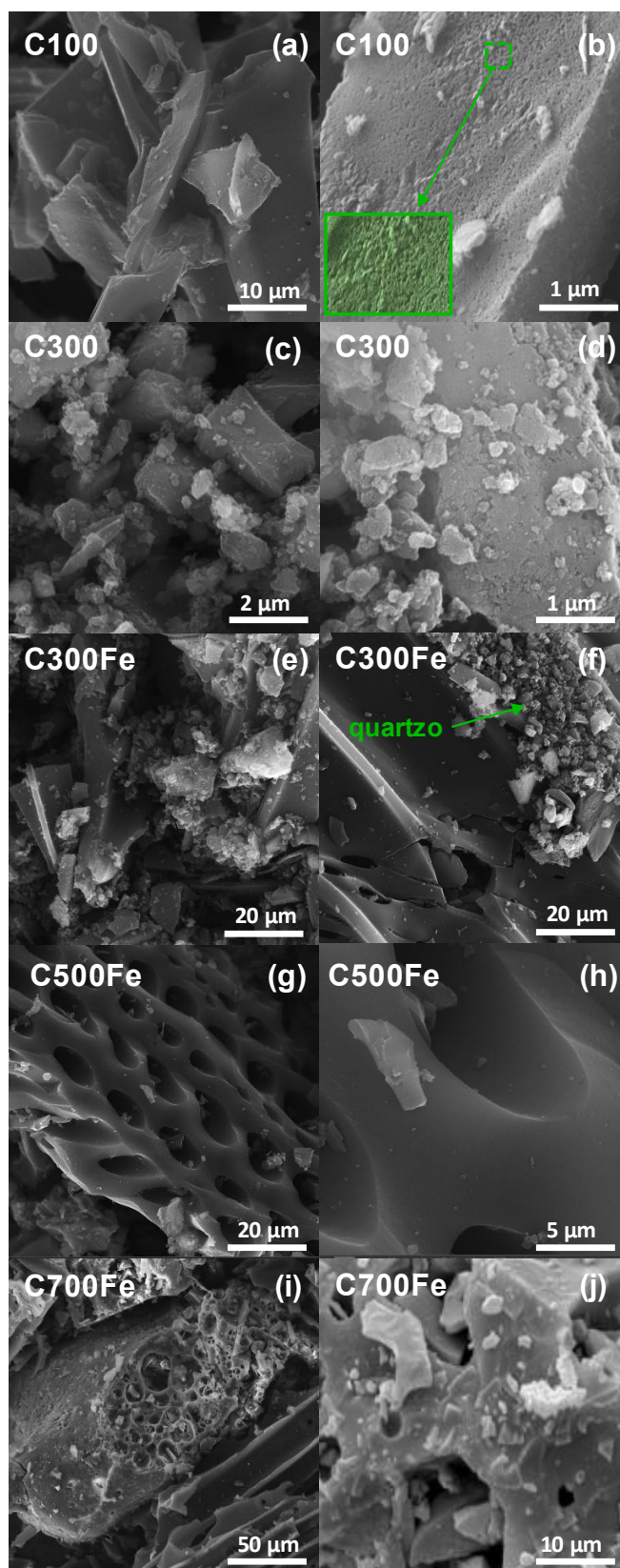
#### 4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é essencial para a compreensão da morfologia dos biossorbentes preparados, bem como contribui para a racionalização sobre a estrutura porosa dos materiais. Portanto, informações sobre a rugosidade, a presença de aglomerados de diferentes fases e, principalmente, a existência de poros, sua forma, tamanho e

distribuição na superfície das partículas são fundamentais para levar o adsorvente a seus limites de desempenho.

A Figura 18a-j mostra um conjunto de imagens que retratam o perfil das amostras de CA com base em biomassa pirolisada típica composta de grafite e provavelmente algumas contribuições de fragmentos de celulose inalterados, nos quais a lignina pode permanecer estável mesmo a cerca de 900 °C (WATERS et al., 2017). A Figura 18b mostra que as partículas de carvão ativado (C100), apresentam uma superfície altamente áspera formada por numerosos poros submicrométricos, que são esperados para CAs e cuja abundância depende do processo aplicado durante sua produção (BEDIA et al., 2020). As Figuras 18c e 18d mostram que o CA tratado termicamente na ausência de espécies de ferro (C300) manteve sua rugosidade mais próxima do C100, e não foi observada a formação de macroporos. A Figura 18e-j mostra imagens obtidas dos materiais tratados termicamente na presença de cloreto de ferro. É possível notar a fragmentação das partículas, bem como o aparecimento de rachaduras (Figura 18f) e a formação de macroporos devido ao rompimento das paredes dos microporos, esse desenvolvimento de poros pode estar associado à evaporação de voláteis durante o tratamento térmico a 300°C por 60 min, potencializada pelo uso do agente desidratante,  $\text{FeCl}_3$  (BEDIA et al., 2020). O que foi mais evidente para o C700Fe (Figura 18i). A Figura 18h mostra a formação de poros grandes de cerca de 10  $\mu\text{m}$  sobre a parede de um fragmento carbonáceo. Essas alterações levam a uma destruição parcial da estrutura porosa dos materiais, resultando em uma redução na área superficial específica (consulte a Seção 4.1.3.1). Essas observações sugerem que as espécies de ferro desempenharam um papel relevante na modificação da superfície do carvão ativado.

FIGURA 18 – Micrografias mostrando a rugosidade da superfície dos materiais C100 (a, b), C300 (c, d), C300Fe (e, f), C500Fe (g, h) e C700Fe (i, j). A inserção mostra o quão cheio de submicroporos na superfície do CA



FONTE: Autoria própria.

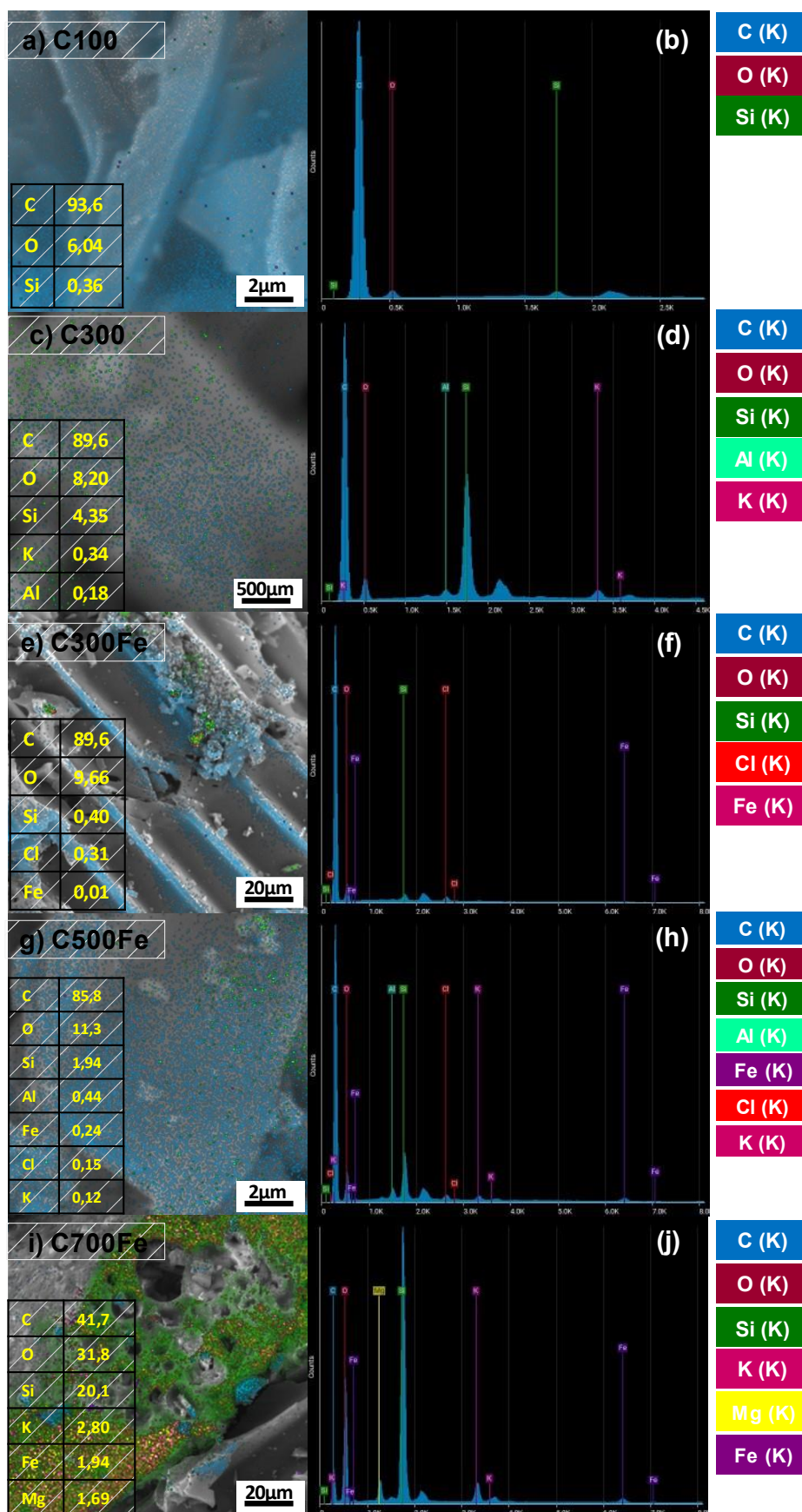


O detector EDS, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura foi então utilizado para estimar a composição elementar percentual de elementos específicos na superfície dos materiais estudados, além para compreender melhor o acúmulo de espécies de ferro na superfície dos biocarvões de acordo com o tratamento térmico. Os resultados são apresentados na Figura 19.

A Figura 19a-j mostra o espectro EDS das amostras, o mapeamento de elementos e a fração de peso. Como esperado, as partículas micrométricas são predominantemente formadas de carbono. Entretanto, observou-se a presença de oxigênio e silício em todos os materiais, indicando a existência de uma quantidade significativa de óxido de silício. Nos casos de C300Fe e C500Fe, foi possível identificar a presença de ferro e cloro, em conformidade com a composição inicial do  $\text{FeCl}_3$ . O mapeamento EDS também evidencia que as espécies de ferro estão amplamente distribuídas na superfície dos materiais, com uma proporção inferior em relação aos resultados obtidos por UV-Vis (Ver Seção 4.1.2, Tabela 9), um fenômeno comum em técnicas de análise de superfície, como a EDS. Além disso, observou-se o aumento na concentração de silício em paralelo ao incremento da temperatura de tratamento térmico. É importante notar que os resultados da análise EDS são altamente influenciados pela região específica da partícula analisada e podem não representar o material em sua totalidade. A imagem apresentada na Figura 19i evidencia a acumulação de espécies de óxido de silício, correspondendo às mesmas partículas exibidas na Figura 18i (MEV), ressaltando a presença significativa dessas espécies na matriz carbonácea. Em contrapartida ao C300Fe, o material C300 não demonstrou a presença de ferro ou cloro no mapeamento EDS. De fato, observou-se uma predominância significativa de carbono, juntamente com níveis consideráveis de silício e oxigênio, resultado da decomposição térmica da matriz carbonácea (Figuras 19c e

19d). A concentração de oxigênio aumentou de 6,04% em peso para o CA (apenas seco a 100 °C) para 31,8% em peso para o C700Fe (700 °C), confirmando a notável modificação da superfície dos CAs durante o tratamento térmico. Ademais, foram detectados traços de elementos como alumínio (Al), potássio (K) e magnésio (Mg), atribuíveis à composição típica da biomassa.

FIGURA 19 – Resultados de EDS exibem o espectro, mapeamento de elementos e fração de peso para cada amostra

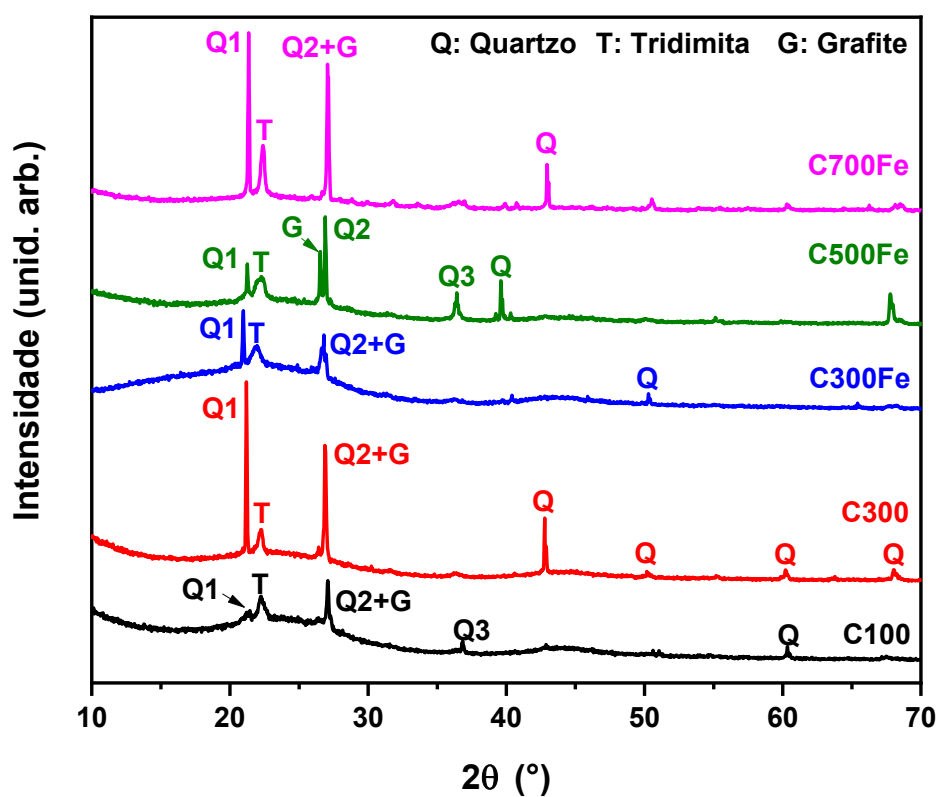


FONTE: Autoria própria.

#### 4.1.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Para uma caracterização mais detalhada dos materiais, especialmente para verificar a presença de compostos inorgânicos termicamente estáveis, foi conduzida uma análise por DRX, cujos resultados estão ilustrados na Figura 20.

FIGURA 20 – Padrões de DRX dos materiais avaliados evidenciam o aumento da intensidade do pico de quartzo com o aumento da temperatura



FONTE: Autoria própria.

Todas as amostras exibiram picos de difração distintos, que se destacaram em comparação com a fase carbonácea. Os sinais predominantes estavam associados a cristais à base de sílica, corroborando com os resultados de EDS, que indicaram a presença de silício e oxigênio. Apesar da elevada carga de espécies de ferro (Ver Seção 4.1.2, Tabela 9), não foi possível identificar picos de difração relacionados a

óxidos de ferro ou outras fases cristalinas de ferro, o que confirma que os compostos de ferro podem estar altamente dispersos na superfície do CA, evitando a cristalização.

As amostras C100 e C300 apresentaram alguns picos de difração estreitos sobrepostos a um discreto halo-amorfo na faixa de 20 a 30° (2 $\theta$ ). Esses picos de difração, marcados como Q, foram atribuídos ao quartzo da seguinte forma: 2 $\theta$  = 21,31° (Q1), 27,17° (Q2) e 36,81° (Q3), correspondendo aos planos (100), (101) e (200), respectivamente (ICSD, número de coleção: 079634). É conhecido que o quartzo pode ser considerado uma impureza inorgânica comum em biomassa (BHATTACHARJYA; YU, 2014). O silício, é retirado do solo por estruturas vegetais permeáveis como ácido silícico Si(OH)<sub>4</sub>, os processos bioquímicos são responsáveis por convertê-lo em sílica amorfa biogênica (SiO<sub>2</sub>) dentro da planta (LUYCKX et al., 2017). Uma vez dentro do tecido vegetal, a sílica amorfa pode ser transformada em fases cristalinas por meio de aquecimento. Além disso, estudos de Yang et al. (2022b) indicam que a transformação da fase de sílica pode ocorrer em temperaturas mais baixas do que as amplamente relatadas, especialmente na presença de metais ou compostos metálicos. Portanto, o pico em 2 $\theta$  = 22,36° foi atribuído à tridimita, um polimorfo de sílica formado de forma estável acima de 870 °C (ICSD, número de coleção: 408281; Li et al., 2021), temperatura que é normalmente atingida em processos pirolíticos para a produção de carvão ativado.

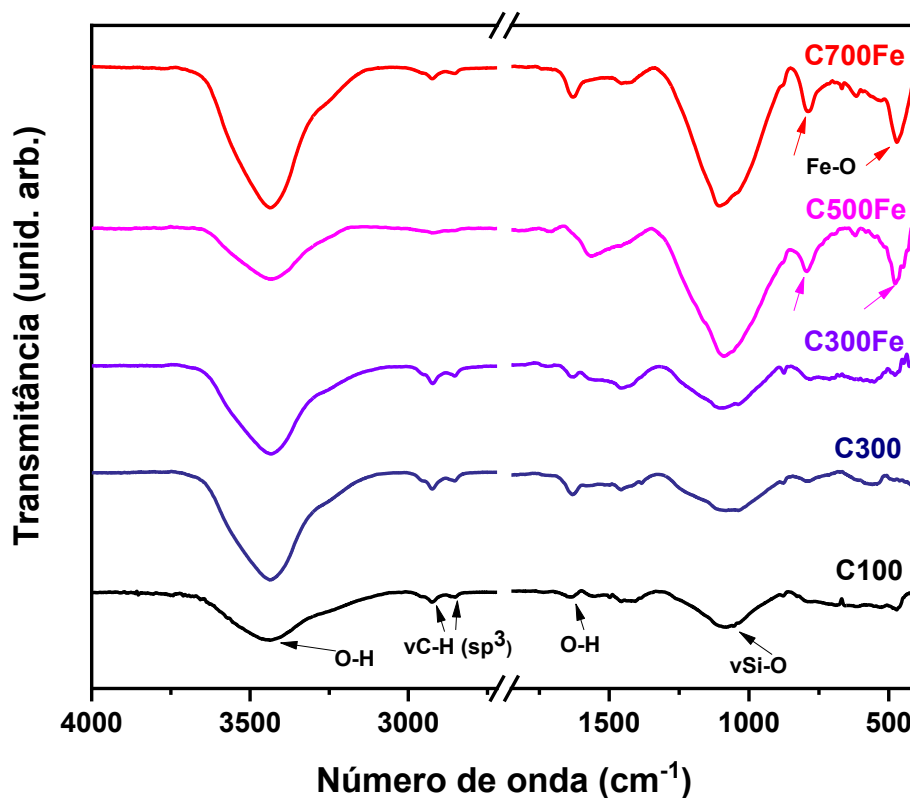
Como esperado para um material à base de carbono, é plausível a presença de grafite. Geralmente, o grafite apresenta um pico de difração proeminente em 2 $\theta$  = 26-27° (ICSD, número de coleção: 031829; GANASH et al., 2019). O pico em 2 $\theta$  = 27,17° na Figura 20 foi considerado uma sobreposição entre os sinais de grafite e quartzo, sendo que o primeiro está parcialmente mascarado pelo último. Apesar disso,

uma divisão discreta desse pico de difração pode ser observada na amostra C500Fe, devido a mudanças na ordem atômica de longo alcance, deslocando o pico de grafite para  $2\theta = 26,6^\circ$ . Adicionalmente, a Figura 20 demonstra que o tratamento térmico permitiu pequenas modificações na cristalinidade e no número de picos detectáveis de quartzo, devido a uma decomposição mais intensa do grafite e ao desvanecimento gradual do halo-amorfo. Por exemplo, os picos de difração Q1 (100) e Q2 (102) apresentaram uma inversão em sua razão de intensidade (I), ou seja, passando de  $Q1 > Q2$  (C100 e C700Fe) para  $Q1 < Q2$  (nos demais materiais). Além disso, a diminuição da intensidade do pico Q1 foi seguida por uma diminuição proporcional da intensidade do pico Q3 (200), o que significa que a conversão de sílica em quartzo teria sido acompanhada por modificações na ordem atômica de longo alcance devido ao fato de que dois picos pertencentes à mesma família cristalográfica foram deslocados de forma semelhante (BOROUNI; NIROUMAND; MALEKI, 2018). O pico de difração da tridimita ( $2\theta = 21,85^\circ$ ) foi mantido praticamente inalterado em todas as amostras.

#### 4.1.3.4 Infravermelho (FTIR-ATR)

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada como técnica de apoio para a caracterização de grupos funcionais presentes nos biocarvões. A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR-ATR obtidos a partir dos biocarvões produzidos a partir do CAC com ou sem ferro impregnado e tratamento térmico em diferentes temperaturas de 300, 500, 700°C.

FIGURA 21 – Espectros FTIR-ATR dos biocarvões materiais produzidos evidenciam o aparecimento de bandas devido à presença de trechos de Fe-O



FONTE: Autoria própria.

Os espectros mostram perfis semelhantes com pequenas variações ao comparar o C100 (não modificado) com os demais materiais. Apesar do tratamento térmico ter induzido uma perda de massa substancial. Entretanto, é notável uma alteração significativa na região abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup>, onde os CAs tratados em temperaturas mais elevadas (500 e 700 °C) revelam duas intensas absorções centradas em 790 e 460 cm<sup>-1</sup>. Essas bandas podem estar associadas a ligações envolvendo átomos mais pesados, possivelmente originados de interações Fe-O devido à redução do teor de carbono durante o tratamento térmico. As demais absorções estão em conformidade com o esperado para o carvão ativado derivado de

biomassa vegetal, incluindo a ampla absorção centrada em  $3450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a modos de extensão O-H de grupos  $\text{H}_2\text{O}$  e hidroxila. O correspondente modo de flexão  $\text{H}_2\text{O}$  foi identificado em cerca de  $1630\text{ cm}^{-1}$ . As estruturas alifáticas alquílicas, presumivelmente remanescentes da lignina, foram evidenciadas pelo conjunto de absorções variando de  $2969$  a  $2924\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a modos de extensão  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  (WATERS et al., 2017). Além disso, a presença da fase inorgânica composta por sílica foi identificada pela ampla absorção centrada em  $1090\text{ cm}^{-1}$ , associada a modos de vibração Si-O do siloxano (Si-O-Si), possivelmente sobreposta a uma absorção menos intensa atribuída a grupos silanol (Si-OH). O notável teor de sílica evidenciado nos espectros FTIR-ATR está em consonância com os resultados obtidos por DRX e EDS.

#### 4.1.4 Avaliação dos materiais na dessulfurização

O desempenho dos carvões ativados modificados e não modificados foi avaliado comparativamente por meio de experimentos de adsorção em batelada utilizando uma mistura gasosa sintética composta por  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Durante os experimentos, as concentrações dos principais gases foram mantidas praticamente constantes. Na Figura 22a, são apresentados cinco cromatogramas típicos obtidos a partir da amostragem da mistura gasosa padrão utilizando a técnica de headspace, injetada para monitorar a resposta do sistema CG. Observa-se um perfil de picos aparentemente sobrepostos e uma boa repetibilidade analítica.

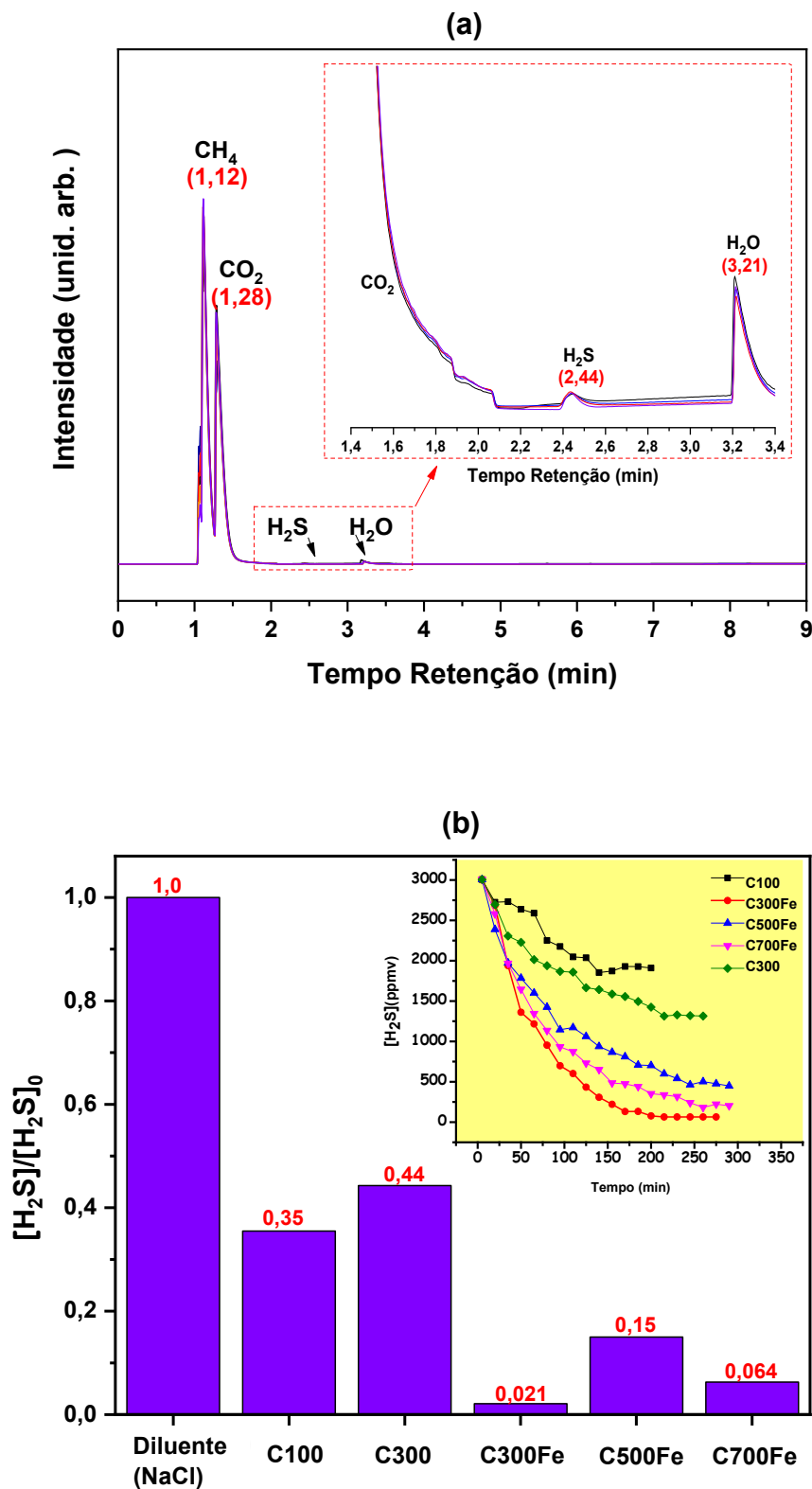
Na imagem da janela aberta, são visíveis apenas os picos correspondentes aos componentes principais,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , centrados em 1,12 e 1,18 min, respectivamente, e um terceiro pico atribuído a  $\text{H}_2\text{O}$ , centrado em 3,21 min (AGILENT, 2023), o que é esperado devido a uma leve contaminação do sistema com umidade atmosférica durante a amostragem. O pico correspondente ao  $\text{H}_2\text{S}$ , centrado em 2,44



min, só é visível na parte interna da Figura 22a devido à sua concentração relativamente baixa na mistura. Embora todos os picos tenham sido detectados antes de 5 minutos, cada execução foi realizada até 9 minutos para assegurar a eluição completa dos componentes. Os quatro picos foram considerados para a integração da área.

Na Figura 22b é apresentada a inércia do diluente nas reações estudadas, representada pelas barras roxas. Para o teste em branco, a relação  $[H_2S] / [H_2S]_0$  foi de 1,0, confirmando que, após 180 minutos de contato entre o biogás sintético e um grande excesso de cloreto de sódio, não foi observada nenhuma adsorção de  $H_2S$ . Ao contrário disso, para as amostras de CA, a relação  $[H_2S] / [H_2S]_0$  apresentou uma queda notável, que foi mais acentuada para os materiais modificados com ferro, chegando a  $[H_2S] / [H_2S]_0 < 0,15$  em todos os casos. O melhor resultado foi encontrado para o C300Fe, com  $[H_2S] / [H_2S]_0 < 0,02$ , correspondendo a ~98,0% de remoção de  $H_2S$ . Esses resultados reforçam o papel importante do tratamento térmico realizado na presença de espécies de ferro. Uma informação adicional é extraída da Figura 22b. A imagem inserida (fundo amarelo), mostra as quedas no nível de  $H_2S$  durante todo o experimento de adsorção, com as curvas apresentando perfis semelhantes, mas atingindo um platô em níveis diferentes, conforme esperado para materiais preparados em condições experimentais tão distintas. Para um simples registro, nas condições experimentais declaradas, somente o material C300Fe foi capaz de reduzir o nível de  $H_2S$  de 3000 ppmv para menos de 100 ppmv, o que é um resultado significativo para atender aos requisitos de algumas aplicações finais. De acordo com as especificações dos fabricantes, o limite do  $H_2S$  varia de 542-1742 ppm (motor estacionário) a 1000 ppm (caldeira), a 10 ppmv (fogão de cozinha) e depois a 5 ppmv (combustível para veículos) (KHAN et al., 2021).

FIGURA 22 – (a) Cromatograma de CG do biogás sintético. A inserção mostra o pico de sulfeto de hidrogênio. (b) Quedas nas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}_2\text{S}]_0$ , em que  $[\text{H}_2\text{S}]$  é a concentração de sulfeto de hidrogênio no tempo  $t$  e  $[\text{H}_2\text{S}]_0$  é a concentração de sulfeto de hidrogênio no tempo  $t = 0$

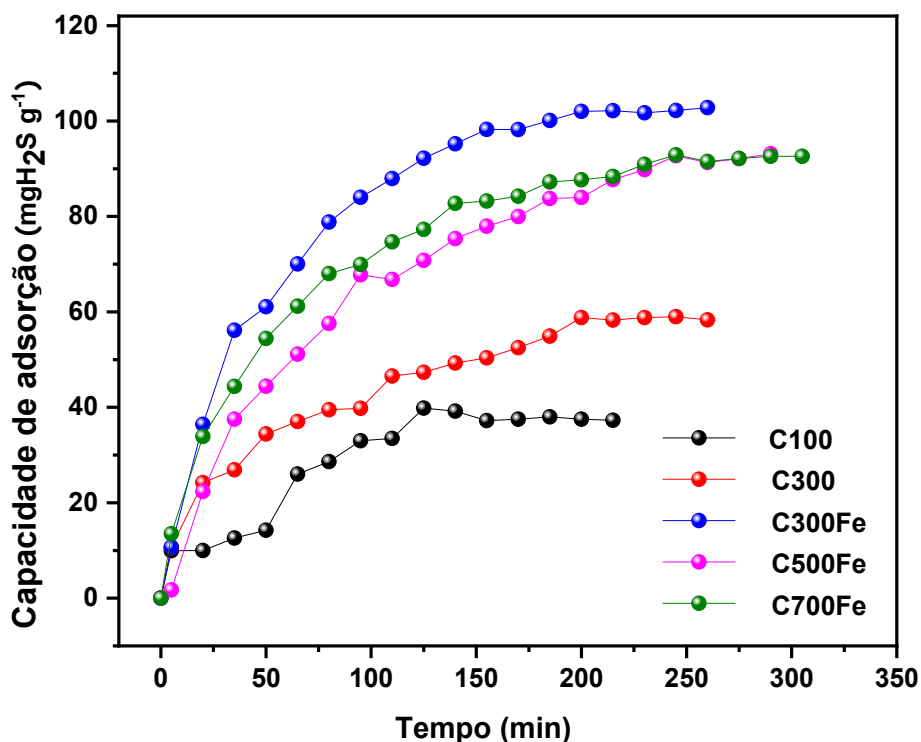


FONTE: Autoria própria.

As capacidades de adsorção dos materiais foram avaliadas em termos da remoção de H<sub>2</sub>S ao longo do tempo (Figura 23). O material de referência (C100), C300 apresentaram capacidades de adsorção semelhantes, alcançando 31,2 e 49,2 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente. Esses resultados confirmam que a modificação causada pelo tratamento térmico na ausência de ferro não proporcionou um aumento significativo na capacidade de adsorção. Por outro lado, os materiais impregnados com ferro (C500Fe e C700Fe) parecem ter compensado a perda de área com a alta concentração de espécies de ferro em sua superfície, resultando em uma capacidade de adsorção semelhante à do material com maior área específica (C300Fe). Os materiais impregnados com ferro C300Fe, C500Fe e C700Fe apresentaram uma inclinação mais acentuada na curva cinética e uma capacidade de dessulfurização variando de 86,4, 78,9 e 78,3 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente, indicando uma capacidade de dessulfurização mais eficaz do que os materiais sem impregnação de ferro. Esses resultados são aproximadamente 74% mais altos do que os obtidos para o C100 não modificado. Embora não tenha sido realizado um estudo mais aprofundado para identificar quais espécies de ferro foram formadas na superfície do carvão ativado após o tratamento térmico, esses resultados confirmam nossa expectativa em relação ao aumento da atividade da superfície porosa do carvão ativado. Além disso, sugerem que a maior área de superfície do C300Fe contendo ferro não foi o único fator responsável pelo desempenho superior na remoção de H<sub>2</sub>S, já que o C300, que também apresentou um ganho na área específica, teve um desempenho mais discreto na dessulfurização, atingindo apenas 49,2 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>. Ademais, o material C500Fe e C700Fe, que apresentaram áreas específicas relativamente menores (317 e 236 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente), mostraram uma remoção de H<sub>2</sub>S apenas ~10% menor do que a obtida pelo C300Fe, sugerindo novamente o

papel relevante das espécies de ferro na remoção de  $H_2S$ . De fato, a matriz carbonosa do adsorvente recebeu um impulso de ativação devido ao tratamento ao qual foi submetido. Uma primeira percepção é que as espécies de ferro podem ter tido seu poder oxidante aumentado, pois o calor teria favorecido seu ataque à parede de carbono do carvão ativado, causando um colapso parcial da matriz carbonácea (abrasão, aparecimento de novos poros e interconexão de poros cegos e fechados com os abertos) e formação de sítios ativos à medida que as espécies de ferro encontravam locais adequados para se estabelecer. Comparativamente, um aspecto negativo em relação ao C500Fe e ao C700Fe é que, embora tenham apresentado alto desempenho, a grande perda de peso observada durante o tratamento térmico (~75-79%, Tabela 9) torna seu uso inviável. Portanto, o único material que mostra viabilidade técnica é o C300Fe. De acordo com a literatura, a capacidade de adsorção dos carvões ativados pode variar intensamente, mas geralmente varia de 20 a 40  $mg\ g^{-1}$  para o carvão ativado comercial comum e pode chegar a 210  $mg\ g^{-1}$  ou mais para os modificados (SITTHIKHANKAEW et al., 2011; YAN et al., 2002). No entanto, a literatura geralmente relata as capacidades de adsorção obtidas em colunas de leito fixo de fluxo contínuo. Portanto, devido às condições especiais de confinamento obtidas no sistema estático, a capacidade de adsorção dos materiais estudados neste trabalho pode ser reduzida se for avaliada em um sistema de fluxo contínuo. Apesar disso, o método analítico funcionou bem para fins comparativos entre o carvão ativado modificado e o não modificado submetido às mesmas condições experimentais.

FIGURA 23 – Curvas cinéticas obtidas por análise de CG indicando as capacidades de adsorção de H<sub>2</sub>S e o tempo de equilíbrio variando de 150 a 250 minutos. Cálculos de acordo com a Equação 16



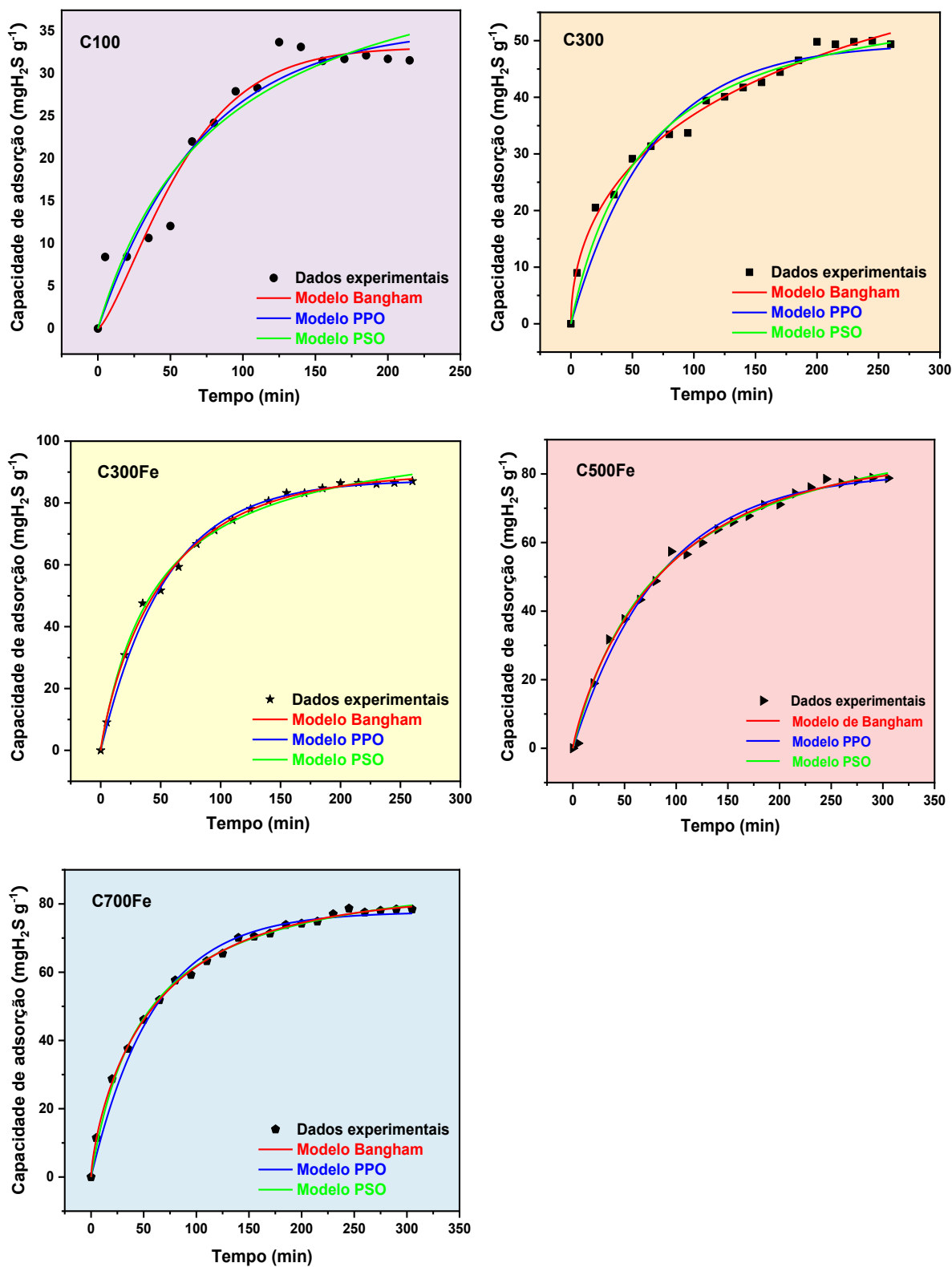
FONTE: Autoria própria.

Para obter uma visão geral do processo de adsorção e, principalmente, os diferentes desempenhos exibidos pelos materiais estudados, três modelos cinéticos diferentes foram usados para avaliar o ajuste em relação aos dados experimentais. A Figura 24, mostra o resultado da tentativa de ajustar os modelos não lineares aos materiais estudados. Todos os materiais tiveram seus dados ajustados a três modelos cinéticos e apresentaram boa correlação linear ( $R^2$ ). Entretanto, o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) foi o que apresentou a maior proximidade entre a capacidade de adsorção determinada experimentalmente ( $q_{exp}$ ) e a capacidade de adsorção calculada ( $q_{calc}$ ). O modelo de Bangham, uma derivação do modelo PPO, foi incluído para verificar se a microporosidade dos materiais poderia ter interferido no processo

de adsorção. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) foi usado para avaliar se a presença de locais de adsorção de ferro poderia ter favorecido um mecanismo de segunda ordem.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para todos os para todos os materiais; para os modelos PPO e Bangham, todos os  $q_{exp}$  foram muito próximos de  $q_{calc}$ . Por outro lado, o modelo PSO mostrou um desvio significativo entre  $q_{exp}$  e  $q_{calc}$ , apresentando uma tendência para uma inclinação mais acentuada da curva e uma capacidade de adsorção supostamente maior, o que é inconsistente com os resultados experimentais. O comportamento descrito indica que, apesar do tratamento térmico intenso realizado nos CAs, especialmente na presença de espécies de ferro, o mecanismo de adsorção não mudou significativamente para cada material modificado, e o modelo PPO é o que melhor representa a dinâmica de adsorção, ou seja, multicamadas de  $H_2S$  na superfície do adsorvente. Apesar disso, o bom ajuste apresentado pelo modelo de Bangham pode representar a importante função dos microporos que compõem cada material.

FIGURA 24 – Ajustes das isotermas com modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e modelo de Bangham realizados em cada curva cinética experimental



FONTE: Autoria própria.

TABELA 11 – Parâmetros cinéticos obtidos para os CA estudados usando três modelos diferentes

ID	$q_{exp}$	Modelo PPO			Modelo PSO			Modelo Bangham		
		$q_{calc}$	$k_1$ ( $\times 10^{-2}$ )	$R^2$	$q_{calc}$	$k_2$ ( $\times 10^{-4}$ )	$R^2$	$q_{calc}$	$k_B$ ( $\times 10^{-2}$ )	$R^2$
<b>C100</b>	31,2	35,6	1,40	0,999	48,0	2,50	0,999	33,1	3,66	0,999
<b>C300</b>	49,2	49,5	1,50	0,999	61,0	2,8	0,999	82,6	54,9	0,999
<b>C300Fe</b>	86,4	87,4	1,85	0,999	105,0	2,07	0,999	89,9	31,3	0,999
<b>C500Fe</b>	78,9	80,6	1,18	0,999	102,8	1,14	0,999	85,4	20,5	0,999
<b>C700Fe</b>	78,3	77,7	1,68	0,999	92,6	2,18	0,999	82,8	43,4	0,999

FONTE: A autoria própria.

LEGENDA: PPO=Modelo pseudo-primeira ordem; PSO=Modelo pseudo-segunda ordem;  $q_{exp}$  = Capacidade experimental de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ );  $q_{calc}$  = Capacidade de adsorção calculada ( $mg\ g^{-1}$ );  $k_1$  = Constante de velocidade do modelo PPO ( $min^{-1}$ );  $k_2$  = Constante de velocidade do modelo PSO ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ );  $k_B$  = Constante de velocidade do modelo de Bangham ( $min^{-1}$ ).

Por mais que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem está mais próximo de um processo de fisissorção, a literatura existente sugere que a superfície de carvão ativado comum disponibiliza grupos contendo oxigênio que permitem a formação de ligações altamente exotérmicas em relação a complexos de  $H_2S$  e grupos C-O, sugerindo que o processo é regido por uma quimissorção (KAZMIERCZAK-RAZNA et al., 2015; LI et al., 2016). No entanto, os resultados apresentados na Tabela 11 sugerem que o material não modificado (C100) segue a mesma tendência que os modificados, possivelmente como um efeito de processos de quimissorção e fisissorção coexistentes devido às características intrínsecas desse material. Considerando isso, o tratamento térmico na presença de espécies de ferro e uma atmosfera (ar) pode ter levado a uma oxidação extensa, o que permitiu uma adsorção mais fraca e não dissociativa do  $H_2S$  sobre a superfície dos CAs (SHEN et al., 2019), indicando a predominância de um processo de fisissorção e um aumento simultâneo na capacidade de adsorção dos materiais devido ao aumento da área específica e do ferro impregnado.



A Tabela 11 também revela que o valor da constante de taxa para a adsorção envolvendo o material C100 é um dos mais baixos ( $k_1 = 1,40 \text{ min}^{-1}$ ), quase tão baixo quanto o obtido para o material C500Fe ( $1,18 \text{ min}^{-1}$ ), que é um material altamente mineralizado, e praticamente a metade do valor obtida para o material C300Fe. Como as reações de quimissorção são consideradas mais lentas do que as de fisissorção, esses resultados mostram que a adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  na superfície do CA indica o papel significativo dos locais de quimissorção na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás sintético.

Em resumo, a capacidade de adsorção exibida pelos materiais deste estudo, seguiu a ordem  $\text{C300Fe} > \text{C500Fe} > \text{C700Fe} > \text{C300} > \text{C100}$ , deve-se a uma combinação de três fatores principais: mudanças nas características da superfície, aumento da área específica e a presença de espécies de ferro na superfície do adsorvente.

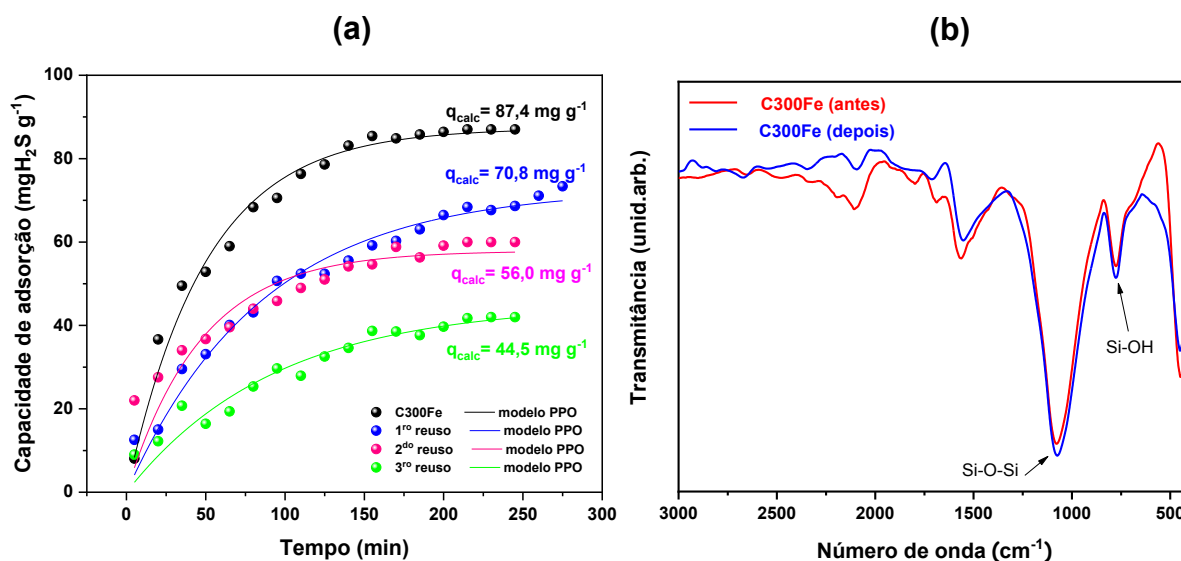
#### 4.1.4.1 Reciclagem dos adsorventes

Foi realizado um experimento de reciclagem para avaliar a possibilidade de regeneração do adsorvente saturado com os melhores resultados C300Fe, bem como para compreender melhor a contribuição da fisissorção e da quimissorção para a remoção de H<sub>2</sub>S da mistura de gases. A Figura 25a mostra quatro ciclos consecutivos de adsorção de H<sub>2</sub>S e indica uma regeneração parcial do adsorvente avaliado. As capacidades de adsorção ( $q_{\text{calc}}$ ) foram calculadas com base nos ajustes obtidos usando a cinética de modelo cinético de pseudo-primeira ordem sobre os dados experimentais. A capacidade de adsorção do adsorvente reutilizado (primeira reutilização) atingiu ~77% em peso do original (70,8 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>), sugerindo que ~23% em peso de sua capacidade de adsorção não poderia ser regenerada porque estaria predominantemente ligada a sítios baseados em ferro ou não oxidados, que poderiam ser bloqueados para novos eventos de quimissorção. Consequentemente, ~77% em peso da capacidade de adsorção do C300Fe estaria relacionada a sítios de adsorção formados exclusivamente pela superfície carbonácea oxidada, onde predomina a fisissorção. Na segunda reutilização, a capacidade de adsorção do C300Fe foi semelhante à registrada na primeira, apresentando uma pequena diminuição para ~68% em peso em relação à capacidade de adsorção original (56,0 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>). Mesmo após três reutilizações, a capacidade de adsorção do adsorvente avaliado permaneceu maior do que apresentada pelo não tratado (44,5 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> versus 38,1 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>, Tabela 11), indicando as vantagens do processo de modificação. Portanto, considerando a irreversibilidade esperada do processo de quimissorção de H<sub>2</sub>S em sítios de ferro e a conhecida capacidade de regeneração parcial dos CA relacionada à parte referente à fisissorção, o C300Fe modificado apresentou um aumento notável em sua capacidade de adsorção, que representa ~74% do aumento no primeiro uso

em comparação com o material C100 e permanece superior por pelo menos mais três ciclos consecutivos.

A confirmação da coexistência dos fenômenos de quimissorção e fisissorção veio do resultado mostrado na Figura 25b. Os espectros FTIR-ATR do C300Fe saturado registrados antes e depois do tratamento térmico visando à sua regeneração mostraram semelhanças entre si e uma intensa mudança nos perfis de banda quando comparados ao C300Fe antes do primeiro uso (Figura 21). Todas as bandas de absorção identificadas (O-H, C-H) referentes ao estiramento de carbono e hidrogênio foram suprimidas, indicando a formação de ligações químicas estáveis com as moléculas de H<sub>2</sub>S. O fato de seus perfis de banda terem sido muito semelhantes sugere que o tratamento térmico sob condições brandas foi capaz de regenerar apenas os locais de adsorção relacionados à fisissorção, como aqueles formados por grupos baseados em carbono oxidado. Infelizmente, não foi possível confirmar a presença do modo de estiramento S-H típico para grupos tiol em ~2549 cm<sup>-1</sup> ou a banda de absorção fraca em 689 cm<sup>-1</sup>, geralmente atribuída ao modo de estiramento C-S no grupo tiol-CH<sub>2</sub> (NEDELJKO et al., 2016). Por outro lado, uma banda de absorção intensa e grande, centrada em 1090 cm<sup>-1</sup>, e outra em 783 cm<sup>-1</sup> dominam o espectro e foram atribuídas aos modos de estiramento Si-O-Si e Si-OH da fase SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Essas bandas se destacaram no espectro devido à estabilidade e à inércia do SiO<sub>2</sub> em relação ao H<sub>2</sub>S.

FIGURA 25 – (a) Capacidade de adsorção do C300Fe durante a reciclagem; (b) espectros FTIR do C300Fe após ciclo de adsorção



FONTE: Autoria própria.

A confirmação da coexistência dos fenômenos de quimissorção e fisissorção veio do resultado mostrado na Figura 25. Os espectros FTIR-ATR do C300Fe saturado registrados antes e depois do tratamento térmico visando à sua regeneração mostraram semelhanças entre si e uma intensa mudança nos perfis de banda quando comparados ao C300Fe antes do primeiro uso (Figura 21). Todas as bandas de absorção referentes a grupos contendo oxigênio (C=O, C-OH, C-O-C) e aquelas referentes ao estiramento de carbono e hidrogênio foram suprimidas, indicando a formação de ligações químicas estáveis com as moléculas de H<sub>2</sub>S. O fato de seus perfis de banda terem sido muito semelhantes sugere que o tratamento térmico sob condições brandas foi capaz de regenerar apenas os locais de adsorção relacionados à fisissorção, como aqueles formados por grupos baseados em carbono oxidado. Infelizmente, não foi possível confirmar a presença do modo de estiramento S-H típico para grupos tiol em ~2549 cm<sup>-1</sup> ou a banda de absorção fraca em 689 cm<sup>-1</sup>, geralmente atribuída ao modo de estiramento C-S no grupo tiol-CH<sub>2</sub> (NEDELJKO et al., 2016).

Por outro lado, uma banda de absorção intensa e grande, centrada em  $1090\text{ cm}^{-1}$ , e outra em  $783\text{ cm}^{-1}$  dominam o espectro e foram atribuídas aos modos de estiramento Si-O-Si e Si-OH da fase  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. Essas bandas se destacaram no espectro devido à estabilidade e à inércia do  $\text{SiO}_2$  em relação ao  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4.1.5 Processo de carbonização hidrotérmica (Processo HTC)

Nesta seção, é realizada a caracterização dos lodos transformados em hidrocarvão por meio do processo de carbonização hidrotérmica (HTC). São empregadas diversas técnicas de caracterização para analisar de forma minuciosa as propriedades e composição dos materiais obtidos.

##### 4.1.5.1 Caracterização dos lodos e rendimentos mássicos

Após a amostragem realizou-se a caracterização físico-química dos lodos com o objetivo de selecionar aquele com as propriedades adequadas para a produção dos hidrocarvões (Tabela 12).

TABELA 12 – Caracterização físico-química dos lodos de esgoto

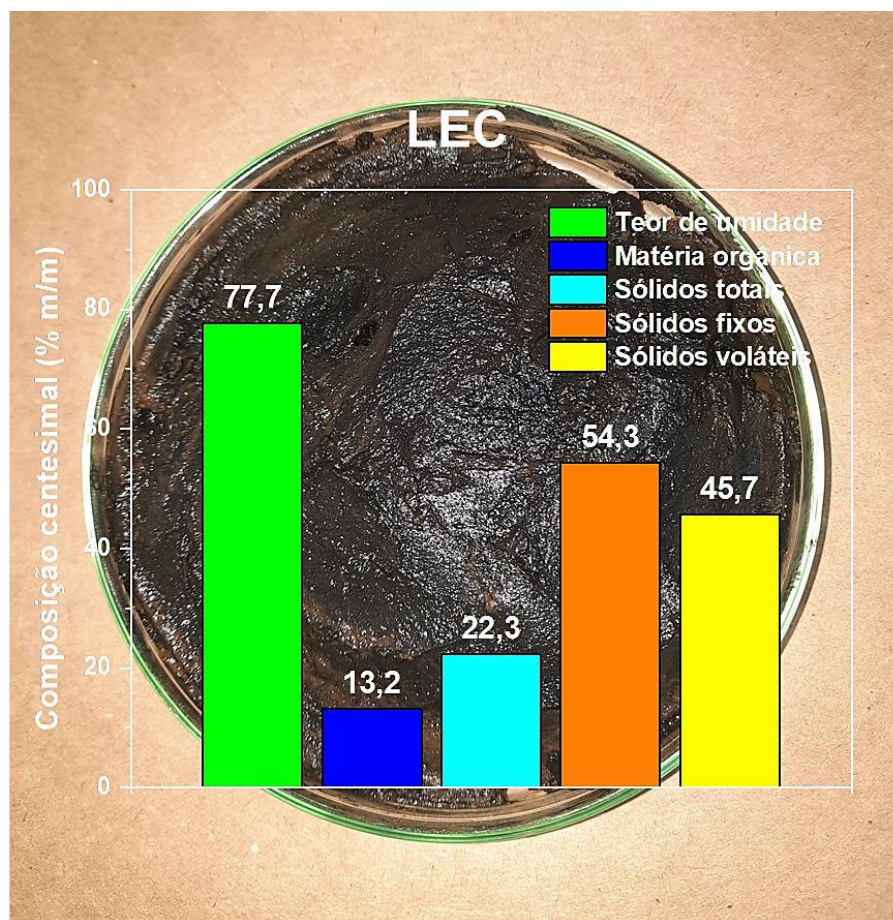
<b>Propriedades</b>	<b>Lodo desidratado</b>	<b>Lodo espessado</b>	<b>Lodo misto</b>	<b>Lodo digerido</b>
Teor de umidade % (m/m)	38,8	77,7	98,0	95,0
Matéria orgânica <sup>a</sup> % (m/m)	86,7	13,2	1,0	3,0
Sólidos totais % (m/m)	61,2	22,3	2,0	5,0
Sólidos fixos <sup>b</sup> % (m/m)	45,0	54,3	54,0	51,1
Sólidos voláteis % (m/m)	55,0	45,7	46,0	48,9

FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: Dados obtidos por análise gravimétrica. Os parâmetros *a* e *b* foram determinados gravimetricamente com cálculos baseados no lodo seco.

O lodo espessado foi considerado o mais adequado devido ao seu teor de umidade, já que o processo HTC necessita de uma elevada razão H<sub>2</sub>O/Lodo, identificado como LEC (Lodo de esgoto centrifugado). Apresentou 77,7% de umidade e 22,3% de sólidos totais. Considerando o material seco, 45,7% em peso foram determinados gravimetricamente como matéria orgânica e 54,3% em peso como sólidos fixos (Figura 26). Sua composição centesimal é importante para a análise do rendimento em peso dos hidrocarvões produzidos, pois uma alta porção referente a compostos orgânicos é necessária para que o processo de HTC ocorra com sucesso.

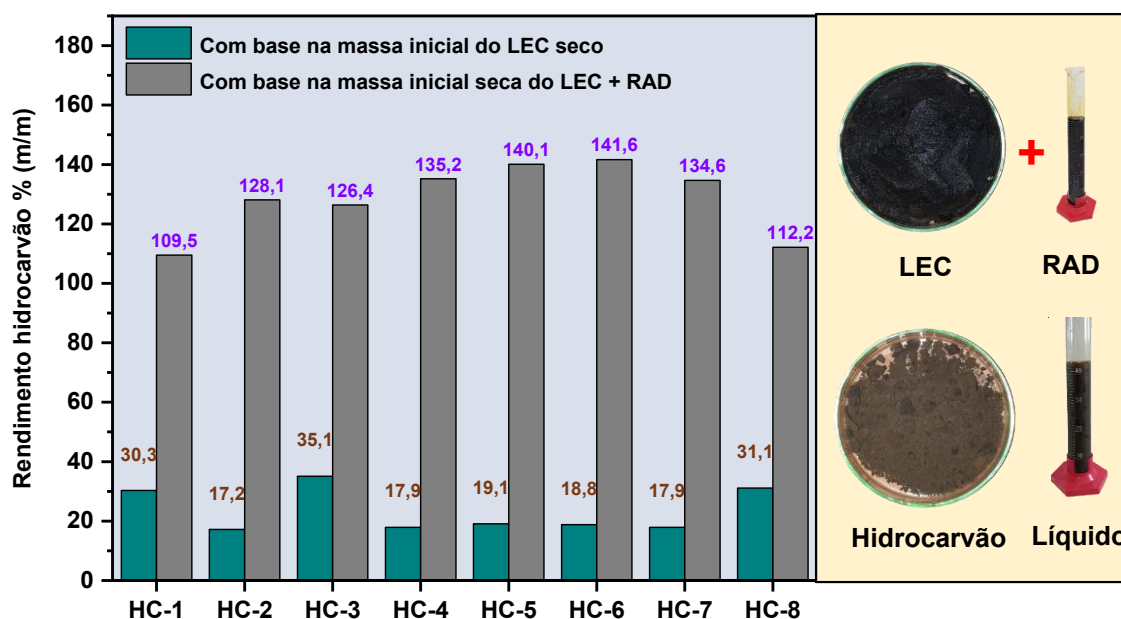
FIGURA 26 – Características do lodo de esgoto centrifugado



FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: A cor do lodo de esgoto na imagem é meramente ilustrativa.

Após a produção dos hidrocarvões, de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  (Tabela 8), calculou-se o rendimento mássico das reações utilizando a Equação 15 descrita na metodologia (item 3.3.2). Os rendimentos mássicos podem ser observados na Figura 27. Uma perda de massa significativa foi observada quando a entrada de massa total da base seca LEC mais RAD foi considerada para o cálculo (barras verdes), com os rendimentos variando de 17,2 a 35,1 % (m/m). Por outro lado, para um cálculo baseado apenas na entrada de peso seco de LEC, foi possível notar um aumento no peso total de hidrocarvão em cada experimento, com os rendimentos variando de 109,5 a 141,6% em peso (barras cinza).

FIGURA 27 – Análise do rendimento de hidrocarvão obtido de acordo ao tratamento fatorial 2<sup>3</sup>

FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: Lodo de esgoto centrifugado (LEC), Resíduo ácido de decapagem (RAD).

Em geral, o processo HTC favorece um maior rendimento em peso de hidrocarvão do que de produtos líquidos e gasosos se a temperatura e o tempo de reação forem mantidos o mais baixo possível e se não for feita nenhuma adição de compostos ácidos ou básicos para o ajuste do pH (KAMBO; DUTTA, 2015). Ao contrário, uma alta concentração de espécies ácidas favorece a hidrólise da biomassa lignocelulósica para produzir carboidratos mais simples e ácidos graxos livres de moléculas de lipídios, ambos solúveis em água (ŚWIĄTEK et al., 2020). Os resultados observados sugerem que, apesar da provável hidrólise assistida por ácido e de uma alta migração de componentes da fase sólida para a líquida, os hidrocarvões produzidos foram impregnados com quantidades significativas de compostos de ferro e zinco e, por esse motivo, foi detectado um ganho de massa em todos os



experimentos. A concentração de ferro no RAD é de, aproximadamente, 12% (m/m) e a de zinco 8,0% (m/m).

Além disso, duas informações devem ser destacadas aqui. O consumo de HCl foi confirmado por uma medição de pH realizada antes e depois do processo HTC. Antes da reação, o pH da mistura era governado pela alta concentração de HCl (pH menor que zero); depois, o pH do sobrenadante era de 3-4 para todas as reações, confirmando o consumo de HCl. Ademais, logo após a abertura do reator resfriado à temperatura ambiente, o meio de reação emitiu um odor fenólico notável, muito diferente do odor característico apresentado pelo material de partida ou pelo hidrocarvão produzido sem ajuste de pH. A literatura relata várias abordagens para converter a biomassa lignocelulósica em compostos fenólicos usando catalisadores ácidos, inclusive ácidos minerais, como os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico, além de sólidos ácidos, como zeólitas e alguns óxidos (KOKLIN et al., 2022; MATSUSHITA et al., 2007; OUYANG et al., 2020). Portanto, é possível que o uso de RAD em nosso procedimento tenha levado à fenolização da biomassa; no entanto, para confirmar essa possibilidade, deve ser feita uma caracterização mais profunda do sobrenadante.

#### 4.1.5.2 Análise elementar (CHNS)

A Tabela 13, mostra a análise elementar dos hidrocarvões produzidos em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Embora o processo HTC tenha ocorrido em um meio fortemente ácido, com a biomassa sujeita à intensa degradação, alguns hidrocarvões apresentaram níveis significativos de CHNS, confirmando a presença de compostos orgânicos remanescentes na fase sólida. Por exemplo, o material HC-8 apresentou os níveis mais altos de CHNS, indicando que condições experimentais menos drásticas, como um tempo curto de reação e uma baixa relação

de peso RAD/LEC, podem minimizar a transformação química da fase sólida em componentes solúveis. Além disso, esse material demonstra que o aumento da temperatura não é um problema para a obtenção de um hidrocarvão rico em CHNS. Por outro lado, os hidrocarvões HC-6 e HC-7 apresentaram os níveis mais baixos de CHNS, confirmando que a alta proporção de peso de RAD/LEC promove uma degradação mais intensa da fase orgânica.

TABELA 13 – Análise elementar dos hidrocarvões - CHNS

Nomenclatura	C	H	N	S	Total <sup>a</sup>
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
HC-1	15,2	3,61	1,82	1,32	21,9
HC-2	12,9	3,87	1,60	1,43	19,8
HC-3	11,4	3,50	1,28	1,10	17,3
HC-4	10,3	3,82	0,67	1,32	16,1
HC-5	12,1	2,91	0,93	1,25	17,1
HC-6	8,33	4,20	0,53	1,29	14,5
HC-7	8,87	4,12	0,74	1,14	14,9
HC-8	20,2	5,73	2,32	2,08	30,3

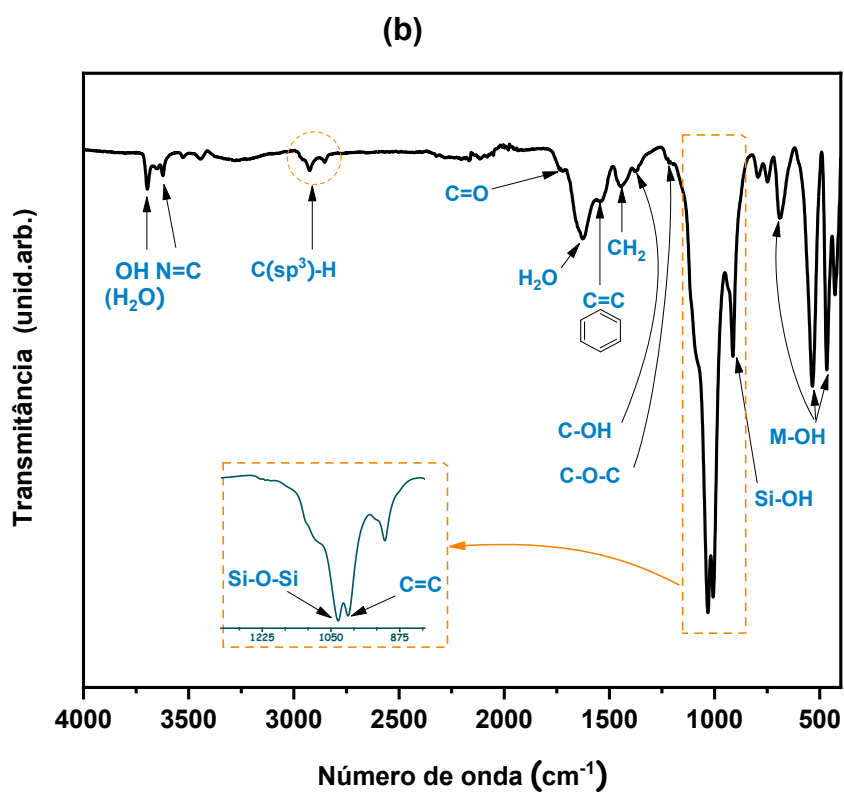
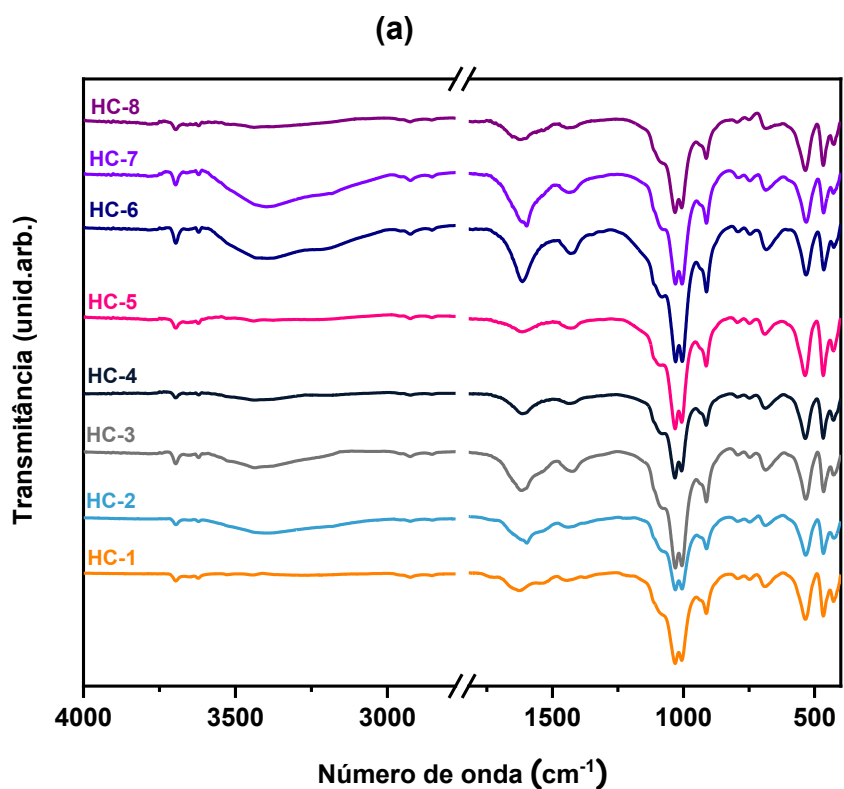
FONTE: Autoria própria.

LEGENDA: <sup>a</sup>Valor total significa a soma dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

#### 4.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi utilizada como apoio para a caracterização dos hidrocarvões produzidos. A Figura 28 mostra os espectros de FTIR-ATR dos hidrocarvões produzidos sob diferentes condições experimentais (ver Tabela 8). Os oito hidrocarvões apresentaram perfil semelhante com uma série de bandas de absorção, diferindo apenas na intensidade relativa de algumas bandas.

FIGURA 28 – Espectros FTIR-ATR dos hidrocarbões produzidos



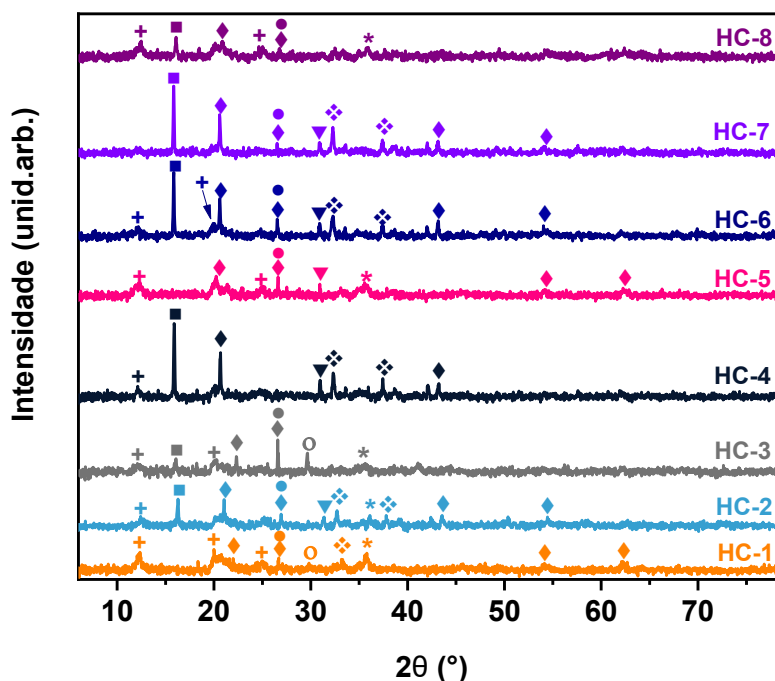
FONTE: Autoria própria.

A Figura 28a mostra os espectros FTIR-ATR dos hidrocarvões produzidos. Existe uma clara semelhança entre todos os espectros, com exceção da banda de absorção larga centrada em  $3400\text{ cm}^{-1}$  para HC-2, HC-3, HC-6 e HC-7, que foi atribuída a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas. Na Figura 28b é mostrado um espectro do material HC-1. Duas bandas de absorção centradas em  $3697$  e  $3625\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a modos de estiramento OH de superfícies hidroxiladas e água, e nitrogênio grafítico, referindo-se a átomos de N com hibridização  $\text{sp}^2$  que substituem os átomos de C no anel hexagonal (EJAZ; JEON, 2018). As bandas de absorção na faixa de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos modos de estiramento vibracional  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  de estruturas alquílicas de grupos alifáticos, provavelmente de lignina (WATERS et al., 2017). Um modo de deformação angular adicional de grupos  $\text{CH}_2$  foi identificado em  $1440\text{ cm}^{-1}$  (KOKLIN et al., 2022). O modo de deformação angular da  $\text{H}_2\text{O}$  pôde ser identificado como uma forte banda de absorção em  $1622\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a presença de grupos funcionais contendo oxigênio foi identificada pelas bandas de absorção fracas centradas em  $1718$  e  $1372\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídas aos modos de estiramento vibracional de  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C-OH}$ , respectivamente (CONTE et al., 2021), bem como a banda centrada em  $1220\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento vibracional de  $\text{C-O-C}$  (MD SALIM; ASIK; SARJADI, 2021). Uma banda fraca localizada a  $1556\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao grupo  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis aromáticos da porção de lignina (KAHILU; BADA; MULOPO, 2022). Em  $1006\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de absorção nítida e intensa foi atribuída a  $\text{C}=\text{C}$  de fragmentos de alqueno que podem ter sido formados devido à hidrólise da porção lignocelulósica. Os modos de vibração de quartzo são mostrados em  $1032\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$ ) e em  $913\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-OH}$ ) (SILVEIRA et al., 2022; WANG et al., 2022) e, abaixo disso, há vários modos de vibração de metal-oxigênio referentes principalmente a  $\text{Fe-O}$  e  $\text{Zn-O}$  (ZHANG et al., 2017).

#### 4.1.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Apesar dos hidrocarvões serem formados na maioria por fases carbonáceas amorfas, vários picos de difração puderam ser identificados. Os picos finos e intensos indicam a presença de vários componentes inorgânicos; o aumento da presença de espécies cristalinas pode estar relacionado à remoção de compostos amorfos (compostos que não possuem ordem cristalina) como lignina e hemicelulose durante o processo HTC (CHEN et al., 2020; SHAKIBA et al., 2023). Após o processamento, o teor de matéria orgânica diminuiu e o teor de matéria inorgânica aumentou.

FIGURA 29 – Difrátogramas para hidrocarvões sintetizados com as principais fases cristalinas indicadas por + caulinita, ■ FeCl<sub>2</sub>, ◆ quartzo, ▼ NaCl, \* ( $\gamma+\alpha$ ) alumina, ● grafite, ❖ ZnO, e ● CaCO<sub>3</sub>



FONTE: Autoria própria.

A Figura 29 mostra os resultados de DRX obtidos para os hidrocarbões impregnados produzidos a partir de uma matriz altamente heterogênea, como o lodo de esgoto centrifugado. Aparentemente, há uma relação entre o teor de carbono e a cristalinidade dos hidrocarbões, pois os materiais HC-4, HC-6 e HC-7, que apresentaram o menor teor de carbono (Tabela 13), são também aqueles com os picos de difração mais intensos devido às fases inorgânicas cristalinas. Por exemplo, para o material HC-6, é possível notar dois picos de difração fracos em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 12,1 e 19,9, que foram atribuídos à fase caulinita (MEROUFEL et al., 2013). A caulinita também foi identificada como um pico de baixa intensidade em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 24,9 para os materiais HC-1, HC-5 e HC-8. Outro composto inorgânico muito comum no lodo de esgoto é o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), e seus principais picos de difração estão localizados em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 20,8 e 26,6 (TAVARES et al., 2020; XIAO et al., 2022). O que é consistente com os grupos funcionais encontrados de Si-O-Si, Si-OH em espectros FTIR. O grafite representa a porção carbonácea primária de um hidrocarbão e geralmente mostra um pico de difração sobreposto com quartzo em torno de  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 26,6 (MA et al., 2021; XU et al., 2022). Apenas o HC-4 não apresentou esse sinal, o que pode estar relacionado ao seu baixo teor de carbono e ao rendimento mássico relativamente baixo. O fato de o pico do quartzo também não estar presente pode estar associado a modificações na ordem atômica de longo alcance causadas devido às condições experimentais drásticas (BOROUNI; NIROUMAND; MALEKI, 2018). Um pico de difração centrado em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 30,9, que pode ser observado na maioria das amostras, foi atribuído ao cloreto de sódio produzido como resultado de uma cristalização envolvendo íons cloreto de HCl e íons de sódio disponíveis na superfície dos hidrocarbões não lavados (NEVES DE FARIAS et al., 2021). Os materiais mais cristalinos apresentaram um pico de difração intenso em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 15,8, que foi atribuído

ao cloreto de ferro(II) (VARIN et al., 2015) e outros de menor intensidade em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 32,2 e 37,4, atribuídos ao ZnO, ambos resultantes da alta concentração de ferro e zinco no RAD (JCPDS 89-1397). Isso confirmou que os hidrocarvões de lodo adsorveram ferro na sua matriz ao serem misturados com resíduo galvânico. Como dito anteriormente, os hidrocarvões receberam uma alta carga de compostos de ferro e zinco provenientes do RAD, causando um aumento significativo de sua massa. Em alguns casos, foram identificadas fases cristalinas adicionais, como carbonato de cálcio e alumina em  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) = 29,6 e 35,8, respectivamente (CHAURUKA et al., 2015).

#### 4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

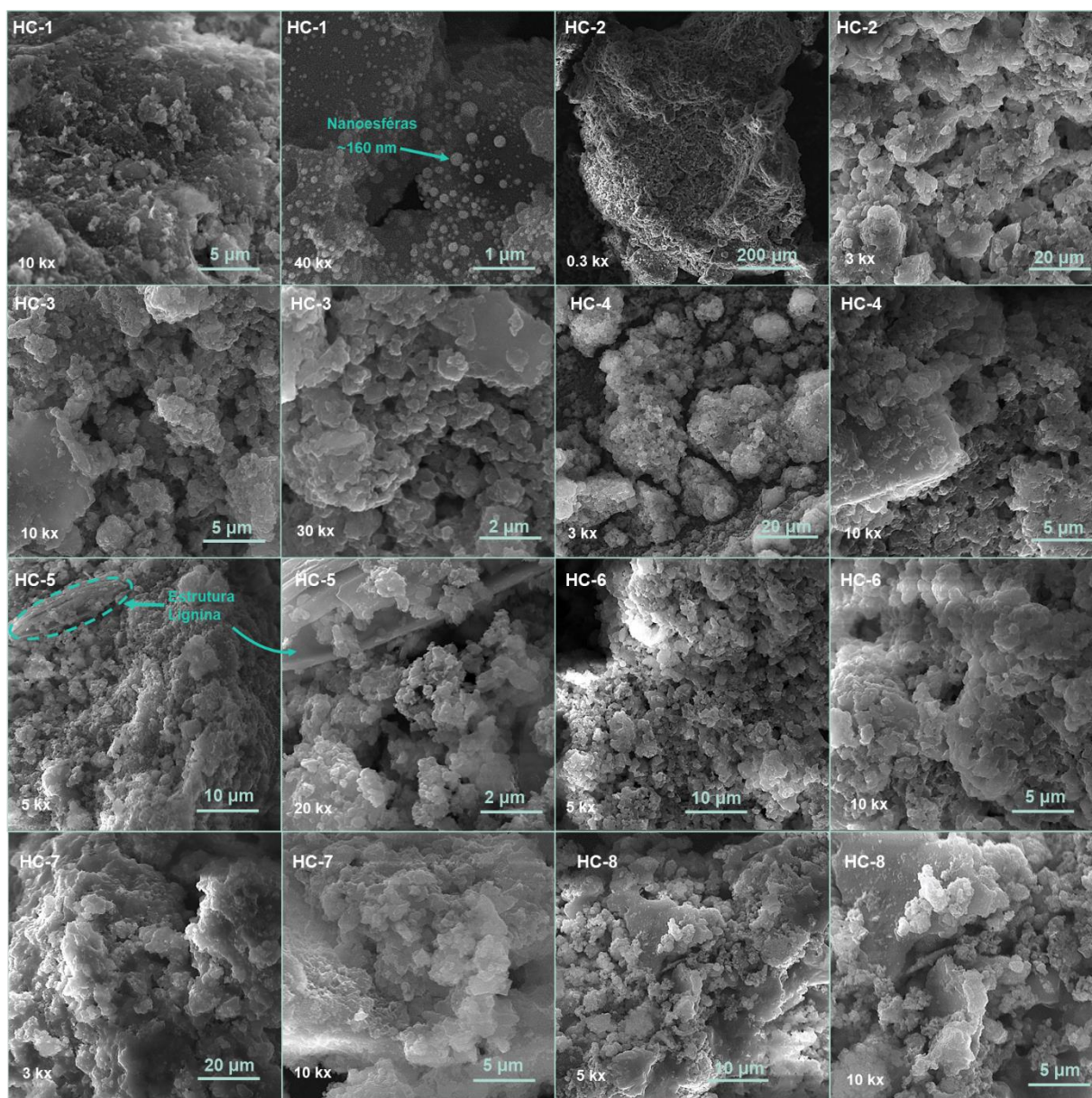
Os hidrocarvões HC-1 a HC-8 foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e os resultados podem ser vistos nas Figuras 30 e 31.

A análise de MEV foi útil para escanear a superfície do hidrocarvão e confirmar a eficácia do processo HTC realizado na presença de RAD. Como pode ser visto na Figura 30, os hidrocarvões apresentaram características texturais semelhantes, com uma superfície rugosa devido às condições experimentais drásticas. Exceto pelas aberturas criadas devido ao empilhamento aleatório das partículas irregulares, não foi observada nenhuma macroporosidade significativa em sua superfície. Por outro lado, em ampliações maiores, é possível notar a presença de diferentes cristalitos depositados na superfície do hidrocarvão ou formando pequenos aglomerados (por exemplo, HC-2 3kx, HC-6 5kx e HC-7 10kx). Além disso, o material HC-1 apresenta nanoesferas carbonáceas de  $\sim 160$  nm ou menos, cuja razão ainda não está clara, mas a literatura atribui tal evento à polimerização e condensação das microfibras fragmentadas do lodo original submetido ao processo HTC (CHEN et al., 2020), ou

ainda sua formação pode estar relacionada à carbonização de carboidratos e grupos funcionais contendo oxigênio na superfície das partículas de lodo (GAUR et al., 2020). Para o material HC-5, é evidente que parte da estrutura fibrosa da lignina presente no lodo original permaneceu inalterada, o que é esperado devido à sua alta resistência química (WANG et al., 2018). Em geral, os materiais apresentam aglomerados de partículas submicrométricas, o que pode estar associado à alta disponibilidade de espécies de ferro e zinco no RAD.



FIGURA 30 – Imagens obtidas por MEV para os materiais HC-1 a HC-8

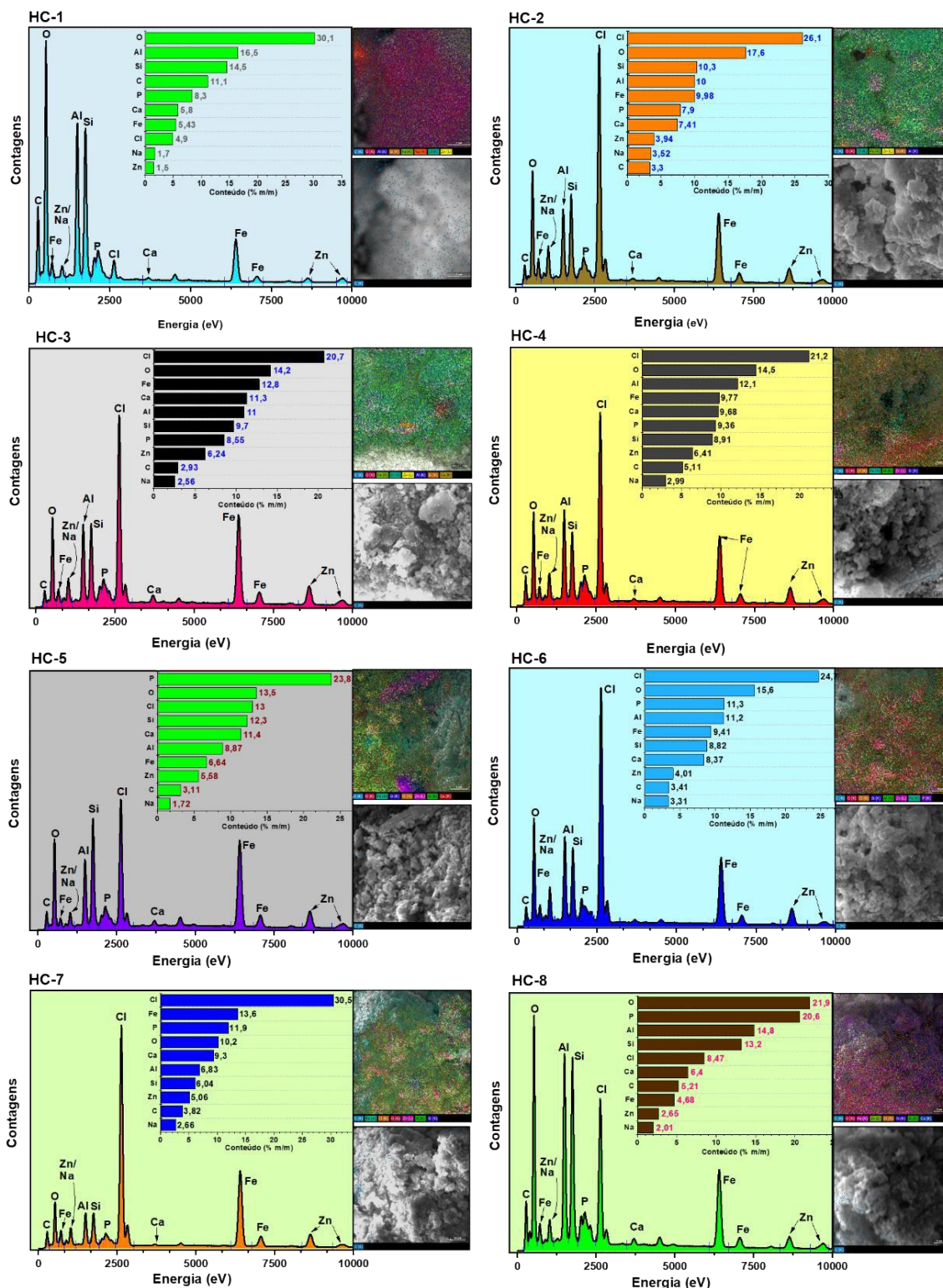


FONTE: Autoria própria.

Para compreender melhor o impacto do processo de HTC em meio fortemente ácido na composição dos hidrocarvões, foi realizada a análise de EDS, e os resultados são mostrados nas Figuras 31. Todos os espectros de EDS apresentaram sinais para os seguintes elementos: carbono, oxigênio, alumínio, silício, fósforo, cloreto, ferro, zinco, cálcio e sódio em diferentes níveis (Figura 31). A Figura 31 apresenta a análise semiquantitativa, na qual o teor de carbono difere dos resultados obtidos pela análise

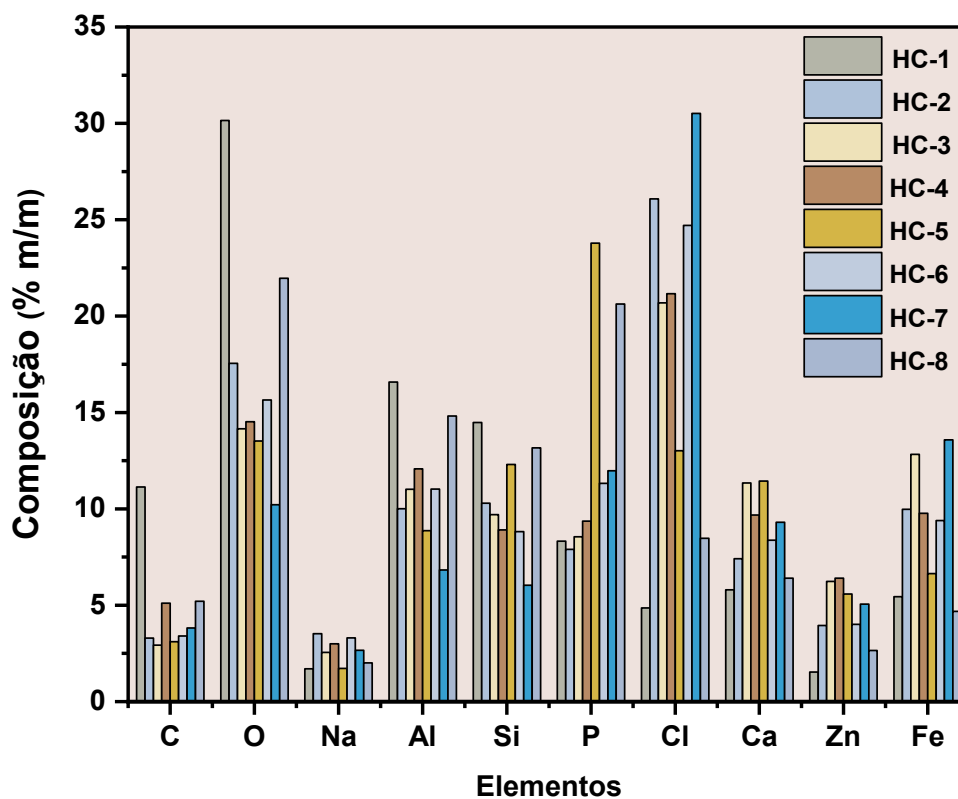
elementar (Tabela 13), pois a análise EDS mostra apenas a distribuição dos átomos na superfície externa das partículas sólidas; na análise elementar, a amostra é submetida à combustão e analisada em sua totalidade. O mapeamento elementar permitiu a visualização dos elementos predominantes na superfície dos hidrocarvões. Os materiais HC-1 e HC-8 apresentaram o maior teor de oxigênio acompanhado de altos teores de alumínio e silício, o que indica a presença de quartzo cristalino ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e, eventualmente, a formação de aluminossilicatos na região mais externa das partículas; nos demais materiais, predominou o cloreto de ferro. Quando confrontados com os resultados da análise elementar (Tabela 13) e com os rendimentos dos hidrocarvões (Figura 27), fica evidente que o processo HTC realizado com baixo tempo de reação e baixa relação RAD/LEC (HC-1 e HC-8) proporcionou um ataque químico mais leve à biomassa. Em resumo, as condições experimentais mais brandas levaram à modificação da superfície do hidrocarvão, o que causou uma impregnação mais discreta com espécies de ferro e zinco. A Figura 32 deixa mais clara a composição centesimal dos materiais, de acordo com as condições escolhidas para o processo HTC.

FIGURA 31 – Mapeamento dos elementos dos hidrocarvões por EDS



FONTE: Autoria própria.

FIGURA 32 – Comparação da composição de acordo ao elementos por hidrocarbões



FONTE: Autoria própria.

#### 4.1.5.4 Adsorção – Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)

A Tabela 14 mostra os resultados da análise textural realizada nos hidrocarbões HC-1 a HC-8 obtidos na presença de RAD. Todos os hidrocarbões apresentaram baixa área específica ( $S_{BET}$ ), variando de 3 a 21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esse resultado sugere que o processo HTC realizado em meio fortemente ácido não favoreceu a formação de porosidade e consequente ganho de área específica por parte dos hidrocarbões, incluindo desprezível aparecimento de área de microporos nos hidrocarbões HC-6 e HC-7, os quais foram produzidos sob condição de razão mássica RAD/LEC igual a 7 e temperatura de 230 °C. As condições mais drásticas dos

experimentos podem ter favorecido o ataque química da superfície dos hidrocarbões e a formação de pequena quantidade de microporos. Se, porventura, houve formação de microporos durante o processo HTC, esses poros foram preenchidos pelas espécies de Fe, Zn, e Cl. Com exceção do hidrocarbão HC-4, todos os outros apresentam poros com tamanho médio na faixa de mesoporos (2 a 27 nm).

Essas informações levam ao entendimento que os hidrocarbões produzidos foram intensamente impregnados com espécies de ferro, zinco e cloro, e que sua atividade frente à dessulfurização do biogás não contou com uma contribuição expressiva da porosidade dos materiais, mas com a alta concentração de espécies iônicas.

TABELA 14 – Resultados da análise textural dos hidrocarbões HC-1 - HC-8 produzidos na presença de RAD

Nomenclatura	$S_{\text{micro}}^b$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Tamanho médio	Volume médio
				de poro <sup>c</sup> (nm)	de poro <sup>c</sup> ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
HC-1	0,0	21,2	21,2	13,1	0,14
HC-2	0,0	3,36	3,36	16,3	0,027
HC-3	0,0	9,08	9,08	16,1	0,073
HC-4	0,0	8,38	8,38	1,72	0,081
HC-5	0,0	7,11	7,11	12,0	0,075
HC-6	0,12	3,64	3,77	26,9	0,050
HC-7	0,19	4,76	4,95	16,4	0,041
HC-8	0,0	13,2	13,2	2,14	0,072

FONTE: Autoria própria.

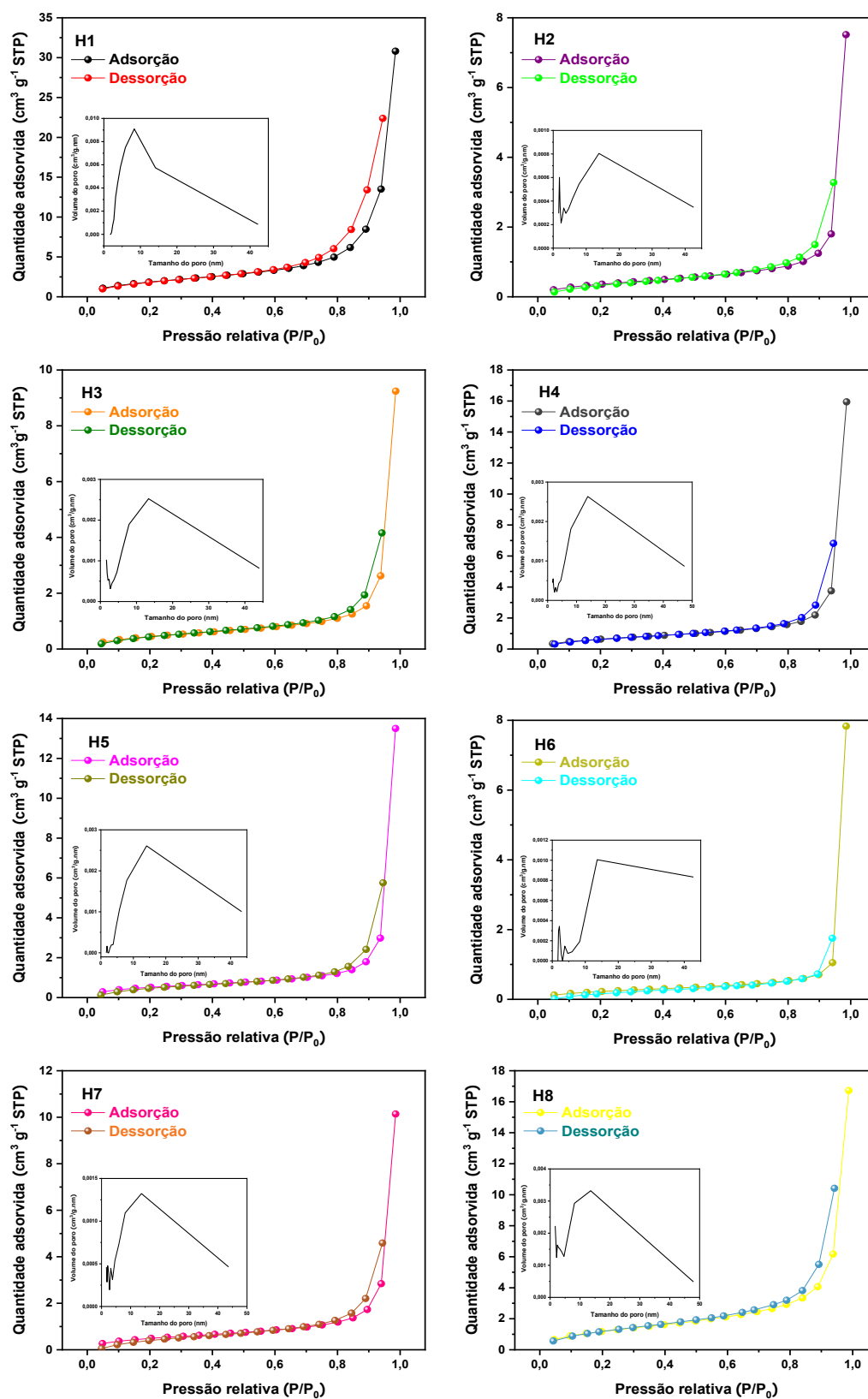
LEGENDA: Determinado pelos métodos <sup>a</sup> BET, <sup>b</sup> de Boer e <sup>c</sup> BJH.

Na Figura 33 se observam as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  registradas a 77 K dos hidrocarbões. Todas as isotermas apresentaram um perfil

semelhante e foram classificadas como Tipo IV , referindo-se a um material contendo mesoporos (WANG et al., 2022). Além disso, a isoterma apresentou um loop de histerese do tipo H3 , tipicamente de materiais não porosos ou macroporosos (ALOTHMAN, 2012). Apesar da inexpressividade de microporosidade nos materiais, é possível notar, com base na imagem MEV (Figura 30), a formação de poros de grande porte, na faixa micrométrica. Como o resultado do método BET é limitado à análise de mesoporos (2 a 50 nm), a área específica total dos hidrocarvões pode ter sido subestimada.

Não foi possível estabelecer uma relação direta na variação de  $S_{BET}$  e o volume de poros dos hidrocarvões. Entretanto, existe uma queda na  $S_{BET}$  à medida que a razão RAD:LEC foi aumentada para 7. Um motivo possível é que o maior teor de metais pode preencher ou bloquear os poros do hidrocarvão. O resultado pode ser comparado com outros hidrocarvões preparados que obtiveram um valor de  $S_{BET}$  de  $11,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando a temperatura hidrotermal foi de  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  e o valor diminuiu para  $2,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando a temperatura aumentou para  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (CHEN et al., 2020).

FIGURA 33 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas a 77 K para os hidrocarbões. Os detalhes mostram a distribuição média do tamanho dos poros

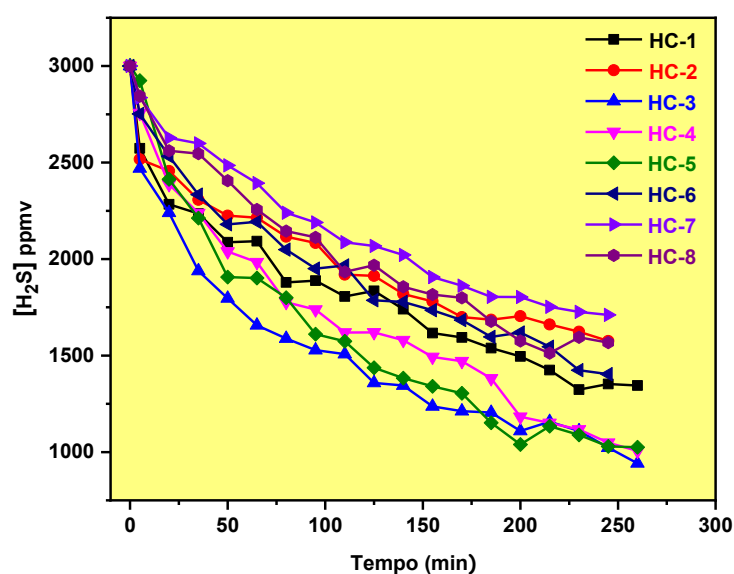


FONTE: Autoria própria.

#### 4.1.6 Capacidade de adsorção dos hidrocarbões impregnados

Os hidrocarbões impregnados foram submetidos a uma avaliação para determinar sua capacidade de dessulfurização do biogás em condições controladas. A Figura 34 mostra as curvas de queda da concentração de H<sub>2</sub>S na mistura gasosa ao longo do tempo. Em todos os casos, é possível observar uma intensa diminuição na concentração de H<sub>2</sub>S até 250 min. Três dos oito hidrocarbões (HC-3, HC-4 e HC-5) foram capazes de reduzir a concentração de H<sub>2</sub>S de 3000 para 1000 ppmv, o que significa cerca de 70% de capacidade de remoção. Por outro lado, o hidrocarbão HC-7 apresentou a menor capacidade de remoção, reduzindo a concentração inicial de H<sub>2</sub>S em cerca de 58% até o ponto de saturação. Esses resultados sugerem uma capacidade de adsorção promissora para os hidrocarbões em um processo de refino de biogás contendo uma concentração relativamente alta de H<sub>2</sub>S.

FIGURA 34 – Curvas de queda da concentração de H<sub>2</sub>S devido à adsorção nos hidrocarbões HC-1 a HC-8



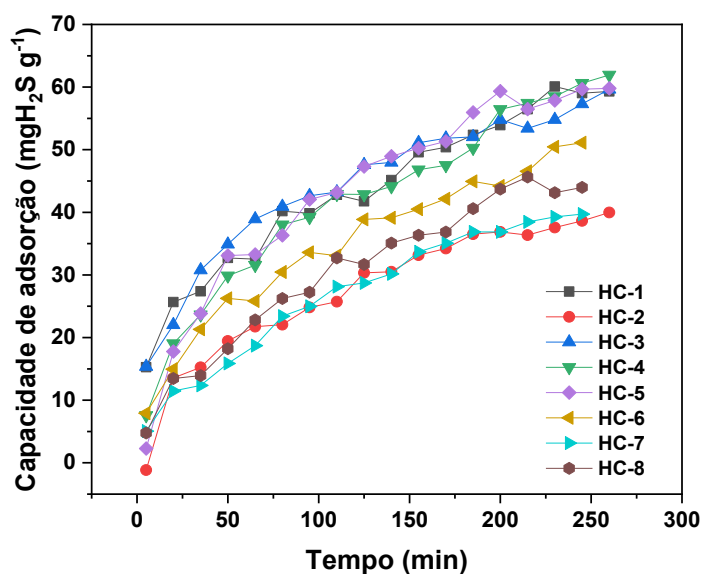
FONTE: Autoria própria.



A Figura 35 mostra que as capacidades de adsorção variaram de 40,0 a 62,1  $\text{mgH}_2\text{S g}^{-1}$ , o que pode ser considerado um bom desempenho em comparação com os resultados relatados na literatura para carvões ativados, um adsorvente reconhecido para  $\text{H}_2\text{S}$ . Embora os carvões ativados possam atingir valores superiores, em torno de 200  $\text{mgH}_2\text{S g}^{-1}$  ou mais, também são conhecidas capacidades cerca de 10  $\text{mgH}_2\text{S g}^{-1}$  ou menos (SITTHIKHANKAEW et al., 2011; YAN et al., 2002). Uma distinção precisa entre os diferentes desempenhos exibidos pelos hidrocarvões impregnados é uma tarefa desafiadora devido à complexidade de sua composição. À primeira vista, a proporção de massa RAD:LEC associada à alta dispersão de espécies de ferro e zinco na superfície dos hidrocarvões seria considerada como dois fatores-chave. Os hidrocarvões HC-5 e HC-3, produzidos sob uma relação de massa RAD:LEC menor (igual a 5) apresentaram boas capacidades de adsorção. Esse resultado pode estar associado a uma menor degradação da matriz carbonácea e a uma maior disponibilidade de sítios de adsorção de ferro e zinco na superfície dos adsorventes, conforme indicado nos resultados pela ausência dos picos de difração atribuídos ao  $\text{FeCl}_2$  e ao  $\text{ZnO}$  (Figura. 29). Além disso, o hidrocarvão HC-4, que foi produzido em uma proporção maior de massa de RAD:LEC (igual a 7) e apresentou uma formação notável de cristalitos de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{ZnO}$ , mostrou o maior desempenho na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ . Considerando que os resultados obtidos com as análises de caracterização não contribuíram claramente para a identificação dos principais fatores que determinam os diferentes desempenhos observados, e se os dois resultados mais divergentes forem desconsiderados, parece que os hidrocarvões produzidos apresentam uma faixa de eficácia semelhante (FES) para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  composta por um grupo de seis materiais que, apesar das diferentes condições de síntese e características físico-químicas diferentes, oferece uma capacidade de adsorção entre

40,0 e 62,1 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup>. Os dados obtidos para áreas específicas, tamanho médio dos poros e volume médio de poros (Tabela 14) também reforçam esse ponto de vista, ou seja, embora o HC-1 apresente uma S<sub>BET</sub> seis vezes maior que o HC-2, suas capacidades de adsorção estão dentro da FES e não é possível inferir qual é o real motivo de a capacidade de adsorção do HC-1 é apenas 20% maior do que a do HC-2. Portanto, a estação de reciclagem de circuito aberto que opera com lodo de esgoto centrifugado e resíduos de ácido de decapagem é suficientemente robusta para produzir hidrocarbões impregnados com bom desempenho de adsorção, mesmo com variações significativas nas condições experimentais.

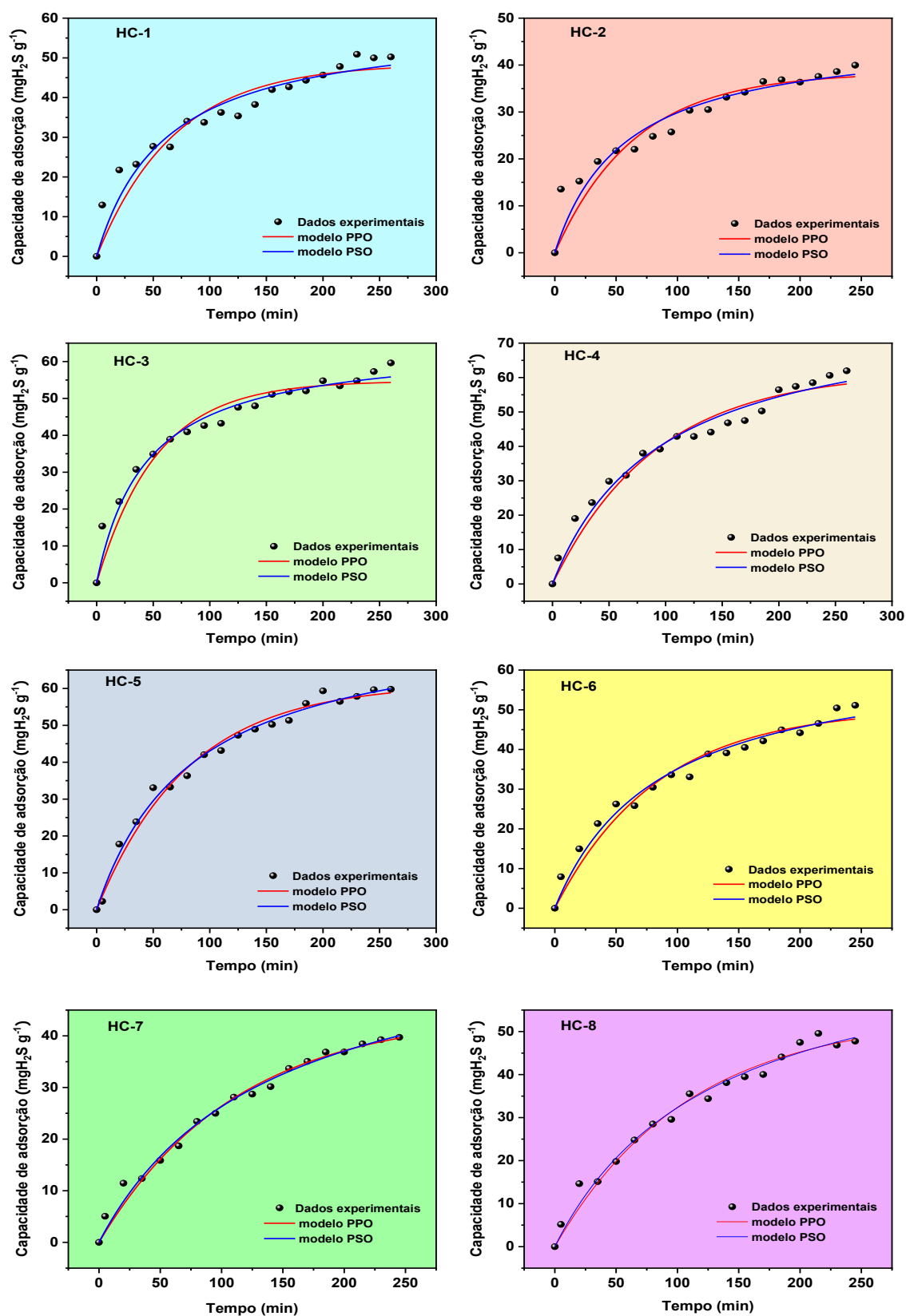
FIGURA 35 – Curvas cinéticas da capacidade de adsorção para remoção de H<sub>2</sub>S do biogás sintético obtidas para os hidrocarbões impregnados. Cálculos baseados nos resultados do CG



FONTE: Autoria própria.

Para aprofundar a compreensão dos resultados da dessulfurização do biogás utilizando os hidrocarbões, as curvas cinéticas de adsorção foram submetidas a dois modelos cinéticos (Figura 36). Os parâmetros extraídos dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) são mostrados na Tabela 15.

FIGURA 36 – Ajustes das isotermas com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



FONTE: Autoria própria.

Os parâmetros extraídos dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) são mostrados na Tabela 15.

TABELA 15 – Comparação entre a capacidade de adsorção calculada ( $q_{\text{calc}}$ ) e a capacidade de adsorção experimental ( $q_{\text{exp}}$ ) e os parâmetros obtidos dos dois modelos cinéticos usados para avaliar o comportamento do sistema de adsorção

Nomenclatura	$q_{\text{exp}}$	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_{\text{calc}}$	$k_1$ ( $\times 10^{-2}$ )	$R^2$	$q_{\text{calc}}$	$k_2$ ( $\times 10^{-5}$ )	$R^2$
HC-1	50,3	48,5	1,46	0,998	59,4	2,78	0,999
HC-2	40,0	38,4	1,54	0,999	46,9	3,74	0,999
HC-3	59,9	54,7	1,90	0,998	65,2	3,51	0,999
HC-4	62,1	61,7	1,10	0,999	80,6	1,29	0,999
HC-5	59,9	61,3	1,24	0,999	79,5	1,49	0,999
HC-6	51,2	50,3	1,20	0,999	65,5	1,75	0,999
HC-7	41,7	44,8	0,91	0,999	62,8	1,17	0,999
HC-8	43,9	49,5	0,92	0,999	69,0	1,10	0,999

FONTE: Autoria própria.

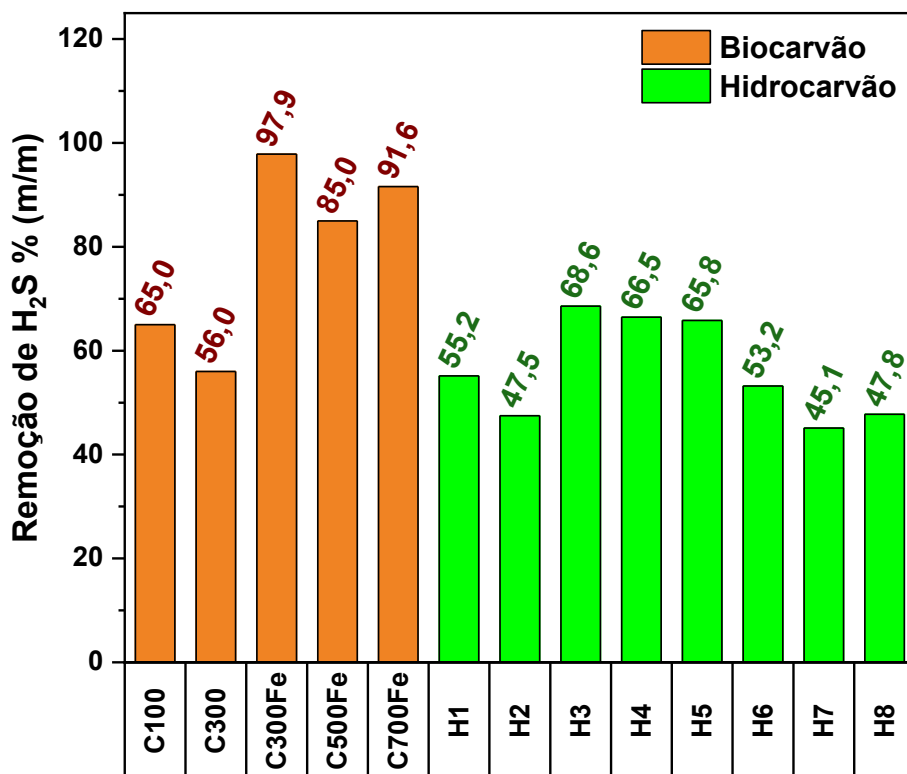
LEGENDA:  $q_{\text{exp}}$  = Capacidade experimental de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{\text{calc}}$  = Capacidade de adsorção calculada ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_1$  = Constante de velocidade do modelo PPO ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  = Constante de velocidade do modelo PSO ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

As isotermas da Figura 36, mostra que ambos os modelos cinéticos estudados apresentaram um excelente ajuste aos dados experimentais ( $R^2 \sim 0,999$ ) e suas curvas teóricas quase se sobrepõem umas às outras, exceto por uma leve tendência da curva PSO de atingir uma condição de equilíbrio em tempos mais longos, o que é um comportamento previsível para esse tipo de processo de adsorção. Considerando que o modelo cinético PPO é normalmente associado à fisissorção, ou seja, à formação de multicamadas ligadas umas às outras por forças fracas, e o modelo cinético PSO está mais próximo da quimissorção, ou seja, a formação de uma

monocamada resultante de uma ligação química formal, os resultados obtidos sugerem a existência de um processo de adsorção cooperativo envolvendo uma primeira camada governada por quimissorção, provavelmente formada pela dissociação de moléculas de  $H_2S$  sobre a superfície do hidrocarvão (BIAN et al., 2019), e camadas adicionais nas quais as moléculas de  $H_2S$  se aderem fracamente (FENG et al., 2015; MA et al., 2020). A Tabela 15 mostra que o  $q_{exp}$  está mais próximo do  $q_{calc}$  para o modelo PPO, e a constante de taxa ( $k_1$ ) é aproximadamente cem vezes maior que a  $k_2$ , o que é esperado para um processo mais rápido governado pela fisissorção. Esses resultados refletem os níveis experimentais de adsorção alcançados devido à contribuição da fisissorção, mas subestimam o processo de quimissorção concomitante que poderia levar a uma capacidade de adsorção superior representada pelo  $q_{exp}$  para PSO. Com base nos resultados obtidos, a adsorção conjunta de  $H_2S$  na superfície dos hidrocarvões pode ser mais dependente da quimissorção, que é mais lenta e cria gradualmente uma monocamada para que o processo de fisissorção possa ser realizado. Portanto, o processo de adsorção conjunta é o fator crucial para uma capacidade de adsorção relativamente alta.

#### 4.1.7 Comparação da capacidade de adsorção de $H_2S$ para carvão ativado e hidrocarvão

A Figura 37 exibe a comparação da capacidade de adsorção de  $H_2S$  em dois tipos de biossorventes: (a) biocarvão modificado contendo espécies de ferro e tratado termicamente, e (b) hidrocarvões a partir de lodo de esgoto e uma solução ácida (RAD) contendo principalmente ferro e zinco.

FIGURA 37 – Comparação da capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S para carvão ativado e hidrocarvão

FONTE: Autoria própria.

Conforme discutido anteriormente, os biocarvões em comparação aos hidrocarvões estudados exibem melhor desempenho de adsorção de H<sub>2</sub>S. No entanto, comparados aos carvões ativados obtidos via pirólise, os hidrocarvões obtidos via processo HTC apresentam uma vantagem notável pelo fato de não exigirem etapa de pré-secagem da biomassa, o que é necessário nos processos de pirólise. Portanto, biomassas não convencionais para a produção de carvões, tais como, lodo de esgoto, e resíduos animais/agrícolas com alto teor de umidade, podem ser aproveitadas, oferecendo uma solução ao problema ambiental causado pelo descarte inadequado de diferentes resíduos. Além disso, ao contrário da pirólise, o

processo HTC não gera grandes quantidades de gases nocivos e as partículas de hidrocarvão não são propensas à autoignição devido à alta concentração de grupos de oxigênio na superfície (BERGE et al., 2013).

Hidrocarvões como adsorventes de poluentes ambientais geralmente possuem área específica e porosidade muito baixas em comparação aos biocarvões; no entanto, devido à presença de grupos funcionais ricos em oxigênio em sua superfície, proveniente de silicatos, aluminossilicatos e óxidos, a capacidade de adsorção de hidrocarvões pode ser aumentada devido à disponibilidade de sítios para impregnação de íons metálicos propensos à quimissorção de  $H_2S$ .

## 5 CONCLUSÃO

Na presente dissertação foram produzidos e estudados, carvões ativados modificados contendo espécies de ferro e hidrocarvões produzidos a partir de lodo de esgoto na presença de resíduo galvânico ácido contendo ferro e zinco. Esses bioissorventes foram posteriormente avaliados em experimentos para remoção de H<sub>2</sub>S de biogás sintético.

Os resultados obtidos por meio de testes de adsorção em sistema estático, que simula o comportamento dos materiais em um sistema de adsorção por oscilação de pressão, revelaram o potencial dos bioissorventes produzidos para a adsorção de H<sub>2</sub>S. A impregnação de espécies de ferro provou ser eficaz no aumento significativo da capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S do biocarvão em aproximadamente 74% maior do que o carvão ativado não modificado. Entre os carvões ativados produzidos, o carvão C300Fe apresentou a maior capacidade de adsorção, atingindo 86,4 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de carvão, seguido pelo C700Fe com 78,3 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de carvão, superando os resultados do carvão comercial (C100) com 31,2 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de carvão.

Por outro lado, os hidrocarvões produzidos a partir de lodo centrifugado com resíduo galvânico apresentaram capacidades de adsorção menores, na faixa de 40 a 61,8 mgH<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> de hidrocarvão, respectivamente. Esses hidrocarvões apresentaram áreas específicas e volumes microporosos extremamente baixos, e sua capacidade de adsorção parece estar relacionada principalmente ao seu teor de minerais e às propriedades de quimissorção que alguns minerais apresentam frente ao H<sub>2</sub>S.

A caracterização dos materiais, tanto dos carvões ativados modificados quanto os hidrocarvões, revelaram propriedades texturais e estruturais distintas. A impregnação de ferro nos carvões ativados mostrou mudanças significativas nas áreas específicas e nos volumes dos poros, e a análise de microscopia eletrônica de



varredura com espectroscopia EDS evidenciou uma presença marcante de minerais nos materiais impregnados. Por outro lado, os hidrocarvões apresentaram áreas específicas e volumes de poros menores, o que pode influenciar sua capacidade de adsorção de  $H_2S$ , embora seu teor mineral e suas propriedades de quimissorção desempenhem um papel importante nesse aspecto.

De modo geral, os resultados obtidos nesta pesquisa destacam a viabilidade e a eficiência dos bioissorventes produzidos para a remoção de  $H_2S$  do biogás sintético. A impregnação de ferro nos carvões ativados provou ser uma estratégia bem-sucedida para melhorar sua capacidade de adsorção. Além disso, observou-se que a composição e as características específicas dos hidrocarvões afetam seu desempenho de adsorção de  $H_2S$ . Essas descobertas contribuem significativamente para o campo da tecnologia ambiental e oferecem perspectivas para pesquisas futuras e aplicações práticas no campo da purificação do biogás e da mitigação do impacto ambiental.

Concluindo, este trabalho representa um avanço importante no desenvolvimento de tecnologias ambientais sustentáveis, principalmente no campo da produção de biogás e biometano como no campo da valorização de resíduos. Em especial, o coprocessamento de lodo de esgoto e resíduo galvânico mostrou potencial para a valorização de resíduos e produção de materiais estratégicos para o setor de energia renovável/sustentável.

Espera-se que os resultados e as descobertas desta pesquisa inspirem outros pesquisadores e profissionais a continuar explorando e desenvolvendo tecnologias inovadoras que contribuam para uma sociedade mais sustentável e comprometida com a proteção ambiental.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados deste trabalho, as seguintes ações são recomendadas para trabalhos futuros:

1. Realizar testes com biogás real, com o objetivo de estudar como as variações na capacidade de adsorção de  $H_2S$  e o desempenho da regeneração são afetados por variações na composição do biogás.
2. Operação em uma coluna de adsorção de fluxo contínuo.
3. Avaliar os possíveis usos do adsorvente saturado, com o objetivo de minimizar o desperdício e os custos de seu gerenciamento.

## REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, n. 3, p. 42–71, 2009.
- ABICLOR. **Relatório Estatístico de Janeiro, 2017**. Disponível em: <[www.abiclor.com.br](http://www.abiclor.com.br)>.
- AGILENT. **Database for chromatographic analysis**. Disponível em: <https://www.chem.agilent.com/cag/CABU/cgramh.htm>. Acesso em 15 Agosto 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 10664: Águas - determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico**. Rio de Janeiro, p 7. 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6457: AMOSTRAS DE SOLOS – Preparação para ensaios de compactação e caracterização**. Rio de Janeiro, p 7. 2016.
- AITA, B. C. et al. Biofiltration of H<sub>2</sub>S-rich biogas using Acidithiobacillus thiooxidans. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 689–703, 30 set. 2015.
- ALLEGUE, L. B.; HINGE, J. Biogas upgrading Evaluation of methods for H<sub>2</sub>S removal. **Danish Technological Institute**, n. December, p. 31, 2014.
- ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials 2012, Vol. 5**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 17 dez. 2012.
- ANDRIANI, D. et al. A review on biogas purification through hydrogen sulphide removal. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 483, n. 1, 2020.
- ANTONINI, C. et al. Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage – A techno-environmental analysis. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 6, p. 2967–2986, 2 jun. 2020.
- AWE, O. W. et al. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p. 267–283, 2017.
- BAKER, F. S. et al. Activated Carbon. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 4 dez. 2000.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1 jan. 1951.

BARROSO-BOGEAT, A. et al. Activated carbon surface chemistry: Changes upon impregnation with Al(III), Fe(III) and Zn(II)-metal oxide catalyst precursors from NO<sub>3</sub>-aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 3963–3976, 1 dez. 2019.

BEDIA, J. et al. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl<sub>3</sub>. **Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 2, p. 21, 10 abr. 2020.

BEN. **Relatório Síntese, 2022**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br>>.

BERGE, N. D. et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.

BERGE, N. D. et al. Environmental Applications of Hydrothermal Carbonization Technology: Biochar Production, Carbon Sequestration, and Waste Conversion. **Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes**, p. 295–340, 2013.

BHATTACHARJYA, D.; YU, J. S. Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 224–231, 15 set. 2014.

BIAN, C. et al. Impact of pyrone group on H<sub>2</sub>S catalytic oxidization. **Science of The Total Environment**, v. 695, p. 133875, 10 dez. 2019.

BORGES, C. P. et al. A systems modeling approach to estimate biogas potential from biomass sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110518, 1 mar. 2021.

BOROUNI, M.; NIROUMAND, B.; MALEKI, A. A study on crystallization of amorphous nano silica particles by mechanical activation at the presence of pure aluminum. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, p. 208–215, 1 jul. 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

BUVANESWARI, K.; SINGANAN, M. WITHDRAWN: Review on scanning electron microscope analysis and adsorption properties of different activated carbon materials. **Materials Today: Proceedings**, 22 out. 2020.

CASTRILLON, M. C. et al. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal from CH<sub>4</sub>-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9596–9604, 2016.

CEDIGAZ. **Global biomethane market 2023 assessment – From ambition to action, 2023**. Disponível em: <[www.cedigaz.org](http://www.cedigaz.org)>.

CHAIPRAPAT, S. et al. Bio-desulfurization of biogas using acidic biotrickling filter with dissolved oxygen in step feed recirculation. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 429–435, 2015.

CHANG, Q.; LIN, W.; YING, W. CHI. Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 515–522, 15 dez. 2010.

CHARISIOU, N. D. et al. Synthesis Gas Production via the Biogas Reforming Reaction Over Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 7, p. 725–736, 1 ago. 2016.

CHAURUKA, S. R. et al. Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 774–783, 29 set. 2015.

CHEN, L. et al. Preparation of sludge-based hydrochar at different temperatures and adsorption of BPA. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 2, p. 255–265, 15 jul. 2020.

CHEN, S. et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon adsorbents enhance H<sub>2</sub>S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, n. P2, p. 134097, 2022.

CHEN, X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 4 mar. 2015.

CHIANG, H. L. et al. Adsorption Characteristics of Alkaline Activated Carbon Exemplified by Water Vapor, H<sub>2</sub>S, and CH<sub>3</sub>SH Gas. **Separation Science and Technology**, v. 35, n. 6, p. 903–918, 2007.

CHOI, D. Y. et al. Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. **Adsorption**, v. 14, n. 4–5, p. 533–538, 15 out. 2008.

CHOUDHURY, A.; LANSING, S. Biochar addition with Fe impregnation to reduce H<sub>2</sub>S production from anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 306, n. March, p. 123121, 2020.

CHOUDHURY, A.; LANSING, S. Adsorption of hydrogen sulfide in biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104837, 1 fev. 2021.

CIAHOTNÝ, K.; KYSELOVÁ, V. Hydrogen sulfide removal from biogas using carbon impregnated with oxidants. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 6, p. 5316–5321, 2019.

CIMINO, S. et al. Role of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> during the reactive adsorption of H<sub>2</sub>S on CuO–ZnO/activated carbon at low temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p. 109949, 15 mar. 2020.

CONTE, P. et al. Recent Developments in Understanding Biochar's Physical–Chemistry. **Agronomy**, v. 11, n. 4, p. 615, 24 mar. 2021.

CUI, H.; TURN, S. Q.; REESE, M. A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 274–279, 30 jan. 2009.

CUNHA, T. N. D. et al. Reuse of Waste Pickling Acid for the Production of Hydrochloric Acid Solution, Iron(II) Chloride and Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 3, p. 1517–1528, 1 mar. 2021.

DADA, O.; MBOHWA, C. Biogas Upgrade to Biomethane from Landfill Wastes: A Review. **Procedia Manufacturing**, v. 7, p. 333–338, 1 jan. 2017.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1–21, 1 maio 2018.

DAVIES, G. et al. Catalytic carbon materials from biomass. **Emerging Carbon Materials for Catalysis**, p. 161–195, 1 jan. 2021.

DHANYA, B. S. et al. Recent trends in biogas upgrading technologies for biomethane production. **Biofuel Production Technologies: Critical Analysis for Sustainability**. p. 239–281, 2020.

EJAZ, A.; JEON, S. The individual role of pyrrolic, pyridinic and graphitic nitrogen in the growth kinetics of Pd NPs on N-rGO followed by a comprehensive study on ORR. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 11, p. 5690–5702, 15 mar. 2018.

FAHMI, A. G. et al. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell at Low Temperature as an Adsorbent for Methylene Blue. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 399, n. 1, 31 dez. 2019.

FAULCONER, E. K.; VON REITZENSTEIN, N. V. H.; MAZYCK, D. W. Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 9–14, 15 jan. 2012.

FENG, M. et al. Cooperative Chemisorption-Induced Physisorption of CO<sub>2</sub> Molecules by Metal-Organic Chains. **ACS Nano**, v. 9, n. 12, p. 12124–12136, 7 nov. 2015.

FERREIRA, L. R. A. et al. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 440–455, 1 out. 2018.

FRANÇOIS, M. et al. Advancement of biochar-aided with iron chloride for contaminants removal from wastewater and biogas production: A review. **Science of The Total Environment**, v. 874, p. 162437, 20 maio 2023.

FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA. **NAPI HCR - iAraucária, 2022**. Disponível em: <<https://www.iaraucaria.pr.gov.br/napi-hcr>>.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, 1 mar. 2010.

GANASH, E. A.; AL-JABARTI, G. A.; ALTUWIRQI, R. M. The synthesis of carbon-based nanomaterials by pulsed laser ablation in water. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 015002, 25 nov. 2019.

GAUR, R. Z. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling. **Energy Conversion and Management**, v. 224, p. 113353, 15 nov. 2020.

GEORGIADIS, A. G. et al. Adsorption of hydrogen sulfide at low temperatures using an industrial molecular sieve: An experimental and theoretical study. **ACS Omega**, v. 6, n. 23, p. 14774–14787, 2021.

GEORGIADIS, A. G.; CHARISIOU, N. D.; GOULA, M. A. Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. **Catalysts**, v. 10, n. 5, 2020.

HABEEB, O. A. et al. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: A review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 6, p. 837–854, 2018.

HANSEN, L. J.; FENDT, S.; SPLIETHOFF, H. Impact of hydrothermal carbonization on combustion properties of residual biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–12, 26 maio 2020.

HEIDARI, M. et al. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 6, p. 1779–1799, 1 dez. 2019.

HEIDARINEJAD, Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 4 jan. 2020.

HO, N. **Modeling Hydrogen Sulfide Adsorption by Activated Carbon made from Anaerobic Digestion By-Product**. University of Toronto (Canada), 2012.

HOYER, K. et al. **Biogas up-grading: a technical review**. Report 2016:275. 2016. Disponível em: <[www.energiforsk.se](http://www.energiforsk.se)>.

HULL, M. et al. Impregnating Activated Carbon with Iron Salts to Increase Hydrogen Sulfide Removal. **UF Journal of Undergraduate Research**, v. 20, n. 2, 2019.

HUYNH NHUT, H.; LE THI THANH, V.; TRAN LE, L. Removal of H<sub>2</sub>S in biogas using biotrickling filter: Recent development. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 144, p. 297–309, 1 dez. 2020.

IEA. **Data & Statistics, 2022**. Disponível em: <<https://www.iea.org>>. Acesso em: 30 fev. 2023.

IEA, I. E. A. Outlook for biogas and biomethane. Prospects for organic growth. **IEA Publications**, p. 1–93, 2020.

INGELIA. **La Historia de Ingelia – Ingelia Technologies**. Disponível em: <<https://ingelia.com/index.php/quienes-somos/historia-ingelia/>>. Acesso em: 7 mar. 2022.

JAIN, S. Germany Market Report. **World Biogas Association**, n. 2019, p. 3–6, 2018.

JANGAM, K. et al. Perspectives on reactive separation and removal of hydrogen sulfide. **Chemical Engineering Science: X**, v. 11, p. 100105, 1 ago. 2021.

JUDAI, K.; IGUCHI, N.; HATAKEYAMA, Y. Low-Temperature Production of Genuinely Amorphous Carbon from Highly Reactive Nanoacetylide Precursors. **Journal of Chemistry**, v. 2016, 2016.

KAHILU, G. M.; BADA, S.; MULOPO, J. Physicochemical, structural analysis of coal discards (and sewage sludge) (co)-HTC derived biochar for a sustainable carbon economy and evaluation of the liquid by-product. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 2022.

KALARUBAN, M. et al. Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: Application to practical column filters. **Journal of Environmental Management**, v. 239, p. 235–243, 1 jun. 2019.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 1 maio 2015.

KAZMIERCZAK-RAZNA, J. et al. The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 352–358, 1 jun. 2015.

KHABAZIPOUR, M.; ANBIA, M. Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 49, p. 22133–22164, 2019.

KHAN, M. U. et al. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, n. May, 2021.

KHOSHNEVISAN, B. et al. A review on prospects and challenges of biological H<sub>2</sub>S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 4, p. 741–750, 2017.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Editora Ag ed. Piracicaba. 1985.

KOKLIN, A. E. et al. Conversion of Phenol and Lignin as Components of Renewable Raw Materials on Pt and Ru-Supported Catalysts. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1494, 23 fev. 2022.



KRYLOVA, A. Y.; ZAITCHENKO, V. M. Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review. **Solid Fuel Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 91–103, 17 abr. 2018.

LI, H. et al. Development of nano-sulfide sorbent for efficient removal of elemental mercury from coal combustion fuel gas. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 17, p. 9551–9557, 6 set. 2016.

LI, W. et al. Microstructure Study of Phase Transformation of Quartz in Potassium Silicate Glass at 900 °C and 1000 °C. **Crystals**, v. 11, n. 12, p. 1481, 29 nov. 2021.

LOGANATHAN, S. et al. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1–8, 15 nov. 2014.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 777–788, 1 maio 2009.

LUYCKX, M. et al. Silicon and plants: Current knowledge and technological perspectives. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, p. 411, 23 mar. 2017.

MA, L. J. et al. Cooperative physisorption and chemisorption of hydrogen on vanadium-decorated benzene. **RSC Advances**, v. 10, n. 62, p. 37770–37778, 12 out. 2020.

MA, X. et al. Activated Porous Carbon with an Ultrahigh Surface Area Derived from Waste Biomass for Acetone Adsorption, CO<sub>2</sub> Capture, and Light Hydrocarbon Separation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 31, p. 11721–11728, 10 ago. 2020.

MA, X. Q. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Catalytic effect of Cl<sup>-</sup> on hydrochars physicochemical properties. **Molecular Catalysis**, v. 513, p. 111789, 1 ago. 2021.

MAO, D. et al. Porous materials for low-temperature H<sub>2</sub>S-removal in fuel cell applications. **Separation and Purification Technology**, v. 277, p. 119426, 15 dez. 2021.

MATSUSHITA, Y. et al. Phenolization of hardwood sulfuric acid lignin and comparison of the behavior of the syringyl and guaiacyl units in lignin. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 1, p. 67–70, 1 fev. 2007.

MCCARTHY, T. M. Use of biogas: problems and solutions concerning trace components; Nutzung von Biogas: Probleme und Loesungen fuer Spurenbestandteile. **GWF, Gas- und Wasserfach Wasser - Abwasser**, v. 139, 1998.

MD SALIM, R.; ASIK, J.; SARJADI, M. S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. **Wood Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 295–313, 1 mar. 2021.

MEROUFEL, B. et al. Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 7, p. 669–680, 26 jun. 2013.

MERZARI, F. et al. Hydrothermal Carbonization as a Strategy for Sewage Sludge Management: Influence of Process Withdrawal Point on Hydrochar Properties. **Energies**, v. 13, n. 11, p. 2890, 5 jun. 2020.

MILITARU, B. A. et al. Using Sewage Sludge Ash as an Efficient Adsorbent for Pb (II) and Cu (II) in Single and Binary Systems. **Molecules**, v. 25, n. 11, 1 jun. 2020.

MILTNER, M.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 1329–1337, 10 set. 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **PORTARIA MMA Nº 71, DE 21 DE MARÇO DE 2022**. Disponível em: <<https://in.gov.br>>.

MORENO, B. **Purificación de biogás con tecnologías de producción limpias**. Universidad Nacional del Litoral, 2014.

MULU, E.; M'ARIMI, M. M.; RAMKAT, R. C. A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111081, 1 jul. 2021.

NEDELJKO, P. et al. Synthesis of hybrid thiol-functionalized SiO<sub>2</sub> particles used for agmatine determination. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 79, n. 3, p. 487–496, 1 set. 2016.

NEVES DE FARIAS, L. B. et al. Nanoflakes of chloride zinc–iron–aluminum-based layered double hydroxides obtained from industrial waste: a green approach to mass-scale production. **RSC Advances**, v. 11, n. 29, p. 17760–17768, 13 maio 2021.

NICOLAE, S. A. et al. Biomass derived carbon materials: Synthesis and application towards CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S adsorption. **Nano Select**, v. 3, n. 1, p. 165–177, 1 jan. 2022.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1289–1299, 1 jun. 2017.

OLIVER, J. P.; GOOCH, C. Dairy Environmental Systems Program. August, p. 1–2, 2016.

OUYANG, X. et al. Efficient Conversion of Pine Wood Lignin to Phenol. **Chemsuschem**, v. 13, n. 7, p. 1705, 4 abr. 2020.

OZEKMEKCI, M.; SALKIC, G.; FELLAH, M. F. Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 49–60, 1 nov. 2015.

PAN, Y. et al. Probing the room-temperature oxidative desulfurization activity of three-dimensional alkaline graphene aerogel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 262, p. 118266, 1 mar. 2020.

PELUSO, A. et al. Nanoporous Materials as H<sub>2</sub>S Adsorbents for Biogas Purification: a Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 48, n. 1, p. 78–89, 2 jan. 2018.

PEREIRA, M. G. et al. The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3786–3802, 1 ago. 2012.

RADZUAN, M. R. et al. Sustainable Optimization of Natural Gas Sweetening Using A Process Simulation Approach and Sustainability Evaluator. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 1628–1637, 1 jan. 2019.

RIBEIRO MACHADO, A. **Potencialidades e desafios da utilização de biogás para transporte e geração de energia**. Santa Maria, RS: Universidade Federal De Santa Maria, 2019.

RÖGENER, F. et al. Metal recovery from spent stainless steel pickling solutions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 60, p. 72–77, 1 mar. 2012.

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

SAHA, B.; VEDACHALAM, S.; DALAI, A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. **Fuel Processing Technology**, v. 214, p. 106685, 1 abr. 2021.

SAKAMOTO, A.; TASUMI, M. Symmetry of the benzene ring and its normal vibrations: The “breathing” mode is not always a normal vibration of a benzene ring. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 52, n. 12, p. 2282–2291, 1 dez. 2021.

SAWALHA, H. et al. Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes - a case study from Palestine. **Bioengineered**, v. 11, n. 1, p. 607–618, 1 jan. 2020.

SCHMID, C. et al. Biogas Upgrading: A Review of National Biomethane Strategies and Support Policies in Selected Countries. **Energies**, v. 12, n. 19, p. 3803, 8 out. 2019.

SCHULTZ, E. L.; DE SOUZA, D. T.; DAMASO, M. C. T. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–9, 23 ago. 2014.

SEKAR, M. et al. Techno-economic review on short-term anthropogenic emissions of air pollutants and particulate matter. **Fuel**, v. 305, p. 121544, 1 dez. 2021.

SHAHZAD, M. I.; TAGLIAFERRO, A. Introduction to carbon materials. In: **Carbon for Sensing Devices**. p. 3–14. 2015.

SHAKIBA, A. et al. Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge with Sawdust and Corn Stalk: Optimization of Process Parameters and Characterization of Hydrochar. **Bioenergy Research**, v. 1, p. 1–12, 4 jan. 2023.

SHEN, F. et al. Roles of Oxygen Functional Groups in Hydrogen Sulfide Adsorption on Activated Carbon Surface: A Density Functional Study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 14, p. 5526–5532, 10 abr. 2019.

SHI, L. et al. Characterization and Mechanisms of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbon. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6678–6685, 2015.

SILVEIRA, V. et al. An Inter-loop Approach on Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge for the Production of Biochar and Its Application as an Adsorbent for Lead-acid Battery Recycling. **Research Square**, 2022.

SINGH, T. P.; MAJUMDER, C. B. Comparing fluoride removal kinetics of adsorption process from aqueous solution by biosorbents. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 9, p. 108–112, 1 jul. 2016.

SIRIWARDANE, I. W. et al. Synthesis and characterization of nano magnesium oxide impregnated granular activated carbon composite for H<sub>2</sub>S removal applications. **Materials and Design**, v. 136, p. 127–136, 2017.

SITTHIKHANKAEW, R. et al. Performance of commercial and modified activated carbons for hydrogen sulfide removal from simulated biogas. **Conference on Clean Energy and Technology (CET)**, p. 135–139, jun. 2011.

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, 1 jun. 2009.

SUN, Q. et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015.

ŚWIĄTEK, K. et al. Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation. **Catalysts**, v. 10, n. 4, p. 437, 17 abr. 2020.

TAVARES, L. R. C. et al. Influence of quartz powder and silica fume on the performance of Portland cement. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–15, 8 dez. 2020.

TAYAR, S. P. et al. Evaluation of biogas biodesulfurization using different packing materials. **ChemEngineering**, v. 3, n. 1, p. 1–12, 2019.

THANAKUNPAISIT, N.; JANTARACHAT, N.; ONTHONG, U. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Laterite Materials as an Adsorbent. **Energy Procedia**, v. 138, p. 1134–1139, 1 out. 2017.

THOMSON, G. W. The antoine equation for vapor-pressure data. **Chemical Reviews**, v. 38, n. 1, p. 1–39, 1 fev. 1946.

VARIN, R. A. et al. Nanostructured, complex hydride systems for hydrogen generation. **AIMS Energy**, v. 3, n. 1, p. 121–143, 2015.

VARNERO, M. T. et al. Tecnologías disponibles para la Purificación de Biogás usado en la Generación Eléctrica. **Información tecnológica**, v. 23, n. 2, p. 31–40, 2012.

VIERA, L. et al. **Principales métodos para la desulfuración del biogás**. Centro de Investigaciones Hidráulicas, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, v. 36, 2015.

WANG, F. et al. Revealing carbon-iron interaction characteristics in sludge-derived hydrochars under different hydrothermal conditions. **Chemosphere**, v. 300, p. 134572, 1 ago. 2022.

WANG, L. K. et al. (Ed.). **Advanced Air and Noise Pollution Control**. Totowa, NJ: Humana press, 2005.

WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223–247, 2018.

WANG, X. et al. Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 48–55, 1 ago. 2008.

WANG, Y. et al. Comparative Evaluation of Hydrothermal Carbonization and Low Temperature Pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver for the Production of Solid Biofuel. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2 abr. 2019.

WATERS, C. L. et al. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, p. 380–389, 1 jul. 2017.

XIAO, Y. et al. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 326–332, 1 mar. 2008.

XIAO, Y. et al. Iron valence state evolution and hydrochar properties under hydrothermal carbonization of dyeing sludge. **Waste Management**, v. 152, p. 94–101, 1 out. 2022.

XU, Z. et al. Effects on the Physicochemical Properties of Hydrochar Originating from Deep Eutectic Solvent (Urea and  $\text{ZnCl}_2$ )-Assisted Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 10, n. 13, p. 4258–4268, 4 abr. 2022.

YAN, R. et al. Kinetics and mechanisms of  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption by alkaline activated carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 20, p. 4460–4466, 15 out. 2002.

YANG, C. et al. Support features govern the properties of the active phase and the performance of bifunctional  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -based  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbents. **Carbon**, v. 169, p. 327–337, 1 nov. 2020.

YANG, C. et al. Empowering carbon materials robust gas desulfurization capability through an inclusion of active inorganic phases: A review of recent approaches. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, p. 129414, 5 set. 2022a.

YANG, X. et al. Phase transformation of silica particles in coal and biomass combustion processes. **Environmental pollution**, v. 292, n. p. 118312, 1 jan. 2022b.

YUSUF, N. Y. M. et al. Impregnated carbon–ionic liquid as innovative adsorbent for  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  separation from biohydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 6, p. 3414–3424, 4 fev. 2019.

ZAFERANI, S. H. et al. Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 652–657, 1 dez. 2013.

ZHANG, T. et al. Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: effects of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with three morphologies. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, p. 23583–23590, 27 abr. 2017.

ZULKEFLI, N. N. et al. Removal of hydrogen sulfide from a biogas mimic by using impregnated activated carbon adsorbent. **PLoS ONE**, v. 14, n. 2, 1 fev. 2019.