

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL**

Isabela da Cruz Bonatto

**REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S ATRAVÉS DE ADSORÇÃO POR CARVÃO  
ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bonatto, Isabela da Cruz

Remoção de H<sub>2</sub>S através de adsorção por carvão ativado /  
Isabela da Cruz Bonatto ; orientador, Armando Borges de  
Castilhos Junior - Florianópolis, SC, 2013.

165 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Sulfeto de Hidrogênio 3.  
Adsorção 4. Carvão Ativado 5. Biogás I. Armando Borges de  
Castilhos Junior II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Ambiental. III. Título.

**"Remoção de H<sub>2</sub>S através de adsorção por carvão ativado"**

**ISABELA DA CRUZ BONATTO**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:



Prof. Armando Borges de Castilhos Junior, Dr.  
(Orientador)




Prof. Flávio Rubens Lapoli, Dr.



Prof. Nádia Bernardi Bonumá, Dr<sup>a</sup>.



Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.



Prof. Willian Gerson Matias, Dr.  
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL  
JUNHO/2013



*Aos meus pais e a  
minha irmã.*



## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram presentes nessa etapa da minha vida, e contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa, principalmente:

Aos órgãos de fomento, ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado, a FAPEU e FAPESC/PRONEX, por financiamentos da pesquisa acadêmica.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizadas. Ao ENS e PPGA pela estrutura e assistência durante a execução do projeto. Ao Lucas Peter Keunecke, pela paciência e atenção de sempre.

Ao Prof. Armando Borges de Castilhos Junior, pela orientação durante o mestrado. Pela confiança depositada, pelas ferramentas, encaminhamentos, conversas formais e informais, pelo apoio e incentivo incondicional a pesquisa, pelas palavras de estímulo, por me encorajar sempre. Por me fazer ver as coisas de outra maneira. Por se preocupar com minhas “facetas” e estados emocionais e físicos no decorrer dos dias.

Ao prof. Davide Franco, por toda a atenção disponibilizada e a ajuda fundamental na finalização dos experimentos e na etapa dos resultados, contribuindo com interpretações, ideias e soluções.

Ao Prof. Paulo Belli Filho pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa e a projetos relacionados, pelas conversas também orientadoras para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, especialmente ao técnico Luciano, acompanhando com paciência e dedicação todas as análises.

A Universidad Regional Integrada, Campus Erechim (RS), pelas análises BET, ao professor Rogério Dallago, pela atenção concedida.

A AMBSERV Consultoria Ambiental e a toda equipe que trabalha no Aterro Sanitário de Canhanduba, pelas conversas, ajudas teóricas e práticas nas coletas de dados em campo.

Aos membros da banca, avaliadores deste trabalho, pela disponibilidade e pelas contribuições a este estudo.

As bolsistas Flavia Macedo e Milena Juarez, pela dedicação, interesse e bom humor, mesmo em dias monótonos de monitoramento do rotâmetro.

A toda equipe do LARESO, que estiveram presentes em diferentes momentos, cada um deixando uma contribuição indireta ao trabalho permitindo um ambiente de trabalho com troca de informações, aprendizados e experiências. Obrigada Chico Pimentel, Helô Alves, Nai Ramos, Le Moratelli, Nathy Battistella, Claudia Diavan, Iracema e Elivete!

Obrigada aos amigos que fui fazendo ao longo do tempo, sem dúvidas um dos pontos fortes desse mestrado e da minha estadia em Florianópolis. Cada qual com seu jeito, sua característica, mas todos me mostrando o quanto bom, cada vez mais, era ficar aqui. O que fez eu ficar tão bem nessa nova etapa da

minha vida... e nunca me sentir sozinha. Desempenharam tão bem esse papel que conseguiram fazer eu viajar menos e nem querer mais voltar pra “terra natal”. Dani Damasceno, Leti Moratelli, Marcelo Bueno, Tiago Vitor, Raquel Cardoso, a união nas disciplinas que perdurou durante todo o mestrado, sempre dividindo questões pessoais e acadêmicas, enriquecendo o crescimento em tantas coisas, momentos que sempre estarão comigo! Aos “Inimigos PPGA”, especialmente aos Ciclog Boys: Gui Zanghelini e Edi Cherubini, sem dúvidas meus grandes exemplos de “good meninos” e Remas Sisters: Fran Fredrizzi, Dra. Débora Toledo Ramos e Ju Muller, mostrando que tamanho não é documento. Ao Wanderli Leite, pelos revezamentos de uso do aparelho (*our precious*) e pelo ânimo diário, a Lorena Bittencourt, pela dedicação e paciência nos tramites para nossas despesas. E ao Hugo Rohden Becker, ao coleguismo do mesmo projeto, que se transformou em uma amizade e companheirismo fundamental! Não agradeço a sua falta de delicadeza com objetos de vidro, mas agradeço pelas milhões de conversas, pelo compartilhamento de problemas e soluções, explicações matemáticas, por me fazer enfim pensar um pouco como engenheira, pelos dotes no Office e em panes informáticos, por entender meus momentos desesperados e me acalmar. Sem dúvida a nossa pesquisa não seria a mesma sem tudo isso. Obrigada! As companheiras de profissão de corredor, Pilar Seibert e Cris de Leis, à Carol Rodrigues pela ajuda química e com a Fer Poersch por tantos momentos *rychos*! Obrigada a todos vocês pelos dotes culinários, pelas risadas, pela amizade! Obrigada pela diversão, descontração, apoio e companheirismo, tanto em assuntos acadêmicos, como pessoais. Me sinto muito feliz e grata, por ter encontrado e me aproximado de tantas pessoas especiais, que além de divertidas, são inteligentes e determinadas. Sinto-me grata de fazer parte de tantas coisas, de ter aprendido tanto com vocês, só tenho a agradecer. A ilha e o mestrado não seria igual sem vocês! O meu muito obrigado a vocês!

As minhas sempre amigas são joseenses e curitubanas e as que estão mais longe, as biólogas, engenheiras, administradoras e as igualmente pós graduandas, com as quais sempre continuei contando, e que apesar da distância, estavam sempre presentes e contribuindo assuntos profissionais, intelectuais ou de distração, compartilhando os mesmos problemas, soluções, inseguranças e realizações dessa jornada de pós graduando.

E por último, mas não menos importante... a minha família, a minha base. Minha irmã Isadora e aos meus pais, Altivir e Marisa, meus exemplos! Exemplos de boa conduta, equilíbrio emocional, responsabilidade, determinação e humildade. Que me mostram a importância do esforço e do trabalho, a ser uma pessoa melhor a cada dia. Obrigada por sempre me apoiarem incondicionalmente, por estarem sempre tão presentes e apoiarem as minhas escolhas nesse período. Por entenderem minha ausência. Pelo amor, pelos telefonemas, pelos mimos quando eu voltava pra casa, por todos os suportes... Obrigada é pouco para mostrar toda a gratidão que tenho por vocês. Eu amo muito vocês!



## **Epígrafe**

"A ciência serve para nos dar  
uma ideia de quão extensa é a  
nossa ignorância."  
(Félicité Robert de Lamennais)



## RESUMO

O uso de biogás para geração de energia é uma alternativa que diminui as quantidades de gás metano a serem lançadas na atmosfera, além de fornecer uma fonte descentralizada de eletricidade. Para tal, devem-se buscar níveis de pureza que impliquem numa queima eficiente, gerando o máximo de energia e o mínimo de dano aos motores, que podem ter sua vida útil diminuída, devido a presença de materiais corrosivos, como o sulfeto de hidrogênio. O objetivo desse trabalho foi testar a eficiência de remoção de  $H_2S$  com o uso de carvão ativado granular, estudando e comparando a atividade de duas marcas comerciais, CAG Norit e CAG Pelegrini, considerando suas respectivas caracterizações. Os testes foram conduzidos em escala laboratorial, em uma coluna de vidro de 1,5 cm de diâmetro, preenchida com 6 cm do material, com as velocidades diferentes de fluxo de entrada de gás (200 ppmv de  $H_2S$ ) sendo monitoradas por manômetro e rotâmetro, e a concentração de saída sendo medida a cada 2 minutos. Os resultados mostram que as melhores eficiências de remoção se deram para o CAG Norit, que apresentou maiores tempos de ruptura, ou seja, maiores tempos de remoção de 90 a 100% da concentração inicial de  $H_2S$ , com curvas seguindo uma mesma tendência comportamental. Para os testes com gás úmido, para o CAG Norit aumentaram-se os tempos de ruptura e de equilíbrio, enquanto para CAG Pelegrini não se visualizou o mesmo comportamento adsorptivo, tendo melhores valores para o gás sem pré-umidificação. A cinética de pseudoprimeira e segunda ordem não se ajustaram de maneira relevante aos experimentos, a teoria multilinear de difusão intrapartícula pode apresentar melhores explicações para tal, com melhores ajustes, o que significa que a cinética de adsorção não é linear e pode ser influenciada por outros fatores, com difusão intrapartícula no segundo estágio. O conhecimento de dados de equilíbrio e estudos cinéticos são fundamentais para melhor entendimento e planejamento de sistemas de adsorção, além da inclusão de estudos de influência de fatores externos e de variações de concentração inicial, completando-se assim um estudo de adsorção.

**Palavras chave:** Adsorção, Carvão Ativado, Sulfeto de Hidrogênio



## ABSTRACT

The use of biogas for power generation is an alternative that reduces the amount of methane gas to be released to the atmosphere, as well provides a decentralized source of electricity. To this end, it's important to seek purity levels that result in efficient combustion, generating the maximum power and the minimum damage to the motors, which can have its life decreased due to the presence of corrosive materials such as hydrogen sulfide. The aim of this study was to test the efficiency of removal of H<sub>2</sub>S with activated charcoal, studying and comparing the activity of two brands (Norit and Pelegrini), considering its characterizations. Tests were conducted on a laboratory scale in a glass column with different flow velocities of the gas inlet (200 ppmv H<sub>2</sub>S) being monitored by flowmeter and pressure gauge, and output concentration being measured every 2 minutes. The results show that the best efficiency is given for Norit Activated Carbon, which showed higher breakthrough times (more times removing 90-100% of the inlet concentration of H<sub>2</sub>S), with curves following the same behavioral tendency. For the tests with wet gas, for CAG Norit the breakthrough times was increased, while for Pellegrini was not viewed the same trend of adsorptive behavior, and even better values for gas without pre-humidification. The kinetics of pseudo first and second order did not fit so relevant to the experiments, the multilinear model and intraparticle diffusion provide better explanations for this. The knowledge of equilibrium data and kinetic studies are essential to better understanding and planning of adsorption systems, this work has revealed that some parameters or experimental errors can change these studies. Future testing, including the influence of external factors and varying initial concentration are essential to complete an adsorption study.

**Keywords:** Adsorption, Activated Carbon, Hydrogen Sulfide



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um aterro sanitário .....	37
Figura 2 - Diagrama com alternativas para aproveitamento do biogás. ....	45
Figura 3- Sintomas de exposição a diferentes concentrações de H <sub>2</sub> S .....	47
Figura 4 - Sistema de purificação do biogás. ....	55
Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção gasosa para caracterização de poros .....	71
Figura 6 – Organograma resumido das etapas adotadas para este estudo .....	79
Figura 7 – Fotografias dos materiais utilizados nessa pesquisa: CAG Norit (A) e CAG Pelegrini (B) .....	80
Figura 8 - Esquema experimental: 1 – Cilindro com 200 ppmv de H <sub>2</sub> S sintético; 2 – Rotâmetro; 3 – Coluna de vidro com CAG; 4 – Aparelho medidor GEM 2000. ....	85
Figura 9 - Isotermas geradas para CAG Norit, sem tratamento prévio (1) e com tratamento prévio (2) .....	98
Figura 10 – Isotermas geradas para Pelegrini, sem tratamento prévio (1) e com tratamento prévio (2) .....	99
Figura 11 – Fotografias com os aumentos de 30x (A), 50x(B), 500x(C) e 2000x(D) de grânulos do Carvão Ativado NORIT virgem. ....	103
Figura 12- Fotografias com os aumentos de 50x (A), 500x (B) de grânulos do Carvão Ativado NORIT saturado. ....	103
Figura 13 - Fotografias com o aumento de 3000x de grânulos do Carvão Ativado NORIT saturado. ....	104
Figura 14 - Fotografias com os aumentos de 500x (A), 3000x (B) de grânulos do Carvão Ativado Pelegrini virgem. ....	104
Figura 15 – Fotografia com o aumento de 15.000x de grânulo de Carvão Ativado Pelegrini virgem.....	105
Figura 16 - Fotografias com o aumento de 80x (A) e 500x (B) de grânulo de Carvão Ativado Pelegrini saturado .....	105
Figura 17 - Gráfico de elementos da amostra Pelegrini, antes da saturação, por Filter Filt / MEV .....	107
Figura 18 - Gráfico de elementos da amostra de marca Pelegrini, após saturação, por Filter Filt / MEV .....	107
Figura 19 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de 10 cm.s <sup>-1</sup> , sem umidificação do gás. ....	110
Figura 20 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de 10 cm.s <sup>-1</sup> , sem umidificação do gás.....	111
Figura 21 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de 6,5 cm.s <sup>-1</sup> , sem umidificação do gás. ....	111
Figura 22 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de 6,5 cm.s <sup>-1</sup> , sem umidificação do gás.....	112
Figura 23 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de 3,5cm.s <sup>-1</sup> , sem umidificação do gás. ....	112

Figura 24 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de $3,5\text{cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás. ....	113
Figura 25 - Curvas médias de adsorção para o CAG Norit, com gás sem pré-umidificação, com as velocidades $10\text{ cm.s}^{-1}$ , $6,5\text{ cm.s}^{-1}$ e $3,5\text{ cm.s}^{-1}$ .....	114
Figura 26 - Curvas médias de adsorção para o CAG Pelegrini, com gás sem pré-umidificação, com as velocidades $10\text{ cm.s}^{-1}$ , $6,5\text{ cm.s}^{-1}$ e $3,5\text{ cm.s}^{-1}$ .....	114
Figura 27 - Curva de Adsorção para CAG Norit, com a velocidade linear de $3,5\text{ cm.s}^{-1}$ e gás umidificado .....	116
Figura 28 - Curva de adsorção para CAG Norit, com a velocidade linear de $6,5\text{ cm.s}^{-1}$ e gás umidificado .....	116
Figura 29 - Curva de adsorção para CAG Pelegrini, com a velocidade linear de $3,5\text{ cm.s}^{-1}$ e gás umidificado .....	117
Figura 30 - Curva de adsorção para CAG Pelegrini, com a velocidade linear de $6,5\text{ cm.s}^{-1}$ e gás umidificado .....	117
Figura 31 - Curvas médias de adsorção para CAG Norit, com e sem umidificação. ....	118
Figura 32 - - Curvas médias de adsorção para CAG Pelegrini, com e sem umidificação .....	118
Figura 33 – Capacidades médias de retenção para cada experimento .....	122
Figura 34 - Cinéticas de adsorção de pseudo primeira ordem para CAG Norit .....	125
Figura 35 - Cinéticas de adsorção de pseudo primeira ordem para CAG Pelegrini. ....	125
Figura 36 - Cinéticas de Pseudosseguada Ordem para CAG Norit .....	127
Figura 37 - Cinética de Pseudosseguada Ordem para CAG Pelegrini .....	127
Figura 38 - Cinética de Difusão Intrapartícula para CAG Norit .....	129
Figura 39 - Cinética de Difusão Intrapartícula para CAG Pelegrini .....	129



## INDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Técnicas de Remoção de Impurezas do Biogás .....	50
Quadro 2 - Vantagens e desvantagens de alguns métodos de remoção de H <sub>2</sub> S. 51	
Quadro 3 - Adsorventes Testados .....	59
Quadro 4 – Separação dos materiais para análise de área superficial e porosidade.....	81
Quadro 5 - Separação de amostras para as análises na Microscopia Eletrônica de Varredura .....	83
Quadro 6 - Dados cedidos pelos fabricantes .....	93



## INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre percentual de municípios brasileiros e respectivo destino final dos resíduos entre 1989 e 2008. ....	33
Tabela 2 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.....	43
Tabela 3 - Características das Tecnologias de conversão de energia .....	46
Tabela 4 - Efeito do Sulfeto de Hidrogênio em Seres Humanos.....	48
Tabela 5 - Valores antes e após o sistema de purificação .....	56
Tabela 6 - Comparação dos resultados das análises do biogás com as especificações definidas pelo fabricante Capastone .....	62
Tabela 7 – Propriedades de superfície do carvão ativado comercial.....	62
Tabela 8 - Parâmetros utilizados para os experimentos .....	86
Tabela 9 - Valores de área de superfície ( $m^2/g$ ) encontrados nos testes realizados para as diferentes amostras. ....	94
Tabela 10 - Valores para porosidade encontrados nos testes para as diferentes amostras.....	96
Tabela 11 - Resultado da Análise "Element Line" para as diferentes amostras .....	106
Tabela 12 - Parâmetros e resultado do primeiro teste realizado.....	108
Tabela 13 - Parâmetros e Resultados preliminares de testes com baixa quantidade de material.....	109
Tabela 14 - Análise estatística dos dados ANOVA .....	124
Tabela 15 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudoprimera Ordem obtidas.....	126
Tabela 16 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudossegunda Ordem obtidas.....	128
Tabela 17 - Constantes de Difusão Intrapartícula .....	130



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ANEEL	Agencia Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
BET	Teoria de adsorção Brunauer, Emmett e Teller
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
$C_o$	Concentração inicial de $H_2S$
$C_s$	Concentração de saída
CENBIO	Centro Nacional de Referencia em Biomassa
$CO_2$	Gás Carbônico
$CH_4$	Gás Metano
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DP	Desvio Padrão
EDX ou EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAPESC	Fundação de Amparo à Pesquisa Científica e Tecnológica de Santa Catarina
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
GEE	Gases do Efeito Estufa
$h_o$	Velocidade inicial de adsorção
$H_2O$	Água
$H_2S$	Sulfeto de Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
$k_1$	Constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem
$k_2$	Constante da velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem
$k_{in}$	Coefficiente de Difusão Intrapartícula
L	Litro
LARESO	Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente

MCFC	Células de combustível de carbonato fundido
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NH <sub>4</sub>	Nitrogênio Amoniacal
NH <sub>3</sub>	Amônia não ionizada
NO <sub>3</sub>	Nitrato
NO <sub>2</sub>	Nitrito
O <sub>2</sub>	Oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNMC	Plano Nacional sobre Mudança do Clima
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
ppmv	Partes por milhão por volume
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PUREFA	Programa de Uso Racional de Energia e Fontes Alternativas
<i>q</i>	Quantidade de H <sub>2</sub> S adsorvida
RAFA	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SNIS	Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento
U	Velocidade Linear
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
V	Volume
VOCs	Compostos orgânicos voláteis

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	27
1.2	OBJETIVOS.....	29
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i> .....	29
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	29
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: DEFINIÇÕES, CARACTERÍSTICAS, DADOS QUALI-QUANTITATIVOS .....	31
2.2	ATERRO SANITÁRIO.....	36
2.2.1	<i>Lixiviado</i> .....	39
2.2.2	<i>Biogás: Definição, origem, composição e propriedades</i> ....	40
2.2.2.1	Importância e Vantagens do Uso do Biogás .....	43
2.2.2.2	Qualidade do biogás e contaminantes para seu uso na produção energética.....	46
2.2.3	<i>Principais processos de purificação, estudos e experiências</i> .....	49
2.2.3.1	Processos com carvão ativado e adsorção.....	56
2.3	A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	64
2.3.1	<i>Aspectos gerais do fenômeno de adsorção</i> .....	64
2.3.2	<i>Propriedades do carvão ativado</i> .....	66
2.3.3	<i>Características adsorptivas do carvão ativado</i> .....	68
2.3.4	<i>Isotermas de Adsorção</i> .....	70
2.3.5	<i>Cinética de Adsorção</i> .....	72
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>79</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	80
3.1.1	<i>Análise de área superficial (BET) e porosidade</i> .....	80
3.1.2	<i>MEV (Morfologia com Microscopia eletrônica de varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X)</i> .....	82
3.2	TESTES DE ADSORÇÃO.....	84
3.2.1	<i>Testes preliminares e determinação das condições experimentais</i> .....	84
3.2.2	<i>Testes com parâmetros experimentais definidos</i> .....	87
3.2.3	<i>Testes com gás umidificado</i> .....	88
3.2.4	<i>Curvas de adsorção</i> .....	88
3.3	COMPILAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS .....	90

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>93</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	93
4.1.1	<i>Análise de área superficial (BET) e porosidade .....</i>	<i>93</i>
4.1.2	<i>Morfologia com Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>102</i>
4.2	TESTES DE ADSORÇÃO.....	108
4.2.1	<i>Testes preliminares e determinação das condições experimentais.....</i>	<i>108</i>
4.2.2	<i>Testes com parâmetros experimentais definidos.....</i>	<i>109</i>
4.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....	124
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>133</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES .....	134
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>137</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A geração e manejo de resíduos sólidos urbanos, ao longo dos anos, podem ser associados às conquistas científicas e tecnológicas e às mudanças culturais e sociais (DIAS, 2002). A preocupação com as questões ambientais tem ganhado repercussão progressiva, desde a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo em 1972, seguida posteriormente de outras mais, como a Rio-92, a Cúpula de Joanesburgo (2002) e a 15ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, conhecida como COP 15 (2010). Essas mobilizações resultam da crescente atenção internacional para a preservação da natureza e da insatisfação de setores da sociedade com os impactos da poluição sobre a qualidade de vida.

Dentro deste mesmo contexto global, com o crescimento populacional aliado ao desenvolvimento baseado no consumo, aumentam também as preocupações acerca de doenças, alterações climáticas, poluição ambiental e escassez de recursos naturais. Assim, é evidente a demanda pelo uso racional das matérias primas e da necessidade de se minimizar a geração de resíduos sólidos e valorizá-los, atribuindo a estes usos benéficos.

Os resíduos sólidos constituem-se de resíduos nos estados sólido e semissólido resultantes das atividades humanas tais como industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, incluindo ainda os lodos de estações de tratamento e líquidos que não possam ser lançados na rede pública de esgoto (ABNT, 2004 - NBR 10004).

No Brasil, o método mais utilizado para tratamento e disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é o de aterros sanitários. Isto se deve, também, ao fato do método apresentar certa simplicidade na execução e operação e, conseqüentemente, baixos custos (CASTILHOS JR. et al., 2003).

Os resíduos sólidos urbanos são acumulados continuamente nos aterros, onde a matéria orgânica é biodegradada por microrganismos pelo processo de fermentação anaeróbia, o que resulta lixiviados e biogás (GARCILASSO et al., 2009). O biogás é um mistura gasosa que possui em sua composição principalmente metano ( $\text{CH}_4$ ), um gás de efeito estufa com potencial de aquecimento cerca de 20 vezes maior que o dióxido de carbono e responsável por 25% do aquecimento global, mas que através de seu aproveitamento, torna-se uma importante fonte

de energia renovável e sustentável, com pontos positivos relacionados à diversificação da matriz energética, além de que seu aproveitamento possibilita a redução da emissão de gases do efeito estufa (EPA, 2010).

Além do principal constituinte, o biogás possui também dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e pequenas quantidades de vapor de água e outros elementos considerados como impurezas, como o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Devido à sua natureza corrosiva, este é um dos elementos que devem ser retirados do biogás antes do processo em conversão de energia, pois se torna prejudicial para as partes internas dos motores a combustão.

Atualmente, no cenário global, o Brasil vem se destacando por sua grande parcela de energias renováveis em sua matriz energética, que, em 2007, foi aproximadamente 44% do total. Manter esse perfil é uma solução de convergência de estratégias socioeconômicas e ambientais (LA ROVERE et al., 2010). Diminuir a dependência de combustíveis fósseis e não renováveis e buscar soluções ambientalmente corretas, como a utilização da biomassa como fonte de energia, não apenas reduzirá os impactos globais pela queima de combustíveis fósseis como também contribuirá com a matriz energética dos países.

Assim, várias técnicas de purificação de biogás vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se potencializar o uso do biogás. A purificação pode ser realizada a partir de processos biológicos, químicos e/ou físicos. A adsorção por meio de carvão ativado é um desses métodos, que possui a capacidade de coletar seletivamente gases. Este material é um dos adsorventes mais utilizados, por sua versatilidade, disponibilidade e custo benefício. Assim, a presente pesquisa visa o estudo de um processo de purificação de biogás por meio de adsorção em carvão ativado.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa tem relação com um projeto aprovado pela FINEP, em seleção de projetos de pesquisa científica, tecnológica e de inovação nas áreas de Saneamento Ambiental e de Habitação, dentro do tema “biogás produzido em sistemas de tratamento de esgotos e aterros sanitários”. Este trabalho poderá dar uma contribuição no avanço dos estudos de biogás, considerando sua viabilidade como fonte alternativa de energia, e para os projetos desenvolvidos pelo Laboratório de Resíduos Sólidos, da Universidade Federal de Santa Catarina. A comercialização de energia gerada em aterros sanitários é oportuna diante do processo de criação de novas alternativas para produtores independentes de energia e surge como uma forma de utilização inteligente do biogás, considerando também a grande quantidade de emissões que deixariam de ser lançadas na atmosfera. O biogás gerado nos aterros pode vir a se tornar uma alternativa interessante não só do ponto de vista ambiental (considerando as vantagens da utilização de fontes renováveis de energia quando comparados com aquelas geradas por bases fósseis), mas, sobretudo de um ponto de vista estratégico, trazendo benefícios para o setor energético, para a economia e para a comunidade local.

Do ponto de vista socioeconômico, o projeto de utilização do biogás produzido em aterros sanitários traz benefícios como o aumento da produção de energia elétrica descentralizada a partir de fontes renováveis de energia, reduzindo investimentos nos sistemas de distribuição e de transmissão, bem como o impacto ambiental com a redução de emissões de gases de efeito estufa. O uso de fontes de energias renováveis é um fator importante para que o Brasil possa acompanhar um desenvolvimento econômico e social em bases sustentáveis. Como o biogás pode ser considerado uma fonte de energia renovável, várias vantagens sociais, ambientais, estratégicas e tecnológicas podem ser observadas já que diversos incentivos existem, como os projetos de comercialização de créditos de carbono.

No Brasil, projetos de aproveitamento energéticos do gás de aterro têm sido impulsionados pela atraente oportunidade de obtenção dos Certificados de Redução de Emissões, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. O governo federal - através da Agência Nacional de Petróleo e da Aneel - está atuando para regulamentar a produção e o aproveitamento energético do biogás, que hoje está, em sua grande maioria, sendo queimado no Brasil sem nenhum proveito

econômico. A Lei do Gás (Lei nº 11.909, de 2009) dispõe sobre as atividades relativas ao transporte de gás natural, onde a Aneel incentiva o uso do biogás através da resolução que elimina os custos de transporte da energia elétrica gerada por biogás. O Projeto da Lei nº 3.004, de 2008, dispõe sobre a criação do Programa Nacional de Biogás, com o objetivo de aumentar a participação desse biocombustível na matriz energética nacional.

O país também tem dado sinais de uma participação ativa na batalha contra o aquecimento global. O Governo Federal recentemente também lançou o Plano Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), para promover ações internas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa sem lesar o bem-estar da população. Entre os objetivos do PNMC (que serviu de base para a Lei nº 12.187, de 29 de Dezembro de 2009, para estabelecer uma política nacional de mudança climática) está o de manter a elevada participação de energia renovável na matriz elétrica, preservando assim a proeminente posição do Brasil no contexto internacional (OLIVEIRA, 2010).

Dentro do contexto acima apresentado, a principal pergunta desta pesquisa é a seguinte: “Como dois tipos comerciais de carvão ativado se comportam quanto à adsorção de sulfeto de hidrogênio?” Assim, estudos que envolvam remoção de poluentes de biogás (como o  $H_2S$ ), contribuem para otimização de testes e experimentos futuros, bem como com possíveis projetos na viabilização do aproveitamento energético do biogás.

## 1.2 OBJETIVOS

Com base no referido questionamento, os objetivos deste estudo são apresentados a seguir.

### 1.2.1 Objetivo Geral

Estudar a utilização de duas marcas de carvão ativado granular na remoção de sulfeto de hidrogênio, mediante adsorção nestes materiais.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a eficiência de remoção ao longo do tempo.
- Averiguar possíveis diferenças entre as variáveis testadas (diferentes velocidades de fluxo e pré-umidificação do gás).
- Realizar e avaliar análises de caracterização das duas marcas comerciais de carvão ativado utilizadas, verificando diferenças entre os dois materiais e relações com o comportamento adsorptivo dos mesmos.
- Aplicar e verificar modelos de curvas cinéticas aplicadas à adsorção.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão baseou-se em pesquisas bibliográficas sobre os resíduos sólidos e sua destinação, particularmente em aterros sanitários e os aspectos relacionados ao biogás (um dos produtos resultantes da degradação do material orgânico presente nos aterros sanitários), incluindo-se estudos de processos de purificação do biogás.

Para apresentar este panorama da temática na qual o trabalho está inserido, considerou-se como relevante a busca de informações acerca dos seguintes temas:

- Resíduos sólidos urbanos, com suas definições, características e dados quali-quantitativos
- Aterro sanitário, considerando a produção de lixiviados e biogás
- Biogás: incluindo sua definição, origem, composição, geração, vantagens de uso como energia elétrica, contaminantes presentes que influenciam o processo de conversão de energia, com ênfase no sulfeto de hidrogênio.
- Principais processos de purificação, com ênfase na purificação com adsorção, citando o fenômeno da adsorção em carvão ativado, além de estudos e experiências que serviram como base para o presente trabalho.

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: Definições, Características, Dados Quali-Quantitativos

A palavra resíduo, originária do latim *residuum*, significa resto, o restante; já a palavra lixo – *lix* em latim - geralmente utilizada como sinônimo de resíduo, significa cinzas ou lixívia. Sob a ótica econômica, resíduo é definido como uma matéria sem valor, onde seus valores de uso e de troca são nulos ou negativos para seu detentor ou proprietário. A Organização Mundial de Saúde define-o como “qualquer coisa que o proprietário não quer mais, em certo local e em certo momento, e que não apresenta valor comercial corrente ou percebido”. Em resumo, o conceito de resíduo está diretamente relacionado a dois aspectos: serventia e valor econômico (PHILIPPI JUNIOR, 2004).

De acordo com a norma brasileira NBR 10.004, editada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origens industrial, doméstica, hospitalar, comercial,

agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. A mesma norma define três classes distintas para resíduos, de acordo com sua periculosidade: Classe I – Resíduo Perigoso – resíduo que apresenta periculosidade quanto à saúde pública ou ao meio ambiente segundo características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade; Classe II A – Resíduo Não Inerte – resíduo que apresenta propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água; Classe II B – Resíduo Inerte – resíduo que por contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 2004).

De acordo com a Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, resíduo sólido está definido como: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Além dos resíduos sólidos serem classificados de acordo com sua origem ou ainda de acordo com sua periculosidade, existe ainda outras maneiras de se classificar os resíduos, como de acordo com sua composição química (orgânico e inorgânico) e/ou características físicas (teor de umidade, composição gravimétrica, peso específico, compressibilidade, dentre outros). Para Monteiro (2001) as características a serem apresentadas nos resíduos sólidos variam segundo alguns indicadores sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos, ou seja, as comunidades apresentam diferenças entre si que vão refletir na composição física dos resíduos, aumentando substancialmente as dificuldades nos processos de gestão dos mesmos. Bidone (2001) cita que o estado de resíduo é provisório, transitório, dependente dos estados



da economia, tecnologia e informação, além do contexto psicológico e sociológico, já que estes fatores também evoluem no tempo e no espaço.

Segundo o último Relatório Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2009), atualmente são coletados mais de 140.000 milhões de toneladas de resíduo sólido urbano por dia no Brasil. Desse total, 60% não tem destino final adequado (em aterros sanitários) sendo descartados nos chamados lixões. Estima-se que cerca de 10 milhões de toneladas de resíduos sólidos deixam de ser coletados todos os anos, acabando por ter um destino incerto, e, geralmente, inadequado (IBGE, 2002).

O número de municípios que dão uma destinação final adequada aos resíduos sólidos aumentou no Brasil entre 2000 e 2008, mas os lixões (vazadouros a céu aberto) ainda eram o principal destino dos resíduos em 50,8% das cidades em 2008. Em 2000, esse percentual era de 72,3%. Os dados são da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008, divulgada em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). De acordo com o estudo, o índice de municípios que passaram a usar prioritariamente os aterros sanitários (locais mais adequados para o tratamento dos resíduos) aumentou de 17,3% em 2000, para 27,7% em 2008, segundo consta na Tabela 1. O percentual de municípios que dão uma destinação inadequada aos resíduos vem decrescendo gradualmente, na medida que cada vez mais cidades têm evoluído seu processo de gestão, incorporando programas de coleta seletiva e uma forma de disposição final mais apropriada, através da construção de aterros sanitários (IBGE 2010).

Tabela 1 - Relação entre percentual de municípios brasileiros e respectivo destino final dos resíduos entre 1989 e 2008.

<b>Ano</b>	<b>“Lixões” e Vazadouros a céu aberto</b>	<b>Aterro Controlado</b>	<b>Aterro Sanitário</b>
1989	88,2%	9,6%	1,1%
2000	72,3%	22,3%	17,3%
2008	50,8%	22,5%	27,7%

FONTE: IBGE (2010).

A cobertura média da coleta de resíduos sólidos urbanos abrange um percentual superior a 90% da população urbana, em 215 dos 226 municípios pesquisados pelo Sistema Nacional de Informação sobre

Saneamento (SNIS) - é o que aponta o “Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos/2006”, lançado pela Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, do Ministério das Cidades. O Diagnóstico retrata as características e a situação da prestação dos serviços de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos em 247 municípios, de todos os estados brasileiros e mais o Distrito Federal. Em sua última versão, o Diagnóstico se referiu a 192 municípios. As unidades de tratamento de resíduos sólidos cadastradas no SNIS totalizam 714, sendo 216 delas unidades de disposição em solo, ou seja, aterros sanitários (39,4%), aterros controlados (32,4%) ou lixões (28,2%). O destino final da massa coletada por 135 das 216 unidades de disposição em solo, que totaliza 11,7 milhões de toneladas, se dá em maior parte em aterros sanitários (61,4%), seguidos por aterros controlados (25%) e lixões (13,6%) (SNIS, 2009).

O volume de resíduos descartados diariamente é aumentado de modo permanente pela obsolescência dos bens de consumo, levando a uma oferta cada vez maior de energia e matérias-primas, o que em longo prazo, fatalmente levará a um déficit insuperável de produtos de base para as atividades industriais e agrícolas (SCHNEIDER et al., 2001).

A Lei 12.305 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estendendo a responsabilidade sobre a destinação de resíduos sólidos para todos os geradores, como indústrias, empresas de construção civil, hospitais, portos e aeroportos. Esta Lei está sendo considerada inovadora, por tratar da responsabilidade ambiental sobre os resíduos e ao estabelecer a logística reversa, além de trazer um ganho para a agenda da sustentabilidade do País. Entre as inovações da Política Nacional de Resíduos Sólidos destaca-se o conceito de responsabilidade compartilhada em relação à destinação de resíduos. Isso significa que cada integrante da cadeia produtiva – fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e até os consumidores – ficarão responsáveis, junto com os titulares dos serviços de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, pelo ciclo de vida completo dos produtos, que vai desde a obtenção de matérias-primas e insumos, passando pelo processo produtivo, pelo consumo até a disposição final (BOMFIM; BARBOSA, 2011).

Fiorentin (2002) ressalta a preocupação em se repensar situações relacionadas aos resíduos, com conscientização ambiental e participação, que incluem todas as fases do processo e todos os segmentos da sociedade: das políticas governamentais aos empresários, gestores, executores, garis ou catadores, pessoas comuns que assumem sua responsabilidade, na perspectiva de construir um mundo mais

saudável e pensando também nas gerações futuras, vislumbrando, portanto, o desenvolvimento sustentável. O gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos tem por objetivo principal propiciar a melhoria ou a manutenção da saúde, isto é, o bem-estar físico, social e mental da comunidade (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003).

Imam et al. (2008) enfatizam a necessidade de programas contínuos de conscientização pública e sobre a importância do gerenciamento de resíduos, que deveriam integrar todos os setores envolvidos (comunidade, empresas de coleta e órgãos públicos). Por outro lado, Damghani et al. (2008) afirmam que para um gerenciamento de resíduos eficiente, também devem existir pessoas capacitadas na área, pois uma alta qualidade nos serviços de gerenciamento de resíduos sólidos pode proporcionar maior economia, eficiência ambiental e social, ajudando no desenvolvimento sustentável e reduzindo o uso de fontes naturais não renováveis. Nissim et al. (2005) citam que uma Política Integrada de Gerenciamento de Resíduos está relacionada diretamente com ações efetivadas (leis, controle e acompanhamento), no suporte financeiro para os projetos de reciclagem e na infra-estrutura.

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - PNSB 2008, 61,2% das prestadoras dos serviços de manejo dos resíduos sólidos eram entidades vinculadas à administração direta do poder público; 34,5%, empresas privadas sob o regime de concessão pública ou terceirização; e 4,3%, entidades organizadas sob a forma de autarquias, empresas públicas, sociedades de economia mista e consórcios. Os serviços de manejo dos resíduos sólidos compreendem a coleta, a limpeza pública bem como a destinação final desses resíduos, e exercem um forte impacto no orçamento das administrações municipais, podendo atingir 20,0% dos gastos da municipalidade (IBGE, 2010).

A intensa industrialização e a urbanização crescente no Brasil acabam por acarretar problemas de degradação ambiental, que, apesar da consciência da população e das técnicas de valorização e de tratamento dos resíduos, ainda destaca-se o acelerado crescimento quantitativo e a multiplicidade qualitativa dos resíduos sólidos urbanos como uma das consequências importantes desse fenômeno, mantendo problemas de gerenciamento desses materiais no Brasil (CASTILHOS JUNIOR et al., 2010). Um ajuste equilibrado entre o meio ambiente e o desenvolvimento, segundo Milaré (2005) é de extrema importância, o que significa considerar os problemas ambientais dentro de um processo contínuo de planejamento, onde as exigências de ambos sejam atendidas, sobretudo observando o inter-relacionamento específico a

cada contexto sociocultural, político, econômico e ecológico, em uma dimensão de tempo e espaço.

## 2.2 ATERRO SANITÁRIO

Um dos métodos considerados economicamente viáveis e ambientalmente corretos para a realidade brasileira é a disposição em aterro sanitário. Segundo a NBR 8.419/1992, aterro sanitário é definido como:

Técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se necessário (ABNT, 1992, p.1).

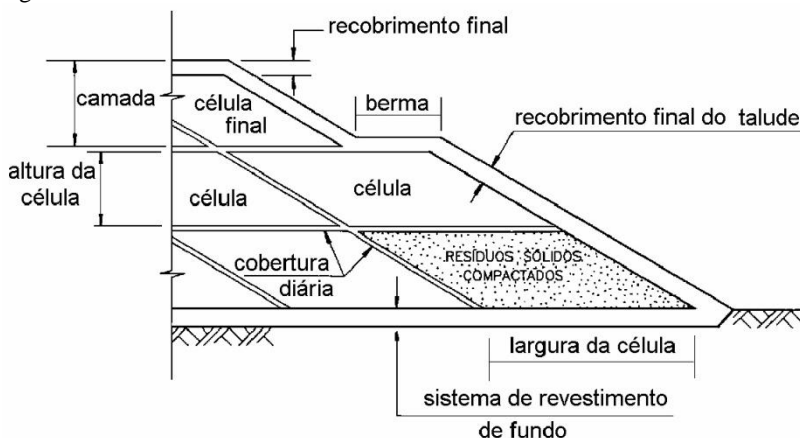
No Brasil, diversas cidades infelizmente ainda possuem uma disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos no solo, compondo um sério problema ambiental e de saúde pública, considerando a possível proliferação de vetores de doenças, geração gases nocivos, maus odores, riscos de deslizamento em encostas, entupimento dos sistemas de drenagem e, sobretudo, a poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas pelos lixiviados (ZANTA et al. 2006; ABNT, 1992). Além disso, Borges e Lima (2000) destacam que locais inadequados para disposição de resíduos, como os lixões, são também fontes de problemas sociais em função de atraírem pessoas que sobrevivem da catação as quais se instalam nestes locais, agrupando suas famílias e muitas vezes formando comunidades expostas aos perigos citados.

Para a destinação em aterros sanitários, a NBR 8.419 (ABNT, 1992) define resíduos sólidos urbanos como os “resíduos sólidos gerados em um aglomerado urbano, excetuando os resíduos industriais perigosos, hospitalares sépticos e de aeroportos e portos”. Além disso, vale ressaltar também a Resolução do CONAMA nº307 (BRASIL, 2002), que restringe a disposição de resíduos da construção civil em aterros sanitários, excetuando os com características de RSU. De modo geral, consideram-se passíveis de disposição em aterro os resíduos cujos

Líquidos lixiviados gerados possam sofrer alguma forma de atenuação no solo, seja por processos de degradação, seja por processos de retenção (filtração, adsorção, troca iônica, etc).

Podem-se citar várias vantagens no processo de disposição final dos resíduos sólidos em aterros sanitários. Segundo Castilhos Junior et al. (2003), esta técnica é considerada o método mais utilizado e de menor custo para o tratamento de RSU. A Figura 1 apresenta a estrutura de um aterro sanitário.

Figura 1 - Estrutura de um aterro sanitário



FONTE: Engecorps (1996, apud CARVALHO, 1999)

Um aterro sanitário requer certos cuidados, relacionados com medidas de proteção do ambiente local e próximo, tendo em vista a minimização de impacto, considerando vetores da poluição dessa instalação de tratamento, os gases e os importantes volumes de lixiviados gerados (CASTILHOS JUNIOR et al., 2010). Os aterros sanitários modernos incorporam uma série de aspectos de projeto e operação, de modo a minimizar ao máximo os impactos ambientais decorrentes da fase de implantação, operação e encerramento. O aterro sanitário deve constituir-se, entre outros aspectos, de sistema de drenagem superficial, sistema de drenagem e tratamento de lixiviados, impermeabilização inferior e superior e sistemas de drenagem e tratamento de gases (CASTILHOS JR et al, 2003).

No interior de um aterro sanitário, que pode ser concebido como um biorreator, a degradação dos resíduos ocorre basicamente de três

maneiras: através da dissolução dos elementos minerais presentes no meio; devido ao carreamento das finas partículas e do material solúvel pela água de percolação; e principalmente em função da bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, sob influência de mecanismos físicos, químicos e biológicos resultantes da interação entre os componentes oriundos do próprio resíduo e entre os agentes naturais (água e microorganismos) (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; ZANTA et al., 2006). O efeito concomitante de todos esses fenômenos produz os diversos impactos ambientais nas redondezas de um aterro sanitário, tais como a geração de odores, a atração de vetores e principalmente a geração de lixiviado e de biogás (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003).

Os resíduos sólidos urbanos acumulados de maneira contínua em aterros sob a influência de agentes naturais (chuva e microorganismos) se degradam por processos de biodegradação aeróbia e/ou anaeróbia resultando em biogás e lixiviados (GARCILASSO et al., 2009). A decomposição aeróbia é relativamente curta, com liberação de calor e produção de lixiviado (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003), um “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO” (ABNT/NBR 8.419, 1992).

O processo de decomposição dos resíduos aterrados pode ser subdividido em 5 fases definidas por Pohland e Harper (1985), citado por Gomes et al.(2009):

Fase I: Predomina degradação aeróbia, pois há oxigênio suficiente disponível logo após a deposição do resíduo. Esta fase dura poucos dias, por que suprimento adicional de oxigênio logo fica limitado após o aterramento (MC BEAN et al., 1995). Os microorganismos aeróbios transformam a fração orgânica dos resíduos em hidrocarbonetos, dióxidos de carbonos, água e calor.

Fase II: Ocorre transição entre fase aeróbia e anaeróbia e microorganismos presentes toleram ambas as condições (facultativos). Compostos orgânicos complexos como proteínas, lipídeos e hidrocarbonetos são hidrolisados e fermentados para formar dióxido de carbono, hidrogênio e principalmente amônia e ácidos graxos. O pH fica na faixa de 5,5 a 6,5.

Fase III: Microorganismos acetogênicos transformam ácidos orgânicos da fase II em ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. A concentração de íons metálicos aumenta no lixiviado devido às condições ácidas do meio, pois o pH fica na faixa de 4 ou menos. Nitrogênio e fósforo (nutrientes) são consumidos devido ao crescimento dos microorganismos atuantes.

Fase IV: Há grande produção de metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogênicas a partir dos ácidos da fase III, mas metano (junto com água) também é gerado a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono. Devido ao consumo de ácidos o pH se eleva e fica entre 7 e 8 e alguns metais são removidos por complexação e precipitação. O potencial redox fica bem baixo e sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfitos e nitrogênio gasoso. Esta fase pode durar de seis meses até vários anos após a deposição dos resíduos.

Fase V: a atividade biológica se reduz bastante pela diminuição de substratos e nutrientes disponíveis. O lixiviado apresenta baixa carga orgânica, a produção de gases cai consideravelmente e a degradação de matéria orgânica recalcitrante pode lentamente produzir moléculas de ácidos húmicos.

### **2.2.1 Lixiviado**

O lixiviado é o líquido originário da água infiltrada pela cobertura do solo de um aterro sanitário e da água que excede a capacidade de retenção da umidade dos materiais aterrados e percola através massa de resíduos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993). Gomes (2009) define lixiviado como sendo o líquido proveniente da umidade natural e da água presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos.

Sua composição é bastante variável de aterro para aterro e até mesmo dentro de um mesmo aterro ao longo do tempo e seu alto potencial poluidor é devido ao contato com a uma massa de resíduos sólidos em decomposição (D'ALMEIDA & VILHENA, 2000). Antes de ser lançado ao ambiente o lixiviado deve ser coletado e tratado, mas também pode ser recirculado para o próprio aterro e interferir positivamente na decomposição dos resíduos e na produção de biogás (BORGES & LIMA, 2000). Segundo Jucá et al. (2006), as características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados variam conforme o tipo de resíduo aterrado, o grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro, profundidade do resíduo aterrado, dentre outros.

O volume de lixiviado gerado tem relação direta com o ciclo hidrológico da região e com o balanço hídrico do aterro (precipitação,

evaporação, escoamento superficial, infiltração e evapotranspiração). Nesse aspecto, as características da camada de cobertura influenciam diretamente e por isso são tão importantes em um aterro sanitário (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003). É importante que se monitore as características do lixiviado ao longo da construção do aterro, pois indicam o grau de decomposição dos resíduos e revelam os principais poluentes a se tratar.

### **2.2.2 Biogás: Definição, origem, composição e propriedades**

Na ausência de oxigênio, bactérias facultativas e anaeróbias realizam o processo de degradação da matéria orgânica, o qual pode ser sub-dividido em quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, originando o biogás (ALVES, 2007; PELCZAR JUNIOR et al., 1997; METCALF & EDDY, 1991; CHERNICHARO, 1997).

De acordo com a NBR 8.419, o biogás é “uma mistura de gases produzidos pela ação biológica na matéria orgânica em condições anaeróbias, composta principalmente de dióxido de carbono e metano, em composições variáveis”. No aterramento dos resíduos urbanos, a emissão do biogás é um dos problemas ambientais considerados, mas é também um combustível possível de ser coletado e utilizado como fonte de energia, considerando o seu poder calorífico de 14,9 a 20,5 MJ/m<sup>3</sup>, aproximadamente 5800 kcal/m<sup>3</sup> (MUYLAERT, 2000).

O biogás é o principal produto resultante da digestão anaeróbia da matéria orgânica aterrada e suas características variam conforme a composição dos resíduos aterrados e o estágio de decomposição destes. O metano (CH<sub>4</sub>) é o seu principal gás e apesar de ser inodoro, insípido e não tóxico, possui elevado poder calorífico e é um dos responsáveis pelo efeito estufa, tendo um potencial 21 vezes maior de aprisionamento de calor na atmosfera que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (MCT, 2010). Além disso, outros gases que compõem o biogás em menores concentrações lhe conferem odor desagradável (mercaptanas, compostos de enxofre) e podem ser tóxicos (REICHERT, 2007). Por essas razões os aterros devem possuir sistemas de drenagem de biogás, que evitem sua migração através dos meios porosos do subsolo, sua dispersão aos arredores da vizinhança. O controle destes gases é também fundamental para garantir a estabilidade física dos maciços de resíduos e impedir a formação de bolsões em seu interior, os quais poderão causar explosões ou incêndios locais (GOMES; MARTINS, 2003). A forma de



tratamento é a simples queima nos drenos verticais ou sistemas centralizados de queimadores, onde seu potencial energético pode ser aproveitado.

A produção de biogás também é possível a partir de diversos resíduos orgânicos, como esterco de animais, lodo de esgoto, resíduo doméstico, resíduos agrícolas, efluentes industriais e plantas aquáticas. A concepção de aterros sanitários que visam, além do armazenamento correto do resíduo, o aproveitamento do biogás gerado ao longo do tempo, possibilita maior eficiência na produção e captação do metano gerado, por meio de uma rede de drenos de biogás, previamente instalada, que atinja todas as camadas de resíduos (GARCILASSO et al., 2009).

O primeiro documento relatando a coleta de biogás de um processo de digestão anaeróbia ocorreu em uma estação de tratamento de efluentes municipal da Inglaterra, em 1895, sendo que o primeiro estudo de aproveitamento em uma pequena planta, com uso de estrume e outros materiais, remontam de 1941, na Índia. Desde então, o processo anaeróbio tem evoluído e se expandido ao tratamento de resíduos industriais, agrícolas e municipais (ROSS & DRAKE, 1996).

Um sistema padrão de coleta do biogás de aterro possui três componentes principais: poços de coleta e tubos condutores, compressor e sistema de purificação do biogás. O sistema de coleta conta com tubos verticais perfurados ou canais e em alguns casos com membrana protetora. Além disto, a maioria dos aterros sanitários com sistema de recuperação energética possui "flare" para queima do excesso do biogás ou para uso durante os períodos de manutenção dos equipamentos (MUYLAERT, 2000). A captação do biogás resultante da decomposição dos resíduos orgânicos compactados em aterros é viável do ponto de vista econômico, energético e ambiental, traz redução de custos para o local e um destino nobre para o resíduo.

O biogás é composto tipicamente por 60% de metano, 35% de dióxido de carbono e 5% de uma mistura de outros gases como hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico, monóxido de carbono, amônia, oxigênio e aminas voláteis (PECORA, 2006). Ocasionalmente, observam-se traços de compostos orgânicos de enxofre, hidrocarbonetos halogenados, hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e oxigênio (PELLERIN et al., 1988). A mistura gasosa está saturada com vapor d'água e pode conter partículas de poeira e siloxanos (WELLINGER & LINBERG, 2000).

Segundo CCE (2000) a melhor ou pior eficiência do processo de digestão anaeróbia depende do tipo e da estabilidade das condições

ambientais. Estes fatores ambientais estão associados às próprias características do resíduo, podendo ou não ser corrigidos de forma a criar as condições ótimas para o desenvolvimento das bactérias. Na prática, tal situação nem sempre é possível, pois muitos digestores trabalham em condições pouco favoráveis.

A decomposição anaeróbia do resíduo disposto em um aterro sanitário é analisada em função do biogás produzido, sendo que a redução do metano emitido para a atmosfera pode ser conseguida pela sua captura, seguido da queima em *flare*. Pode-se também recuperar o metano como fonte de energia evitando-se assim a queima de quantidade equivalente de combustível fóssil (GARCILASSO et al., 2009).

Os fatores que podem influenciar diretamente a produção de biogás em aterros sanitários são diversos, dentre os quais pode se citar o tipo e quantidade de resíduos depositados, a temperatura e o índice de pluviosidade no local, o teor de umidade na massa de resíduo e no interior do aterro, o grau de compactação do resíduo, a forma construtiva do aterro, especialmente quanto à espessura e material utilizado na cobertura, a idade do aterro, a pressão barométrica, o tamanho das partículas dos sub-produtos, pH, temperatura, nutrientes, capacidade tampão e taxa de oxigenação (entrada de ar no aterro) além do estágio dos processos de decomposição dos resíduos (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; CHESF, 1987; CCE 2000).

Pode-se assumir que, sendo o biogás, basicamente metano e gás carbônico, as discussões se restringem às propriedades físico-químicas destes dois componentes, uma vez que os outros gases apresentam-se em quantidades muito pequenas, além de dependerem da composição do material digerido. Apesar disso, esses gases presentes em menores quantidades influenciam na escolha da tecnologia de operação, limpeza e combustão (PECORA, 2006). A Tabela 2 mostra algumas das propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.

Tabela 2 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.

<b>Propriedade</b>	<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	<b>Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b>
<b>Massa Molar</b>	16,04	44,01	34,08
<b>Peso Específico Ar=1</b>	0,555 <sup>a</sup>	1,52 <sup>a</sup>	1,189 <sup>b</sup>
<b>Volume Específico cm<sup>3</sup>/g<sup>b</sup></b>	1473,3	543,1	699,2
<b>Capacidade Calorífica (1 atm) em kcal/kg°C<sup>a</sup></b>	0,775	0,298	0,372
<b>Relação, CP/CV</b>	1,307	1,303	1,320
<b>Poder Calorífico (kcal/kg)</b>	13,268	0	4,633
<b>Limite de Inflamabilidade (por volume)</b>	5-15%	Nenhum	4-4,46%

Obs: a – 60°C, 1 atm; b – 70°C, 1 atm; c – 77°C, 1 atm.

Fonte: Adaptado de Ross & Drake, 1996

### 2.2.2.1 Importância e Vantagens do Uso do Biogás

As vantagens da utilização do biogás para geração de energia elétrica estão relacionadas às emissões evitadas, pela utilização de uma fonte renovável, e à eficiência dos sistemas de conversão (CENBIO, 2005). O biogás produzido no aterro pode ser utilizado como combustível em sistemas de geração de energia elétrica, proporcionando ao aterro economia em relação aos gastos com a energia elétrica adquirida da rede, proveniente da concessionária local, além de possibilitar a obtenção e comercialização dos créditos de carbono e receita com a venda da energia excedente (GARCILASSO et al., 2009).

A conversão energética do biogás pode ser apresentada como uma solução para o grande volume de resíduos produzidos, visto que reduz o potencial tóxico das emissões de metano ao mesmo tempo em que produz energia elétrica agregando, desta forma, ganho ambiental e redução de custos (COSTA, 2002). O biogás é visto como uma fonte de energia renovável e, por conseguinte, a sua recuperação e seu uso energético oferece vantagens ao nível de tratamento dos resíduos, quer em termos energéticos e ambientais, e quer a nível econômico.

Mercado (2010) cita algumas das vantagens, como os benefícios energéticos - por ser uma fonte de energia renovável, ser um combustível de alta qualidade e também o fato de que a combustão do metano só produz água e dióxido de carbono, não gerando nenhum gás tóxico. Além disso, quando se opta por sistemas de cogeração – ou seja,

produção combinada de calor e eletricidade, parte da energia elétrica pode ser utilizada nas próprias instalações e parte pode ser comercializada. O autor cita também benefícios em termos de tratamento dos resíduos (já que é um processo natural para se tratar resíduos orgânicos), benefícios para o meio ambiente, maximizando os benefícios da reciclagem/reaproveitamento da matéria orgânica, benefícios econômicos (o aproveitamento do biogás pode chegar a ter um alto custo inicial, mas numa perspectiva de longo prazo resulta numa maior economia, já que reduz gastos com eletricidade, descarte dos demais resíduos, transporte de botijão de gás, esgoto) e benefícios como Gases Efeito Estufa (GEE), com uma redução das emissões de metano para a atmosfera (já que este é um importante GEE) e do consumo de combustíveis fósseis (principais responsáveis por GEE).

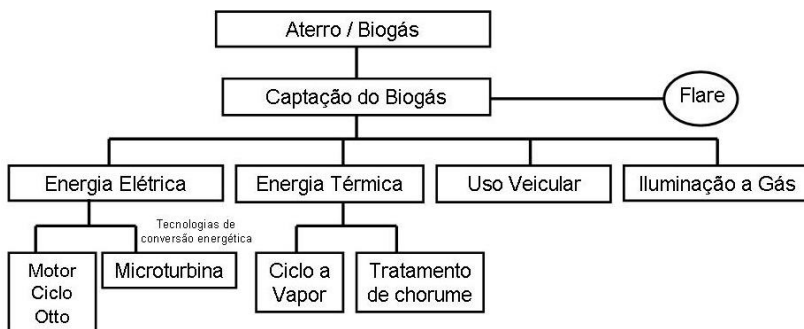
Atualmente a geração de eletricidade a partir do biogás ocorre principalmente em países industrializados, com os países mais representativos sendo a Alemanha, os Estados Unidos e o Reino Unido. Quase metade do biogás é gerado de aterros, dos quais cerca de metade é produzido no Reino Unido. O remanescente é produzido por usinas de biogás agrícolas, principalmente utilizando chorume animal e silagem de milho, e por meio de estações de tratamento de energia a gás (WIESE et al, 2010).

O biogás produzido por resíduos de biomassa tem se tornado uma das mais importantes fontes alternativas de energia nos últimos anos uma vez que é derivada de fontes não fósseis (KANG et al., 2010), representando uma valiosa fonte de energia verde, caracterizado por um significativo potencial energético devido à sua elevada concentração de metano. Além disso, ambos os gases têm sido alvo no Protocolo de Kyoto (LASHOF, 2000) como principais gases de efeito estufa, assim, os benefícios ambientais e econômicos da recuperação de biogás são evidentes (MONTEITH et al., 2005).

O aproveitamento do biogás concentrado nas montanhas de resíduos de um aterro sanitário para movimentar um gerador, em caráter experimental, se faz necessário para a avaliação da tecnologia, pouco difundida, entretanto, viável no Brasil (CENBIO, 2009).

Existem diversas alternativas para viabilizar o aproveitamento do biogás em aterros sanitários. A Figura 2 apresenta uma síntese dessas opções.

Figura 2 - Diagrama com alternativas para aproveitamento do biogás.



Fonte: Instituto Agir Sustentável/ICLEI 2009.

Em países como a Alemanha, o biogás é injetado na rede de gás natural após purificação. Nas proximidades de Munique, por exemplo, são injetados anualmente 3,9 milhões de metros cúbicos de biometano na rede de gás natural (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2011). As vantagens da utilização do biogás para geração de energia elétrica estão relacionadas às emissões evitadas, pela utilização de uma fonte renovável, e à eficiência dos sistemas de conversão (CENBIO, 2005; GARCILASSO et al., 2009).

Existem diversas tecnologias para efetuar a conversão energética (processo que transforma um tipo de energia em outro) do biogás. No caso do biogás a energia química contida em suas moléculas é convertida em energia mecânica por um processo de combustão controlada. Essa energia mecânica ativa um gerador que a converte em energia elétrica (PECORA, 2006).

Os sistemas de purificação dos gases são desenvolvidos para corrigir as propriedades naturais do biogás para reduzir o teor dos gases indesejáveis, para que o mesmo atenda as especificações técnicas dos equipamentos (OLIVEIRA & CARVALHO, 2005). Por exemplo, quando o biogás deve ser comprimido a altas pressões, essa purificação é recomendável para que não se gaste energia nem se ocupe o reservatório inutilmente com um gás não combustível, como o gás carbônico. Com a presença de substâncias não combustíveis no biogás, como água e dióxido de carbono, o processo de queima torna-se menos eficiente, estas substâncias entram no lugar do combustível no processo de combustão e absorvem parte da energia gerada. Já a presença de  $H_2S$  ocasiona corrosão precoce, diminuindo tanto o rendimento quanto a vida útil do motor (COSTA, 2006).

As turbinas a gás e os motores de combustão interna do tipo “Ciclo – Otto”, são as tecnologias mais utilizadas para esse tipo de conversão energética, outras possibilidades, porém ainda não viáveis comercialmente, consistem na queima direta do biogás em caldeiras para cogeração e o uso de células combustíveis (PECORA, 2006). Algumas características das tecnologias comerciais são descritas na Tabela 3:

Tabela 3 - Características das Tecnologias de conversão de energia

<b>Tecnologias</b>	<b>Potência</b>	<b>Rendimento</b>	<b>Emissões de NO<sub>x</sub> (ppmv)</b>
<b>Motores a Gás</b>	30 kW – 20 MW	30% – 40%	250 – 3.000
<b>Turbinas a Gás (Médio Porte)</b>	500 kW – 150 MW	20% - 30%	35– 50
<b>Microturbinas (Pequeno Porte)</b>	30 kW – 100 kW	24% - 28%	< 9

Fonte: CENBIO, 2003

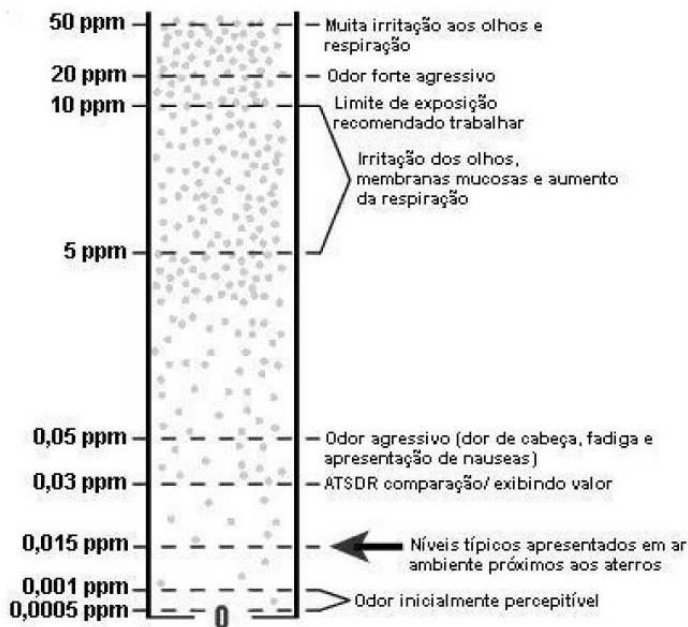
#### 2.2.2.2 Qualidade do biogás e contaminantes para seu uso na produção energética

De acordo com Alves (2000), a presença de substâncias não combustíveis no biogás, como a água e/ou o dióxido de carbono, prejudica o seu processo de queima, tornando-o menos eficiente e, portanto, seu poder calorífico diminui à medida que se eleva a concentração de impurezas em sua composição. Seu uso é limitado principalmente pela quantidade de sulfeto de hidrogênio que ele contém, pois devido à sua natureza corrosiva, torna-se prejudicial para as partes internas dos motores a combustão (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003) e reduz a vida útil de tubulações e outras instalações necessárias para utilização do biogás (DÍAZ et al., 2010). Em todos os casos de conversão da energia química contida no biogás para o calor ou eletricidade, o biogás de qualidade é fundamental.

Dentre os contaminantes presentes no biogás, o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás incolor, tóxico e inflamável que tem um odor característico de ovo podre. Sua concentração no biogás depende da matéria-prima e pode variar entre 0,1 a 2 % (LASTELLA et al., 2002; BOYD, 2000). Além de seu odor desagradável, o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás altamente tóxico. Após a inalação, o sulfeto reage com enzimas na corrente sanguínea e inibe a respiração celular, podendo resultar em paralisia pulmonar súbita, colapso e morte. De acordo com a

concentração em que uma pessoa entra em contato, mesmo em níveis abaixo de 50 ppmv, já podem ser detectados alguns sintomas, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3- Sintomas de exposição a diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S



Fonte: MAINIER & VIOLA, 2005

Quando respirado, o H<sub>2</sub>S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H<sub>2</sub>S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarreta na a perda de sensibilidades importantes. Entretanto, à medida que a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H<sub>2</sub>S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa pode morrer por asfixia (MAINIER & VIOLA, 2005). Dessa maneira, em exposições acima de 30 minutos em concentrações maiores de 700 ppmv são fatais (MSDS,

1996; NEVES, 2008). A Tabela 4 descreve os efeitos em humanos de acordo com as concentrações e tempos de exposição.

Tabela 4 - Efeito do Sulfeto de Hidrogênio em Seres Humanos

<b>Concentração H<sub>2</sub>S(ppmv)</b>	<b>Tempo de Exposição</b>	<b>Efeito nos Seres Humanos</b>
<b>0,05 - 5</b>	1 min	Detecção do odor característico
<b>10 - 30</b>	6 - 8 h	Irritação dos olhos
<b>50 - 100</b>	30 min - 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
<b>150 - 200</b>	2 - 15 min	Perda de olfato
<b>250 - 350</b>	2 - 15 min	Irritação dos olhos
<b>350 - 450</b>	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
<b>500 - 600</b>	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
<b>700 - 1500</b>	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER & VIOLA, 2005

Como outros compostos considerados poluentes no biogás, pode se citar as "siloxanas", um grupo de moléculas de silício (Si), encontrados em biogases de aterros. A presença durante a combustão é prejudicial porque formam compostos de sílica microcristalina vítrea os quais são abrasivos. A amônia (NH<sub>3</sub>) é outro contaminante comum vindo a partir da digestão anaeróbica de moléculas orgânicas de nitrogênio. É, também, muito corrosivo e representa um risco para a saúde, no entanto, na sua combustão as emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são desprezíveis, e não é considerado tão prejudicial como o H<sub>2</sub>S. Quanto ao CO<sub>2</sub>, o mesmo é considerado ocasionalmente um incômodo, porque pode estar presente em grandes quantidades e é um gás inerte em termos de combustão, diminuindo assim o conteúdo energético do biogás. Outro aspecto importante a ser considerado é a umidade presente no biogás, uma vez que tem influência direta no processo de combustão, afetando a temperatura de chama, limites de inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e taxa ar-combustível do biogás. Além da umidade, o volume de biogás, representado pelo peso específico (relação entre a sua densidade e a densidade do ar) é outro parâmetro importante quando se deseja manipular o gás para armazenamento (PECORA, 2006).

Compostos em biogás são recolhidos e analisados utilizando vários métodos diferentes. As amostras podem ser recolhidas em recipientes ou sacos, ou podem ser coletados diretamente para tubos de adsorção. As análises são tipicamente realizadas em laboratório,



enquanto em campo as análises são feitas com equipamentos portáteis (RASI et al., 2011).

Os limites de tolerância para contaminantes do biogás variam para cada modelo de equipamento de conversão. Por exemplo, em células de combustível de carbonato fundido (MCFC), foram fixados limites de tolerância para as seguintes partículas: <100 ppmv para halogênio, <0,1 ppmv para o sulfureto de hidrogênio, <0,1 ppmv para mercaptanos e <1 ppmv para amoníacos. Além disso, existem alguns limites para os hidrocarbonetos, como cíclico (<0,5%) e os compostos aromáticos (<0,5%) (RASI et al., 2011). Considera-se que os compostos de enxofre são também venenosos para catalisadores alcalinos, enquanto metais, halogenados e os compostos azotados podem reagir com eletrólitos e causarem perdas (TOMASI, 2006).

### **2.2.3 Principais processos de purificação, estudos e experiências**

O mercado das tecnologias de biogás está em estágio de desenvolvimento. A maioria das tecnologias derivam de metodologias de separação de gás, principalmente a partir do tratamento de gás natural. O mercado inclui sistemas que são baseados, por exemplo, em lavagem de água pressurizada, *Pressure Swing Adsorption*, amina, solventes orgânicos e permeação por membrana (MAKARUK, 2010).

Grande parte dos estudos na literatura brasileira dizem a respeito da produção e emissão de biogás em diferentes locais, bem como análises do aproveitamento energético do mesmo, além de estudos de viabilidade econômica e oportunidades de utilização como mecanismo de desenvolvimento limpo. Estudos mais específicos relacionados a purificação de biogás, incluem diferentes técnicas, com diferentes materiais e métodos. Os estudos de purificação são realizados por diversos autores a fim de investigar diferentes métodos, analisando, por exemplo, capacidades de absorção, adsorção ou atividade biológica, na remoção das impurezas do biogás.

Existem atualmente muitos processos de remoção de H<sub>2</sub>S. Para se optar por um dos processos tem-se que tomar em conta vários fatores, como: uma análise mais detalhada do gás alimentado; temperatura e pressão operacional; seletividade exigida para remoção do H<sub>2</sub>S; regulamentos ambientais vigentes; especificações de vendas (MERCADO, 2010).

De acordo com Nagl (1997) a escolha de um método para a remoção de H<sub>2</sub>S depende de vários fatores, como: concentrações do gás,

custo do tratamento, o teor de  $H_2S$  presente e a quantidade absoluta de  $H_2S$  que pode ser removida. Segundo Kohl e Neilsen (1997) os processos de purificação de  $H_2S$  podem se enquadrar em várias categorias, como absorção em um líquido, absorção em um sólido, permeabilidade através de uma membrana e/ou conversão química para outro composto.

Além das tecnologias descritas existem outros métodos e materiais que podem ser aplicadas de acordo com o objetivo do uso do biogás. Algumas técnicas e materiais são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Técnicas de Remoção de Impurezas do Biogás

<b>Impureza</b>	<b>Descrição Geral</b>	<b>Detalhes</b>
Água	Absorção	Etileno Glicol (temperatura $-6,7^{\circ}C$ ) Selexol
	Adsorção	Peneiras moleculares Sílica Gel Alumina
	Refrigeração	Resfriamento a $2^{\circ}C$
Hidrocarbonetos	Adsorção	Carvão Ativado
	Absorção	Óleo leve Etileno glicol Selexol (temperatura entre $-6,7^{\circ}C$ e $-33,9^{\circ}C$ )
	Combinação	Refrigeração com Etileno glicol e adsorção em carvão ativado
$CO_2$ e $H_2S$	Absorção	Solventes orgânicos; Selexol; Flúor; Rectisol; soluções de sais alcalinos; potássio quente e potássio quente inibido; alcanolaminas; mono, di, tri, etanol amina; deglicolamina; ucarsol-CR
	Adsorção	Peneiras Moleculares Carvão Ativado
	Separação por membranas	Membrana de fibra oca
Siloxina	Adsorção	Carvão Ativado

No Quadro 2 pode se observar alguns dos métodos e materiais utilizados, com suas vantagens e desvantagens.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens de alguns métodos de remoção de H<sub>2</sub>S.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Biológico com O <sub>2</sub> / ar (em filtro, purificador, digestor)	Baixo investimento e exploração Baixa eletricidade e requerimentos de aquecimento, sem químicos ou equipamentos extras Operação e manutenção simples	Concentração de H <sub>2</sub> S ainda elevada (100-300cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ) Excesso O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> no biogás implica em uma dificuldade no melhoramento ou limpeza adicional Overdose de ar implica em uma mistura explosiva
FeCl <sub>3</sub> /FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> (em digestor)	Investimento barato: tanque de armazenamento e bomba dosadora Pouca eletricidade e requisitos de calor Operação e manutenção simples; Técnica compacta Ausência de ar em biogás	Baixa eficiência (100-150 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ) Operação cara Mudanças no pH / temp não são benéficas para o processo de digestão Dosagem correta é difícil
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub> - (em leito)	Alta eficiência de remoção: >99 %	Sensível para água
Lã de ferro oxidado, Aparas de madeira impregnada ou <i>pellets</i>	Mercaptanas também são capturadas Baixo investimento Simples	Altos custos de operação. A regeneração é exotérmica: risco de ignição das lascas de madeira. Superfície de reação reduzido a cada ciclo O pó lançado pode ser tóxico
Absorção em água	H <sub>2</sub> S <15 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> Barato quando a água é disponível (não regenerativa) CO <sub>2</sub> também é removido	Operação de alto custo: manutenção de alta pressão e temperatura baixa. Técnica de difícil O entupimento da coluna de absorção é possível
Absorção química NaOH FeCl <sub>3</sub>	Baixa exigência de energia elétrica; Volume menor, menos bombeamento, recipientes menores (em comparação com a absorção em H <sub>2</sub> O), baixas perdas de CH <sub>4</sub>	Investimento e operação de alto custo Técnica mais difícil Não regenerável

Absorção química Fe(OH) <sub>3</sub> Fe-EDTA Cooab™	Alta eficiência de remoção: 95-100% Operação barata Pequeno volume requerido Regenerável Baixas perdas de CH <sub>4</sub>	Técnica difícil Regeneração através de oxigenação CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (utilizando EDTA) leva a precipitação Acumulação de tiosulfatos de quelatos p H <sub>2</sub> S (usando EDTA)
Membranas	Remoção de > 98 % é possível CO <sub>2</sub> também é removido	Operação e manutenção de alto custo Complexo
Filtro biológico	É possível uma alta remoção: >97 % Baixos custos de operação	É necessário tratamento extra de H <sub>2</sub> S para alcançar a qualidade para tubulações O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> no biogás implica passos adicionais e difíceis
Adsorção em carvão ativado (Impregnado com KI 1-5 %)	Alta eficiência (H <sub>2</sub> S < 3 cm <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ) Alta taxa de purificação Baixa temperatura de operação Técnica compacta Alta capacidade de carga	Investimento e operação com custo elevado Perdas de CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O e O <sub>2</sub> necessária para remover H <sub>2</sub> S H <sub>2</sub> O podem ocupar os lugares de ligação de H <sub>2</sub> S Regeneração a 450 °C Resíduos presentes até 850 °C

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011)

- Processos biológicos

Com base no custo do equipamento e operação, o tratamento biológico é acreditado para ser uma opção econômica para a remoção de sulfeto de hidrogênio, além de não causar poluentes ambientais (RAMIREZ et al., 2009; DENG et al., 2009). As bactérias podem depositar enxofre dentro ou fora das suas membranas celulares (ZICARI, 2003). Estas bactérias, para o objetivo da oxidação biológica do H<sub>2</sub>S, devem possuir como características (respeitando as estratégias de projeto) a capacidade de transformar H<sub>2</sub>S em S<sup>0</sup> (utilizado como fertilizante), a mínima necessidade de nutrientes (sendo o CO<sub>2</sub> a sua fonte de carbono), facilidade de separação de S<sup>0</sup> da biomassa, nenhuma acumulação de biomassa (evitando problemas de entupimento) e alta resistência a variação, por exemplo, temperatura, umidade, pH, relação O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (ABATZOGLOU & BOIVIN, 2009; SYED et al., 2006). Em

uma discussão realizada por Syed et al. (2006), ressalta-se que o método de tratamento biológico preferido para fluxos de gases contendo  $H_2S$  depende da fonte do gás. No caso de  $H_2S$  no biogás, os métodos anaeróbios envolvendo bactérias fototróficas fornecem a vantagem inerente de manter a natureza anaeróbica do gás e evitar qualquer potencial problema de segurança (SYED et al., 2006).

Kang et al. (2010), em um sistema de biofiltração aeróbia de lodo para a remoção de  $H_2S$  a partir do biogás real, verificou que a utilização de um sistema de cultura mista pode ser muito eficiente, com melhor capacidade de remoção de  $H_2S$  quando comparado a biofiltros com cepas de bactérias específicas.

Oyarzún et al. (2003) utilizaram um sistema de biofiltração usando turfa como suporte sólido inoculado com *Thiobacillus thioeparus*, desenvolvido para o tratamento de uma corrente gasosa contendo altas concentrações de  $H_2S$ . Um tubo acrílico com 0,055m de diâmetro e 0,6m de altura foi usado para construção do biofiltro, com quatro pontos de amostragem. Quando alimentado com 335 ppmv de  $H_2S$  e um fluxo de ar de  $0,030 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ , este biofiltro atingiu uma eficiência de 100%. Assim, os autores concluíram que foi possível estabelecer um procedimento de inoculação do leito de filtro com *T. thioeparus* var. *Beijerinck* e obter capacidades eliminação altas, além de que sistemas de inoculação permitiram uma colonização eficiente da turfa com *T. thioeparus*.

Outro estudo com processo biológico realizado por Lee et al. (2006) examinou três linhagens de *Acidithiobacillus thiooxidans* conhecidas por terem atividade oxidante no enxofre. A cepa com maior tolerância para o sulfato foi selecionada e inoculada em um biofiltro de cerâmica porosa. Os resultados dos testes mostraram que a bactéria tem uma tolerância ao sulfato e uma alta atividade oxidante de enxofre em pH abaixo de 1.

- Absorção química e lavagem (água, aminas e glicóis)

Zicari (2003), afirma que os processos de remoção de  $H_2S$  em base líquida têm substituído muitas tecnologias de base seca para purificação de gás natural devido a menores exigências de espaço em solo, reduzindo custos de trabalho e aumentando o potencial para recuperação de enxofre. Absorventes são usados para aumentar a superfície da área e otimizar o tempo de contato do gás.

Processos com aminas constituem a maior porção das tecnologias de purificação de gás natural, baseadas em líquidos, para a

remoção de gases ácidos. São atrativos por poderem ser configurados com altas eficiências de remoção, projetados para remover o  $H_2S$  ou  $CO_2$  ou de ambos, além de serem regeneráveis. As desvantagens em se usar um sistema de aminas são os regimes de fluxo, problemas de espuma, perdas químicas, alta demanda energética e como eliminar o ar sujo (ZICARI, 2003).

Também é possível utilizar a água como solvente, constituindo um mecanismo de remoção do  $CO_2$  por meio físicos, como desenvolvido por Magalhães et al. (2004), onde uma coluna de absorção conseguiu reduzir aproximadamente 50% de  $CO_2$ , o que representou um aumento de 57% no poder calorífico do biogás, por unidade de massa. Outro método é empregar processos de suspensão de óxido de ferro historicamente marcam a transição entre tecnologias de caixas de secagem e processos modernos de redox-líquida, onde o  $H_2S$  reage com compostos alcalinos em solução com óxido de ferro para formar sulfeto de ferro. Regenerações são alcançadas por aeração, convertendo o sulfeto em enxofre (KOHL & NEILSEN, 1997).

- Separação por membranas porosas

Membranas geralmente não são usadas para remoção seletiva de  $H_2S$  do biogás, mas têm se tornado mais atraentes para a melhoria do biogás aos padrões de gás natural. Isso ocorre devido aos seus atributos, tais como o investimento de capital reduzido, facilidade de operação, baixo impacto ambiental, capacidade de desidratação de gás, e alta confiabilidade (ZICARI, 2003). Existem dois sistemas básicos para purificação de gás utilizando membranas: separação gasosa a alta pressão, com fases gasosas em ambos os lados da membrana; e a separação por absorção a baixa pressão, em que um líquido absorve as moléculas que difunde através da membrana (CCE, 2000). As membranas são muito específicas para determinadas moléculas, o que faz com que o  $CO_2$  e o  $H_2S$  sejam separados em módulos diferentes. Há uma série de vantagens que podem favorecer sistemas de membrana de permeação de gás no campo da utilização do biogás, como a segurança e simplicidade de operação, fácil manutenção e operação, sem produtos químicos perigosos (MARAKUK, 2010).

O princípio é que alguns componentes do biogás podem ser transportados através de uma membrana fina (<1 mm) enquanto outros ficam retidos. O transporte de cada componente acontece por diferença de pressão parcial e pela dependência do componente à permeabilidade do material da membrana. Para o caso do metano com alta pureza a

permeabilidade deve ser elevada. Uma membrana sólida construída de polímeros de acetato-celulose é 20 e 60 vezes mais permeável para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , respectivamente, do que para o  $\text{CH}_4$ . Rautenbach & Dahm (1987) projetaram uma planta piloto para remover o  $\text{CO}_2$  do biogás usando a técnica de separação por membranas. Desta forma foi demonstrado que as membranas de acetato-celulose são mais permeáveis ao  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . A melhor separação ocorreu a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e uma pressão de 5,50 bar. O fluxo de gás que atravessa a membrana aumenta proporcionalmente com a diferença de pressão parcial. Assim, quanto maior a diferença de pressão, menor é a área requerida da membrana (SILVA, 2009).

Uma membrana pode se comportar como a peneira molecular, rejeitando seletivamente algumas moléculas (MEIRELES, 2010). A preferência de adsorção pelas peneiras moleculares, do maior para o menor grau, é:  $\text{H}_2\text{O}$ , mercaptanas,  $\text{H}_2\text{S}$ , e  $\text{CO}_2$  (ZICARI, 2003).

Coelho et al. (2006) em um projeto denominado Programa de Uso Racional de Energia e Fontes Alternativas (PUREFA), da Universidade de São Paulo e financiado pela FINEP, realizaram a implementação de um sistema de captação, purificação e armazenamento do biogás gerado por um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), objetivando a geração de energia elétrica utilizando o biogás armazenado como combustível em um motor ciclo Otto. O sistema de purificação era composto por dois compartimentos e estava instalado na linha de captação do gás. O primeiro compartimento é composto por dois tipos de peneira molecular, sendo que uma delas visa à retirada da umidade e a outra à retirada do ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). O segundo contém cavaco de ferro, visando assegurar a retirada de  $\text{H}_2\text{S}$ , que possivelmente não tenha reagido com o primeiro elemento (Figura 4).

Figura 4 - Sistema de purificação do biogás.



Fonte: COELHO et al, 2004 a.

O resultado da análise do biogás antes e após passar pelo sistema de purificação é descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores antes e após o sistema de purificação

<b>Compostos Químicos</b>	<b>%Vol ou ppmv (Antes)</b>	<b>%Vol ou ppmv (Após purificação)</b>
<b>O<sub>2</sub> (Oxigênio)</b>	1,23%	0,89%
<b>N<sub>2</sub> (Nitrogênio)</b>	15,5%	13,2%
<b>CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono)</b>	4,75%	4,07%
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	75,8%	80,8%
<b>H<sub>2</sub>S (Sulfeto de Hidrogênio)</b>	649 ppmv	< 1,0 ppmv
<b>H<sub>2</sub>O (Água)</b>	2,62%	0,98%

Fonte: YAMASHITA, 2004 – Certificado de Análise

A eficiência do sistema de purificação proposto se comprova pelo decréscimo significativo das concentrações do sulfeto de hidrogênio e água.

- Purificação utilizando PSA

O sistema de PSA, *Pressure Swing Adsorption*, constitui outro método de limpeza e purificação do biogás. Este processo é utilizado para a separação de certos componentes de uma mistura de gases sob pressão, tendo em conta as características moleculares e capacidade de serem captadas pelos materiais de adsorção. Os materiais de adsorção selecionados para o efeito poderão ser: carvão ativado, sílica gel, alumina, etc. Estes materiais de adsorção são utilizados como filtro molecular a altas pressões (SILVA, 2009).

### 2.2.3.1 Processos com carvão ativado e adsorção

Na utilização de métodos por adsorção, existem substâncias que agem como adsorventes, fixando em sua superfície outras substâncias que produzem gosto, odor, matéria orgânica dissolvida e outros compostos orgânicos. Adsorventes dependem da adsorção física de uma molécula na fase gasosa em uma superfície sólida. Alta porosidade e grandes áreas de superfície são características desejáveis, para os sólidos adsorventes, permitindo maior área física para que a adsorção ocorra. O



meio eventualmente torna-se saturado e precisa ser substituído ou regenerado (YANG, 1987).

A adsorção é um processo espontâneo e normalmente se considera sua etapa mais lenta, com a difusão através dos poros. O processo é acompanhado pela diminuição da energia livre do sistema que tem como resultado a concentração do soluto na superfície do sólido (LAS CASAS, 2004).

Atualmente, a tecnologia de adsorção é reconhecida como a tecnologia mais comum aplicada para alcançar níveis ultra-baixos de enxofre para aplicações de células a combustível. Além disso, diversas tecnologias podem ser usadas para a recuperação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) a partir de resíduos gasosos, mas um dos mais importantes e eficazes métodos para controlar a emissão de VOCs é o processo de adsorção. Carvão ativado é um dos mais versáteis adsorventes conhecidos com alta eficiência de remoção, baixos custos de reutilização e possível recuperação de produtos (HERNANDEZ et al., 2011).

O carvão ativado é uma substância adsorvente muito utilizada para tratamento de efluentes. Segundo De Melo Lisboa e Schirmer (2007) o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados por sua versatilidade, disponibilidade e custo. Possui elevada área superficial porosa, com a grande vantagem de poder se regenerar, ou seja, é possível descontaminar o carvão e adquirir novamente seu poder de adsorção. Além de remover as substâncias que produzem gosto, odor e matéria orgânica dissolvida, remove também cor (característica física, devida à existência de matéria dissolvida) e fenóis (METCALF & EDDY, 1991). Atualmente o carvão ativado tem como um dos seus principais usos o combate a poluentes, gasosos ou líquidos, sendo muito eficaz e um dos fatores preponderantes é seu custo inferior ao de outros tratamentos similares.

O carvão ativado é constituído de partículas sólidas que contém poros e estes podem ser maiores ou menores de acordo com a utilização, por isso o carvão ativado é considerado um produto de alta capacidade de adsorção e, portanto, utilizado em muitos processos onde há necessidade de se obter uma alta eficiência de remoção. No tratamento de efluentes, a aplicação do carvão ativado pode ser realizada de duas maneiras: utilizando-se do carvão ativado em pó (CAP) ou sob a forma de carvão ativado granular (CAG). Embora possam existir algumas limitações com relação à aplicação do CAP, no processo de tratamento de efluentes, quando comparado com o CAG, a sua principal vantagem é que, dependendo da variabilidade das características do efluente bruto,

é possível corrigir a dosagem de CAP de tal forma a maximizar a eficiência de remoção de um adsorvato qualquer, ou apenas aplicá-lo de forma esporádica, quando assim for necessário (HOWARD, 1989).

A decisão sobre a sua utilização de CAP ou CAG é em função das características do efluente bruto, natureza dos compostos que se deseja remover e o arranjo físico da estação de tratamento de esgotos. A escolha entre esses sistemas é função de inúmeras variáveis, sendo determinado pelos padrões de qualidade do efluente exigidos para o produto final, das características do efluente bruto, além de fatores econômicos (METCALF & EDDY, 1991). No tratamento de efluentes, o carvão ativado é usado geralmente como um meio filtrante.

Existe a possibilidade impregnação do carvão ativado com substâncias químicas adequadamente escolhidas, que podem aumentar a afinidade adsorptiva para certas substâncias. Por exemplo, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de potássio (KOH), iodeto de potássio e óxidos de metal são os revestimentos mais comumente utilizados, dentre outros sólidos alcalinos ou óxidos que melhoram as características físicas adsorptivas. (ZICARI 2003).

O carvão ativado pode ser reutilizado após o processo de regeneração, no qual os materiais previamente adsorvidos são removidos da estrutura do poro do carvão, deixando-o novamente pronto para utilização. Os métodos utilizados para a regeneração são: térmico, vapor, extração por solventes, tratamento com ácidos ou bases e oxidação química. Um dos métodos mais utilizados em indústrias para se verificar a porcentagem de regeneração do carvão ativado, é analisando o índice de iodo do carvão conforme norma MB-3410 da ABNT (LAS CASAS, 2004).

DINESAN & VIJAYAN (2009) realizaram um estudo comparativo na remoção de  $H_2S$ , com materiais de fibra de coco e carvão ativado granular, em ensaios de bancada. Uma coluna biofiltrante foi feita de chapa acrílica, com 62 cm de altura e largura de 5,5 cm. A altura média do filtro foi fixado como 60 cm, com portas de amostragem a cada 20 cm. O carvão ativado granular (GAC) utilizado possuía tamanho de partícula 07/06 Mesh (2,83-3,36 mm) e foi utilizado como meio filtrante em uma das fases. Pode-se concluir que a eficiência de remoção de  $H_2S$  foi de 92% durante um período de 36 dias usando fibra de coco como o meio filtrante. A capacidade de eliminação obtida foi de 136,07  $H_2S/h/m^3$  para esse material. Já com carvão ativado granulado, a eficiência de remoção do biofiltro foi de 93% com a concentração de entrada maior de 560 ppmv e a capacidade de eliminação atingiu 137,28  $H_2S/h/m^3$ . Assim, os autores concluíram que

um biofiltro com carvão ativado granulado mostrou desempenho relativamente melhor no tratamento do gás durante uma operação de longo prazo do sistema de biofiltração (DINESAN & VIJAYAN, 2009).

Hernandez et al. (2011) realizaram um estudo sobre a remoção de enxofre e compostos halogenados de biogás de um aterro sanitário através de processo de adsorção, testando seis adsorventes comerciais e comparando sua seletividade e sua capacidade de captação para nove de diferentes compostos sulfurados. Foi proposto uma multi-etapa de processos de adsorção, caracterizado por uma alta capacidade de adsorção e custos baixos. A estratégia seguida neste projeto teria como objetivo resultar em um processo multi-plataforma que visa não só reduzir o enxofre, mas também hidrocarbonetos halogenados, para concentrações inferiores a 0,1 ppmv antes de alimentar células combustíveis. Dois carvões ativados específicos para a remoção de espécies halogenadas também foram testados para a purificação de nove hidrocarbonetos clorados que estavam presentes no biogás. Em relação a parte experimental, se realizou uma análise de biogás dos resíduos sólidos urbanos no aterro Pianezza (Turim, Itália), obtendo valores mínimos e máximos dos diferentes compostos que foram encontradas no biogás em quatro amostragens realizadas em fevereiro de 2004, fevereiro 2005, junho de 2006 e maio de 2007. As amostras foram armazenadas após desumidificação por condensação e filtração seca. Foram realizados testes de adsorventes comerciais (Quadro 3), a fim de identificar potenciais candidatos para a remoção do enxofre e vários compostos halogenados presentes no biogás. Estes materiais comerciais foram selecionados com base em suas diferentes características e capacidade de dessulfuração ou desalogenação à temperatura ambiente.

Quadro 3 - Adsorventes Testados

Uso	Componente Ativo	Fornecedor	Nome do Produto
<b>Desulforização</b>	Carbano Ativado com Cr e sais de Cu	<i>Norit</i>	RGM-3
<b>Desulforização</b>	Zeolite 13 x	<i>Grace Davison</i>	554HP
<b>Desulforização</b>	Peneira Molecular	<i>Grace Davison</i>	Sylobead 522
<b>Desulforização</b>	Peneira Molecular	<i>Grace Davison</i>	Sylobead 534
<b>Desulforização</b>	Óxidos de Metal	Confidencial	ST
<b>Desulforização</b>	Óxidos de Metal	<i>ECN</i>	SulfCath
<b>Desulforização</b>	Carbano Ativado	<i>Norit</i>	R1540W
<b>Desalogenação</b>	Carbano Ativado	<i>Norit</i>	RB4W

Fonte: Adaptado de Hernandez et al., 2011

Antes dos testes, os adsorventes foram peletizados para obter um tamanho de grão variando entre 250 e 425  $\mu\text{m}$ . A fim de determinar o avanço capacidade de adsorção de cada material, cerca de 1,2 g de material adsorvente foi embalado em um tubo de teflon de 4 milímetros por 12 mm. Amostras da saída do combustível, foram tratados periodicamente analisadas *on-line*, usando um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar. O carvão ativado Norit apresentou a maior capacidade de adsorção para a COS, MM, EM, TBM e SBM. Por outro lado, zeólita 13x tinha a maior capacidade de absorção de DMS e IPM, e o material de ST apresentou maior capacidade de adsorver MES e THT, quase o mesmo desempenho foi observado para MES adsorção em zeólita 13x.

Como cada material apresenta melhor desempenho para determinado componente, os autores concluíram que um único sistema que poderia completamente eliminar as moléculas halogenadas contido no biogás não pôde ser encontrado, considerando que nenhum dos adsorventes atualmente no comércio pode alcançar, por si só, o enxofre ultra-baixo e concentrações de halogênios necessárias para os sistemas de célula de combustível. Os autores sugeriram que a dessulfurização de biogás deve provavelmente ser realizada de acordo com um processo de adsorção de dois leitos, a fim de alcançar os baixos níveis de enxofre necessários. Para tanto, mais pesquisas são necessárias para o desenvolvimento de novos materiais ou camas multifuncionais, capaz de bloquear todo o enxofre e compostos halogenados que podem ser encontrados em combustíveis gasosos.

Esteves et al. (2008) apresentaram resultados experimentais de equilíbrios de adsorção de metano, etano, propano, butano, dióxido de carbono e nitrogênio, bem como odorantes de gás natural *terc-butyl mercaptano* e *tetrahydrothiophano*, em um carvão ativado com características desejáveis para uso em leito de adsorção para armazenamento de gás natural, mas que também pode ser aplicado para a separação de componentes do biogás. Os experimentos de adsorção foram realizados usando temperatura variando de 273 a 325 K. O carvão ativado utilizado neste estudo é à base de carvão, *pellets* de 2mm de diâmetro, cortesia de *Sutcliffe Speakman Carbonos Ltd.* (UK). Os dados experimentais foram correlacionados com sucesso pela teoria do potencial de adsorção, caindo em uma única curva, independente da temperatura. Esta análise permite a extrapolação dos dados de adsorção de alcanos superiores (para os quais não estão disponíveis dados experimentais), a fim de abranger a composição de um fluxo de gás natural típica. Os autores concluíram que a capacidade de adsorção

preferencial de dióxido de carbono indica que o carbono pode ser usado para a purificação de metano do gás natural, o sequestro de dióxido de carbono do gás de combustão, ou purificação de biogás.

Coelho et al. (2004b) apresentaram em um artigo o projeto “ENERG-BIOG”, que visava a geração de eletricidade com microturbinas de 30 kW (ISO), utilizando biogás gerado no processo de tratamento de esgotos da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), em Barueri, no Brasil. Em relação às impurezas encontradas no biogás gerado na ETE da SABESP foram encontradas principalmente a umidade, o  $H_2S$  (uma média de 134 ppmv) e o  $CO_2$ , que podem comprometer o bom funcionamento do sistema de purificação (secadores por refrigeração), de compressão (compressor de paletas) e de geração de energia elétrica (microturbina e motores), presentes na instalação. No entanto a microturbina utilizada na instalação, foi projetada para operar com níveis de  $CO_2$ , entre 30% e 50%. Devido a este fato, não se tornou necessária a retirada deste elemento do biogás. Para a retirada da umidade presente no biogás foram utilizados, ao longo da linha, filtros coalescentes e dois secadores por refrigeração; um antes e outro após o compressor. Quanto à remoção do  $H_2S$  gasoso, foi utilizado um filtro de carvão ativado, operando pelo princípio de adsorção, enquanto que, para a remoção do  $H_2S$  solubilizado na água, foram utilizados secadores por refrigeração e filtros coalescentes.

Considerando que para converter a energia química do biogás em energia elétrica, é necessário que o biogás produzido apresente composição e características adequadas à tecnologia de conversão empregada, os autores comparam os resultados com especificações do gás combustível de alimentação da microturbina (Modelo: C30 L/DG), de acordo com o fabricante *Capstone*. A Tabela 6 exhibe uma comparação dos resultados obtidos por meio das análises feitas no biogás gerado (após o processo de purificação) com as especificações do gás combustível de alimentação.

Tabela 6 - Comparação dos resultados das análises do biogás com as especificações definidas pelo fabricante Capstone

Variante	Unidade	Capstone	Barueri	Observações
<b>O<sub>2</sub></b>	% Vol.	0-10	0 – 6,30	Aprovado
<b>CO<sub>2</sub></b>	% Vol.	0-50	25,0 - 30,8	Aprovado
<b>CH<sub>4</sub></b>	% Vol.	30-100	44,1 – 69,9	Aprovado
<b>H<sub>2</sub>S</b>	ppmv	0-70.000	0,08 – 230	Aprovado
<b>H<sub>2</sub>S (P.O.)*</b>	% Vol.	0-5	0,1 – 2,8	Aprovado
<b>P.C.I.</b>	kJ/m <sup>3</sup>	13.800-27.605	14.715 – 23.852	Aprovado

(\*)P.O.: Ponto de orvalho

Fonte: CENBIO, 2003

Consequentemente, os autores concluíram que o sistema de purificação projetado atende às especificações técnicas do combustível, exigidas pela microturbina, chegando aos valores próximos a 100% de remoção.

Sitthikhankaew et al (2011) compararam a adsorção de H<sub>2</sub>S usando carvões ativados comerciais e alcalinos. O carbono ativado granular comercial é feito a partir de casca de coco. Os parâmetros das propriedades da superfície de carvão ativado comercial são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades de superfície do carvão ativado comercial

Parâmetros	Valor
Área de superfície (m <sup>2</sup> /g)	1343
Volume dos poros (m <sup>3</sup> /g)	0.45
Tamanho dos poros (nm)	0.67

Fonte: Sitthikhankaew et al, 2011

Neste trabalho, os carbonos ativados comerciais impregnados com KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e KI foram referidos como A\_100-KOH, A\_100-NaOH, A\_100-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e A\_100-KI, respectivamente. A coluna possuía 12,0 mm de diâmetro interno e 70 cm de comprimento e quantidade de carvão ativado utilizada foi de 1,0 g. A concentração de H<sub>2</sub>S na saída foi continuamente avaliada por um sistema de monitoramento QRAE modelo PGM-50Q. Como resultados, os carvões ativados foram testados pelo programa de temperatura de adsorção de H<sub>2</sub>S a 30 °C e 550 °C. Em 30 °C, e os autores concluíram que as capacidades de adsorção de carvões ativados impregnados foram um pouco menores do que as do comercial. O sólido alcalino pode ocupar

uma parte do volume de poros de carbono e área de superfície, de modo que a adsorção física do  $H_2S$  foi limitada. Em alta temperatura de adsorção, os carvões ativados alcalinos impregnados significativamente adsorveram mais  $H_2S$  do que carvão ativado comercial (na faixa de 3-29 vezes superior, dependendo do método de modificação). A concentração de  $H_2S$  de saída depois do tratamento com  $KOH$  e  $Na_2CO_3$  era inferior a 30 ppmv, o que era seguro para a utilização em motores (SITTHIKHANKAEW et al., 2011).

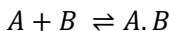
Muitos estudos em leitos fixos preenchidos por carvão ativado granular, utilizam altas concentrações de  $H_2S$ , como Boudou et al. (2003), que utilizou um fluxo com 5000ppmv, com vazão de  $3 \text{ l.h}^{-1}$ , passando por uma microcoluna de 4mm de diâmetro e avaliando a relação  $C/C_0$ . Foi verificado que pré-tratamentos para o CAG utilizado, como a impregnação com amônia e termoaquecimento, aumentaram a capacidade adsortiva. Outro estudo, utilizando a vazão de  $30 \text{ l.h}^{-1}$  de 3000 ppmv de  $H_2S$  em uma coluna com 9 mm de diâmetro e 3,7 cm de altura, e duas horas prévias com pré-umidificação, considerando três valores de umificação, além de testar condições térmicas dos materiais. Para comparações, foram também realizados testes com 100ppmv, para se verificar diferenças entre concentrações baixas e altas de  $H_2S$ . Os testes mostraram alterações de adsorção para todos os casos, com relação direta com a concentração inicial (baixa ou alta), onde a umidade, quando presente, aumentou a adsorção (ELSAYED et al., 2009). Autores também investigam as diferenças de características de diferentes marcas comerciais no processo de adsorção destes matérias, além da influencia ou não da pré-umidificação, como estudado por Bagreev & Bandosz (2001), que compararam carvões das marcas Norit e Vapure, em um leito fixo de 15 cm, em uma coluna de 2,5 cm de diâmetro, e fluxo contínuo de 10.000 ppmv de  $H_2S$  e verificaram diferenças significantes na adsorção de água nos diferentes compostos, o que diretamente altera a adsorção de outros compostos na superfície.

## 2.3 A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

### 2.3.1 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase com o adsorvato continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Segundo Letterman (1999); a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da aderência de moléculas de um componente de uma fase fluida ou gasosa sobre a superfície do sólido adsorvente, o processo tem origem nas forças atrativas entre as moléculas e a superfície do sólido adsorvente, tratando-se de um fenômeno espontâneo e exotérmico (OLIVEIRA, 2004).

A redução de energia de uma molécula de um fluido qualquer na vizinhança de uma superfície sólida é consequência da sua interação com os átomos, ou moléculas (da superfície) e ocasiona a tendência de aumento da densidade molecular na superfície do sólido, em comparação ao fluido livre. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato, e as forças envolvidas podem ser classificadas em três tipos: forças dispersão-



repulsão (Van Der Waals); forças eletrostáticas e forças de interação sorvato-sorbato (OLIVEIRA, 2004).

A adsorção física, ou fisissorção, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível, não específico e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (da ordem de 5 a 10 kcal/mol) quando comparadas àquelas liberadas na adsorção química. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, em virtude de sua reversibilidade, o que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos (OLIVEIRA, 2004).

O papel do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção. Atendendo a estes requisitos, os adsorventes mais utilizados industrialmente são materiais porosos e podem ser classificados segundo a dimensão de seus poros, sendo possível estabelecer uma correspondência com os efeitos de adsorção. Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF & ELLERBUSCH, 1978). A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão, sendo um processo exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals

(DROGUETT, 1983). Entretanto, a quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível.

### 2.3.2 Propriedades do carvão ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão ativado (CA) sendo de larga aplicações através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton./ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades.

A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção (RODRIGUEZ REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). A alta capacidade de adsorção do carvão ativado é atribuída à grande área de superfície, estrutura de microporos e sua distribuição, além das possíveis propriedades de reatividade superficial, que surge da complexidade dos grupos químicos de superfície, entre outros (ÖZACAR, 2004; ÖZCAN, 2004; TAMAI, 1999). A área de superfície deste material varia de 800 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (GURSES, 2003). A heterogeneidade superficial (que pode ser

geométrica e/ou química) é um dos fatores que contribuem para as ótimas propriedades de adsorção (DABROWSKI, 2005). A possibilidade em relação à diversidade de grupamentos e características faz com que o carvão ativado seja um adsorvente mais versátil que outros adsorventes (AL-DEGS, 2000).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em CAG, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Em torno de 1/3 da produção mundial de CAG é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa. (CLAUDINO, 2003; ISMADJI, 2005). Na prática, deve-se optar por materiais que apresentam alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de componentes inorgânicos. Na seleção da matéria-prima devem-se observar também características como a facilidade de ativação, disponibilidade, baixo custo e baixa degradação ao armazenar. Além da seleção da matéria-prima, a escolha do carvão ativado depende também das funcionalidades da superfície para determinadas aplicações (DABROWSKI, 2005).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800 °C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

Os carvões ativados podem ser preparados, ou manufaturados por uma variedade de métodos, objetivando melhorar a estrutura porosa, além de aumentar a área superficial e a largura dos microporos (NOURI, 2004). Estes podem envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases tais como vapor ( $H_2O$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Na ativação química, a matéria-prima é saturada pela adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) ou cloreto de zinco II ( $ZnCl_2$ ). O produto saturado é pirolizado e lavado a fim de remover o agente ativador. Este processo é bastante eficiente para madeira e turfa. Durante a pirólise ocorre a desidratação do material celulósico, que resulta na aromatização do esqueleto carbônico e criação dos poros (DABROWSKI, 2005). A ativação física inclui a carbonização do material cru, seguida por gaseificação parcial do material resultante com vapor, dióxido de carbono ou através da mistura deles. Dependendo da

natureza da matéria-prima e por ajuste das condições reacionais no processo de ativação, diferentes tamanhos de poros podem ser obtidos (DABROWSKI, 2005). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados também pela remoção da umidade, ou micro-ondas podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e turfa são processados através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. O carvão pode ser convertido em resinas de troca catiônicas por sulfonação, ou por nitratação e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura carbonácea a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (ORMI-ORGANIC MATERIALS REVIEW INSTITUTE, 2006).

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros). O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005; DABROWSKI, 2005; JUANG, 2001).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como:

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm

### **2.3.3 Características adsortivas do carvão ativado**

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, portanto, a sua caracterização destes materiais é de grande importância (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Um método para determinar a área superficial é o descrito por BrunauerEmmett-Teller (BET), determinada pela medida da

isoterma de adsorção por moléculas de gás de Nitrogênio (IUPAC, 1982; LETTERMAN, 1999).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING et al. 2007). As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo físico-químico,  $C_xO_y$ , de composição variável. A decomposição deste complexo origina uma mistura de CO e  $CO_2$ . De acordo com a temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio, são formadas superfícies ácidas e básicas (CHEREMISINOFF, 1978).

A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contacto com o carvão em temperaturas em torno de 300 a 4000°C; esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 7000°C; esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado Pirano (CHEREMISINOFF, 1978).

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural (HELFFRICH, 1962), sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com anions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (JANKOWSKA et al., 1991). A oxidação da superfície envolve a quimissorção da atmosfera de oxigênio do carvão e uma ampla reação das superfícies oxidadas que reagem quimicamente com outras substâncias que são oxidadas.

Segundo Chingombe et al (2005) o comportamento eletrocinético do carvão ativado também é uma propriedade importantes na caracterização do material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície, a avaliação do seu ponto isoelétrico (PIE) é relevante.

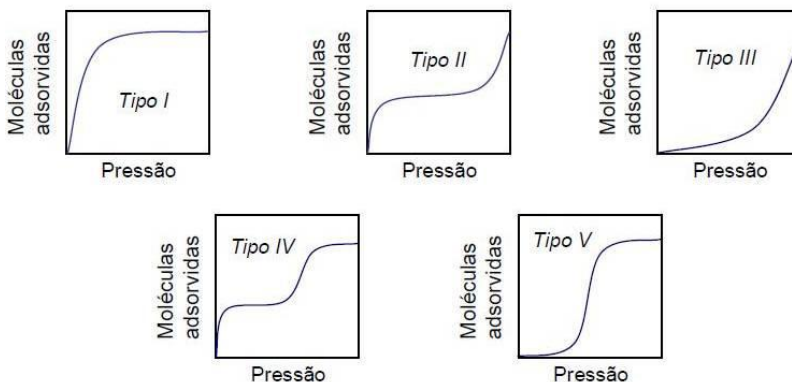
### 2.3.4 Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999.; OSCIK e COOPER 1982).

As principais isotermas que resultam da adsorção física podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes – isotermas dos tipos I, II, III, IV e V. Tal classificação foi proposta inicialmente por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), referidas também como de Brunauer, Emmett e Teller (BET), ou simplesmente classificação de Brunauer (GREEG, 1982). As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado para a adsorção de uma molécula em particular. (CHEREMISINOFF E ELLERBUSCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004).

Von Saussure (1814) apud MURANAKA 2010) notou que a quantidade de gás adsorvida depende da composição do gás, da temperatura e da pressão, e realizou um número de pontos que caracterizavam a quantidade de gás adsorvida em função da pressão do gás. Esses pontos poderiam ser chamados de isotermas de adsorção. Em 1940 Brunauer et al. propuseram uma classificação mostrada na Figura 5, que associa a forma da isoterma de adsorção gasosa às dimensões dos poros presente no sólido. Esta mesma classificação é utilizada pela IUPAC e está geralmente associado às propriedades do adsorvente.

Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção gasosa para caracterização de poros



Fonte: IUPAC, 1982

A isoterma do tipo I caracteriza sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. As isotermas do tipo III e V são típicas de sólidos onde as moléculas de gás adsorvido tem maior afinidade umas com as outras do que com o sólido, prejudicando a análise da área superficial e da porosidade (Teixeira et al, 2001; Storck et al. 1998; Brunauer et al., 1940). A distribuição do tamanho dos poros apresenta grande importância na capacidade de adsorção das substâncias (Lee et al, 1981). O método BJH proposto em 1951 por Barret, Joyner e Halenda é utilizado até hoje no cálculo da distribuição do tamanho dos poros.

Na isoterma do Tipo I, a quantidade de gás aumenta com o aumento da pressão e após satura formando um *plateau*. Ocorre em adsorventes cujo volume microporoso é elevado. A isoterma é caracterizada por um grande *plateau* indicando uma baixa formação de multicamadas. E a forma aproximada do modelo matemático de Langmuir que será abordado posteriormente. A isoterma do Tipo II é caracterizada pelo aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão; em seguida, a adsorção se mantém constante, e então aumenta novamente com o aumento da pressão. Este tipo de isoterma é característico de adsorção em multicamadas. Na isoterma de adsorção do Tipo III, ocorre uma pequena adsorção no início, e após uma adsorção adicional ocorre mais facilmente devido as fortes interações entre as moléculas. Ocorre formação de multicamadas desde baixas concentrações. As isotermas do Tipo II e III são observadas em

adsorventes macroporosos. A isoterma do Tipo IV esta associada aos adsorventes mesoporosos. A presença de dois patamares resulta da formação de duas camadas sucessivas de adsorbato na superfície do solido quando as interações entre as moléculas e a superfície são mais fortes que entre as das moléculas. Neste caso, os sítios de adsorção da segunda camada só começam a ser preenchidos quando a primeira camada esta cheia. A isoterma do Tipo V ocorre em adsorventes microporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações. Assim como na isoterma do Tipo III, ocorrem interações mais fortes entre as moléculas do que entre moléculas e adsorvente. É importante salientar que a relação entre a forma de isoterma e o modo de adsorção que se aplica ao caso de gases não é o mais adaptado para casos de adsorção em soluções aquosas (e vice e versa) (MURANAKA, 2010).

Para ser possível fazer um estudo de isotermas de adsorção do experimento, deve-se utilizar um procedimento experimental que avalie quantitativamente a adsorção, testando diferentes concentrações iniciais do gás em interesse, e/ou diferentes massas de adsorventes até o equilíbrio de adsorção, ou ainda com controle de pressões diferenciais de gás no sistema, para assim se obter as diferentes concentrações de equilíbrio. Essas isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração adsorvidade e não adsorvida, em uma determinada temperatura (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular é uma das suas mais importantes características no estudo do adsorvente. A isoterma de adsorção é a relação entre a razão quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $qe$ ) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $Ce$ ), sob temperatura constante.

### **2.3.5 Cinética de Adsorção**

A cinética de numerosos processos de adsorção tem sido investigada nos últimos anos. Na literatura encontram-se novas teorias e modelos matemáticos, mais complexos e específicos, para cada material e adsorbato, como estudos de Ding et al. (2002), Do & Wang (1999), Fletcher et al. (2006), Bertolini & Fulgaro (2011), Xiao et al. (2008), Wang et al. (2006), dentre outros. Além das novas modelagens matemáticas propostas, ou simulações em programas computacionais, grande parte dos estudos aplicam ajustes aos modelos de pseudoprimeira



ordem, enquanto outros se ajustam principalmente aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (AZIZIAN, 2004).

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar a dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudosegunda ordem. Outro modelo cinético geralmente utilizado é a difusão intrapartícula, derivado da Lei de Fick. Este modelo também foi aplicado a vários sistemas de adsorção e pode em muitos casos responder pelo mecanismo de adsorção (YANG, 2005).

A adsorção e a dessorção dependem, além de outros fatores, do tempo de contato (AZIZIAN, 2004). Neste contexto, análises cinéticas não só permitem a estimativa da taxa de adsorção, mas também conduz a expressões de taxas satisfatórias características de um possível mecanismo de adsorção, podendo ser de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos (LAZARIDIS, 2003). Além disso, é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente (AZIZIAN, 2004). Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade.

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas:

1. Transporte da solução ou migração: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato); Esse efeito depende tanto do tamanho da partícula quanto da agitação da solução

2. Transporte por difusão através da camada limite, que corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).

3. Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).

4. Adsorção, ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

O fenômeno de migração na solução é geralmente considerado um processo rápido, mas a dispersão pode controlar cineticamente a operação inteira, na qual, sob dadas condições (granulometria, tipo de

carvão, temperatura), aproxima-se da cinética de primeira ordem (Masschelein, 1992).

Uma descrição de cada um dos modelos cinéticos é realizada a seguir.

- Modelo Cinético de Pseudoprimeira Ordem

A primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também chamada de pseudoprimeira ordem, sendo amplamente utilizada em processos de adsorção e baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (HO, 2003; AKSU, 2000; AZIZIAN, 2004; HO, 1999). O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH, 2003). A equação 2, também conhecida como equação de Lagergren, é obtida através do desenvolvimento da equação diferencial 1, e é a mais utilizada em processos de adsorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Após integração, chega-se na equação de Lagergren, que é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção, sendo representada pela equação 2:

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} .t \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$q_e$ : Captação no equilíbrio ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

$q_t$ : Captação no tempo  $t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

$k_1$ : constante da velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{l.min}^{-1}$ )

Se os dados se ajustam a este modelo, um gráfico  $\ln (q_e - q_t)$  versus  $t$  deve fornecer uma reta com coeficiente angular  $-k_1$  e coeficiente linear  $\ln q_e$ . O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para este modelo é calculado através da equação 3.

$$t^{1/2} = \frac{\ln^2}{k_1} \quad (\text{Equação 3})$$

Em muitos casos, a equação de pseudoprimera ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato. Geralmente é aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2000; HO, 1999). Ao fazer uso da equação de Lagergren há de se considerar também que em muitas vezes  $q_e$  é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$ , extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro (AKSU, 2000; HO, 1999; ÖZACAR, 2003).

- Modelo Cinético de Pseudossegunda Ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU, 2000; JUANG, 2002). É descrito através do ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação 5, obtida a partir do desenvolvimento da equação diferencial 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 2, e linearizando, temos o modelo da cinética de pseudossegunda Ordem, que pode ser expressa da seguinte forma (HO & MCKAY, 1999; ):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

$k$ : constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$ ,  $q_t$  e  $t$ : têm o mesmo significado que na expressão de pseudoprimera ordem.

A velocidade inicial da adsorção pode ser calculada pela equação 6:

$$h_o = k \cdot q_e^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Nas equações 4 e 5,  $k_2$  ( $\text{.min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudossegunda ordem. Na equação 5,  $h_0$  ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é denominada de velocidade inicial de adsorção (HO, 1999; ÖZACAR, 2004).

Se a cinética de pseudossegunda ordem é aplicável, um gráfico ( $t/q$ ) versus  $t$ , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ( $1/k_2q_e^2$ ) e coeficiente angular ( $1/q_e$ ). O valor da constante ( $k_2$ ) é obtido através do coeficiente linear da reta (FU, 2002; NAMASIVAYAM, 2002; ÖZACAR, 2003).

- Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão (ÖZCAN, 2004). Se considerarmos que o adsorbato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão (JUANG, 2002; KANNAN, 2001). Para isso, se recorre à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG, X. 2005).

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (HO & McKAY, 1998). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada. A equação 7 demonstra a expressão matemática utilizada para estudar este modelo cinético.

$$q_t = k_{in}t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 7})$$

Na equação  $k_{in}$  ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de velocidade de intrapartícula (KANNAN, 2001), e o “C” é uma constante relacionada com a resistência a difusão. A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva  $q_t = f(t^{1/2})$ , o que pode resultar em uma relação linear, sendo possível calcular o valor de  $k_i$  através da inclinação da reta (ÖZCAN, 2004). A equação 6 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $k_{in}$ ). De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz

quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{in}$ ) pode ser definido pela Equação 7.

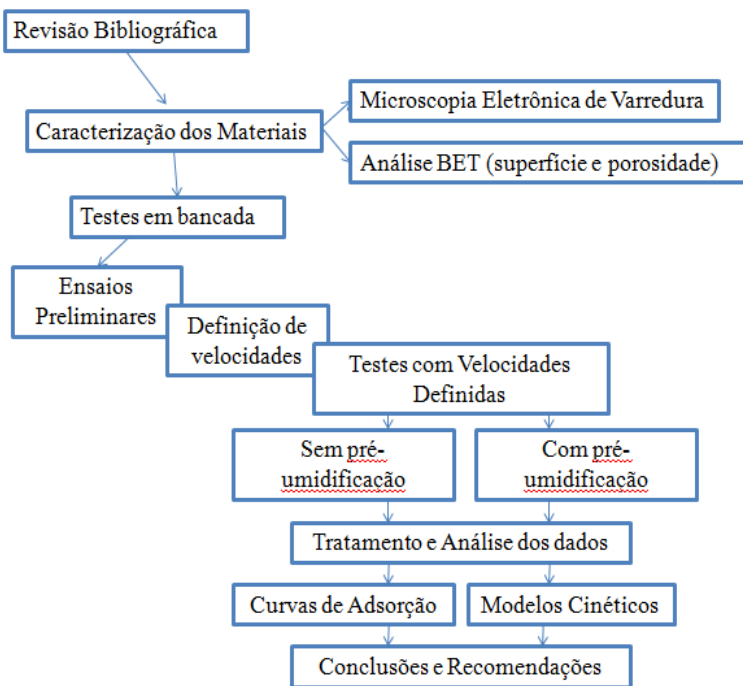
Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação  $R^2$ , e uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo (JUANG, 2002; SUN, 2003).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e a metodologia que foi utilizada neste trabalho. Na Figura 6 segue um fluxograma com o resumo das etapas realizadas nessa pesquisa.

Figura 6 – Organograma resumido das etapas adotadas para este estudo

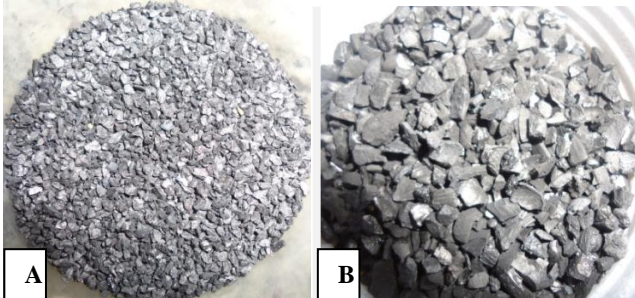


### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização do material foi composta por uma análise através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise BET, as quais serão descritas nos subitens a seguir. Os carvões ativados que foram utilizados na etapa experimental são do tipo comercial e os parâmetros a caracterizados para as duas marcas foram a Análise de Área Superficial (BET) e porosidade e a Morfologia com Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os materiais escolhidos pertencem a duas marcas comerciais de CAG, Norit e Pelegrini, considerando a representatividade desses fabricantes no cenário comercial e bibliográfico, além da facilidade para obtenção. Estes carbonos são adaptados para combinarem uma elevada capacidade de adsorção, mínimo de efeitos de peneiramento para grandes impurezas, boa cinética de adsorção, retentividade baixa e boa condutividade térmica. Além disso, contam com alta densidade de empacotamento, boa resistência mecânica e baixa poeira, o que fazem destes carbonos ativados bons candidatos para uso como um leito adsorvente. As fotografias dos materiais utilizados podem ser visualizadas na Figura 7.

Figura 7 – Fotografias dos materiais utilizados nessa pesquisa: CAG Norit (A) e CAG Pelegrini (B)



#### 3.1.1 Análise de área superficial (BET) e porosidade

A análise de área superficial foi realizada pela Universidade Regional Integrada de Erechim/RS. Realizou-se a separação e pesagem das amostras e encaminhamento para o equipamento para tratamento.

Foram avaliadas as superfícies específicas e a porosidade das duas marcas, com e sem um tratamento prévio, que consistiu em lavar a



amostra com água deionizada e secar por 12h a uma temperatura de 250°C. As amostras foram separadas de acordo com o Quadro 4. Esta separação ocorreu somente para as análises de área superficial e porosidade, para verificar se haveriam diferenças nos resultados das características dos materiais. Para os experimentos de adsorção, os materiais foram utilizados sem pré-tratamento algum, sendo utilizados diretamente do empacotamento comercial.

Quadro 4 – Separação dos materiais para análise de área superficial e porosidade

<i>Material</i>	<i>Pré-tratamento</i>
Norit 1	Não
Norit 2	Sim
Pelegrini 1	Não
Pelegrini 2	Sim

Após o procedimento as amostras separadas foram transferidas para a área de análise. Estabelecem-se então valores desejados de pressão relativa durante o ensaio e a amostra é então mantida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), com submissão de um pequeno fluxo de N<sub>2</sub> gasoso. Este N<sub>2</sub> gasoso entra em contato com a amostra e a sua pressão é aumentada gradativamente ocorrendo então a adsorção do gás na amostra. O volume de N<sub>2</sub> adsorvido é medido após cada equilíbrio alcançado. Após a adsorção é realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, que permite o cálculo da área superficial, do volume e da largura dos microporos. Atingida a pressão relativa estabelecida, o volume de nitrogênio adsorvido na superfície é registrado e armazenado em programa computacional. Após o término da análise, as amostras são novamente pesadas e o novo peso é inserido no programa que gera as isotermas. O equipamento que realizou esta análise é o *Quantachrome*, modelo Nova 2200e.

O fenômeno de adsorção de N<sub>2</sub> é fortemente dependente das propriedades físicas do sólido, em particular de sua estrutura de poros. Assim, foram obtidas como resultado informações sobre área superficial específica, volume total de poros, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanhos de poros, volume de microporos e isotermas de adsorção – dessorção - de cuja forma se pode extrair informações sobre a forma geométrica dos poros.

Os dados das análises são automaticamente transferidos para o programa específico (*Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and*

*Reduction for NOVA instruments, Version 10.1*), gerando planilhas e gráficos.

Para calcular a superfície específica, se obtém experimentalmente a isoterma de adsorção, que permite definir a quantidade de gás adsorvido em uma monocamada completa, e em seguida, calcular a área da camada, obtendo-se a superfície específica do sólido. O cálculo do volume poroso total baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido até  $p/p_0 = 0,98$ . O modelo de cálculo adotado, DFT (do inglês, Teoria do Funcional da Densidade), permite determinar a distribuição do tamanho de poros e, portanto os volumes micro e mesoporosos.

### **3.1.2 MEV (Morfologia com Microscopia eletrônica de varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de microscopia eletrônica baseada no princípio das interações elétrons-matéria, capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra. Fundado a partir dos trabalhos de Max Knoll e Manfred von Ardenne na década de 1930, o princípio da MEV consiste em um feixe de elétrons que varrem a superfície da amostra analisada que, em resposta, geram certas partículas. Essas partículas são analisadas por diferentes detectores que permitem reconstruir uma imagem da superfície em três dimensões (MURANAKA, 2011).

A análise da morfologia dos materiais por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado é o modelo JSM-5510, da marca Jeol, que possui acoplado um sistema EDX (de Energia Dispersiva de Raio-X).

Por meio de análise de MEV é possível analisar as estruturas morfológicas e elementos químicos básicos nas duas marcas comerciais de CAG, verificando possíveis diferenças antes e depois da saturação do material.

Foi realizada também a análise por “*Element Line*”, resultado do sistema EDX, onde são demonstradas as bandas de energia. Fótons X são emitidos da amostra devido à incidência do feixe de elétrons que varre a amostra e o volume dessa emissão (da ordem de  $\mu\text{m}^3$ ) é dependente da energia dos elétrons incidentes, do número atômico médio da amostra e da energia do nível inicialmente ionizado. A análise

química consiste então na detecção desses fótons, com o uso de um detector sólido Si-Li (detecção por dispersão de energia). A energia desses fótons X é característica dos átomos procedentes, onde há possibilidade de realizar uma análise elementar. Obtém-se como resultado um espectro de traços, que na realidade é uma sucessão de picos, cada um correspondente aos fótons X de energia dada – e por conseguinte a um elemento dado. Sendo a intensidade dos traços característicos do espectro proporcional à concentração do elemento no volume analisado, esta análise é, em teoria, quantitativa. Contudo intervêm fatores de correção que dependem de parâmetros experimentais (energia do feixe incidente, ângulo de escape...) e da composição da amostra, tornando difícil o cálculo. Por este motivo, a bibliografia cita mais frequentemente o termo análise semi-quantitativa. O limite de detecção se situa em torno de 0,1% a 1% de concentração (para os elementos de pesos atômicos médios ou baixos e exceto quando ocorre superposição de picos característicos). Os detectores atuais permitem detectar elementos de baixo peso atômico (como carbono, oxigênio e nitrogênio).

Com o objetivo de se investigar uma possível diferença morfológica ou de elementos químicos, optou-se por utilizar para cada marca de carvão ativado, uma amostra virgem e uma segunda amostra saturada, após utilização nos testes de adsorção, como descrito no Quadro 5.

Quadro 5 - Separação de amostras para as análises na Microscopia Eletrônica de Varredura

<i>Material</i>	<i>Condição</i>
Norit 1a	Insaturado (virgem)
Norit 2a	Saturado
Pelegrini 1a	Insaturado (virgem)
Pelegrini 2a	Saturado

A análise iniciou-se com a preparação da amostra, com a metalização da mesma. Uma alíquota mínima é adicionada a uma fita dupla face de carbono, responsável pela condução e escoamento de elétrons do feixe do Microscópio. Em seguida, através do uso de um evaporador, modelo JEE4C, foi depositada uma camada nanométrica de ouro sobre a amostra.

As quatro amostras já metalizadas foram levadas ao microscópio eletrônico, para digitalizar as imagens. Esses dados são tratados no software “*System six*” também do fabricante Thermo Noran.

## 3.2 TESTES DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de se testar os materiais e métodos escolhidos, foram realizados testes em colunas, no Laboratório de Cromatografia Gasosa do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Os testes em bancada foram realizados para determinar condições otimizadas de funcionamento, considerando o enfoque na remoção de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) de biogás.

Os testes de bancada tiveram como objetivo determinar a máxima capacidade de adsorção de sulfeto de hidrogênio pelo carvão ativado granular, medido em peso de  $H_2S$  adsorvido por peso de adsorvente. Para se encontrar esta capacidade, uma vazão de gás sintético contendo uma concentração de sulfeto de hidrogênio conhecida foi introduzida em uma coluna preenchida com carvão ativado granular. Foram então medidas as concentrações de sulfeto de hidrogênio na saída da coluna, ao longo do tempo, a fim de calcular qual a quantidade de  $H_2S$  que foi adsorvida pelo material. O momento em que a concentração de saída da coluna se igualava aproximadamente à concentração de entrada, concluía-se a saturação do carvão ativado pelo sulfeto de hidrogênio.

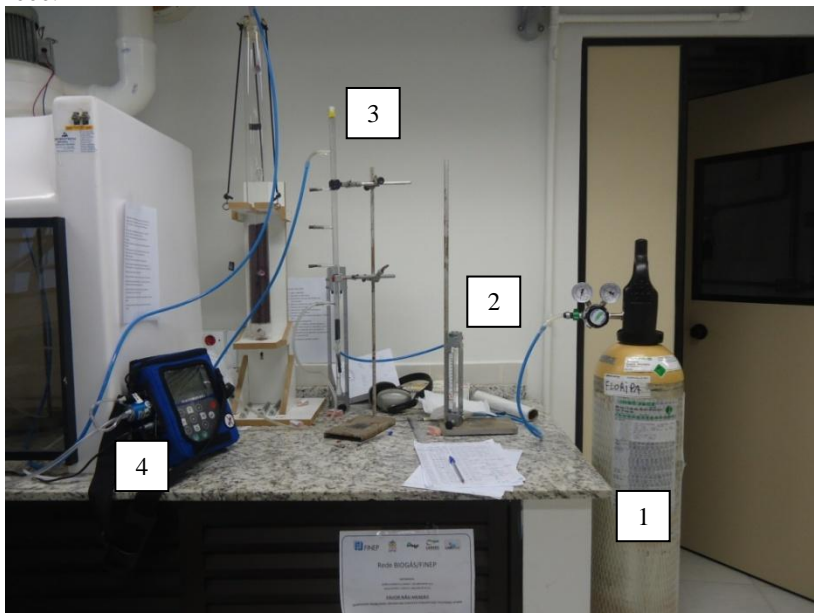
### 3.2.1 Testes preliminares e determinação das condições experimentais

Na busca da determinação das condições experimentais, foram feitos testes preliminares. O sistema para ensaios preliminares constituiu-se de uma coluna construída com configuração semelhante às encontradas na literatura, para testes de pequena escala, com 1,5 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura, sendo 40 cm de altura útil, em vidro. Possui acoplado à coluna um cilindro com uma mistura de gás sintético para os testes (contendo  $H_2S$  em concentração de 200 ppmv e balanço em  $N_2$ ), válvulas de ajuste fino e um rotâmetro para medição da vazão de gás. . A coluna possuía as seguintes características, que podem ser observadas na Figura 8:

- Entrada de gases na parte inferior da coluna (mistura de gás sintético);
- Suporte perfurado para apoiar o substrato e distribuir uniformemente o gás de entrada;

- 5 pontos de amostragem ao longo do comprimento da coluna (distantes entre si de 10 cm);
- Saída de gases na parte superior da coluna.

Figura 8 - Esquema experimental: 1 – Cilindro com 200 ppmv de H<sub>2</sub>S sintético; 2 – Rotâmetro; 3 – Coluna de vidro com CAG; 4 – Aparelho medidor GEM 2000.



Foram selecionadas diferentes velocidades encontradas na literatura, que apresenta estudos com velocidades que variam entre  $1,5 \text{ cm.s}^{-1}$  a  $10 \text{ cm.s}^{-1}$  (resultando em diferentes tempos de contatos). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ), a qual era medida e anotada a cada trinta minutos. Foi avaliada a remoção de H<sub>2</sub>S (a eficiência de remoção ao longo do tempo e a quantidade adsorvida no experimento) bem como a presença de outros gases na coluna, como o oxigênio, além de se considerar a temperatura ambiente e a vazão do gás.

Com o valor de velocidade linear definido, a vazão de gás sintético utilizada para o teste de bancada foi calculada pela equação 8..

$$Q = V_L \cdot A_C \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

- Q é a vazão do gás sintético, em L.h<sup>-1</sup>;
- A<sub>C</sub> é área da seção transversal da coluna (de 1,77 cm<sup>2</sup>);
- V<sub>L</sub> é a velocidade linear do gás, de 1,5 a 10 cm.s<sup>-1</sup>.

Foi observada ao longo do tempo a capacidade e remoção de sulfeto de hidrogênio integrado aos limites de saturação do carvão ativado.

Durante o processo de adsorção, o fluxo de gás foi injetado pela base, sendo ajustado através de reguladores de pressão (manômetro) e válvulas de ajuste fino de um rotâmetro (marca Omel), com faixa de medição de 0 – 100 Nl.h<sup>-1</sup>, que realizou o controle da vazão do experimento. Este rotâmetro foi calibrado para utilização com gás nitrogênio, a 21°C e pressão de 1 atm. Apesar de o rotâmetro ter sido fabricado e calibrado para uso com gás N<sub>2</sub> e 21°C, sua utilização para controle da vazão da mistura é passível de ser feita, pois a quantidade de H<sub>2</sub>S presente na mistura de gás sintético é insignificante se comparada com a quantidade de N<sub>2</sub> da mistura. O cálculo que comprova tal fato pode ser visto no Apêndice A. Quanto à temperatura, foi feita uma correção para a leitura para as condições experimentais utilizadas (Apêndice B). Os parâmetros utilizados para esses testes estão na Tabela 8:

Tabela 8 - Parâmetros utilizados para os experimentos

<b>Velocidade Linear do Gás - V<sub>L</sub> (cm.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vazão Nominal (a 25°C) (L.h<sup>-1</sup>)</b>
1,5	8,1
3,5	22,3
6,5	41,3
10	63,6

A caracterização dos gases na saída da coluna foi feita por meio do aparelho medidor de gases GEM 2000 da marca Landtec e que possui uma célula acoplada para medição de H<sub>2</sub>S, com uma faixa de medição de 0 – 200 ppmv. Este equipamento realiza ainda a medição de concentrações, em percentagem de volume, de metano, dióxido de carbono e oxigênio. Para efeitos de medição, foi feita a aferição da calibração do equipamento a partir de um gás com concentração conhecida de H<sub>2</sub>S.

Uma vez realizadas as análises, alcançando resultados quanto à remoção do H<sub>2</sub>S, pode-se saber qual foi a remoção alcançada. A eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em escala laboratorial deve considerar

vários aspectos, incluindo capacidade de remoção, e eficiência de remoção e tempo de retenção (tempo de contato), para assim compreender a capacidade da coluna e do material em uso.

A porcentagem de H<sub>2</sub>S removida (eficiência de remoção) ao longo do tempo foi calculada pela seguinte equação 9:

$$E\% = \frac{(C_o - C_s)}{C_o} \cdot 100 \quad (\text{Equação 9})$$

sendo:

C<sub>o</sub> a concentração inicial do H<sub>2</sub>S (200ppmv); e

C<sub>s</sub> a concentração de saída do composto após a passagem pela coluna com o material adsorvente.

Para os primeiros testes, foram feitos testes com uma altura de 2 cm de material (CAG) na coluna, pesados previamente em balança de precisão, em 2g. Foram feitos testes com as velocidades previamente escolhidas, até a saturação do material. Após os testes com essa baixa quantidades de material adsorvente foram feitos testes também com 20 cm de material na coluna, pesando 25g. A partir desses primeiros testes, foram encontrados alguns pontos a serem repensados e melhorados para os testes futuros.

### 3.2.2 Testes com parâmetros experimentais definidos

Considerando os testes preliminares e de acordo com a bibliografia de testes de bancada foi estabelecido uma altura suficiente para se realizar os testes, evitando alguns problemas previstos nos ensaios preliminares. A altura estabelecida foi de 5 cm, e o peso de 5g. Os testes ocorreram da mesma maneira, com fluxo de gás sintético entrando na parte inferior da coluna, controle do fluxo por rotômetro e registro das concentrações de saída da coluna pelo equipamento GEM 2000. Foram realizados ensaios em triplicata para cada velocidade, para cada uma das duas marcas de carvão ativado. Para os testes de adsorção, os materiais não passaram por nenhum tipo de tratamento prévio, sendo utilizados diretamente do empacotamento comercial.

### 3.2.3 Testes com gás umidificado

Após os testes com gás seco, iniciaram-se os testes com gás umidificado. Para a realização dos testes com gás umidificado, foram escolhidas as duas velocidades lineares que melhor apresentaram rendimento de retenção de  $H_2S$ . Para esses experimentos, o  $H_2S$  sintético foi pré-umidificado, fazendo o fluxo de gás atravessar um frasco com água, antes de passar para a entrada na parte inferior da coluna. Nos primeiros testes realizados, se verificou que a concentração do gás na saída do frasco não era imediatamente de 200 ppmv. Assim, antes de se iniciar o ensaio, o gás passava por um período de tempo pela água do frasco, sendo que a concentração da saída era constantemente medida, até se atingir novamente 200 ppmv (revelando a saturação da água e do oxigênio no interior do frasco), para assim se encaminhar então este fluxo úmido à coluna e iniciar o teste com o material adsorvente. Após esse período de estabilização, o teste seguiu da mesma maneira, sendo que os ensaios foram realizados também em triplicata.

### 3.2.4 Curvas de adsorção

Metodologias de avaliação de materiais adsorventes recorrem à utilização de técnicas para determinação da capacidade adsorviva destes e de seus parâmetros de equilíbrio. As técnicas mais utilizadas na determinação dos parâmetros de equilíbrio dos gases são técnicas gravimétricas, volumétricas e barométricas (OLIVEIRA, 2004). Quando se dá a aplicação de técnicas gravimétricas, a variação na massa do adsorvente é medida como função das alterações da pressão parcial do gás. Recorrendo-se às técnicas volumétricas e barométricas mede-se a quantidade de gás adsorvida a partir de mudanças no volume ou na pressão do gás, respectivamente (LINDERS, 1999).

Considerando que este experimento ocorreu à temperatura ambiente de  $25^{\circ}C (\pm 1^{\circ}C)$  e à pressão constante de 1 atm, as curvas para se avaliar a adsorção são feitas em relação ao tempo. A medição de remoção de  $H_2S$  é iniciada com o aparelho GEM 2000, já ligado desde o início do experimento, que dá sua primeira leitura após 2 minutos. A concentração de saída é então armazenada e transferida para a memória do aparelho, que através de um software específico resgata as planilhas com dados de leitura, tendo estas sido analisadas posteriormente. O registro de dados se segue a cada 2 minutos pelo aparelho previamente programado. As curvas de adsorção foram feitas considerando a  $C_s/C_o$ .



(Concentração de saída, medida pelo aparelho / Concentração inicial – 200 ppmv H<sub>2</sub>S), ao longo do tempo.

Em leito fixo, o carvão ativado granular é atravessado por um gás e então progressivamente saturado. A curva de adsorção pode então ser avaliada ao longo da evolução da concentração de saída da coluna, (considerando que essa varia ao longo do tempo), até o momento em que esta se tornará constante ( $C_s=C_o$ ). Neste instante, então, o material adsorvente (CAG) atingiu sua saturação.

Os dados  $C_o$  (Concentração inicial de 200 ppm de H<sub>2</sub>S) e  $m$  (massa de adsorvente) são fixos (com o fluxo de gás contínuo). O  $C_s$  é obtido a partir dos testes ao longo da duração do ensaio, podendo ser construídos gráficos relacionando  $C_s/C_o$  no decorrer do tempo. A saturação total do material é considerada quando  $C_o = C_s$ , ou seja,  $C_s/C_o = 1$ . Foram gerados gráficos para mostrar a eficiência e a curva de avanço do processo de adsorção para cada uma das velocidades testadas com ambos os materiais.

A análise de uma curva de adsorção permite evidenciar o tempo de ruptura,  $t_r$ , que corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar e o soluto é detectado na saída do leito fixo ( $C_s \approx 10\% C_o$ ), sendo este parâmetro essencial para estudos e comparações. A melhor eficiência do processo corresponde ao maior tempo de ruptura.

- Capacidade de retenção / adsorção dos materiais

A quantidade de H<sub>2</sub>S adsorvida pelo material ( $q$ ) foi determinada através da diferença entre a concentração de entrada e a concentração de saída a cada dois minutos. Através do gráfico gerado de  $q$  versus tempo, é possível se realizar a integral da área abaixo da curva, e assim se saber aproximadamente a quantidade adsorvida no teste, ou ainda através de uma tabela considerando os tempos de leitura e as concentrações acumuladas. Foram aplicadas estas duas maneiras, a fim de se encontrar a quantidade adsorvida aproximada, sendo que ambas as opções resultaram nos mesmos valores. Com esses resultados encontrados, é feita então a comparação para se saber quais foram as melhores condições de remoção de H<sub>2</sub>S.

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente obtida ao longo do tempo foi calculado de acordo com a Equação 10:

$$q = \frac{C_o - C_s}{m} \cdot v \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$C_s$ : concentração de saída medida pelo GEM 2000 ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$v$ : volume de gás em contato com o adsorvente (L)

$m$ : massa do material adsorvente (g)

Assim foram gerados o valor de “ $q$ ” a cada dois minutos, e a soma acumulada destes valores resultou na retenção de  $\text{H}_2\text{S}$  ao final do experimento. Essa capacidade foi calculada para a média de todas as condições.

- Estudos Cinéticos

A aplicabilidade dos modelos cinéticos descritos na revisão bibliográfica, com as equações linearizadas, foram utilizadas para análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta ( $r^2$ ), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados, para que determinado modelo cinético seja satisfatório (YANG, X. 2005).

Estudos disponíveis na literatura mostram que vários modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para o processo global de adsorção. No entanto, em muitos casos, isso não é possível e os gráficos resultantes dos experimentos são multilíneares (YANG, X. 2005). Para resolver esse problema, é comum se segmentar o gráfico em duas ou mais linhas retas e sugerir que o mecanismo de adsorção é controlado por cada linha reta. Sendo assim, esse método foi considerado e avaliado, considerando-se que a princípio os processos de adsorção dos sistemas estudados adaptaram-se melhor em gráficos multilíneares.

### 3.3 COMPILAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

Todos os dados colhidos, tanto laboratoriais quanto em campo, foram registrados por meio de planilhas. Após terem sido devidamente organizados, primeiramente foi realizada uma análise de discrepância dos dados, verificando a similaridade ou não entre as triplicatas. Os dados foram agrupados e observados os valores atípicos, considerando discrepantes os valores fora do intervalo de  $\pm 0,5$  da média dos valores ao longo do tempo.

Essa medida foi adotada verificando a existência de alguns picos de elevação ou queda bruscas de vazão, que resultavam igualmente em picos nas leituras da concentração de saída. Foram gerados gráficos mostrando a evolução do processo de adsorção ao longo da duração do experimento. Pelo mesmo programa foi calculado a significância ou não, além da distribuição e agrupamento, entre os diferentes valores de “q” retidos para cada experimento. O programa Statistica também foi utilizado para a construção dos gráficos referentes às curvas de adsorção, enquanto no programa Excel foi feita a aplicação dos modelos cinéticos e a geração dos respectivos coeficientes de correlação.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados, assim como as discussões de cada uma das quatro etapas realizadas, estão apresentados separadamente neste capítulo. Posteriormente, uma análise global dos resultados será exposta no Capítulo de Conclusões e Recomendações.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Foram coletadas algumas informações técnicas sobre os materiais com as empresas responsáveis, dados esses que podem ser visualizados no Quadro 6 utilizados para possíveis comparações e conclusões.

Quadro 6 - Dados cedidos pelos fabricantes

	<b>NORIT</b>	<b>PELEGRINI</b>
<b>Origem</b>	Importada	Nacional
<b>Matéria prima</b>	Betume (mineral)	Casca de côco (vegetal)
<b>Ativação</b>	Física com vapor	Física com vapor de água e calor (960 °C)
<b>Granulometria</b>	0,6 a 1,7 mm	2 a 3,5 mm
<b>Iodo mínimo</b>	900 mg/g	700 mg/g
<b>Umidade (máxima)</b>	5%	8%
<b>Densidade Aparente</b>	470 kg/m <sup>3</sup>	500 kg/m <sup>3</sup>
<b>Dureza (mínima)</b>	97%	95%
<b>Área de superfície total</b>	1100 m <sup>2</sup> /g	Não informado

#### 4.1.1 Análise de área superficial (BET) e porosidade

Os maiores valores de área de superfície foram encontrados para as amostras da marca Norit, como pode ser visualizado Tabela 9. Para ambas as marcas, os maiores valores foram encontrados quando houve o pré-tratamento, evidenciando a importância deste antes do uso destes materiais, o que pode melhorar significativamente a adsorção na sua superfície.

Tabela 9 - Valores de área de superfície ( $m^2/g$ ) encontrados nos testes realizados para as diferentes amostras.

	<b>NORIT</b>		<b>PELEGRINI</b>	
	Sem tratamento prévio	Com tratamento prévio	Sem tratamento prévio	Com tratamento prévio
<b>Multi-Point BET</b>	782,83	822,98	49,77	485,73
<b>Langmuir</b>	119,10	124,20	75,42	71,60
<b>V-t plot (área externa)</b>	236,19	238,419	20,90	91,79
<b>BJH Adsorption</b>	45,08	46,22	7,34	28,27
<b>BJH Desorption</b>	54,83	58,76	13,19	22,09

Os valores variam de acordo com o método matemático utilizado. Costenaro (2010) também verificou essa certa discrepância nos cálculos para a área superficial específica. Não há concordância rigorosa dentro de um intervalo de áreas superficiais para os três métodos utilizados: Multi-point BET, Langmuir e V-t plot. As alterações dos limites de pressão relativa utilizadas para a realização dos cálculos das áreas superficiais específicas no caso dos tratamentos BET e V-t plot são significativos e sugerem que a análise dos dados deva ser feita com muito cuidado em trabalhos dependentes deste tipo de informação. O recomendável seria cruzar resultados obtidos por diferentes métodos de cálculo em diferentes condições para que se possam identificar as incertezas na obtenção desta propriedade.

Geralmente o tratamento com menor possibilidade de equívocos ou escolhas arbitrárias é o método Multi-point BET. Porém, não é possível assegurar que através unicamente deste tratamento a confiabilidade nas informações sobre a área específica externa e de microporos seja próxima a exata. Neste tipo de tratamento obtêm-se apenas áreas superficiais totais, sem discriminar particularidades da superfície (COSTENARO, 2010). Jones (2010) ressalta um ponto importante a se considerar, uma vez que a maioria dos testes BET é realizada a uma temperatura de 77 K – o autor afirma que algumas substâncias carbonadas mostram o encolhimento da estrutura interna a tais temperaturas, fazendo com que as determinações de área de superfície BET não sejam 100% confiáveis. Taylor et al. (2002), em um estudo

com filmes finos de carbono, encontraram diferentes valores de caracterização de microporos de acordo com a temperatura utilizada no pré-tratamento térmico, com alterações no módulo de elasticidade e das tensões residuais de superfície. Blazewicz et al. (1998) também relataram diferenças e discutiram a influência do tratamento termal em carvões ativados, na sua porosidade e estrutura.

Gomez-Serrano et al (2000), em uma análise comparativa da aplicação da equação BET e Langmuir em isotérmicas de  $N_2$  a 77 K, de duas séries de materiais carbonáceos, mostram que cada série mostrou melhor ajuste a uma das equações. Para ambas as amostras de carbonos, o quociente  $\alpha = S_L/S_{BET}$  aumenta significativamente com o aumento do alcance  $p/p_0$ , assim como observado nesses materiais (GOMEZ-SERRATO et al, 2000).

Os valores do tamanho de raio de poro foram semelhantes para as duas marcas, como pode ser visualizado na Tabela 10. Para o CAG Norit, os valores relacionados à porosidade não apresentaram diferenças significativas em todos os itens. Porém, para CAG Pelegrini, o volume total de poros exibiu um valor extremamente superior para a amostra com tratamento prévio, bem como ocorreu para o valor de volume de microporos e área de microporo pelo método V-t plot.

Tabela 10 - Valores para porosidade encontrados nos testes para as diferentes amostras

		NORIT		PELEGRINI	
		Sem tratamento prévio	Com tratamento prévio	Sem tratamento prévio	Com tratamento prévio
<b>Volume total de poros com raio &lt; 20,2 nm (cm<sup>3</sup>/g)</b>		0,460	0,460	0,035	0,276
<b>V-t plot</b>	Volume microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,272	0,290	0,015	0,201
<b>V-t plot</b>	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	546,642	584,559	28,870	393,944
<b>BJH Adsorption</b>	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,054	0,059	0,012	0,038
<b>BJH Desorption</b>	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,059	0,064	0,018	0,026
<b>BJH Adsorption</b>	Raio de poro (nm)	1601	1601	1602	1601
<b>BJH Desorption</b>	Raio de poro Dv(r)	1759	1769	1775	1762

Nos sistemas microporosos, a interação potencial é significativamente mais alta do que em sistemas com poros maiores. A proximidade das paredes, superficiais nos sistemas microporosos conduz a que a quantidade adsorvida seja proporcionalmente aumentada. Nos sistemas mesoporosos, ocorre a condensação capilar, efeito destacado através do laço de histerese característico de suas isotermas. Os sistemas macroporosos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume poroso e, portanto, oferecem menor contribuição na capacidade de adsorção. A estrutura de microporos tem como papel principal, facilitar o transporte de adsorbatos no interior dos adsorventes até os sítios adsorptivos propriamente ditos (OLIVEIRA, 2004).

Devido à competição, as substâncias presentes simultaneamente com o composto que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas. Pode até existir, algumas vezes, a eluição de um dado composto adsorvido (MASSCHELEIN, 1992). Todos os gráficos gerados pelo programa encontram-se no Apêndice III.



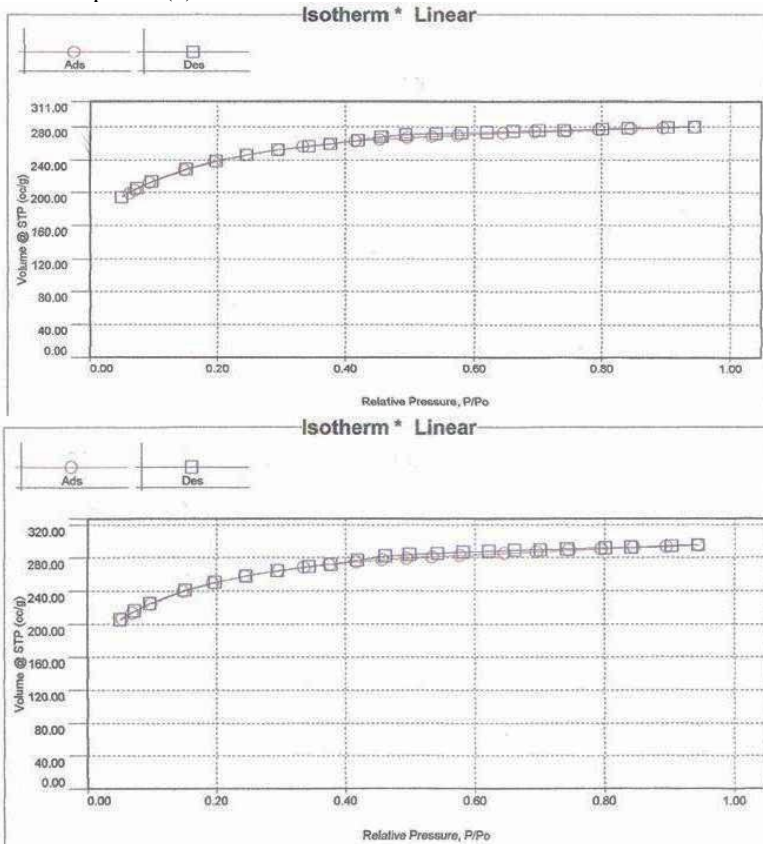
Outros pré-tratamentos, como algum tipo de processo de degaseificação, combinando calor e bombeamento para assegurar a remoção de contaminantes fisicamente adsorvidas, resulta em modificações na área de superfície de um sólido. Mesmo mudanças pouco drásticas são suficientes para alterar a energia de uma superfície de adsorção. Sólidos porosos, por exemplo, podem condensar vapor nos poros pequenos, para  $p < p_0$ , já alterando resultados da atividade adsortiva (HIEMENZ & RAJAGOPLAN, 1997).

Nas amostras do CAG Norit, grande parte de seu volume apresentou poros com raio inferior a 20,2 nm, enquanto o CAG Pelegrini apresentou para este item valores muito baixos para as amostras sem tratamento prévio. Com tratamento prévio, ocorre uma elevação considerável, porém ainda é praticamente a metade do valor encontrado para CAG Norit.

O método não demonstra claramente a distribuição de mesoporos e microporos, sendo que alguns autores sugerem meios para se fazer essa distinção (ARMATAS et al., 2005), como por exemplo, por meio de Gráficos *Scatchard*. Uma das formas mais usuais de se determinar a microporosidade em materiais com micro e mesoporosidade é a partir dos métodos *t-plot* e  *$\alpha$ -plot* (ROUQUEROL 1999), que não são totalmente dissimilares, sendo baseadas no mesmo conceito matemático, onde são feitas comparações entre isotermas, mas que podem apresentar alguns problemas, descritos por Armatas et al. (2005).

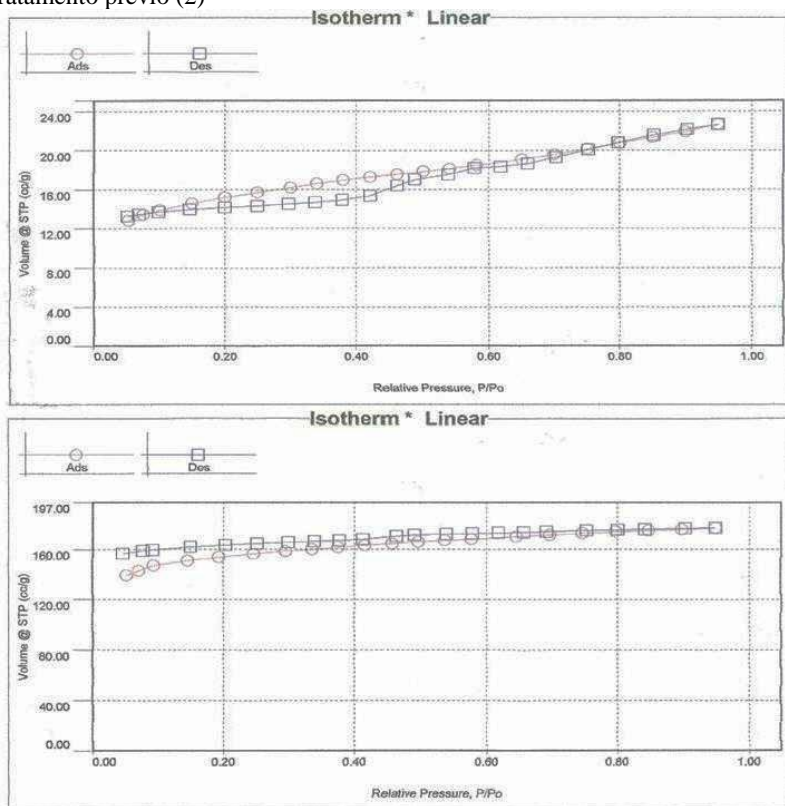
Os valores indicam aspectos já encontrados por outros autores, onde o CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005). Os gráficos de isotermas gerados pela análise BET se apresentam nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Isotermas geradas para CAG Norit, sem tratamento prévio (1) e com tratamento prévio (2)



Para o CAG Norit, não houve diferenças significativas nas curvas de adsorção e dessorção (Figura 9), ao contrário do comportamento apresentado pelo CAG Pelegrini, que sem ter sofrido tratamento prévio, apresentou maior histerese se comparada com a amostra que não passou por pré-tratamento, como pode ser observado na Figura 10. O CAG Norit pode ser um material mais selecionado e mais criterioso para atender características comerciais, apresentando assim maior estabilidade na atividade adsortiva.

Figura 10 – Isotermas geradas para Pelegrini, sem tratamento prévio (1) e com tratamento prévio (2)



De acordo com a teoria de Langmuir, no equilíbrio a velocidade de adsorção deve ser igual à velocidade de dessorção. Estendeu-se a ideia de que as medidas de adsorção/dessorção são relacionadas às propriedades de equilíbrio. O princípio conhecido como “balanço detalhado” considera que no equilíbrio a velocidade em que as moléculas que são perdidas da fase gasosa via adsorção é igual à velocidade em que as moléculas retornam à fase gasosa via dessorção, ou seja, a velocidade de adsorção de moléculas igual a velocidade de dessorção de moléculas nas mesmas condições. Considerando uma molécula que foi adsorvida na superfície pelo processo de aderência, se todas as forças na molécula são as mesmas durante a adsorção e a dessorção, as trajetórias das moléculas serão as mesmas durante a adsorção e a dessorção. Neste caso, a trajetória para a molécula

adsorvida será relacionada à trajetória da molécula desorvida via “tempo reverso”. Porém, somente poucos sistemas obedecem a este balanço. Se o estado do adsorbato for diferente durante a adsorção e a desorção, as forças nas moléculas serão diferentes e o balanço detalhado não funcionará, o que pode influenciar interpretações sobre o comportamento adsorptivo (MURANAKA, 2010).

As isotermas encontradas para CAG Norit seguem uma tendência semelhante à isoterma do tipo I (Figura 4). Benvenuti et al. (2009) realizaram estudo semelhante, e citam que nesse tipo de sólido, existe um perfil onde se observa grande volume de gás adsorvido em baixos valores de  $P/P_0$ . Como os microporos são rapidamente preenchidos pelo gás em baixas pressões relativas, a isoterma atinge mais rápido um patamar de saturação. O limite de saturação pode ser explicado pela teoria de adsorção em microporos, que diz que o limite existe porque os poros são estreitos e não podem acomodar mais que uma única camada em suas paredes (SOARES, 2001). Materiais mesoporosos (poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm), apresentam o preenchimento dos seus poros em pressões mais elevadas. Adicionalmente, esses materiais geralmente apresentam histerese na curva de desorção, que não é observada em materiais microporosos. A teoria da condensação capilar nos fornece uma explicação satisfatória do fenômeno da histerese de adsorção. Esse fenômeno ocorre quando a isoterma de desorção não coincide com a isoterma de adsorção e se manifesta em valores de  $P/P_0$  maiores que 0,3 (semelhante ao visualizado para CAG Pelegrini). Uma explicação possível para esse fenômeno é dada em termos de histerese do ângulo de contato. Na adsorção, quando o adsorbato avança sobre uma superfície seca, o ângulo de contato é geralmente maior do que na desorção, quando o líquido/gás retrocede de uma superfície úmida (BENVENUTTI et al., 2009)

É muito comum que isotermas de adsorção apresentem histerese, ou seja, a curva obtida quando se aumenta a pressão é diferente da curva obtida quando se diminui a pressão. Isso significa que não há um verdadeiro equilíbrio segundo os modelos de isotermas. A causa desta histerese pode ser discutida, na maioria dos casos, por fenômenos de condensação capilar e considerando que em uma gotícula, a pressão de vapor é maior que em uma superfície plana, mas em um menisco côncavo a pressão de vapor é menor (TEIXEIRA et al., 2001).

Nos sistemas microporosos, a interação potencial é significativamente mais alta do que em sistemas com poros maiores. A proximidade das paredes, superficiais nos sistemas microporosos, conduz a que a quantidade adsorvida seja proporcionalmente

aumentada. Nos sistemas mesoporosos, ocorre a condensação capilar, efeito destacado através do laço de histerese característico de suas isotermas. Os sistemas macroporosos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume poroso e, portanto, oferecem menor contribuição na capacidade de adsorção. A estrutura de microporos tem como papel principal, facilitar o transporte de adsorbatos no interior dos adsorventes até os sítios adsorptivos propriamente ditos (OLIVEIRA, 2004). Mochida et al. (2005) citam o aumento de hidrofobicidade da superfície do carbono e remoção de oxigênio de grupos funcionais por tratamento térmico, o que parece ser favorável para melhorar a seletividade.

Devido à competição, as substâncias presentes simultaneamente com o composto que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas. Pode até existir, algumas vezes, a eluição de um dado composto adsorvido (MASSCHELEIN, 1992). Verta & Walker Jr. (1989) concluíram que um tratamento de aquecimento em carbonos microporosos modifica o número e a fração das aberturas porosas, e de acordo com o que deseja se adsorver, o tratamento pode ser útil, pois possibilita ajustar esses padrões físicos e selecionar melhores características, maximizando o número e a fração de poros convenientes.

Na literatura encontram-se outros métodos (e equações) para análises de características de materiais carbonosos, como descritos, comparados e analisados por Armatas et al. (2005), Gauden et al. (2009), Lee & Kang (1996), Coutrin et al. (2007), Jaroniec & Madey (1990), Jiang & Zhao (2007), entre outros. A própria forma original do método BET pode possibilitar outros cálculos e resultados, assim como descrevem Pomonis et al. (2004). Existem também outros pré-tratamentos, mais complexos, que podem acentuar ainda mais essas diferenças em análises, como estudado por Craig et al. (2002), que utilizou tratamento térmico e método para medição da tensão residual da superfície. Rangel-Mendez & Cannon (2004) testaram tratamentos térmicos por vapor ou por metano, alterando propriedades físicas e químicas de um carvão ativado comercial. Menendez et al. (1998) alteraram a química da superfície de dois átomos de carbono ativos usando um dispositivo de micro-ondas como fonte de calor, onde a maioria dos grupos contendo oxigênio são retirados da superfície dos átomos de carbono, com um aumento significativo no pH dos carbonos. Todos estes autores demonstram vantagens e desvantagens de cada método, além de que podem existir discrepâncias de valores entre os diferentes cálculos utilizados. A escolha do melhor método que

representará a amostra em interesse cabe ao pesquisador, que deve relacionar o objetivo do estudo com as condições do material.

O conhecimento e manejo do tamanho dos poros é sem dúvida uma ferramenta na otimização de sistemas de adsorção, de acordo com o objetivo do mesmo, podendo melhorar cinéticas de adsorção (MOCHIDA et al., 2005).

#### **4.1.2 Morfologia com Microscopia eletrônica de varredura**

A visualização das amostras por meio da microscopia eletrônica de varredura mostrou pouca diferença na morfologia da superfície das amostras. Entre as diferentes marcas, as amostras de CAG Norit parecem apresentar poros mais homogêneos (Figuras 11, 12 e 13) do que os encontrados em grânulos de CAG da marca Pelegrini, que pareceu apresentar poros mais heterogêneos, de diferentes tamanhos e certa irregularidade na superfície, como pode ser visualizado nas Figuras 14, 15 e 16. Em relação a diferenças entre amostras saturadas e insaturadas, não foram observadas diferenças para nenhuma das marcas. Isto implica que a saturação por  $H_2S$  nesses grânulos não acarretam em diferenças aparentes na morfologia da superfície desses materiais adsorventes.

Figura 11 – Fotografias com os aumentos de 30x (A), 50x(B), 500x(C) e 2000x(D) de grânulos do Carvão Ativado NORIT virgem.

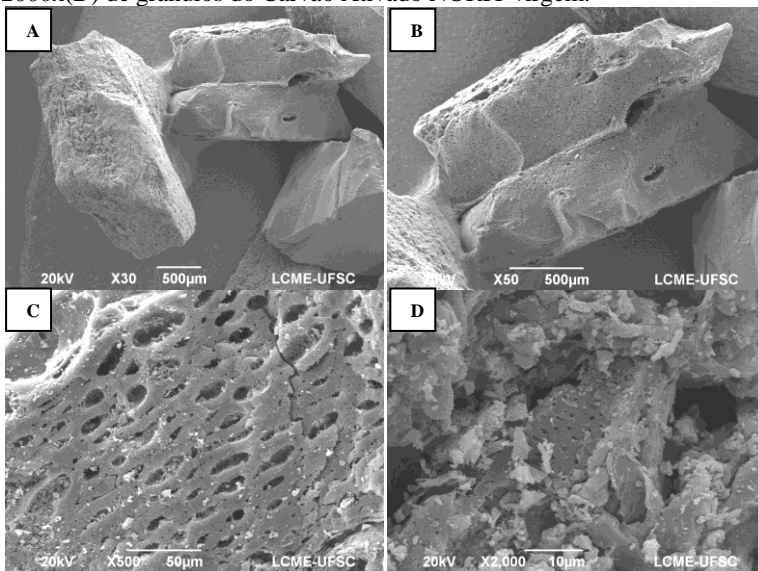


Figura 12- Fotografias com os aumentos de 50x (A), 500x (B) de grânulos do Carvão Ativado NORIT saturado.

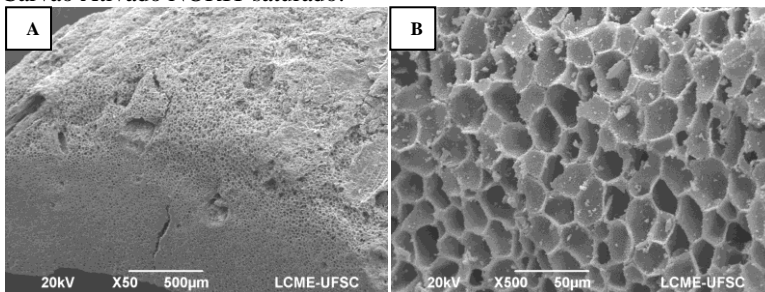


Figura 13 - Fotografias com o aumento de 3000x de grânulos do Carvão Ativado NORIT saturado.

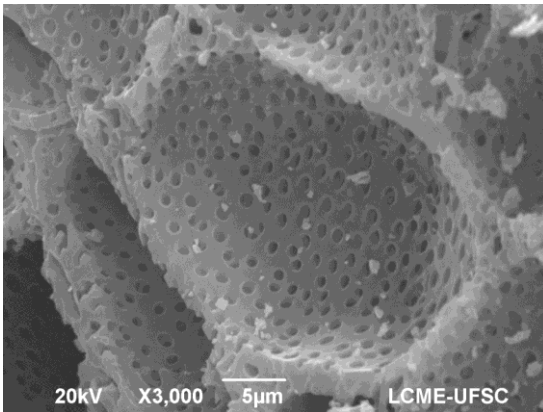


Figura 14 - Fotografias com os aumentos de 500x (A), 3000x (B) de grânulos do Carvão Ativado Pelegrini virgem.

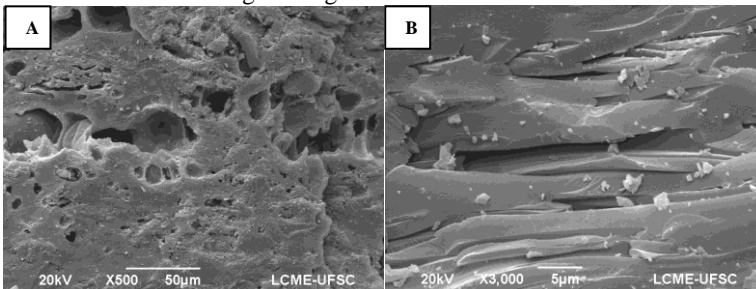




Figura 15 – Fotografia com o aumento de 15.000x de grânulo de Carvão Ativado Pelegrini virgem

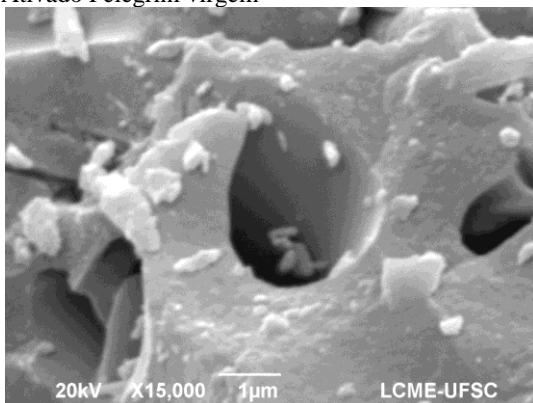
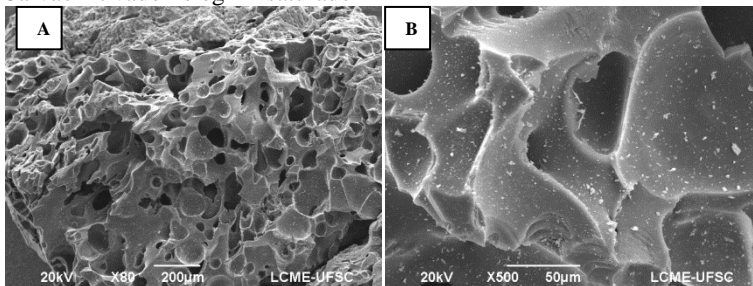


Figura 16 - Fotografias com o aumento de 80x (A) e 500x (B) de grânulo de Carvão Ativado Pelegrini saturado



Ocorrência semelhante foi observada por Chingombe et al. (2005), quando comparou a morfologia em imagens de amostras de carvão ativado antes e após um tratamento oxidativo, não encontrando diferenças aparentes significativas, corroborando que a adsorção ou demais processos físicos/químicos não são suficientes para produzir um impacto visual na morfologia de amostras. A visualização e diferenciação de microporos e mesoporos também é de difícil discernimento, como citado por Hazourli et al. (2009), ao estudar a morfologia de um carvão ativado vegetal e verificar a dificuldade de diferenciação entre tamanhos e distribuição de poros.

Em relação à análise por “*Element line*”, a partir das bandas de energia foram demonstradas as diferenças entre os elementos químicos nas amostras. Foram dadas ênfases à análise dos elementos: Carbono,

Enxofre e Oxigênio. Os resultados dessa análise encontram-se na Tabela 11:

Tabela 11 - Resultado da Análise "Element Line" para as diferentes amostras

<b>Amostra</b>	<b>Elementos</b>	<b>Peso do elemento (%)</b>	<b>Erro ±</b>	<b>Presença do átomo (%)</b>	<b>Erro ±</b>
<b>NORIT virgem</b>	Carbono	73,34	2,28	85,77	2,65
	Oxigênio	4,99	0,75	4,38	0,67
	Enxofre	0	0	0	0
<b>NORIT saturado</b>	Carbono	53,59	0,87	58,09	0,95
	Oxigênio	10,32	1,62	8,40	1,32
	Enxofre	0	0	0	0
<b>Pelegrini Virgem</b>	Carbono	73,13	0,55	80,40	0,61
	Oxigênio	7,33	0,57	6,05	0,47
	Enxofre	0	0	0	0
<b>Pelegrini Saturado</b>	Carbono	59,13	0,63	68,21	0,73
	Oxigênio	11,14	0,38	9,65	0,33
	Enxofre	5,16	0,17	2,23	0,07

A quantidade de Carbono é semelhante para as duas marcas virgens, quantidades essas que decaíram tanto em peso como em presença do átomo, após o processo de saturação. Já as quantidades de Oxigênio aumentaram após saturação para as duas marcas, enquanto o Enxofre só apareceu após saturação para o material Pelegrini, permanecendo zerado em todos os outros casos.

Além dos dados em números, foram trabalhados gráficos com os picos dos elementos no decorrer da análise, como as figuras 18 e 19, que apresentam os picos diferenciados para o material Pelegrini. Este material foi o único que apresentou diferença de percentagem para o elemento Enxofre, que foi detectado no material saturado em duas diferentes linhas, como pode ser visualizado nas figuras 17 (antes da saturação) e 18 (após saturação).

Figura 17 - Gráfico de elementos da amostra Pelegrini, antes da saturação, por Filter Filt / MEV

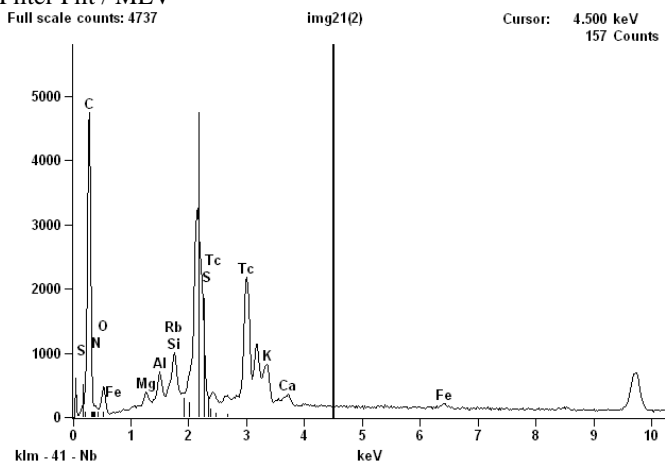
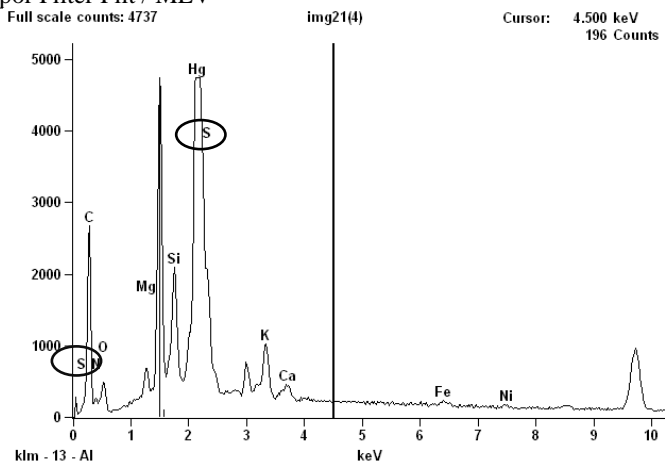


Figura 18 - Gráfico de elementos da amostra de marca Pelegrini, após saturação, por Filter Filt / MEV



## 4.2 TESTES DE ADSORÇÃO

A seguir serão apresentados os resultados encontrados para a etapa experimental de bancada, de acordo com as etapas da metodologia apresentada.

### 4.2.1 Testes preliminares e determinação das condições experimentais

Os testes preliminares serviram para definir parâmetros ideais para realização e avaliação da adsorção em testes de bancada de pequena escala.

Os primeiros testes foram realizados em uma coluna com dimensões maiores, sendo 5,8 cm de diâmetro interno, com uma altura de 60cm. Foram feitos alguns testes com a coluna preenchida com 20 cm de altura material e velocidade linear do fluxo de gás de  $2 \text{ cm.s}^{-1}$  (tempo de detenção de 10 s), o que resulta em um percentual de remoção com eficiência de 100% - porém não gerou curvas de avanço, permanecendo a leitura da concentração de saída da coluna de 0 a 10 ppmv por mais de 4 horas, o que mostra a Tabela 12. Foi constatado então que o material apresentava uma boa eficiência de remoção, mas que para ser possível testes que evidenciassem a evolução do processo, seria necessário trabalhar com menores quantidades de material e menores tempos de detenção.

Tabela 12 - Parâmetros e resultado do primeiro teste realizado

<b>Material</b>	<b>Altura (cm)</b>	<b>Vel (<math>\text{cm.s}^{-1}</math>)</b>	<b>Tempo de detenção</b>	<b>Eficiência de remoção</b>	<b>Tempo para curva de ruptura</b>
<b>Norit</b>	20cm	2,00	10s	100%	-*
<b>Pelegri</b>	20 cm	2,00	10s	100%	-*

\*não foi possível observar a evolução para a saturação.

Decidiu-se então iniciar uma bateria de testes preliminares de em menor escala, com a utilização de quantidades baixas de material adsorvente e com uma coluna menor (como descrita na metodologia). Os testes com a coluna preenchida apenas com 1,5 cm de altura de material acabaram por gerar curvas de avanço muito inclinadas, com

tempos de detenção que não foram suficientes para se avaliar a eficiência de remoção, que não chegou em nenhum dos experimentos a 100%. Na tabela 13 podem-se perceber alguns resultados iniciais que serviram como base para o planejamento e definição dos parâmetros.

Tabela 13 - Parâmetros e Resultados preliminares de testes com baixa quantidade de material

Material	Altura (cm)	Vel (cm.s <sup>-1</sup> )	Tempo de detenção	Eficiência de remoção médio	Tempo de saturação
<b>Norit</b>	1,5	1,5	1s	50- 90% * <sup>a</sup>	* <sup>b</sup>
		3,5	0,42s	30-50%	60 min
		6,5	0,23s	30%-20%	44 min
		10	0,15s	20%-10%	30 min
<b>Pelegrini</b>	1,5	1,5	1s	50- 90% * <sup>a</sup>	* <sup>b</sup>
		3,5	0,42s	30-50%	2h 30 min
		6,5	0,23s	30%-20%	2h
		10	0,15s	20%-10%	1h 30 min

\*a – Eficiência aparentemente elevada, porém nas leituras era constante a presença de oxigênio (possivelmente no interior da coluna), o que não é interessante para o processo de adsorção, podendo alterar as leituras reais.

\*b – As leituras permaneceram entre 20 ppmv até no máximo 80 ppmv, após 4 horas de ensaio, não se alcançando um tempo de equilíbrio próximo a saturação.

Ao verificar a presença de oxigênio nas leituras de velocidade mais baixa, foram feitos alguns testes com diferentes alturas de material e diferentes velocidades lineares, para se verificar possíveis erros operacionais do sistema experimental. Foi constatado então que para a coluna em questão, velocidades lineares do gás sintético partindo de 1 a 3 cm.s<sup>-1</sup> não são suficientes para vencer a perda de carga do sistema. Este fato foi evidenciado devido à permanência de oxigênio no sistema, que não foi expulso pelo fluxo de gás sintético, e interferindo assim nas leituras de concentração de H<sub>2</sub>S. Para contornar este problema, adotou-se então como a menor velocidade linear o valor de 3,5 cm.s<sup>-1</sup>. Feitas essas constatações, seguiu-se para testes com as velocidades definidas de 3,5, 6,5 e 10,0 cm.s<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Testes com parâmetros experimentais definidos

A seguir serão apresentados os gráficos com as curvas de adsorção obtidas pelas triplicatas, com os parâmetros experimentais

definidos após os testes preliminares, ou seja, com a altura de 5 cm de material (5g) e para as velocidades lineares de 3,5, 6,5 e 10,0  $\text{cm.s}^{-1}$ .

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Devido a grande capacidade de adsorção do adsorvente, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração de adsorbato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) na saída da coluna ( $C_s$ ) atingisse aproximadamente 90% da concentração de entrada ( $C_o$ ), ou seja,  $C/C_o = 0,9$ . Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando  $C/C_o = 1$ , seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção, com gasto excessivo de gás sintético, motivo pelo qual nem todas as triplicatas foram feitas até o alcance de 200 ppmv na concentração de saída (ou até completa saturação).

Figura 19 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de 10  $\text{cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.

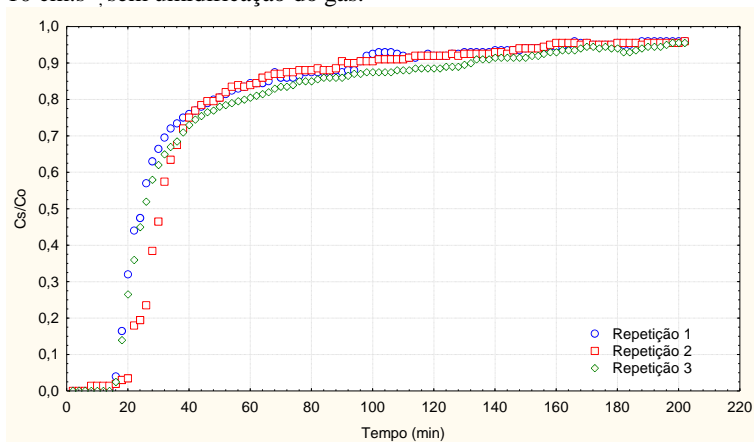


Figura 20 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de  $10 \text{ cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.

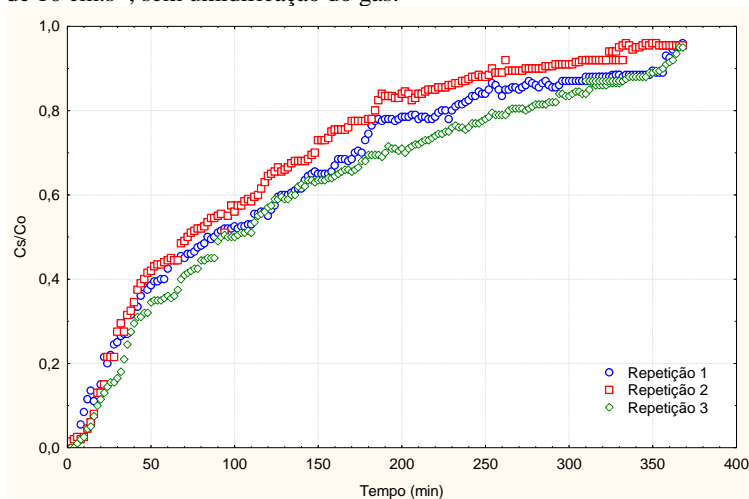


Figura 21 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.

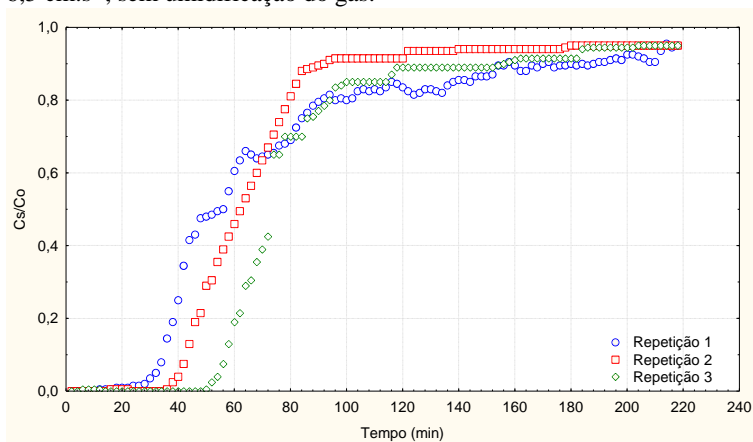


Figura 22 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.

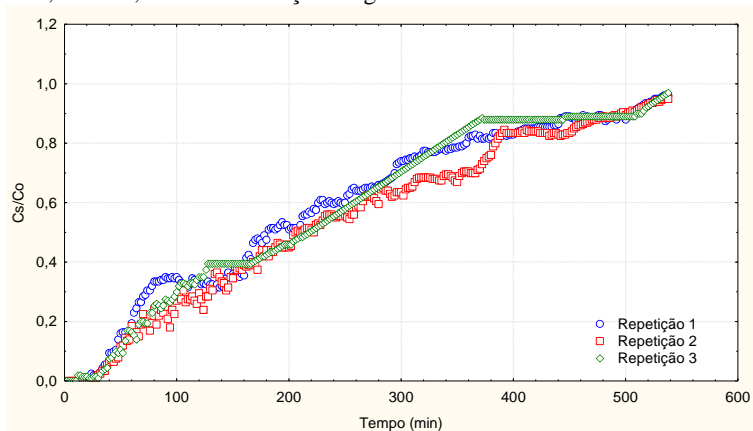


Figura 23 - Curvas de adsorção para o material Norit, com velocidade linear de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.

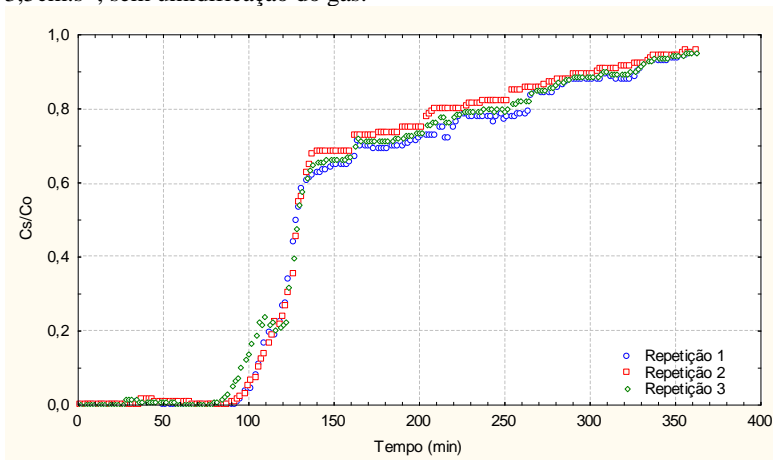
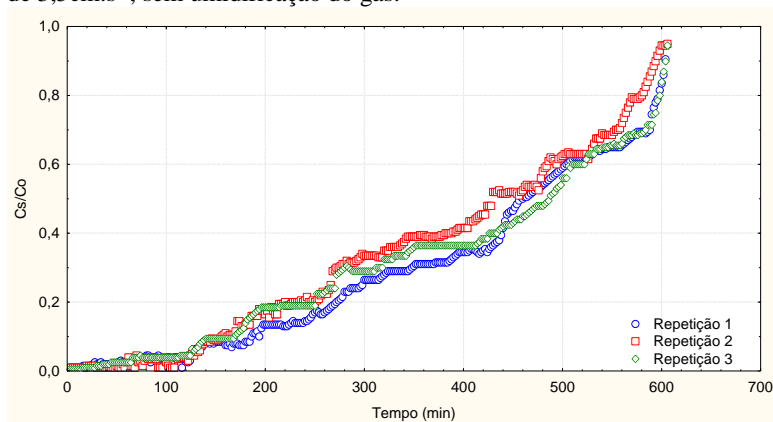




Figura 24 - Curvas de adsorção para o material Pelegrini, com velocidade linear de  $3,5\text{cm.s}^{-1}$ , sem umidificação do gás.



Algumas diferenças encontradas para as triplicatas podem ser devido a falhas no controle e monitoramento do rotâmetro, que apresentou sensibilidade e variações repentinas, com picos de alta vazão ou com quedas bruscas, que alteravam a leitura da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  de saída no aparelho (feita pelo GEM 2000). As diferenças mais significativas já foram visualizadas nos próprios gráficos de curvas de adsorção ao longo do tempo, com alguns picos e quedas nas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ . Após a análise de discrepância dos dados, foi gerada uma média entre as três repetições, que representa o comportamento médio da adsorção em determinada condição. Estes valores médios (Figuras 25 e 26) foram utilizados para as consequentes comparações e análises.

Mesmo com certas diferenças entre algumas triplicatas, uma tendência de comportamento pode ser verificada. Nela, o CAG Norit apresenta as mesmas “formas” típicas de curvas de adsorção, como pode ser observado no gráfico com as curvas médias para esse material (Figura 25), diferenciando-se as curvas apenas pelos tempos para se atingir 100% de saturação do material e também pelos tempos de ruptura, diferente para cada velocidade linear, como pode ser visualizado na Figura 25. Na mesma figura também se pode observar certa semelhança com a curva de isoterma do tipo V (Figura 5), que como já citado ocorre em adsorventes microporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações. Para o CAG Pelegrini, as curvas das médias seguem uma tendência de comportamento um pouco

diferente, com menores tempos de remoção com eficiência 100% e não apresentando um início brusco para o tempo de ruptura, como pode ser observado na Figura 26.

Figura 25 - Curvas médias de adsorção para o CAG Norit, com gás sem pré-umidificação, com as velocidades  $10 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

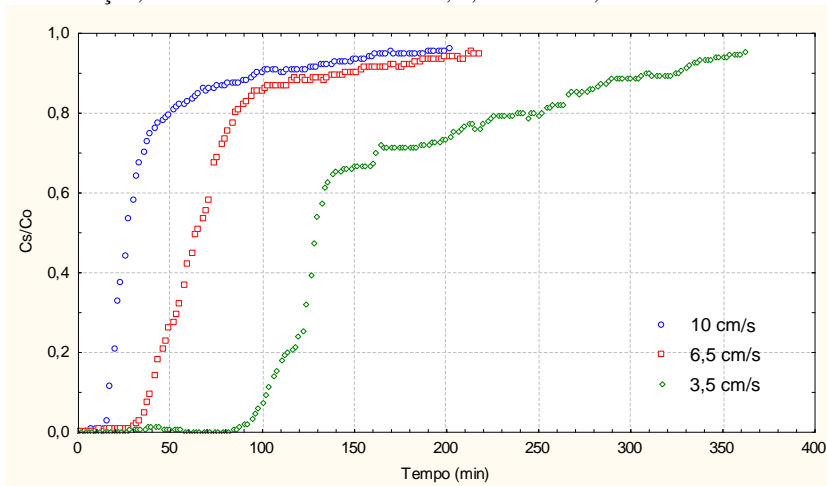
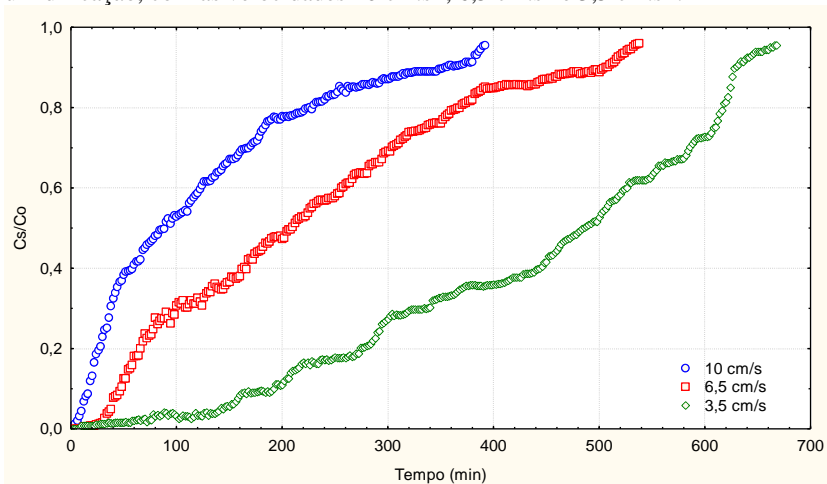


Figura 26 - Curvas médias de adsorção para o CAG Pelegrini, com gás sem pré-umidificação, com as velocidades  $10 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .



O tempo para a saturação completa do CAG Pelegrini é maior, porém o CAG Norit apresenta melhores/maiores durações em minutos com eficiência de 100% de remoção, ou seja, maiores tempos até se atingir o ponto de ruptura, o que pode ser mais interessante para processos de purificação de biogás.

A forma das curvas de ruptura tem relação com a difusão interna e eventualmente da transferência externa, da disposição axial e da isoterma de adsorção (MURANAKA,2011).

Uma possível explicação para a diferença entre diferentes materiais pode estar relacionada à distribuição do tamanho dos poros dessas amostras. Resultados obtidos por LOZANO et al. (2002) revelaram que uma amostra com alto volume de microporos e área superficial BET, mas que no entanto possui uma distribuição de tamanho de poros dispersa, pode apresentar uma capacidade de adsorção menor que uma amostra com menores áreas BET e volume de microporos.

- Testes com umidificação do gás

Após verificar os melhores tempos de ruptura para ambos os materiais, foram escolhidas as velocidades de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , sendo estas repetidas para triplicatas com o gás sintético de sulfeto de hidrogênio passando por um processo de pré-umidificação, como descrito na metodologia. O processo de saturação do meio líquido levou de 40 a 50 minutos em média para se atingir a leitura de 200ppmv novamente pelo aparelho.

Pode-se observar nos gráficos, que ocorreu maior instabilidade e menor similaridade entre as repetições, o que pode ser explicado devido ao controle de vazão (com a passagem por água ficou mais instáveis, com maiores oscilações visualizadas no rotâmetro). É possível que a passagem anterior pela água, altere as pressões do sistema, e assim, aumente as oscilações da chegada do gás na coluna.

A seguir, nas Figuras 27, 28, 29 e 30, estão os gráficos com as triplicatas das curvas de adsorção para os testes com gás passando por pré-umidificação. Nos gráficos exibidos nas Figuras 31 e 32, estão as curvas médias, comparando as condições.

Figura 27 - Curva de Adsorção para CAG Norit, com a velocidade linear de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e gás umidificado

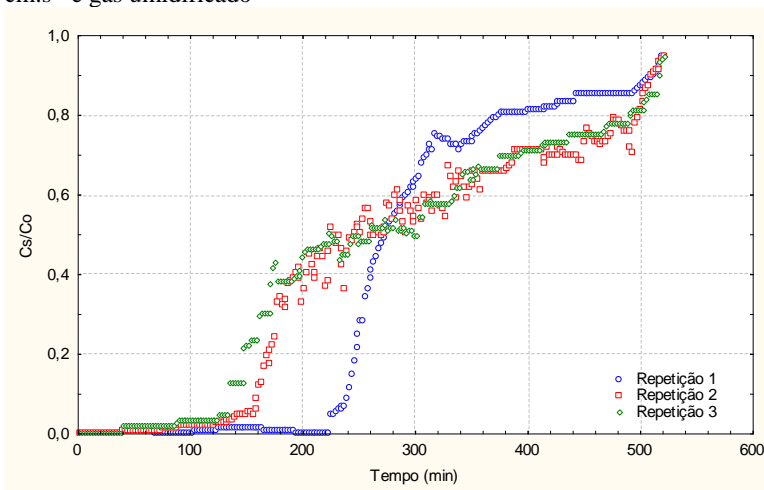


Figura 28 - Curva de adsorção para CAG Norit, com a velocidade linear de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e gás umidificado

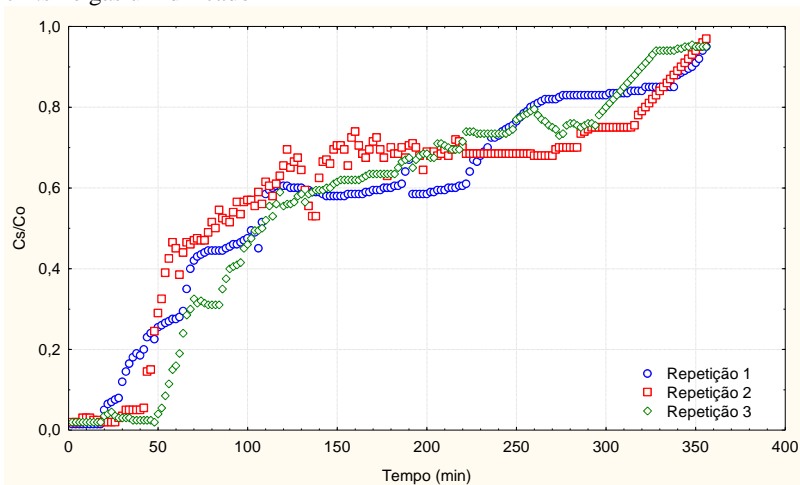


Figura 29 - Curva de adsorção para CAG Pelegrini, com a velocidade linear de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e gás umidificado

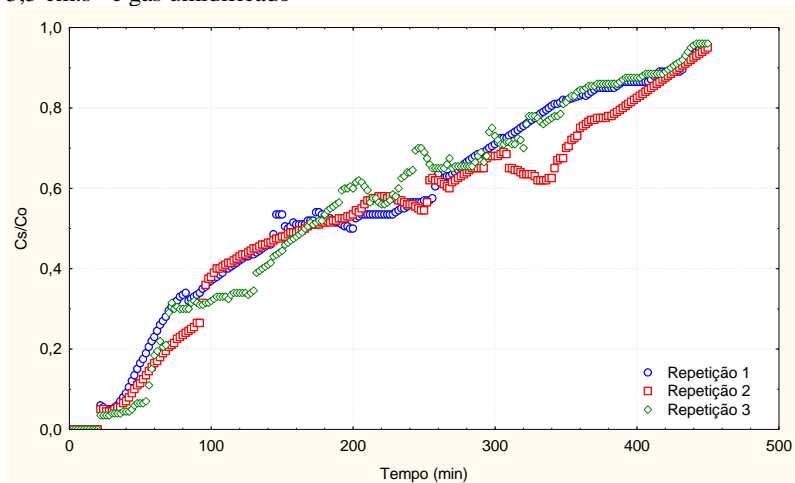
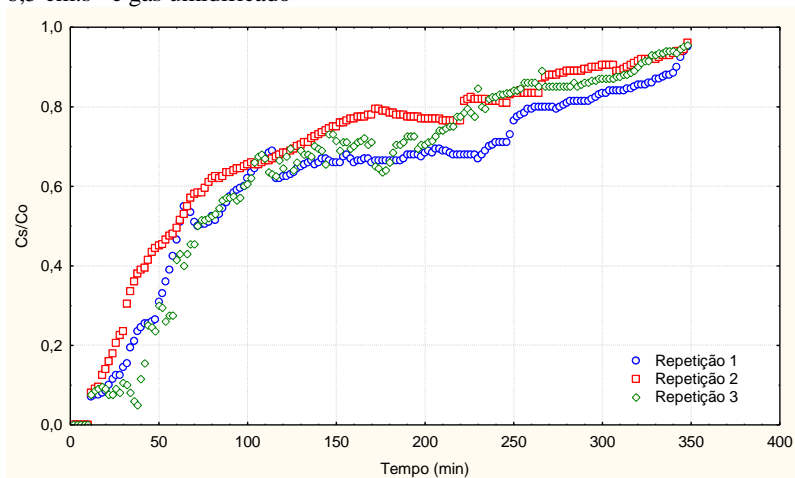


Figura 30 - Curva de adsorção para CAG Pelegrini, com a velocidade linear de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e gás umidificado



Os testes seguiram apresentando os mesmos padrões de comportamento, com maiores tempos de ruptura para o CAG Norit. Os gráficos a seguir apresentam as curvas médias de adsorção para o gás

com e sem umidificação, para ambas as marcas. Observou-se que a ruptura ocorreu de forma menos abrupta, indicando que possa ocorrer uma cinética de adsorção lenta, devido à difusão do gás umidificado nos poros do adsorvente.

Figura 31 - Curvas médias de adsorção para CAG Norit, com e sem umidificação.

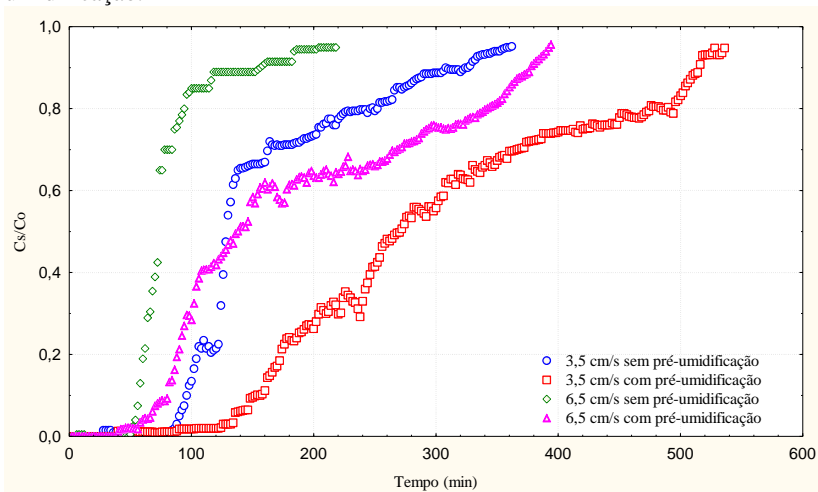
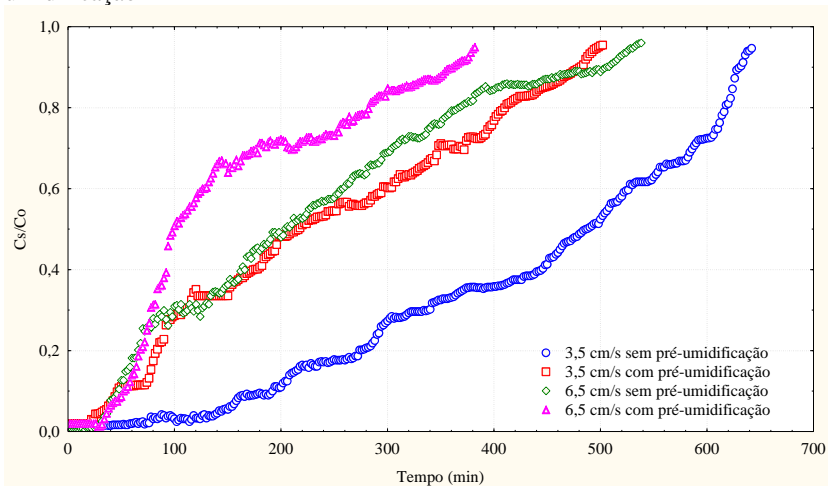


Figura 32 - - Curvas médias de adsorção para CAG Pelegrini, com e sem umidificação



Para o CAG Pelegrini não houve aumento de tempos de ruptura, para as duas velocidades, também apresentando instabilidade. No geral, os testes com a pré-umidificação apresentaram maiores tempos para se chegar ao equilíbrio. Para CAG Norit, apresentou um aumento no tempo de ruptura.

A presença da água aumenta a reação entre  $H_2S$  e o meio adsorvente. Dados experimentais de outros autores mostram que a concentração de saída do gás tratado foi 10 vezes maior quando o gás de entrada foi saturado com água. Isto prova que a água participa na reação química com o meio. Este perfil foi observado sob diferentes velocidades e concentrações de entrada (TRUONG & ABATZOGLOU; 2005).

O efeito do vapor de água é notável no aumento da adsorção sobre o caso o gás seco. Isso merece um estudo mais aprofundado, visto se for adotado este método para purificação de biogás, deve-se levar em conta que do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica também se origina vapor d'água, um dos componentes do biogás. Estudos de Truong & Abatzoglou (2005) atingiram a saturação "operacional" de 3.000 ppmv com apenas a metade de material consumida. Uma vez que o adsorvente tem um número fixo de sítios ativos disponíveis, é normal que a saturação seja mais rápida se a concentração inicial de  $H_2S$  à entrada for maior.

Tal fenômeno pode ser avaliado considerando a possibilidade da presença da água pré-adsorvida, a qual ocupa espaço dentro dos volumes porosos dos adsorventes. Deve se considerar, além disso, dois fenômenos possíveis: microporos parcialmente cheios de água e microporos inacessíveis. A inacessibilidade dos microporos pode ocorrer porque alguns caminhos são bloqueados pela água que está presente em outros tipos de poros (meso e macroporos), podendo ser responsável pelas baixas quantidades de gás adsorvida por Pelegrini nesses experimentos (OLIVEIRA, 2004). Além disso, os efeitos de capilaridade reduzem os tamanhos dos poros aumentando a pressão de formação e vice-versa (PERRIN et al., 2003).

Dos experimentos realizados, pode-se observar que adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (SCHENEIDER, 2008).

Bagreev & Bandosz (2001), em estudo observando diferentes carvões ativados e adsorção de  $H_2S$  com pré-umidificação, concluíram que as próprias características de cada carvão está relacionada com a adsorção da água na superfície, o que diretamente acaba por alterar a adsorção de outros gases. Além disso, citam que existe maior dificuldade em se estimar a capacidade de retenção do gás no material, uma vez que além do gás, moléculas de água também são adsorvidas. Nos testes realizados por estes autores, a pré-umidificação melhorou os tempos de ruptura, o que pode estar relacionado com uma boa combinação dos fatores envolvidos em um processo de adsorção, como a afinidade, o ph do processo e a oxidação do enxofre e/ou óxidos de enxofre (BAGREEV & BANDOSZ, 2001).

Elsayed et al. (2009) também verificou melhores tempos de ruptura quando realizou-se pré-umidificação, e quando realizou-se a secagem dos materiais em estufa, antes dos testes, não alterou o resultado da maior parte dos materiais testados, exceto de uma das marcas. Os autores sugerem que a umidade no carvão ativado pode responder de diferentes maneiras no processo adsorptivo, relacionando com possíveis interações químicas, a alcalinidade do material e a sua afinidade por moléculas d'água.

A determinação do tamanho e volume dos poros é importante, pois indica a quantidade de poros disponíveis para a adsorção de moléculas com tamanho conhecido (PELEKANI, 2000), o que pode também ser responsável por curvas de adsorção mais ou menos estáveis. A presença de microporos influencia substancialmente as propriedades de adsorção porque a quantidade adsorvida na superfície de macroporos é desprezível em comparação aos microporos (AVOM, 1997). Outro fator, é a caracterização química, onde a presença de grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície do carbono afeta fortemente as propriedades de adsorção (DÍAZ, 2005). A origem destes grupos de superfície pode ser a matéria-prima original, o processo de ativação ou a introdução depois da preparação por posterior tratamento (DABROWSKI, 2005).

Muitos outros fatores e condições experimentais podem influenciar diretamente nas propriedades de um sistema de adsorção. Dentre estes, podem ser citados a concentração inicial, considerando que uma determinada massa de adsorvente só adsorve uma quantidade fixa, em determinadas condições experimentais (McKAY, 1982). Por exemplo, nesse caso, em que a superfície do carvão ativado apresenta uma quantidade definida de sítios disponíveis para adsorção em uma determinada condição. Quando a concentração inicial é baixa, existem



muitos sítios da superfície do carvão ativado que não são ocupados por moléculas do gás. Conforme aumenta a concentração inicial, aumenta também o número de sítios ocupados até um determinado ponto no qual ocorre a saturação da superfície do adsorvente (BALDISSARELLI, 2006). Isso explica o fato também de que quando se ocorreu alterações na vazão, alterou-se diretamente a leitura da concentração de saída.

A área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nestes processos, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. Geralmente, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica (maior a área total disponível para adsorção). A superfície específica é maior para partículas menores e, portanto, quanto menor e mais poroso for o material, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorbato, o que pode representar os melhores tempos de ruptura para CAG Norit. Para partículas maiores a resistência de difusão é mais alta e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para a adsorção (SEKAR, 2004). O acesso para os sítios de adsorção é facilitado quando a partícula for menor, o que acarreta em níveis mais altos de adsorção (BHATNAGAR, 2005).

O tempo de contato, relacionado a velocidade adotada em cada experimento, também tem influência, uma vez que o processo de adsorção é controlado principalmente pela taxa de transporte das moléculas pelos sítios existentes nas partículas do adsorvente (tanto internos como externos) (KANNAN & SUNDARAN, 2001). Neste contexto, a taxa de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante, onde nenhuma adsorção adicional acontece, atingindo o estado chamado de “equilíbrio dinâmico”. O tempo necessário para atingir este estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nestas condições operacionais (ÖZACAR, 2003). Nesse trabalho houve certa dificuldade para se concluir o tempo de equilíbrio, mas pode ser observado que quando  $C_s/C_o = 0,9$ , até o período que se estende para que  $C_s/C_o = 1$ , ou seja, a completa saturação, ocorre de maneira muito lenta, podendo ser que nessa faixa esteja ocorrendo então o progresso do equilíbrio dinâmico.

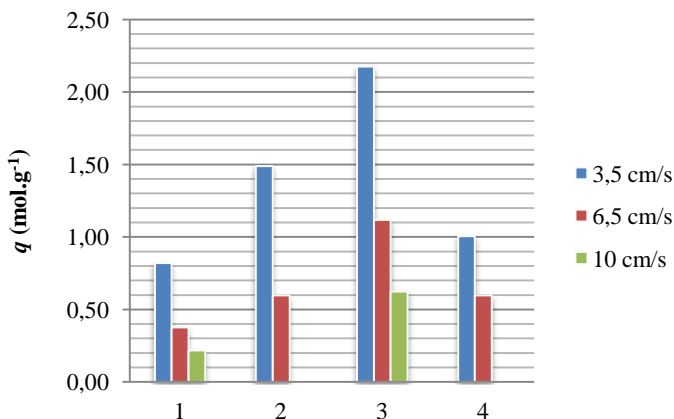
Por fim a temperatura, que possui alta influencia no processo de adsorção, podendo alterar a quantidade adsorvida e/ou o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio (BALDISSARELLI, 2006). Para carvões ativados, ela pode estar relacionada a vários fatores, como o aumento no número de sítios ativos na superfície e aumento no número de moléculas com energia suficiente para interagir com a

superfície do carvão ativado. Alguns autores consideram a temperatura como um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura, considerando que pode ocorrer um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas, ou ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (ROBINSON, 2002).

- Capacidade de adsorção / retenção

Foi calculada a capacidade de retenção de cada material, para as velocidades de 3,5 e 6,5 e 10,0  $\text{cm.s}^{-1}$ , nas condições seca e úmida. Os resultados podem ser visualizados na Figura 33.

Figura 33 – Capacidades médias de retenção para cada experimento



- \*1: Testes com CAG Norit, sem pré umidificação do gás.  
 2: Testes com CAG Norit, com pré umidificação do gás.  
 3: Testes com CAG Pelegrini, sem pré umidificação do gás.  
 4: Testes com CAG Pelegrini, com umidificação do gás.

Pode-se notar que CAG Pelegrini apresentou a maior quantidade retida em testes sem pré-umidificação do gás, para todas as velocidades lineares. Já CAG Norit apresentou melhores quantidades retidas em testes com umidificação do gás. Por mais que, como visto nas curvas de adsorção, os melhores tempos de ruptura foram para Norit, os experimentos foram mais longos para Pelegrini, isso pode ter

influenciado nesse resultado, que levou em consideração o tempo total do experimento.

Tem sido relatado que a capacidade de adsorção de um gás em carvões minerais diminui com o aumento do teor de cinzas, pois o gás é adsorvido nas superfícies orgânicas do carvão e não nas superfícies inorgânicas (Gürdal e Yalçın, 2000). Assim, seria interessante verificar o teor de cinzas, para possíveis comparações. Para carvões minerais com teor de cinzas em torno de 60 % e baixo teor de matéria volátil, Gürdal e Yalçın (2000) reportaram que a capacidades máxima de remoção de CO<sub>2</sub> em carvões minerais da Turquia, que quando comparados a capacidade de adsorção do carvão catarinense utilizado por Moreira et al. (2005) é 80% superior do que os valores reportados no estudo. Estes autores sugerem que resultados de capacidade de adsorção pode também estar associado ao alto teor de matéria volátil dos carvões, em relação aos reportados por Gürdal e Yalçın (2000) (MOREIRA et al., 2005). Oliveira (2004), estudando a adsorção para armazenamento de gás natural em carvões ativados, relaciona também a influência dos parâmetros de ativação nas características texturais dos carvões, como a densidade de empacotamento, que é a massa de uma amostra acomodada em um dado volume, por efeito de compactação ou subsidência (a resistência de um material contra a compactação está diretamente relacionada a sua estabilidade de estrutura) (KAMPF, 1998). Carvões com áreas superficiais muito altas e que possuem baixas densidades de empacotamento, apresentam altas capacidades adsorptivas por unidade de massa, mas podem estocar menos metano que alguns carvões com áreas superficiais menores, o que pode ocorrer também para a adsorção de outros gases, como o H<sub>2</sub>S. Esse fato é interessante, e pode ocorrer para Norit, que apesar de apresentar melhores características de superfície, pode estocar menos gás do que Pelegrini, mas a dificuldade de estabelecer a faixa de equilíbrio, ou de se prosseguir o experimento em todos os casos até a completa saturação ( $C_s/C_o = 1$ ), pode ter influenciado esse resultado de uma maneira que não reflete a real condição. Outra condição a ser considerada são os limites do experimento, a manutenção do controle, a concentração inicial utilizada, duração do mesmo e a condição de equilíbrio, que podem afetar diretamente a área integrada que está sendo utilizada para se encontrar estes valores.

Pelo programa *Statistica*, com o teste de variância ANOVA, os valores da capacidade de retenção obtidos foram avaliados em testes de significância, mostrando que há homogeneidade entre as variâncias para as velocidades 3,5 e 6,5 cm.s<sup>-1</sup>, com  $\sigma^1 > \sigma^2$ , agrupando as diferenças

entre as velocidades, e que em média, a capacidade de retenção para velocidades de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$  são maiores que os valores (de  $q$ ) obtidos para a velocidade de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ . O valor de  $p < 0,1$  (sendo  $0,1 > p > 0,07$ ), como mostra a Tabela 14, representa que existe diferença estatística entre as velocidades ao nível de significância de 90 %, ou seja, em 90% dos casos, a velocidade utilizada terá influencia na quantidade adsorvida.

Tabela 14 - Análise estatística dos dados ANOVA

<b>Velocidade (<math>\text{cm.s}^{-1}</math>)</b>	<b>Capacidade de retenção (<math>\text{mol.L}^{-1}</math>) Mean <math>\sigma</math></b>	<b>Standart error 90%</b>	<b>p</b>
<b>3,5</b>	1,3325	0,2	
<b>6,5</b>	0,675	0,2	0,07

### 4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Nesse trabalho não foi possível fazer um estudo de isotermas de adsorção do experimento, considerando que como já descrito na revisão bibliográfica, para essa abordagem, seria necessário um procedimento experimental que avaliasse quantitativamente a adsorção, testando diferentes concentrações iniciais do gás em interesse, e/ou diferentes massas de adsorventes até o equilíbrio de adsorção, ou ainda com controle de pressões diferenciais de gás no sistema, para assim se obter as diferentes concentrações de equilíbrio (PERRY, 1998). Assim, foi apenas avaliada a isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  (a diferentes pressões) nos diferentes materiais, gerada na etapa de caracterização, pela análise BET, já descrita anteriormente.

Com o objetivo de se estudar a adsorção nos experimentos, foram aplicados os modelos mais usados para processos adsorptivos.

- Cinética de pseudoprimeira ordem

As Figuras 34 e 35 apresentam as cinéticas de adsorção de Pseudoprimeira ordem obtidas para os CAG Norit e Pelegrini, nas condições testadas.

Figura 34 - Cinéticas de adsorção de pseudoprimeira ordem para CAG Norit

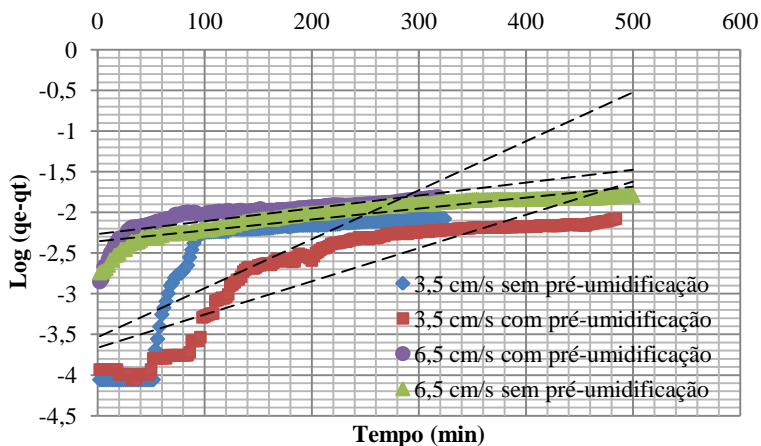
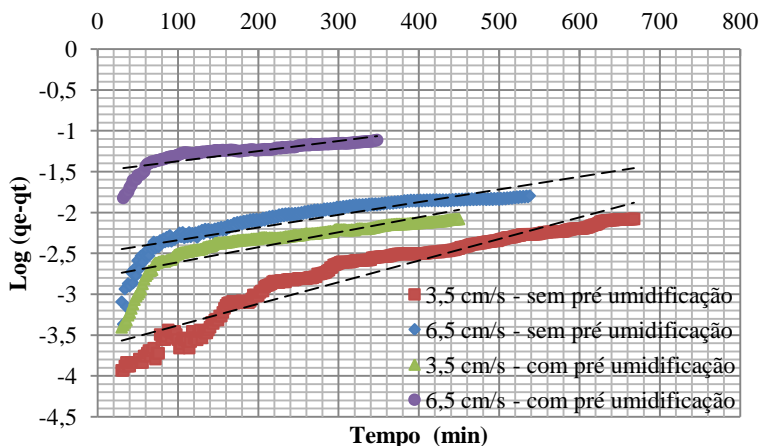


Figura 35 - Cinéticas de adsorção de pseudoprimeira ordem para CAG Pelegrini.



A partir das linhas de tendência linear e as equações das retas, com os coeficientes angulares e lineares foi possível obter os valores da constante cinética de velocidade  $k_1$  e do valor de  $q_1$ , além dos coeficientes de regressão, que podem ser visualizados na Tabela 15.

Tabela 15 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudoprimeira Ordem obtidas

<b>Constantes do modelo Pseudo Primeira Ordem</b>				
	Equação	$k_1$	$q_1$	$R^2$
<b>NOR 3,5</b>	$Y = 0,006x - 3,7461$	0,019	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,61
<b>NOR 3,5 *</b>	$Y = 0,0041x - 3,8171$	0,009	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,78
<b>NOR 6,5</b>	$Y = 0,0013x - 2,4073$	0,003	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,87
<b>NOR 6,5 *</b>	$Y = 0,0016x - 2,3243$	0,004	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,65
<b>PEL 3,5</b>	$Y = 0,0026x - 3,6476$	0,006	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,90
<b>PEL 3,5 *</b>	$Y = 0,0018x - 2,7943$	0,004	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,71
<b>PEL 6,5</b>	$Y = 0,0015x - 2,4847$	0,003	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,75
<b>PEL 6,5 *</b>	$Y = 0,0012x - 1,4953$	0,003	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,67

\*Fluxo de gás com pré-umidificação.

Como se pode observar, as cinéticas de Pseudo-Primeira ordem não possuem uma formato linear esperado resultando em baixos coeficientes de correlação linear, principalmente para CAG Norit. O melhor ajuste se deu para o CAG Pelegrini ( $3,5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). No geral, as constantes cinéticas de velocidade se assemelharam mais entre as velocidades, assim como ocorreu para os “q” calculados.

- Pseudossegrunda ordem

A partir das retas obtidas, assim como na pseudoprimeira ordem, é possível obter a constante de velocidade ( $K_1$  ou  $K_2$ ) através do coeficiente linear, e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) através do coeficiente angular. A partir destes dados é então possível determinar a velocidade inicial de adsorção ( $h_i$ ). As Figuras 36 e 37 apresentam as cinéticas de adsorção de pseudossegrunda ordem obtidas, a qual não demonstrou, assim como na pseudoprimeira ordem, boa linearidade. A Tabela 16 as constantes das cinéticas de adsorção de pseudossegrunda ordem obtidas.

Figura 36 - Cinéticas de Pseudossegunda Ordem para CAG Norit

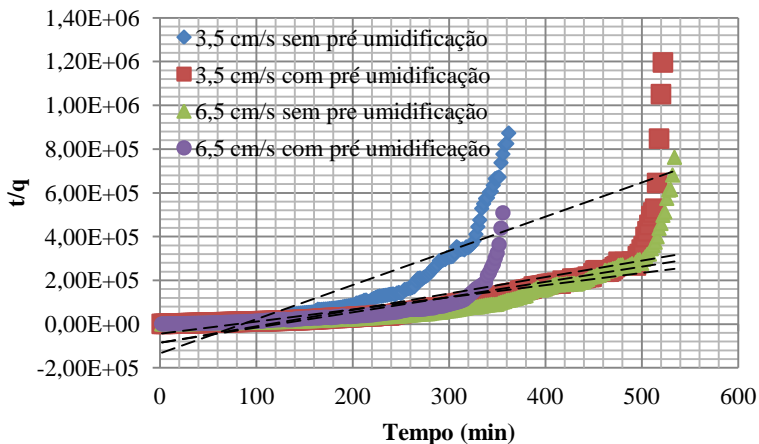


Figura 37 - Cinética de Pseudossegunda Ordem para CAG Pelegrini

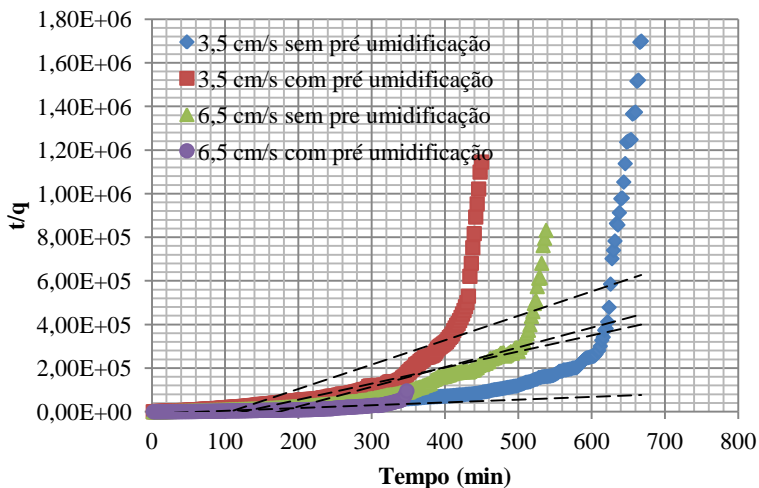


Tabela 16 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudossegunda Ordem obtidas

Constantes do modelo Pseudossegunda Ordem						
	Equação	$k_1$	$q_1$	$H_0$ mol.g/min <sup>-1</sup>	$R^2$	
<b>NOR 3,5</b>	$y = 1802,7x - 193382$	16,67	$6 \cdot 10^{-4}$	0,0098	0,73	
<b>NOR 3,5 *</b>	$y = 750,37x - 85884$	6,68	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,0227	0,58	
<b>NOR 6,5</b>	$y = 694,04x - 84654$	0,18	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,0003	0,69	
<b>NOR 6,5 *</b>	$y = 618,09x - 58974$	6,48	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0104	0,56	
<b>PEL 3,5</b>	$y = 905,08x - 157599$	5,20	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0062	0,37	
<b>PEL 3,5 *</b>	$y = 1117,2x - 118815$	10,51	$9 \cdot 10^{-4}$	0,0094	0,56	
<b>PEL 6,5</b>	$y = 737,46x - 92392$	5,89	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,0077	0,65	
<b>PEL 6,5 *</b>	$y = 127,94x - 9275,3$	1,76	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,0137	0,69	

\*Fluxo de gás com pré-umidificação.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é um modelo empírico, ele não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores. Ele não se aplicou bem neste caso, com valores de coeficientes de relação baixos. Portanto, concluiu-se que estes modelos não são ideais para se representar o processo cinético de adsorção para esse estudo. Por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente.

Pode-se perceber que a tendência de adsorção, para todos os casos, não é linear ao longo da duração do experimento podendo ser aplicado nesse caso a teoria da multilinearidade. Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e que estes fatores podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN, 2004;). Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (BASIBUYUK, 2003).

Nos valores de  $R^2$  encontrados nos ajustes, pode-se perceber que o sistema não se ajustou muito bem a nenhuma das cinéticas propostas, podendo ser representado melhor por um sistema multilinear, como será descrito a seguir.



- Difusão intrapartícula

A seguir são apresentados os gráficos com a aplicação da cinética de difusão intrapartícula, para os dois materiais e as diferentes velocidades testadas, como pode ser observado nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 - Cinética de Difusão Intrapartícula para CAG Norit

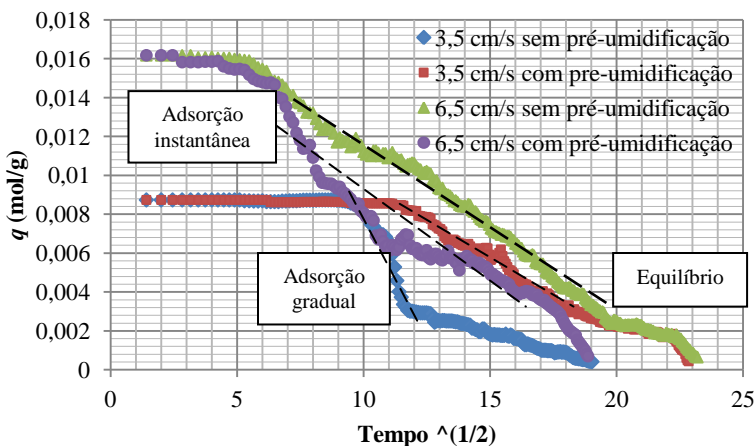
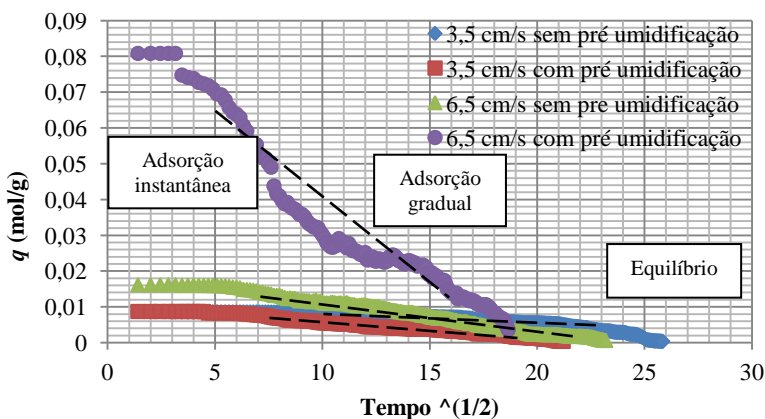


Figura 39 - Cinética de Difusão Intrapartícula para CAG Pelegrini



Alguns autores consideram três porções, com a primeira etapa de adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa, a segunda etapa como o estágio de adsorção gradual, onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante, e a terceira etapa, que é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido à menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (CHEN et al., 2003; VASQUES, 2008; BALDISSARELLI, 2006). Estas três porções pode ser visualizadas nos gráficos das Figura 38 e Figura 39, tanto nos modelos cinéticos como nas curvas de adsorção. Já outros autores separam os gráficos de cinética intrapartícula em apenas duas frações, a inicial, unindo o início de adsorção instantânea e adsorção gradual, e a segunda porção é atribuída ao estágio final de equilíbrio. Sendo assim, a constante de velocidade inicial para difusão intrapartícula ( $k_{in}$ ) pode ser determinada utilizando-se a primeira porção linear do gráfico (YANG, X. 2005). Assim, gráficos de equação de difusão intrapartícula podem representar melhor a realidade deste processo, indicando que mais de um processo pode afetar a adsorção de  $H_2S$ .

Na Tabela 17 apresenta-se a equação de reta e os seus respectivos coeficientes de regressão linear. Para esta análise, adotou-se a fase de adsorção intrapartícula, o intervalo a partir de 24 minutos de experimento ( $5m^{(1/2)}$ ), observando que nos gráficos, para a maioria dos casos, podem ser consideradas três porções, com uma média de 24 minutos de adsorção instantânea, corroborando o que descrevem alguns autores, que sugerem a aplicação dos modelos cinéticos após esse período, que geralmente corresponde aos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção para carvão ativado (AKSU & TEZER, 2000).

Tabela 17 - Constantes de Difusão Intrapartícula

<b>Constantes de Difusão Intrapartícula</b>				
	Equação	$K_{in}$	C	$R^2$
<b>NOR 3,5</b>	$Y = 0,0008x + 0,0145$	$8 \times 10^{-4}$	0,015	0,89
<b>NOR 3,5 *</b>	$Y = 0,0006x + 0,0135$	$6 \times 10^{-4}$	0,014	0,95
<b>NOR 6,5</b>	$Y = 0,0009x + 0,0203$	$9 \times 10^{-4}$	0,020	0,99
<b>NOR 6,5 *</b>	$Y = 0,0008x + 0,0158$	$8 \times 10^{-4}$	0,016	0,92
<b>PEL 3,5</b>	$Y = 0,0004x + 0,0127$	$4 \times 10^{-4}$	0,013	0,88
<b>PEL 3,5 *</b>	$Y = 0,0005x + 0,0106$	$5 \times 10^{-4}$	0,012	0,98
<b>PEL 6,5</b>	$Y = 0,0009x + 0,0202$	$9 \times 10^{-4}$	0,020	0,99
<b>PEL 6,5 *</b>	$Y = 0,0038x + 0,0752$	$3,8 \times 10^{-3}$	0,075	0,90

\*Fluxo de gás com pré-umidificação

Como pode ser visualizado na Tabela 17, o modelo de difusão intrapartícula se ajustou melhor aos dados experimentais, com valores dos coeficientes de regressão linear entre 0,89-0,99.

Na determinação dos valores de  $k_{in}$ , no intervalo considerado, pela análise de correlação, mostra que as mudanças de velocidade e/ou pré-umidificação não influenciam de maneira significativa o comportamento da constante  $k_{in}$ , se observando uma variação mais marcante apenas para Pelegrini com velocidade de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$  e umidificação do gás.

De acordo com os modelos aplicados e dados obtidos, os processos de adsorção dos dois materiais, para ambas as velocidades, ajustaram-se melhor, no geral, ao modelo de difusão intrapartícula, com valores dos coeficientes de regressão linear entre 0,88 a 0,99. Os valores de  $C$  dão uma ideia da resistência a difusão (FUNGARO et al., 2010), ou seja, também é interpretado por alguns autores como uma noção da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (DIZGE et al., 2008). Sendo assim, o maior efeito de resistência a difusão, foi encontrado para CAG Pelegrini com velocidade de  $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , com umidificação, o que pode fazer sentido, uma vez que representa os testes mais longos de adsorção realizados, com maior dificuldade para se encontrar a fase de equilíbrio.

Embora esse recurso possa ajudar a entender o mecanismo de adsorção até certo ponto, o significado de tal prática de aproximação está bastante limitado. Uma indicação da multilinearidade é o fato das constantes nos modelos cinéticos não serem invariáveis. Elas podem variar com o tempo ou mais especificamente com a concentração da fase sólida (YANG, X. 2005).

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório (ERNEST, 2004). Além disso, o equilíbrio de um sistema de adsorção é uma condição prévia essencial para a aplicação de modelos matemáticos no estudo cinético do processo (YANG & AL-DURI, 2005). Por esse motivo, pela dificuldade em se encontrar experimentalmente o  $q_e$  de equilíbrio para os experimentos propostos, pode ser que por estimativa esse valor de  $q_e$  não seja o correto, alterando também um estudo cinético. Estes modelos podem ser utilizados para prever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais. A representação da adsorção do soluto sobre um adsorvente, depende de uma satisfatória descrição do equilíbrio de separação entre as duas fases (ALLEN, 2003).

A capacidade de sorção no equilíbrio é dependente da concentração inicial e da natureza do soluto, e também da quantidade utilizada do sorvente. Os modelos de pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem consideram as etapas de sorção, mas não fornecem um mecanismo definitivo. Entretanto, é possível investigar qual etapa – difusão externa, difusão intrapartícula, sorção - é mais importante para a cinética do processo de sorção utilizando outros modelos propostos baseados em difusão das espécies (OLIVEIRA, 2007).

Na prática, contudo, o mecanismo e a cinética podem ser extremamente complexos. Os problemas envolvem considerações a respeito do regime de difusão do gás, sendo que vários autores passam a chamar este processo de Infiltração de Vapores Químicos (IVQ). O propósito desta nomenclatura é distinguir o processo de deposição de materiais em meios porosos do processo de deposição de filmes finos, amplamente empregado na Indústria de semicondutores e de revestimentos para proteção ao desgaste de ferramentas e componentes sujeitos a condições ríspidas de abrasão e esforço mecânico (SOARES, 2001).

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foi estudado o processo de adsorção em duas marcas comerciais de carvão ativado, Norit e Pelegrini, na remoção de  $H_2S$ . Com base nos resultados do presente estudo, as principais conclusões são as seguintes:

- A marca comercial importada Norit apresentou melhores tempos de ruptura para o  $H_2S$  do que a marca nacional Pelegrini. As análises de superfície específica mostraram também superioridade no volume total de poros e na área específica, características que estão diretamente relacionadas capacidade de adsorção de materiais adsorventes. Para um estudo em escala real, é melhor a realização de estudos/testes com materiais com características que mostrem maior estabilidade (no caso desse trabalho isso foi verificado para CAG Norit).

- Conforme observado nos experimentos, velocidades muito baixas não são suficientes para vencer a perda de carga dentro da coluna, permitindo a entrada de oxigênio, o que influencia o processo da adsorção. Velocidades muito altas também não são interessantes, pois, por mais que elevem a quantidade adsorvida instantaneamente, com aumento da pressão nos sítios adsorptivos, favorecem uma saturação mais rápida, com tempos de ruptura menores. O tempo de contato do gás com o material adsorvente deve ser o suficiente para que se ocorra os melhores níveis de adsorção gradualmente, no processo como um todo.

- Testes com diferentes quantidades de materiais (com mais de 5g), seria interessante, mas isso acarretaria na necessidade de sistemas com melhor controle, para leituras de longas durações (mais de 24h).

- Para estes experimentos, a melhor velocidade linear encontrada foi de  $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$ . Em relação aos testes com gás sem e com pré-umidificação, foi verificado certa instabilidade no fluxo, o que resultou em maiores instabilidades também nas leitura de saída dos gases.

- CAG Norit apresentou melhores tempos de ruptura quando o gás foi umidificado, comportando-se como já foi verificado também por alguns autores. Já para Pelegrini, o comportamento não seguiu a mesma tendência, com melhores tempos removendo de 90 a 100%, nos ensaios sem pré-umidificação do gás.

- A aplicação de modelos cinéticos demonstrou que os experimentos apresentaram melhor ajuste para a cinética de difusão intrapartícula, o que significa que a cinética de adsorção é multilinear e pode ser influenciada por outros fatores, indicando que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no segundo estágio.

- De acordo com o objetivo do experimento, é necessário considerar que cada configuração experimental (dimensões da coluna, fluxo de gás, concentração e origem do gás, quantidade e características de material utilizado, etc.) exige um estudo e planejamento específico, pois cada sistema pode apresentar dinâmicas diferentes. Os experimentos apresentaram algumas dificuldades, que podem alterar diretamente os resultados, a aplicação de modelos de estudos cinéticos e a consequente interpretação.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES

Várias condições experimentais distintas podem ser estudadas, alternando e investigando diferentes parâmetros, tais como: marcas comerciais de CAG, granulometrias, adsorção para diferentes pré-tratamentos (já que foi verificado diferenças significativas entre superfícies específicas), outras análises de caracterização, configurações de coluna, quantidades de material adsorvivo, testes com mais de uma concentração inicial de gás (permitindo um estudo comparativo de isotermas), outras misturas sintéticas de gás (para verificar a influencia ou não, de outros gases no processo de adsorção), teores de umidade, controles experimentais, etc. Essas são alguns parâmetros que podem alterar diretamente processos de adsorção, possibilitando conclusões interessantes. Um sistema automatizado, para melhores controles, é o ideal para testes de grandes configurações e longas durações.

Deve-se considerar a utilização de outros medidores de  $H_2S$ , considerando que estes aparelhos são sensíveis e podem apresentar erros de calibração e leitura, devido ao uso contínuo, a diferentes fontes de gases e ao fato de que, mesmo realizando corretamente as purgas, em alguns casos permanece certo “residual” dos gases no interior do aparelho, influenciando nas leituras de início do processo, que demoravam para se estabilizar novamente em 0 ppmv, principalmente após registros de 200ppmv. Algo a se considerar seria a existência de ajustes mais finos, para que a vazão que passa pela coluna e a concentração de saída não sejam equivocadas.

Um estudo em unidade piloto (em escala real) em aterro sanitário, com remoção de  $H_2S$  de biogás proveniente do mesmo, é interessante uma vez que possibilita a consideração da influência de fatores ambientais e longos períodos de monitoramento, mostrando a aplicação prática de um processo de purificação de biogás.

Além destas questões práticas, considerar outras questões teóricas, tais como o estudo de novas modelagens cinéticas para carvão ativado e/ou para o sulfeto de hidrogênio, verificando novos valores experimentais e novas interpretações sobre o processo de adsorção ocorrido. O conhecimento de dados de equilíbrio e estudos cinéticos é fundamental para melhor entendimento e planejamento de sistemas de adsorção, tanto em testes de bancada, como em unidades piloto, sendo fundamentais para se completar um estudo de adsorção.





## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 3, 42-71. 2009

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil-** 2009. São Paulo: Abrelpe, 2009.

ABREU, F. C.; PECORA, V.; VELÁZQUEZ; & COELHO, S. T.; **Biogás de aterro para geração de eletricidade e iluminação.** Universidade de São Paulo (USP), IEE/CENBIO – Instituto de Eletrotécnica e Energia / Centro Nacional de Referência em Biomassa. São Paulo, SP, 2006.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431-439, 2000.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN,S.J. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALVES, J. W. S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos.** (Dissertação de Mestrado). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

ALVES, R. **Tratamento e Valorização de Dejetos da Suinocultura Através de Processos Anaeróbios** : Operação e Avaliação de Diversos Reatores em Escala Real. (Tese) – Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004:** Classifica os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública. Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 8.419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

AVOM, J. et al. Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous Solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs. *Carbon*, v. 35, n. 3, p. 365-369, 1997.

AZIZIAN, S. Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.

BAGREEV, A. & BANDOSZ T. J.; H<sub>2</sub>S adsorption / oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* v.39 p.2303–2311, 2001

BALDISSARELLI, V.Z. **Estudo Da Adsorção De Corante Reativo Sobre Carvão Ativado: Caracterização Do Adsorvente E Determinação De Parâmetros Cinéticos E Termodinâmicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Química. 2006

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1311-1316, 2003.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quim. Nova*, Vol. 32, (7), p.1926-1933, 2009

BERTOLINI, T.C.R.; FUNGARO, D.D.; **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão**. IN: “Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world” – 3º workshop internacional de avanços em produção limpa. São Paulo, Brasil – Maio, 2011.

BHATNAGAR, A; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. *Journal of Colloid Interface Science*, v.281, p. 49-55, 2005.

BIDONE, F. R. A. (Coord). **Resíduos sólidos provenientes de coletas**

**especiais:** eliminação e valorização. 1. ed. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 218 p. 2001.

BOMFIM, B; BARBOSA, G. **Política Nacional de Resíduos Sólidos é aprovada na Câmara dos Deputados.** Ministério do Meio Ambiente. ASCOM – Assessoria de Comunicação. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=ascom.noticiaMMA&idEstrutura=8&codigo=5621>> Acesso em: dez 2012.

BORGES, M. E.; LIMA, J. M. S. **Aterro Sanitário – Planejamento e Operação.** Viçosa, CPT, 66 p., 2000.

BOYD, R. Internalising environmental benefits of anaerobic digestion of pig slurry in Norfolk. **Student research paper.** University of East Anglia, Norwich, Norfolk, UK, 2000

BOUDOU, J.P.; CHEHIMI, M.; BRONIEK, E.; SIEMIENIEWSKA, T.; BIMER, J. Adsorption of H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub> on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. **Carbon** v.41, p. 1999–2007, 2003.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos;** altera a Lei 9605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Presidência da República, Casa civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, DF, 2 ago. 2010.

\_\_\_\_\_. Lei nº 11.909, de 4 de março de 2009. **Dispõe sobre as atividades relativas ao transporte de gás natural.** Altera a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997; e dá outras providências. Presidência da República, Casa civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, DF, 4 mar. 2009.

\_\_\_\_\_. Projeto de Lei nº 3.004, de 2008. **Criação do Programa Nacional de Biogás.** Presidência da República, Casa civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, DF, 2008.

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº307, de 5 de julho de 2002.** Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>>. Acesso: maio de 2013.

CASTILHOS JUNIOR, A. B de (Coordenador); ZANTA, V. M; LANGE, L. C; GOMES, L. P. PESSIN, N. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** Rio de Janeiro: ABES, 2003.

CASTILHOS JUNIOR, A.B.; DALSSASSO, R.L.; ROHERS, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Eng Sanit Ambiental.** v.15 (4) p. 385-392, 2010

CARVALHO, M. F. **Comportamento Mecânico dos Resíduos Sólidos.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo – EESC-USP, 300 p. 1999

CCE – CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA. **Guia Técnico de Biogás.** Amadora – Portugal, 2000. 117 p

CENBIO - Centro Nacional de Referência em Biomassa. Projeto: Instalação e Testes de uma Unidade de Demonstração de Geração de Energia Elétrica a partir de Biogás de Tratamento de Esgoto - ENERGBIOG. **Relatório Técnico Final.** São Paulo, 2005.

\_\_\_\_\_. Centro Nacional de Referencia em Biomassa. **Atlas de Bioenergia do Brasil.** Projeto Fortalecimento Institucional do CENBIO Convênio 007/2005 – MME, 2009.

\_\_\_\_\_. **“Relatórios de Atividades – Projeto ENERGBIOG”**, São Paulo, 2003.

CHEN, K. M.; CHU, H. C., Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 595-600, 2002.

CHERNICHARO, Carlos A de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, vol 5: Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte/MG.1997.

CHESEF - Companhia Hidroelétrica de São Francisco. **Resíduos Sólidos Urbanos.** Departamento de Engenharia de Geração / Divisão de

Tecnologia de Energia. Inventário de Fontes Energéticas Brasileiras. Volume II: Tecnologias. Rio de Janeiro, 1987.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J.; Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. **Carbon** v.43 p. 3132–3143 2005.

COELHO, S.T.; VELÁZQUEZ, S.M.S.G.; SILVA, O.C.; ABREU, F.C.; **Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Proveniente do Tratamento de Esgoto Utilizando um Grupo Gerador de 18 kW.** Programa de uso racional de energia e fontes alternativas – PUREFA. Universidade de São Paulo; Instituto de Eletrotécnica e Energia; Centro Nacional de Referência em Biomassa, 2006

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. C.; PECORA, V.; ABREU, F. C. de. Relatório de Acompanhamento - “**Relatório de Atividades do Projeto Programa de Uso Racional de Energia e Fontes Alternativas (PUREFA)**”. São Paulo. CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa, 2004a.

COELHO, S.T.; VELAZQUEZ, S.M.S.G.; MARTINS, O.S.; COSTA, D.F.; BASAGLIA,F.; BACIC, A.C.K.; **Instalação e Testes de uma unidade de demonstração de geração de energia elétrica a partir de biogás de tratamento de esgoto.** Centro Nacional de Referência em Biomassa – CENBIO, referente ao Projeto ENERG-BIOG – “Instalação e Testes de uma Unidade de Demonstração de Geração de Energia Elétrica a partir de Biogás de Tratamento de Esgoto”. 2004b

COSTA, D. F. **Biomassa como fonte de energia, conversão e utilização.** (Monografia). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

COSTA, D. F.. **Geração de energia elétrica a partir do biogás do tratamento de esgoto.** Universidade de São Paulo-USP. Programa de Interinidades de Pós-Graduação em energia. 194p. 2006

COSTENARO, R.; CUSTODIO, R.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. In: XVIII Congresso Interno de iniciação Científica da Unicamp. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – 2010

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 370p. 2000

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review. **Chemosphere**, v. 25, p. 1049-1070, 2005.

DAMGHANI A. M.; SAVARYPOUR G.; ZAND E.; DEIHIMFARD R. Municipal solid waste management in Tehran: Current practices, opportunities and challenges. **Waste Management**. v 28, p. 929-934, 2008.

DE MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W. **Controle da Poluição atmosférica** ENS/UFSC. Unidade VII, 93p, 2007

DELMÉE, G. J. **Manual de medição de vazão**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 476p. 1983

DENG, L.; CHEN, H.; CHEN, Z.; LIU, Y.; PU, X. SONG, L. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater. **Bioresource Technology**, 100, p.5600-5608; 2009

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.

DIAS, G. F. **Pegada Ecológica e Sustentabilidade Humana**. São Paulo: Gaia, 257p. 2002

DIAS, V. C. F.; **Estudo das emissões de biogás nos aterros sanitários de Içara e Tijuquinhas** (Dissertação) Mestrado em engenharia Ambiental. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2009.

DÍAZ, Eva et al. Comparison of Adsorption Properties of a Chemically Activated and a Steam-Activated Carbon, Using Inverse Gas Chromatography. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 173-181, 2005.

DÍAZ, I.; LOPES, A.C.; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, **Bioresource Technology**. v. 101. p. 7724-7730, 2010.

DINESAN, D.; VIJAYAN, N. A Comparative Study on H<sub>2</sub>S Removal from Process Air using Coirpith and Granular Activated Carbon. **10th National Conference on Technological Trends** , 2009.

DING, L.P.;BHATIA, S.K. LIU,F. Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory. **Chemical Engineering Science** v.57 p.3909 – 3928, 2002

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S.; J. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *Hazard. Mater*, v.150, p.737-746, 2008.

DO,D.D.; WANG.K; A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. **Carbon** Vol. 36, No. 10, p. 1539–1554, 1998.

ELSAYED, Y.; SEREDYCH, M.; DALLAS,A.; BANDOSZ,T. Desulfurization of air at high and low H<sub>2</sub>S concentrations. **Chemical Engineering Journal**. 155 p.594–602, 2009

EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources** , Washington, DC, USA, 2010.

ESMAP. **The world bank handbook for the preparation of landfill gas to energy projects in Latin America and the Caribbean**. Waterloo, Ontario, 2004.

ESTEVEZ I.A.A.C., LOPES M.S.S, NUNES P.M.C., MOTA J.P.B. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. **Sep Purif Technol**. 2008;

FILHO, L.F.de B., **Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Dissertação) 218p. Mestrado em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2005.

FIorentin, O. **Uma proposta de consórcio para gerenciamento de resíduos sólidos urbanos na unidade de receita da costa oeste pela companhia de saneamento do Paraná.** 2002, 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FLETCHER, A.J.; ASHLEIGH, J.; YAPRAK YUZAK, K. THOMAS,M.; Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. **Carbon** v. 44 p.989–1004 2006.

FUNGARO, D. A.; BORRELY,S.I.; MAGDALENA, C. P. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante remazol vermelho rb sobre zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, EBA – 8º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2010.

GARCILASSO, V. P.; VELÁZQUEZ, S. M.; COELHO, S. T.; **Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Proveniente de Aterro Sanitário - Estudo de Caso.** Temário: Meio Ambiente e Mudanças Climáticas/Ambiental. p.1249-1261. 2009

GLASS, C.; CHIRVA, E.M.N.; BOZZI, D.; Biogas Production from Steam-Treated Municipal Solid Waste Wastewater. **Environmental Engineering Science.** V. 22, (4), 2005

GOMES, L.P. (coord.). **in: Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras.** GOMES L. P.; CANTANHEDE, A. L. G.; AMORIM, A. K. B.; CASTILHOS JR., A. B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J. A.; JUCÁ, J. F. T.; LANGE, L. C.; LEITE, V. D., eds.Rio de Janeiro: ABES, v. 1, p. 97-139. 2009

GOMES, L. P.; MARTINS, F. B. Projeto, implantação e operação de aterros sustentáveis de resíduos sólidos urbanos para municípios de pequeno porte. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para municípios de pequeno porte.** Rio de Janeiro: ABES, RIMA, p.51-105, 2003



GURSES, A.. The Investigation of Adsorption Thermodynamics and Mechanism of a Cationic Surfactant, CTAB, Onto Powdered Active Carbon. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 57-66, 2003.

HAZOURLI, S.; ZIATI, M.; HAZOURLI, A. Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue:-Example of date stones. **Physics Procedia**. 2009

HERNANDEZ, S.P.; SCARPA, F.; FINO, D.; CONTI, R. Biogas purification for MCFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2011.

HIEMENZ, P.C.; RAJAGOPALAN, R.; **Principles of colloid and surface chemistry**. 3rd ed. rev. and expanded New York: Taylor & Francis, 650p. 1997

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Ka Yee; McKay, Gordon; Yeung, King Lun. Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica. **Langmuir**, v. 19, p. 3019-3024, 2003.

HOWARD, J.R. **Fluidized Bed Technology: Principles and Applications**. Ed. Adam Hilger. Bristol. 1989.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. PNSB 2008: **abastecimento de água chega a 99,4 % dos municípios, coleta de lixo a 100 %, e rede de esgoto a 55,2 %**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em [http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=1691&id\\_pagina=1](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1691&id_pagina=1). Acesso em mar 2013

\_\_\_\_\_. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2000**. Rio de Janeiro: IBGE, 397 p., 2002.

ICLEI - Governos Locais pela Sustentabilidade. **Manual para aproveitamento do biogás**: volume um, aterros sanitários. Secretariado para América Latina e Caribe, Escritório de projetos no Brasil, São Paulo, 2009.

IMAM A.; MOHAMED B.; WILSON D. C.; CHEESEMAN C. R. Solid waste management in Abuja, Nigeria, **Waste Management**, v 28, p. 468-472, 2008.

ISMADJI, S. et al. Activated Carbon from Char Obtained from Vacuum Pyrolysis of Teak Sawdust: Pore Structure Development and Characterization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1364-1369, 2005.

JUANG, Ruey-Shin; TSENG, Ru-Ling; WU, FENG-CHIN. Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. **Adsorption**, v. 7, p. 65-72, 2001.

JUCÁ, J. F. T.; GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. Processos e Monitoramento da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Petrópolis - RJ: PROSAB, cap. 3, p.65–108. 2006

KANG, J. W.; JEONG, C. M.; KIM, N. J.; KIM, M. I.; CHANG, H. N. On-site removal of H<sub>2</sub>S from biogas produced by food waste using an aerobic sludge biofilter for steam reforming processing. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, p. 505-511. 2010.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M.M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.

KÄMPF, AN, HAMMER, PA, KIRK, T. Effect of the packing density on the mechanical impedance of root media. **Acta Horticulturae**. v.481, n.2, p.689 - 694. 1998

KOHL, A. & R. NEILSEN. **Gas Purification**. Golf Publishing Company, Houston,Texas: 1395 p.1997.

LIMA, Paulo Cesar Ribeiro. **Biogás da suinocultura: Uma importante fonte de geração de energia**. Consultoria Legislativa, Portugal, 2007.

LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado.** Estudo comparativo. 2004. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de aplicações em tecnologia nuclear). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares autarquia associada a Universidade de São Paulo. SP, 2004.

LASHOF, D.A. **The use of global warming potentials in the Kyoto protocol.** *Clim. Change*, **44**: 423–425. 2000

LASTELLA, G.; TESTA, C.; CORNACCHIA, G.; NOTORNICOLA, M.; VOLTASIO, F.; SHARMA, V. K. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. **Energy conservation and Management**, 43, 1, 63-75; 2002

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic Analysis for the Removal of a Reactive Dye from Aqueous Solution Onto Hydrotalcite by Adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LEE, E.Y.; LEE, N.Y., CHO, K., RYU, H.W.; Removal of Hydrogen Sulfide by Sulfate-Resistant Acidithiobacillus thiooxidans AZ11. **Journal of bioscience and bioengineering**, The Society for Biotechnology, Japan Vol. 101, No. 4, 309–314. 2006

LIMA, J. D. **Gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil.** João Pessoa: ABES, 2001.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size, **Carbon**, vol. 40, p. 989-1002, 2002.

MA, Y.; YANG, B.; ZHAO, J. Removal of H<sub>2</sub>S by Thiobacillus denitrificans immobilized on different matrices. **Bioresource Technology**, 2041–2046. 2005

MAINIER, F.; & VIOLA, E.D.M.; , O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. Universidade Federal Fluminense, In: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT. 2005

MAGALHAES, E.A.; SOUZA, S.N.M.; AFONSO, A.D.L.; RICIERI, R.P.; Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás. **Acta Scientiarum. Technology**. 2004

MAKARUK, A. MILTNER, M., HARASEK, M. A. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**. Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, 2010.

MASSCHELEIN, W. J. (1992). “**Adsorption**.” In: Unit Processes in Drinking Water Treatment, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363.

Mc BEAN, W. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid Waste Landfill Engineering and Design**. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 521 p. 1995

McKAY, Gordon. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, p. 759-772, 1982.

MEIRELES, C.S.; RODRIGUES FILHO, G. et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, n. 3, p. 954-61. mai. 2010.

MERCADO, Álvaro Guzmán. **Remoção de Sulfeto de Hidrogênio de Biogás em Instalação de Piloto com Óxido de Ferro** (Dissertação de mestrado). Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

METCALF & EDDY, INC.; TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

MILARÉ, E. **Direito do Ambiente: doutrina, jurisprudência, glossário**. 4ª. ed. rev., atual. e ampl. – São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, p. 282-83, 2005.

MILLS, I.; CVITAS, T.; HOMANN, K.; KALLAY, N. KUCHITSU, K. **Quantities, units and symbols in physical chemistry**. 2 ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 165p. 1993

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). **Status atual das atividades de projeto de MDL no Brasil e no mundo**. Disponível em:

<[www.mct.gov.br/index.php/content/view/30317.html](http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/30317.html)> Acessado em janeiro de 2013.

MONTEITH, H.; BELAND, M. PARKER, W. Assessment of economic viability of digester gás cogeneration at Canada's largest waste water treatment plants. In: **Proceedings of the 34<sup>th</sup> Water Environment Association of Ontario Annual Conference**, Huntsville, Ontario. 2005

MONTEIRO, J. H. P. et. al. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Coordenação técnica Victor Zular Zveibil. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MOREIRA, R.F.P.M.; OBERZINER, A.L.B.; SOARES, J.L.; Estudo Da Adsorção De CO<sub>2</sub> Em Carvão Mineral Catarinense. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, UNICAMP. 2005

MSDS 1996. **Material Safety Data Sheet for Hydrogen Sulfide**. Murray Hill, NJ: BOC Gases. 1996

MUCHE, Helmut & ZIMMERMAN, Harald. “**Purification of biogás**”. A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien – GATE, pag 25,1985.

MUYLAERT, M. S. (coord.) AMBRAM, R.; CAMPOS, C. P.; MONTEZ, E. M.; OLIVEIRA, L.B **Consumo de Energia e Aquecimento do Planeta - Análise do mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL - do Protocolo de Quioto - Estudo de Caso**. 247 p. Rio de Janeiro: Ed. COPPE, 2000.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes

contendo fenol (Tese) 166p. Doutorado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo. 2010

NAGL, Gary. **Controlling H<sub>2</sub>S emissions**. Chemical Engineering, March, p.125. 1997.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from Water by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, p. 47-58, 2002.

NEVES, M. **Efeitos do H<sub>2</sub>S nos seres humanos**. News.N0 29.agosto.2p. 2008.

NISSIM, I.; SHOHAT, T.; INBAR, Y. From dumping to sanitary landfills – solid waste in Israel. **Waste Management**, v. 25, p. 323-327, 2005.

NOURI, Sirous. HAGHSERESTH, F. Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon. **Adsorption**, v. 10, p. 69-77, 2004.

OLIVERA, M.H.A.; **Cinética e Equilíbrio de Adsorção para Armazenamento de Gás Natural**. 2004, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, 2004.

OLIVEIRA, M. V. C. & CARVALHO A. R. **Princípios Básicos do Saneamento do meio** / 6 ta Ed. – São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, E.A.; **Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. (Tese) 145p. Doutorado em Química, Universidade Estadual de Maringá. Paraná, Maringá. 2007.

OLIVEIRA, L.B.; HENRIQUES, R.M.; PEREIRA JUNIOR, A.O.; Use of wastes as option for the mitigation of CO<sub>2</sub> emissions in the Brazilian power sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.14, p. 3247–3251. 2010

OYARZÚN, P.; ARANCIBIA, F.; AROCA, E.G.; Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioeparus*. **Process Biochemistry** 39, 165–170, 2003

ÖZACAR, Mahmut; SENGİL, I. Ayhan. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 211-224, 2003.

ÖZACAR, Mahmut; SENGÝL, I. Ayhan. Two-Stage Batch Sorber Design Using Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Metal Complex Dyes Onto Pine Sawdust. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, p. 39-45, 2004.

ÖZCAN, A. Safa; ÖZCAN, Adnan. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

PECORA, V., **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP** – Estudo de Caso (Dissertação) Mestrado em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 2006.

PELCZAR JUNIOR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, v. 1. 1997

PELEKANI, Costas; SNOEYINK, Vernon L. Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: the Importance of Pore Size Distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423-1436, 2000.

PELLERIN, R.A.; WALKER, L.P.; HEISLER, M. G. ; FARMER, G.S. Operation and performance of Biogas-Fueled Cogeneration Systems. **Energy in Agriculture**, 6:295-310. 1988

PERRIN, A.; CELZARD, A. MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Methane Storage within Dry and Wet Active Carbons: A Comparative Study, **Energy & Fuels**, vol. 17, p. 1283-1291, 2003.

PHILLIP JR., A.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. Uma introdução a questão ambiental. In: PHILIPPI, A. Jr, ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. (Orgs.) **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri: Manole, 2004.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills: EPA/600/2-86/73. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1986.

RAMÍREZ, M; GÓMEZ, J. M.; AROCA, G.; CANTERO, D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thiooparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. **Bioresource Technology**, 100, 4989-4995; 2009

RAUTENBACH, R. DAHM, W. Gas permeation—module design and arrangement, **Chem. Eng. Process**. 1987

RASI, S.; LANTELA, J.; RINTALA, J.; Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. **Energy Conversion and Management** ed. 52 pg. 3369–3375 University of Jyväskylä, Department of Biological and Environmental Science, P.O. Box 35, FI-40014, Finland, 2011.

REICHERT, G. A. (Manual) **Projeto, Operação e Monitoramento de Aterros Sanitários**, 109 p. 2007

RYCKEBOSCH et al. Techniques for transformation of biogas to biomethane – a review. **Biomass and bioenergy** 2011.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p.119-124, 2002.

ROSS, C.C., DRAKE, T.J., **The handbook of biogas utilization**, U.S. Department of Energy Southeastern Regional Biomass Energy Program Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama, Second Edition, 1996.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.



LA ROVERE, E.L.; SOARES, J.B.; OLIVEIRA, L.B.; LAURIA, T. Sustainable expansion of electricity sector: Sustainability indicators as an instrument to support decision making. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.14 p.422–429 2010

SALIM, K.G.; **Oxidação passiva do metano em ensaios de coluna simulando camadas de cobertura de aterros sanitários.** Dissertação de mestrado. UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2011.

SCHNEIDER, V. E. et al. **Manual de Gerenciamento de Resíduos Sólidos de Serviços de Saúde.** São Paulo: CLR Balieiro, 319 p., 2001.

SHAWABKEH, Reyad A.; TUTUNJI, Maha F. Experimental Study and Modeling of basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 111-120, 2003.

SCHNEIDER, E. L.; **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** (Dissertação) 93p. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná. Cece – Centro De Engenharias e Ciências Exatas. Toledo/ PR 2008.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás.** (Dissertação) 103p. Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2009

SILVA, T. N.; CAMPOS, L. M. S.; Avaliação da produção e qualidade do gás de aterro para energia no aterro sanitário dos bandeirantes. **Engenharia Sanitaria e ambiental.** Vol.13 - (1), pag. 88- 96. 2008

SITTHIKHANKAEW, R.; PREDAPITAKKUN, S.; KIATTIKOMOL, R.; SUDHIBHUMI P.; ASSABUMRUNGRAT, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption by using Alkaline Impregnated Activated Carbons for Hot Fuel Gas Purification. 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. **Energy Procedia.** 2011

SNIS – Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos.** Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Ministério das Cidades, 2009.

SNOEYINK, V. "Adsorption of organic compounds." In: **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 781-867, 1990.

SYED, M; SOREANU, G.; FALLETTA, P; BÉLAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. **Canadian biosystems engineering**. 2006

SOARES, A.G., **Adsorção De Gases Em Carvão Ativado De Celulignina**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 2001

SOREANU, G.; BÉLAND, M.; FALLETTA, P.; EDMONSON, K.; SETO, P. Investigation on the use of nitrified wastewater for the steady-state operation of a biotrickling filter for the removal of hydrogen sulphide in biogas. **Journal of environmental engineering and science**, 7, 543-552; 2008

TAMAI, Hisashi et al. Dye Adsorption on Mesoporous Activated Carbon Fiber Obtained from Pitch Containing Yttrium Complex. **Carbon**, v. 37, p. 983-989, 1999.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F.L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4th edition. McGraw- Hill Companies: New York, 2003.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova** vol.24 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2001

TOMASI, C.; BARANTIERI, M.; BOSIO, B.; ARATO, E.; Process analysis of a molten carbonate fuel cell power plant fed with a biomass syngas. **J Power Sources** v.157:p.765 2006

TRUONG, N. & ABATZOGLOU. A H<sub>2</sub>S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Université de Sherbrooke, 2500 boul. Université, Sherbrooke, QC, Canada J1K 2R1 **Biomass and Bioenergy**.2005

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Air emissions from municipal solid waste landfills – background information for proposed standards and guidelines. Emissions Standards Division.** EPA. Mar, 11. de 1991.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2008

WANG, L.; CAO,B.; WANG,S.; YUAN,Q. H<sub>2</sub>S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: Experiment and modeling. **Chemical Engineering Journal** v.118 p.133–139, 2006

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; J. **Sanitary Engineering** v. 89.1963

WELLINGER A.; LINBERG A. Biogas upgrading and utilization – IEA Bioenergy Task 24. Paris, France: **International Energy Association**; 2000.

WIESE, A.; KLEINEIDAM, P.; SCHALLENBERG, K.; ULRICH, A.J.; KALTSCHMITH, M. Renewable Power generation – a status report. **Renewable energy focus.** 2010.

YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes.** Stoneham, MA, Butterworth Publishers: 352 p.1987.

YAMASHITA, T. Relatório de Ensaio - “**Certificado de Análise da Composição do Biogás – PUREFA**”. São Paulo. WHITE MARTINS, 2004.

YANG, Xiao-Yan; AL-DURI, Bushra. Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 15-23, 2001.

YANG, Xiaoyan; AL-DURI, Bushra. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU,D.; YUAN,Q.; Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated

activated carbon under anaerobic conditions. **Journal of Hazardous Materials** v.153 p.1193–1200, 2008.

ZAGUINI, M.F. **Estudo da produção de biogás no aterro sanitário Canhanduba – Itajaí / SC, e o potencial para aproveitamento energético.** Trabalho de conclusão de curso. Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

ZANTA, M. Z.; MARINHO, M. J. M. R.; LANGE, L. C.; PESSIN, N. Resíduos Sólidos, Saúde e Meio Ambiente: Impactos Associados aos Lixiviados de Aterro Sanitário. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** Petrópolis - RJ: Sermograf Artes Gráficas e Ed. Ltda., 494 p., 2006.

ZICARI, S. M.. **Removal of hydrogen sulfide from biogás using cow-manure compost,** Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

APENDICE A - Cálculo para verificação de erro de medição de uso do rotâmetro para N<sub>2</sub> em mistura de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

O gás sintético a ser utilizado é uma mistura de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, sendo:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 200 \text{ ppmv}$$

$$[\text{N}_2] = \text{balanço (ou 999.800 ppmv)}$$

Ambas as concentrações valem para:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 21,1 \text{ oC}$$

Para se medir a vazão de uma mistura gasosa sintética, contendo em sua composição H<sub>2</sub>S e maioria de N<sub>2</sub>, em um rotâmetro inicialmente especificado apenas para N<sub>2</sub>, deve-se proceder ao cálculo de um fator de correção de densidade do gás. O fator (F) é dado pela seguinte expressão:

$$F = \sqrt{\frac{D_0}{D_1}}$$

D<sub>0</sub> = Densidade do gás para o qual o rotâmetro foi dimensionado;

D<sub>1</sub> = Densidade do gás nas novas condições normais (se utilizar outro gás).

Cálculo da densidade do gás para o qual o rotâmetro foi dimensionado – N<sub>2</sub>

Para T = 21,1 oC e P = 1 atm

$$PV = nRT$$

onde:

P é a pressão (atm)

V é o volume (l)

n é o número de mols

R é a constante universal dos gases = 0,082

T é a temperatura (K)

E para:

$$n = \frac{m}{MM}$$

m é a massa (g)

MM é a massa molecular (g/mol) → para o N<sub>2</sub>: MM = 28 g/mol

Com isso, temos que a densidade do gás a 21,1 oC e 1 atm é de:

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{MM} RT$$

$$\frac{m}{V} = \frac{MM \cdot P}{RT}$$

$$\frac{m}{V} = 1,16045 \text{ g/l} = 1,16045 \text{ kg/m}^3$$

Cálculo da densidade do gás sintético (H2S a 200 ppmv + N2 - balanço)

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{1}{0,082 \cdot (273,15 + 21,1)}$$

$$\frac{n}{V} = 0,04144 \text{ mol/l} = 41,44 \text{ mol / m}^3$$

$$1 \text{ ppmv} = 41,44 \text{ E-6 mol/m}^3$$

Sulfeto de Hidrogênio - H2S (MM = 34,064 g/mol)

$$\rightarrow 200 \text{ ppmv} = 0,0082890 \text{ mol/m}^3 = 0,2823549 \text{ g/m}^3$$

Nitrogênio - N2 (MM = 28 g/mol)

$$\rightarrow 999.800 \text{ ppmv} = 41,4364755 \text{ mol / m}^3 = 1.160,2213150 \text{ g/m}^3$$

Para tanto, para 1 m<sup>3</sup> de gás, temos que o peso total de moléculas de H2S e N2 é:

$$P_{\text{total}} = 0,2823549 + 1.160,2213150$$

$$P_{\text{total}} = 1160,5036699 \text{ g}$$

Com isso, a densidade D1 da mistura a ser lida no rotâmetro é de:

$$D1 = 1160,503669 \text{ g/m}^3$$

Cálculo do Fator

$$F = \sqrt{\frac{D_0}{D_1}}$$

$$F = \sqrt{\frac{1,16045}{1,16050}}$$

$$F = \sqrt{\frac{1,16045}{1,16050}}$$

$$F = 0,999978 \cong 1,0$$

Conclusão: Não há necessidade de se corrigir a vazão lida no rotâmetro, visto que o fator de correção pode ser considerado como unitário.

## APENDICE B - Correção de leitura do rotâmetro para temperaturas diferentes daquelas para o qual o rotâmetro foi calibrado

Para

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

onde:

P é a pressão

V é o volume

N é o número de mols

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

Temos que:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

E considerando que:

$$P_{\text{OPERAÇÃO}} = P_{\text{ROTÂMETRO}} = 1 \text{ atm}$$

Temos:

$$\frac{n \cdot R \cdot T_{\text{OPERAÇÃO}}}{V_{\text{OPERAÇÃO}}} = \frac{n \cdot R \cdot T_{\text{ROTÂMETRO}}}{V_{\text{ROTÂMETRO}}}$$

$$\frac{T_{\text{OPERAÇÃO}}}{V_{\text{OPERAÇÃO}}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{V_{\text{ROTÂMETRO}}}$$

Para leitura no rotâmetro:

$$V_{\text{ROTÂMETRO}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{T_{\text{OPERAÇÃO}}} \times V_{\text{OPERAÇÃO}}$$

Como o volume pelo tempo é a vazão:

$$Q = \frac{V}{t}$$

Rearranjando a equação, temos:

$$Q_{\text{ROTÂMETRO}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{T_{\text{OPERAÇÃO}}} \times Q_{\text{OPERAÇÃO}}$$



### APENDICE C - Transformações ppmv para mol

$$M = m / PM * V$$

$$\rightarrow PM \text{ H}_2\text{S} = 34$$

$$\rightarrow 1 \text{ ppmv} = 1 \text{ mg/kg} = 0,001 \text{ g/l}$$

Então:

$$M = 0,001 \text{ g} / 34 * 1 \text{ L}$$

$$M = 0,000294 \text{ M / L}$$

$$K_{\text{Henry}} = C_{\text{aquoso}} / C_{\text{gasoso}}$$

$$\rightarrow K_{\text{H}} \text{ para H}_2\text{S} = 0,09961 \text{ atm}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ mol} \text{ (é uma constante)}$$

$$\rightarrow C_{\text{aquoso}} \text{ é } 0,000294 \text{ mol.L}$$

Então:

$$C_{\text{gasoso}} = 0,000294 / 0,09961 = 0,0002951 \text{ mol.m/L}$$

Considerando:

$$P = n/v \times R \times T$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 0,008314 \text{ kJ.k}^{-1} \text{ .mol}^{-1}$$

E  $n/v$  = Concentração do gás

Obras consultadas:

RODRIGUES, A.C. **Estimativa Da Taxa de Emissão De Sulfeto de Hidrogênio em Lagoa Anaeróbia No Tratamento De Esgotos Domésticos** (Dissertação) 107p. Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2011.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P. M. (Philip M.); IMBODEN, Dieter M. **Environmental organic chemistry**. New York: J. Wiley, 681p. 1993

## APENDICE D – Coleta de dados em campo

Com o objetivo de se avaliar a situação real de emissão de biogás em aterro sanitário, foram feitas algumas medições nos drenos disponíveis do Aterro Sanitário de Canhanduba, em Itajaí/SC, para se proceder a caracterização básica do biogás emitido pelos drenos.

- Local

O Aterro Sanitário de Canhanduba está localizado na cidade de Itajaí, estado de Santa Catarina – Brasil. Antes da década de 90, o local no bairro Canhanduba era usado apenas como lixão. Em 1991 foram feitas melhorias no local, tais como serviços de terraplenagem, drenagem do resíduo, aplicação de uma camada de argila na área utilizada, entre outros. Deste modo, o local continuou a ser operado, mas desta vez como um aterro controlado - sem impermeabilização de base ou tratamento de líquidos. Este aterro controlado foi encerrado com uma cobertura final com camada de solo mais espessa, tendo sido instaladas calhas de drenagem pluvial para serem escoamento da água da chuva, junto com o lixiviado produzido. A empresa AMBSC é a atual gestora do local, tendo assumido o controle do antigo lixão em 2003, e sido responsável pela recuperação e transformação do antigo depósito em aterro sanitário, implantado finalmente em 2005. A perspectiva da vida útil do aterro sanitário é de 23 anos. O projeto previu um processamento inicial de 276,76 toneladas por dia de resíduos domésticos e 17,60 toneladas por mês de resíduos de serviços de saúde.

Foram levantados alguns dados gerais sobre as características do Aterro Sanitário de Canhanduba com a empresa gestora dos serviços de coleta e disposição. Além de solo de baixa permeabilidade, o aterro possui meio metro de argila compactada, seguido por geomembrana de polietileno de alta densidade, que promove a impermeabilização de toda a área. A camada posterior é formada por uma brita muito fina e drenos para a drenagem do lixiviado, para então ser feita a disposição do resíduo que é compactado (AMBSC, 2012). Atualmente o gás gerado no aterro é drenado, através de um sistema de tubos especialmente instalados atravessando o maciço e indo até a superfície do aterro. No topo dos drenos de gás verticais se dá sua exaustão e queima, quando o gás metano em contato com o oxigênio se transforma em vapor d'água e gás carbônico. Zaguini (2009) realizou o levantamento em campo de 28 drenos no aterro sanitário de Canhanduba, ao longo de 10 campanhas, onde foram medidas a vazão e concentração dos gases que compunham

o biogás. Estes dados são úteis para comparações com as leituras realizadas nesse trabalho.

O aterro recebe os resíduos das cidades de Itajaí e da cidade vizinha, Balneário Camboriú. O recebimento de resíduos no aterro sanitário está numa média de 8,5 toneladas de resíduos por mês, aumentando para aproximadamente 12 toneladas no período de alta temporada, durante os meses de verão (AMBSC, 2012).

- Seleção de drenos e coleta de dados em campo

Com a ajuda da equipe técnica da AMBSC, foram selecionados os drenos de maior atividade no aterro, que foram rapidamente identificados por estarem visivelmente queimando quantidade mais significativa de gás. Comparando com dados de Zaguini (2009), verificou-se a mudança de configuração do aterro, que devido sua dinâmica de recebimento de resíduos, está sempre alterando a localização e atividade de drenos. Após a seleção, os responsáveis técnicos apagaram os drenos que estavam queimando o biogás, com a ajuda de uma manta térmica de espuma, abafando o dreno para que com a falta de oxigênio ele apagasse, como mostra na Figura 1.

Figura 1 -. Fotos de passos para coleta de dados no aterro sanitário. 1 – Técnico apagando o dreno; 2- Envolvimento do dreno por lona térmica para acoplar o aparelho GEM 2000 e medir as concentrações; 3- Coleta de dados de temperatura com o termo-anemômetro.



Após o apagamento da chama, seguiu-se a caracterização dos gases, com análise qualitativa da concentração dos gases presentes no biogás. As medições das concentrações dos gases presentes no biogás foram realizadas com uso do aparelho GEM 2000 da marca *Landtec*. O aparelho mede as concentrações a partir de sensores acoplados no

interior do mesmo. Os gases de interesse das medições foram o metano ( $\text{CH}_4$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). As análises dos gases foram realizadas através da coleta de aproximadamente 50 ml dos gases por um período de 40 segundos em cada ponto de amostragem, realizadas através de uma agulha acoplada à mangueira de captura dos gases do analisador. Na mangueira de coleta de gases foi acoplado um pequeno filtro para evitar que partículas sólidas e umidade penetrassem no equipamento ocasionando possíveis problemas operacionais.

O aparelho utilizado para a mensuração da temperatura do gás é termoanemômetro compensado modelo TA 45, da marca *Airflow Instruments*. Após a obtenção dos dados com o termoanemômetro, o tubo de PVC foi recolhido e no bocal foi acoplado um “cap” de PVC com um orifício no centro de aproximadamente 2cm, para evitar perda dos gases por escape. Neste orifício foi acoplada a mangueira do aparelho GEM 2000, que faz a sucção dos gases para o aparelho e realiza a medição.

Os valores encontrados nas coletas estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de leituras realizadas em campo (%).

	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{S}$ (ppmv)
Dreno 1	47,1	32,5	3,2	3
Dreno 2	42,5	30,9	4,7	3
Dreno 3	58,4	41,0	0,9	32
Dreno 4	38,9	27,3	7,1	8
Dreno 5	46,3	32,2	4,2	4
Dreno 6	47,6	33,2	4,1	4

Zaguini (2009), em um estudo no mesmo aterro, encontrou valores que variaram em sua maioria de 0 a 40 ppmv também, com os maiores valores aparecendo nas duas campanhas de março, e apenas uma medição de 86 ppmv em um dreno em uma campanha de março daquele ano. Os valores de metano se assemelharam. Glass et al. (2005) também encontraram valores parecidos de composição de metano em um aterro, bem como Dias (2009), que encontraram uma média de concentração para esse gás de 47%. Já para  $\text{H}_2\text{S}$ , os valores também variaram mais entre as campanhas, com um intervalo de 6 a 60 ppmv.

Filho (2005) também encontrou valores semelhantes para sulfeto de hidrogênio em estudo de gases nos aterros de Nova Iguaçu e Terra Brava (RJ). Para o gás metano, os valores encontrados também foram mais semelhantes, não se diferenciando tanto entre os drenos e épocas do ano, porém para o sulfeto de hidrogênio o autor encontrou valores que variam de 0 a 100 ppmv de H<sub>2</sub>S.

Silva e Campos (2008) realizaram uma avaliação da produção e qualidade do gás no Aterro Sanitário dos Bandeirantes, pensando-se na geração de energia. Os valores médios encontrados para metano foram de 47,68 % (DP ± 2,45), e para oxigênio uma media de 1,26 % (DP ± 0,41). Os autores concluíram que poços com uma profundidade intermediária (20 – 30 metros) tiveram os maiores vazões e teor de metano do gás extraído. Eles também sugeriram que grandes movimentações do aterro podem afetar os drenos verticais e horizontais internos, tendo por consequência um caminhamento diferenciado do biogás, implicando uma captação não diretamente relacionada às profundidades perpassadas, o que pode alterar valores de leitura.