

1328 - TESTE DE ADSORÇÃO DE H₂S EM FASE GASOSA PARA ADSORVENTES À BASE DE ÓXIDO DE FERRO

Juliana Mattos Bohrer Santos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestre e Doutoranda em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Coordenadora de Pesquisa & Desenvolvimento na Brandt Meio Ambiente.

Ana Júlia Rodrigues Ferreira⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pelo Centro Universitário de Belo Horizonte (UNIBH). Assistente Ambiental na Brandt Meio Ambiente.

Emanuel Manfred Freire Brandt⁽³⁾

Químico Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto. Doutor em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Diretor técnico na Brandt Meio Ambiente. Professor do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Luciano Mattos Jardim Costa⁽⁴⁾

Arquiteto e Urbanista pela PUC-MG e pós-graduado em gestão de projetos de engenharia pelo Instituto de Educação Continuada da PUC-MG. Diretor de operações da Óxido de Ferro Rio Acima.

Rodrigo Guimarães Wanderley Costa⁽⁵⁾

Administrador pela PUC-MG com pós-graduação em análise de negócios e informações pelo Instituto de Educação Tecnológica (IETEC), e em economia das telecomunicações pelo (UNIEMP-USP). CEO da empresa Óxido de Ferro Rio Acima.

Endereço⁽¹⁾: Alameda do Ingá, 89 - Vale do Sereno, Nova Lima/MG - CEP: 34006-042 - Brasil - Tel: (31) 3071-7012 - e-mail: juliana.santos@brandt.com.br

RESUMO

Um dos objetivos do tratamento do biogás consiste em reduzir as concentrações de sulfeto de hidrogênio (H₂S), de forma a evitar problemas de corrosão nos sistemas de produção de energia. De maneira geral, a adsorção se destaca entre as técnicas utilizadas para remoção do H₂S de correntes gasosas, por ser uma técnica simplificada e possibilitar a remoção seletiva do H₂S com elevadas eficiências. Existem diversos tipos de adsorventes disponíveis no mercado para a remoção de H₂S, tais como zeólitas, materiais carbonáceos e óxidos metálicos. No entanto, a comparação da eficiência desses adsorventes ainda é limitada pela ausência, na literatura, de padronização dos testes de adsorção em fase gasosa utilizados para determinação das capacidades de adsorção do adsorvente. Nesse contexto, o presente estudo buscou a ampliação do conhecimento sobre a aplicação de métodos para os testes de adsorção de H₂S em fase gasosa, visando contribuir para a padronização dos testes e a comparação das eficiências dos adsorventes utilizados para o tratamento de biogás. Para isso, foi calculada a capacidade de adsorção para a condição de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, através do ajuste dos dados experimentais das curvas de ruptura (obtidas para diferentes concentrações de H₂S) aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que essa metodologia consegue minimizar a influência de dois dos fatores que não estão relacionados às características do adsorvente, como concentração inicial do adsorvato e velocidade espacial do gás. Considerando que esses fatores sofrem grande variação nas aplicações reais e nos estudos reportados na literatura, a ampliação do uso da metodologia empregada nesse trabalho pode contribuir para diminuir as incertezas com relação aos resultados de capacidade de adsorção analisados e permitir uma melhor comparação entre o desempenho de diferentes adsorventes.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Dessulfurização, Aproveitamento energético, Controle de odores.

INTRODUÇÃO

O uso do biogás como alternativa energética renovável está amplamente difundido mundialmente e consiste na transformação de sua energia química em energia térmica, elétrica ou mecânica. Todavia, o aproveitamento energético do biogás está usualmente condicionado a uma etapa prévia de tratamento, a depender do uso pretendido e da tecnologia de aproveitamento utilizada. A necessidade da adoção de um sistema de purificação surge, principalmente, no sentido da remoção ou redução da concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) presente no biogás, a fim de evitar problemas de corrosão dos equipamentos de conversão de energia.

Dentre as técnicas de dessulfurização existentes, a adsorção tem sido umas das mais utilizadas em plantas de biogás, principalmente por ser uma técnica de simples implantação e operação, bem como possibilitar a remoção seletiva do H_2S com elevadas eficiências [1;2;3]. A dessulfurização por adsorção ocorre em colunas de leito fixo preenchidas com material granular (adsorvente). Dependendo do adsorvente utilizado, a coluna de adsorção deve ser precedida de uma unidade de remoção de umidade.

Durante o processo de adsorção, as concentrações de H_2S na fase gasosa e na fase sólida variam com o tempo e com a posição no leito. Inicialmente, a transferência de massa ocorre preferencialmente próximo da entrada da coluna, e a concentração do H_2S no biogás é reduzida a zero antes do final do leito ser atingido [4]. Após um período de tempo, a fração do adsorvente que se encontra próximo à entrada da coluna satura, dessa forma a maior parte da transferência de massa ocorre mais distante da entrada e o gradiente de concentração assume o formato de S (**Figura 1**). A zona de transferência de massa é caracterizada pela maior variação das concentrações de H_2S , ocorrida quando os valores de C/C_0 variam entre 0,05 e 0,95. A relação C/C_0 é a razão entre a concentração final (C), após a coluna de adsorção, e a concentração inicial do H_2S no biogás (C_0) [4].

A curva apresentada na **Figura 1** é denominada curva de ruptura ou curva de *breakthrough*. Nos tempos iniciais (t_1 e t_2), a concentração final de H_2S na saída do leito é praticamente zero. Em sistemas de geração de energia a partir do biogás, o fluxo gasoso é redirecionado para uma nova coluna de adsorção no momento em que a concentração de H_2S no biogás atinge o ponto de ruptura, que é normalmente representado pela concentração relativa (C/C_0) de 0,05 ou 0,10, a depender dos requisitos dos equipamentos de conversão de energia [4].

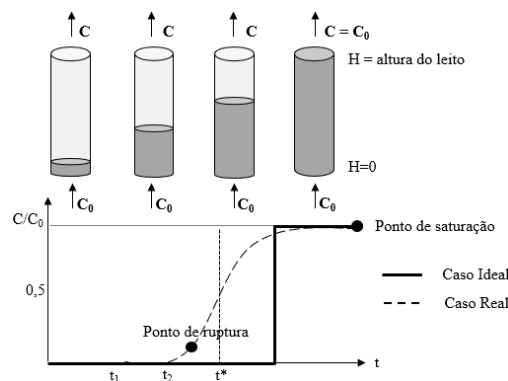


Figura 1: Curva de ruptura: caso real x caso ideal.

Fonte: Adaptado de HINES E MADDIX, 1985 [5].

Uma curva de ruptura íngreme indica que a zona de transferência de massa é estreita, e o processo se aproxima do caso ideal (**Figura 1**). Nessas condições, grande parte da capacidade do adsorvente será utilizada no ponto de ruptura. No entanto, quando a zona de transferência de massa é quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é bastante alongada, e menos da metade da capacidade do adsorvente é utilizada no ponto de ruptura. No sentido de usar o adsorvente de forma eficiente, é preferível que a zona de transferência de massa seja estreita [4].

O fenômeno da adsorção pode ser dividido em físico e químico de acordo com a intensidade das forças envolvidas no processo. Na adsorção física, a força de interação entre o adsorvato (composto a ser adsorvido) e a superfície do adsorvente é relativamente fraca. É um tipo de adsorção não específica, que ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo, portanto, considerada não localizada. Ademais, ocorre em multicamadas e a natureza química do adsorvato não é alterada. Já no caso da adsorção química, a força de interação é bem mais

forte. É um tipo de adsorção específica, localizada, que ocorre em monocamadas e em que há alteração na natureza química do adsorvato [6]. O tipo de adsorção predominante para cada adsorvente depende de suas características físico-químicas.

Diversos adsorventes são utilizados na remoção de H_2S , tais como zeólitas, materiais carbonáceos e óxidos metálicos, sendo o carvão ativado (CA) o mais comumente aplicado [7;8]. No entanto, a comparação da eficiência desses adsorventes ainda é limitada pela ausência, na literatura, de padronização dos testes de adsorção em fase gasosa utilizados para determinação das capacidades de adsorção do adsorvente [9;10;11;12;13].

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, como composição química do adsorvente, tamanho das partículas do adsorvente, área específica do adsorvente, umidade do biogás, concentração do H_2S no biogás, temperatura e taxa de aplicação superficial do biogás, que por sua vez define o tempo de contato adsorvato/adsorvente [14;15;16;17]. Dessa forma, a comparação dos resultados reportados na literatura se torna frágil quando não existe controle de parte dessas variáveis através da padronização dos métodos de determinação das capacidades de adsorção.

Uma maneira de reduzir o impacto dessas variáveis no resultado final da capacidade de adsorção é considerar o valor obtido para a condição de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, a uma dada temperatura. Para tanto, é necessário obter a isoterma de adsorção experimental e ajustá-la aos modelos de isoterma consolidados, como por exemplo o de Langmuir. Para essa metodologia a influência dos fatores que não estão relacionados às características do adsorvente pode ser minimizada, como a concentração inicial do adsorvato (H_2S), temperatura e taxa de aplicação superficial do biogás na coluna. Nesse contexto, o presente estudo buscou a ampliação do conhecimento sobre a aplicação de métodos para os testes de adsorção de H_2S em fase gasosa, visando contribuir para a padronização dos testes e a comparação das eficiências dos adsorventes utilizados para o tratamento de biogás.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de adsorção foram realizados em aparato experimental de bancada composto por uma coluna de adsorção de leito fixo alimentada por uma mistura gasosa sintética de H_2S com balanço em nitrogênio, após passar por uma pré-coluna de umidificação quando indicado. A coluna de leito fixo (fabricada em polipropileno - PP) possuía 3,5 cm de diâmetro e 20 cm de altura, sendo preenchida até uma altura de cerca de 5 cm com os seguintes adsorventes: (i) adsorvente pelotizado a base de óxido de ferro da marca Environ-OX (fabricante Óxido de Ferro Rio Acima). Como o fabricante do Environ-OX não recomenda a remoção da umidade do biogás para o seu tratamento, a mistura sintética foi direcionada para a coluna de pré-umidificação, ajustando a umidade da mistura sintética para a condição típica do biogás gerado plantas de biogás (80%-90%); (ii) carvão ativado granulado comercial (fabricante não autorizou uso da marca e empresa). No caso do carvão ativado, por orientações do fabricante a mistura não foi submetida à pré-umidificação, pois o seu uso em plantas de biogás exige a secagem do biogás antes do seu tratamento.

A vazão de entrada de gás na coluna foi controlada por dois controladores mássico termais (CMT), um para H_2S (100%) com intervalo de medição de 0,0006 a 0,6 $l.h^{-1}$, e outro para nitrogênio, com intervalo de medição de 0,3-300 $l.h^{-1}$ (marca Ômega). O controle das vazões permitia a obtenção de diversas concentrações de H_2S , contudo as utilizadas neste trabalho foram de 300, 600, 900, 1200, 1500 e 1800 ppm. A escolha das concentrações mencionadas se baseou nas concentrações típicas de H_2S encontradas em biogás gerado pela digestão de dejetos da suinocultura, bovinocultura, aterros sanitários e esgoto doméstico. Os ensaios foram realizados em triplicata a uma vazão de 100 $NL.h^{-1}$, resultando em uma taxa de aplicação superficial de 104 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$, sob as condições de temperatura ambiente, pressão atmosférica, e com 50 gramas de adsorvente umidificado com 10 mL de água utilizando borrifador. As concentrações de H_2S foram analisadas em linha para intervalos de 15 segundos por meio de um analisador de H_2S portátil (Acrulog®, SD- H_2S). Ao final da linha experimental, o gás era direcionado ao sistema de exaustão. (**Figura 2**).

O estudo do equilíbrio da adsorção foi realizado apenas para o adsorvente Environ-OX a partir das isotermas experimentais obtidas calculando-se a capacidade de adsorção para cada concentração aplicada a partir da curva de ruptura [14]. A curva de ruptura é o resultado do teste de adsorção, sendo a quantidade real de

adsorvato adsorvido no ponto de saturação determinado a partir da **Equação 1**, integrando a curva de ruptura até o tempo t_f , **Figura 3** [4]. O cálculo da integral foi realizado pelo software LabPlot.

$$q_l = \frac{MC_oQ}{10^{-3}m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt$$

Equação (1)

na qual: m_s = massa de adsorvente utilizada (g); Q = vazão aplicada (L.h⁻¹); C_o = concentração inicial de H₂S (mol.L⁻¹); M = massa molar do H₂S (34,08 g.mol⁻¹); C = concentração no tempo t .

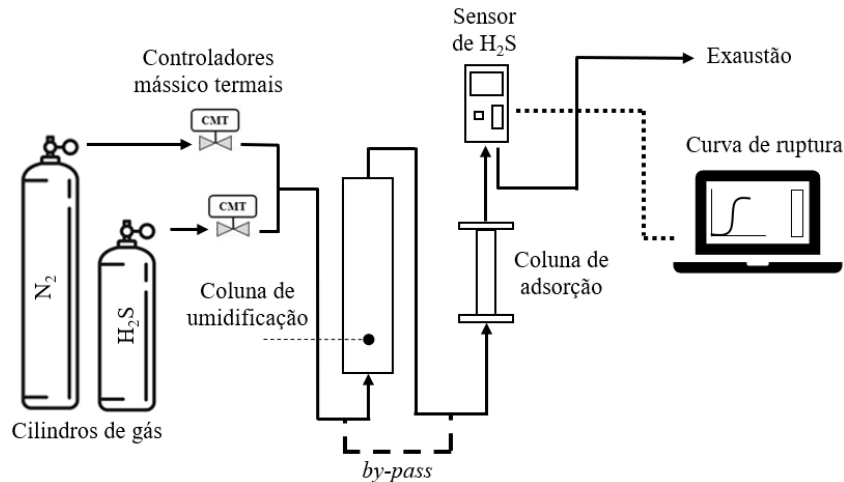


Figura 2: Desenho esquemático do sistema de adsorção.

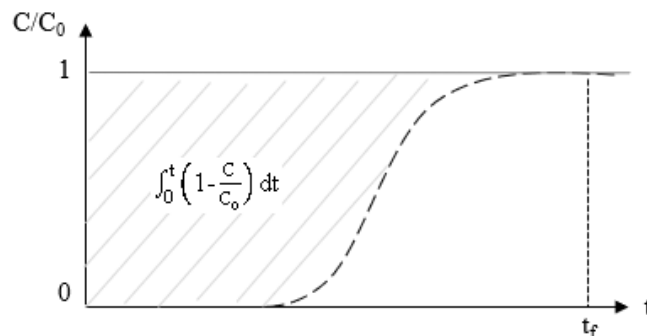


Figura 3: Área da curva de ruptura utilizada para o cálculo da capacidade de adsorção.

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração adsorvida e não adsorvida, em uma determinada temperatura, possibilitando mensurar o tempo de vida útil da coluna de adsorção. Uma vez obtida a curva de equilíbrio experimental, foi realizado o ajuste dos dados a uma das isotermas baseada em modelos de adsorção tradicionais como Langmuir e Freundlich representados pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação (2)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Equação (3)

nas quais: q_e = quantidade de H₂S adsorvido (mg.g⁻¹); $q_{máx}$ = capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); K_L = constante de interação adsorvente/adsorvato (L.mg⁻¹); C_e = concentração de equilíbrio (mg.L⁻¹); $1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade superficial; K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1-(1/n)} (g⁻¹) L^{1/n}).

A determinação dos parâmetros do modelo de Freundlich e Langmuir foi realizada por regressão não linear e linear. A regressão não linear foi obtida com a ferramenta Solver® do software Excel®, em que os parâmetros foram determinados para o menor valor da soma dos erros do ajuste dos dados experimentais ao modelo. A obtenção dos parâmetros dos modelos por regressão linear se deu a partir do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ e do gráfico C_e/q_e versus C_e [15].

Para o carvão ativado, objetivado a comparação com os resultados obtidos para o adsorvente Environ-OX, foram obtidos os resultados de capacidade de adsorção apenas para as concentrações de 600 ppm e 1200 ppm. Por isso, nesse caso, não foi realizado o ajuste dos dados aos modelos de isotermas de adsorção.

RESULTADOS

A **Figura 4** mostra a comparação das curvas de ruptura dos testes de adsorção de H_2S para o adsorvente Environ-OX (fabricante Óxido de Ferro Rio Acima) a partir da simulação de diferentes concentrações iniciais. No final das curvas de ruptura nota-se uma mudança na inclinação, indicando que a taxa de adsorção teve uma redução quando o adsorvente se aproximou de seu ponto de saturação. A **Tabela 1** apresenta as capacidades de adsorção de H_2S obtidas para cada concentração inicial de H_2S testada.

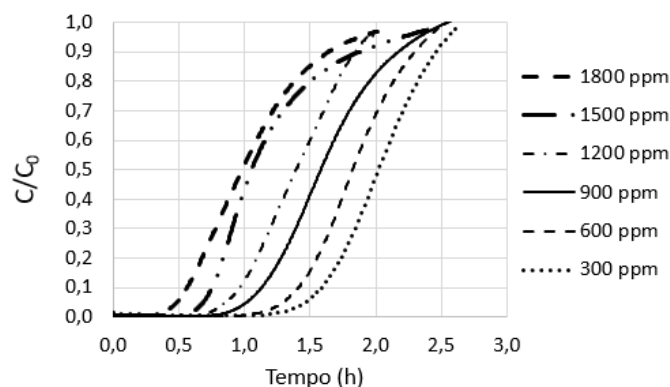


Figura 4: Comparação das curvas médias de ruptura de diferentes concentrações de H_2S para o adsorvente Environ-OX (N = 3 para cada concentração).

Tabela 1: Dados experimentais de capacidade de adsorção para o adsorvente Environ-OX.

Concentração de H_2S (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg_{H_2S}.g_{adsorvente}^{-1}$)
1800	$5,53 \pm 0,76$
1500	$5,03 \pm 0,08$
1200	$4,73 \pm 0,79$
900	$4,23 \pm 0,28$
600	$2,78 \pm 0,01$
300	$1,86 \pm 0,27$

(N = 3 para cada concentração)

No que tange a influência da concentração inicial de H_2S e da taxa de aplicação superficial sobre o tempo de ruptura, verificou-se que o aumento da taxa de aplicação superficial, representada pela vazão na **Figura 5**, teve maior impacto sobre a redução do tempo de ruptura do que a concentração inicial de H_2S . No entanto, a variação da vazão não impacta no valor final da capacidade de adsorção, desde que o teste seja realizado até a saturação do adsorvente. Nesse caso, a diferença entre as capacidades de adsorção calculadas é de apenas 1,8%. Quando o teste de adsorção é interrompido no ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,1$) as capacidades de adsorção calculadas apresentam uma diferença de 22%.

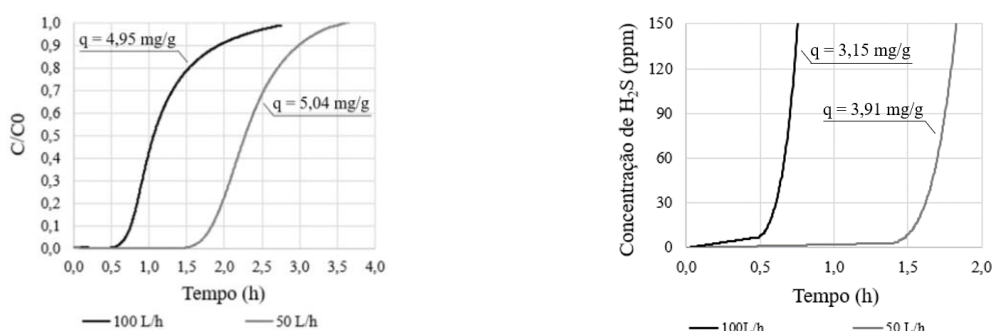


Figura 5: Comparação das curvas de ruptura para a concentração de H₂S de 1500 ppm e vazões de gás de 50 e 100 L/h até (a) a saturação e (b) o ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,1$).

Nesse contexto, a realização do teste de adsorção até o ponto de saturação é importante, pois permite a comparação dos resultados de capacidade de adsorção obtidos em estudos que utilizaram diferentes taxas de aplicação superficial e a mesma concentração inicial de H₂S. Quando as concentrações iniciais de H₂S são diferentes, a comparação dos resultados só é possível se considerada a capacidade de adsorção no equilíbrio.

A capacidade de adsorção de H₂S no equilíbrio para o adsorvente Environ-OX foi obtida através do ajuste dos dados experimentais apresentados na **Tabela 1** aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A **Tabela 2** apresenta os resultados dos parâmetros do modelo de Freundlich e Langmuir obtidos por regressão não linear e linear. Os resultados mostram que os ajustes não linear e linear dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich foram satisfatórios, já que resultaram em elevados valores de R². No entanto, escolheu-se prosseguir as análises com base no modelo não linear.

Considerando que valores de n maiores que 1 indicam que a adsorção é favorável, quanto maior o valor de n (menor a magnitude do expoente $1/n$) mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, já que $1/n$ é a constante experimental que representa a intensidade de adsorção [15]. Dessa forma, verifica-se que o H₂S apresenta forte interação com o adsorvente Environ-OX. A partir da análise da **Tabela 2**, observa-se que a capacidade máxima de adsorção para o adsorvente Environ-OX foi de 9,4 mg.g⁻¹, obtida a partir da estimativa do modelo para a condição de equilíbrio, sendo o valor máximo de H₂S adsorvido por massa de adsorvente que pode ser atingido com o aumento da concentração inicial de H₂S.

Comparando os dois modelos de isoterma estudados, pode-se inferir que a adsorção de H₂S no adsorvente testado segue tanto o modelo de isoterma de Langmuir quanto o de Freundlich, já que os valores de R² foram elevados para ambos os ajustes **Tabelas 2**. No entanto, o modelo de Freundlich pressupõe que a capacidade de adsorção do material adsorvente aumenta indefinidamente com o aumento da concentração inicial de H₂S, o que é fisicamente e quimicamente impossível, já que a quantidade de óxido de ferro disponível é finita. Adicionalmente, o modelo de Freundlich indica a formação de multicamadas, o que não se aplica para o caso de adsorção química entre o H₂S e o óxido de ferro presente no adsorvente Environ-OX. Logo, optou-se por não utilizar o ajuste ao modelo de Freundlich para fins de comparação dos resultados.

Tabela 2: Parâmetros do modelo das isotermas de Freundlich e Langmuir.

Modelo	Freundlich			Langmuir		
	n	K_F	R^2	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	KL (L.mg ⁻¹)	R^2
Linear	1,59	3,28	0,975	9,47	0,57	0,961
Não linear	1,73	3,35	0,915	9,39	0,58	0,99

R^2 = coeficiente de determinação.

As **Figuras 6 e 7** apresentam os ajustes gráficos dos dados experimentais ao modelo de Freundlich e Langmuir obtidos por regressão não linear e linear, para o caso do adsorvente Environ-OX.

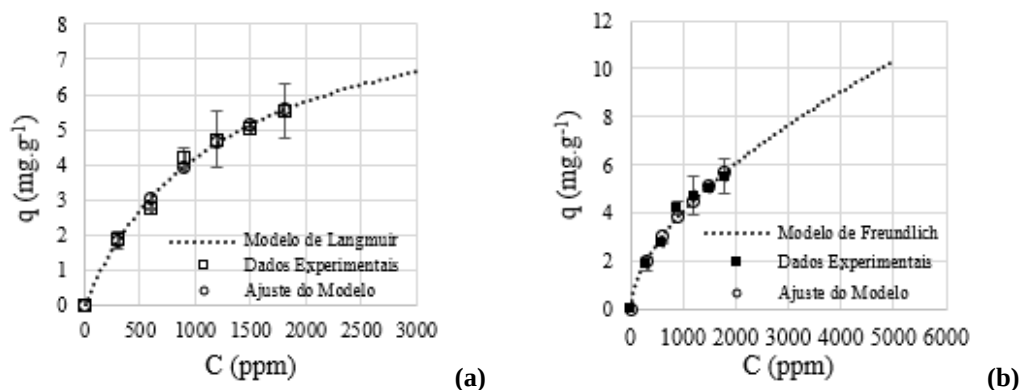


Figura 6: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de (a) Langmuir e (b) Freundlich para o adsorvente Environ-Ox (N = 3 para cada concentração).

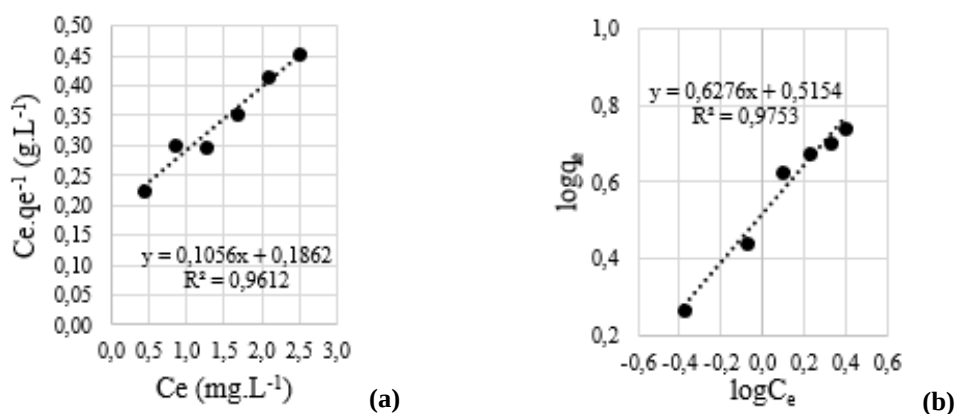


Figura 7: Ajuste linear dos dados experimentais ao modelo de (a) Langmuir e (b) Freundlich para o adsorvente Environ-OX (N = 3 para cada concentração).

Devido à grande variação das condições experimentais para os trabalhos encontrados na literatura e o fato da maioria dos estudos avaliados não considerarem a capacidade de adsorção no equilíbrio pela ausência da padronização do método de adsorção, verificou-se a necessidade de utilizar outro adsorvente comercial para realizar a comparação com o adsorvente Environ-OX. Como o carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado para remoção de H_2S do biogás, testes utilizando um carvão ativado comercial foram realizados sob as mesmas condições experimentais.

Os resultados de capacidade de adsorção obtidos para o carvão ativado a partir das curvas de ruptura para as concentrações iniciais de 600 ppm e 1200 ppm foram em média 3,1 vezes maiores que os obtidos para o Environ-OX (**Tabela 3**). No entanto, a escolha entre um adsorvente e outro não deve ser baseada apenas na capacidade de adsorção, já que os preços dos adsorventes no mercado podem variar sobremaneira. Dessa forma, em uma última análise a comparação das performances dos adsorventes deve ser feita a partir da comparação entre as relações custo/eficiência. Comparando os preços dos adsorventes avaliados no presente estudo, verifica-se que o adsorvente Environ-OX apresenta um preço 4 vezes menor que o carvão ativado, e ainda tem a vantagem de poder ser regenerado por diversas vezes.

A regeneração dos adsorventes a base de óxido de ferro pode ser alcançada pela inserção de ar atmosférico na coluna de dessulfurização (**Tabela 4**). Estudo realizado para adsorvente desenvolvido a partir de resíduo da mineração de ferro, reportou a possibilidade de regeneração do adsorvente por no mínimo três ciclos sem redução da capacidade de adsorção inicial [18]. No entanto, o número máximo de ciclos de regeneração até a necessidade de substituição do adsorvente não foi avaliado no trabalho supracitado. Vale ressaltar que os ciclos de regeneração dos adsorventes à base de óxidos de ferro são finitos, pois o leito pode ser obstruído pelo enxofre elementar gerado, devendo ser substituído periodicamente assim como os demais tipos de adsorvente [19;20].

Além de prolongar o tempo de vida do material, a regeneração ainda traz a perspectiva da recuperação do enxofre elementar. Adicionalmente, a expectativa da regeneração do adsorvente através da utilização de ar atmosférico em vez do aquecimento do material torna-se uma vantagem frente à utilização do carvão ativado, já que, segundo Lindberg e Wellinger (2006), devido às exigências energéticas para regeneração, o carvão ativado é usualmente descartado sem reaproveitamento [21].

No entanto, pode-se afirmar que mesmo sem considerar a regeneração, o adsorvente Environ-OX apresenta uma relação custo/eficiência 23% melhor que o carvão ativado. Considerando 5 ciclos de regeneração, por exemplo, essa diferença aumenta para 85%. Dessa forma, a escolha pelo adsorvente Environ-OX é mais vantajosa mesmo apresentando uma menor capacidade de adsorção.

Tabela 3: Comparação dos dados experimentais de capacidade de adsorção para o adsorvente Environ-OX e o carvão ativado comercial.

Concentração de H ₂ S (ppm)	Capacidade de adsorção (mg _{H₂S} .g _{adsorvente} ⁻¹)	
	Environ-OX	Carvão Ativado
1200	4,73 ± 0,79	12,58 ± 0,76
600	2,78 ± 0,01	10,10 ± 0,66

Tabela 4: Reações de adsorção e regeneração de adsorventes a base de óxido de ferro.

Adsorção	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Regeneração	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{S}$

Fonte: [19;20;22].

Vale destacar que a ausência de um método padrão para obtenção das capacidades de adsorção de H₂S dificulta substancialmente a comparação das performances e das relações custo/eficiência por parte das empresas interessadas em adquirir os adsorventes. Isso ocorre porque, geralmente, as capacidades de adsorção dos produtos comercializados não são obtidas a partir da simulação da adsorção em coluna de leito fixo para a condição de equilíbrio, podendo, muitas vezes, prejudicar a tomada de decisão.

Dentre os trabalhos que realizaram o teste de adsorção até o equilíbrio, pode-se citar o de Xiao *et al.* (2008) [12]. Os autores reportaram uma capacidade máxima de adsorção (obtida através do ajuste dos dados ao modelo de Langmuir) para um carvão ativado granular não impregnado de aproximadamente 6,4 mg.g⁻¹, 32% inferior à obtida para o adsorvente Environ-OX. No caso do carvão ativado impregnado com Na₂CO₃ avaliado pelos autores, a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi de aproximadamente 15 mg.g⁻¹, aproximadamente 37% superior à do adsorvente Environ-OX avaliado no presente estudo (**Tabela 5**).

De forma geral, a capacidade de adsorção do carvão ativado impregnado é maior que a do não impregnado. No entanto, a impregnação eleva significativamente os custos do adsorvente, por isso, deve-se avaliar a relação custo/eficiência para tomada de decisão quanto ao melhor adsorvente. Segundo Ortiz *et al* 2014 a impregnação aumentou de três a quatro vezes o custo do adsorvente avaliado [22].

Santos (2018) também considerou o estudo da adsorção até equilíbrio, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 4,12 mg.g⁻¹ para um carvão ativado não impregnado, e de 2,45 mg.g⁻¹ para um adsorvente produzido a partir de resíduo da mineração de ferro, 56% e 74% inferior à obtida para o Environ-OX, respectivamente [17]. No entanto, o fabricante do carvão ativado em questão orienta a utilização de uma mistura gasosa sintética com umidade, e os ensaios foram realizados sem umidificação da corrente gasosa. Nesse sentido, a capacidade de adsorção do carvão ativado analisado pode ser maior. O mesmo pode ser considerado para o adsorvente à base de óxido de ferro, uma vez que a umidade favorece a reação com o H₂S [16].

Tabela 5: Comparação dos trabalhos encontrados na literatura com o presente estudo.

Adsorvente	Capac. Ads. (mg.g ⁻¹)	Ferro (%)	Concentração inicial de H ₂ S (ppm)	Área superf. (m ² .g ⁻¹)	Veloc. Espacial (h ⁻¹)	Tempo de detenção no leito (s)	Tax. Apl. Superf. (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)	Umidade (%)	Referência
CAI ¹	~ 15,0	-	200 a 1000	732	716	5,0	143	80	[12]
CANI ²	~ 6,4	-	200 a 1000	715	716	5,0	143	80	
CAI (NaOH)	12,75	-	2000	-	934	3,8	93	-	[13]
CANI	4,42	-	2000	-	934	3,8	93	-	
CANI	4,12	-	300 a 1800	369	1600	2,2	160	0	[18]
CAI	191	-	80	1120	2016	1,8	504	60	[23]
CAI	785	-	4000	1120	468	7,7	48	40	
CAI (NaOH)	280	-	1000	815	597	6,0	60	0	[22]
CAI (Fe ₂ O ₃)	41	-		952		6,0			
CAI (K ₂ CO ₃)	293	-		1005		6,0			
CAI (NaOH)	1054	-		815		6,0		70	
Óxido de ferro granular	0,23	98	200	10,1	600	6,0	180	0	[9]
Óxido de ferro nanoestruturado	2,7	>80	200	73,2	2500	1,4	250	0	[10]
Sulfatreat 410 HP®	110	-	3000	5,4	60	60	6,32	100	[11]
Óxido de ferro granular	2,45	36	300 a 1800	7	1600	2,2	160	0	[18]
Environ-OX	9,4	42	300 a 1800	-	2080	1,7	104	85 a 90	Presente pesquisa

¹carvão ativado impregnado; ²carvão ativado não impregnado.

Ortiz *et al* 2014 também compararam a eficiência de adsorção de um carvão ativado não impregnado com a de um carvão ativado impregnado com NaOH, e obtiveram capacidades de adsorção de 4,42 e 12,75 mg.g⁻¹, respectivamente [13]. No entanto, os autores não consideraram a capacidade de adsorção no equilíbrio, os cálculos foram realizados para o ponto de ruptura, definido para quando a concentração na saída da coluna atingia uma concentração de 200 ppm (10% da concentração inicial). Isso inviabiliza a comparação com os resultados obtidos no presente estudo, pois, como já discutido, a capacidade de adsorção no ponto de ruptura é influenciada por diversos fatores relacionados às condições operacionais do teste.

Destaca-se que existem pesquisas que reportaram capacidades de adsorção bastante elevadas para carvões ativados impregnados, da ordem de 190 a 1000 mg.g⁻¹, **Tabela 4**. No entanto, essas grandes eficiências foram alcançadas sem considerar o equilíbrio de adsorção, utilizando carvões com elevadas áreas superficiais BET (800 a 1120 m².g⁻¹) e condições operacionais de altos tempos de contato (6 a 8 s), baixas taxas de aplicação superficial ou concentrações iniciais de H₂S muito baixas (80 ppm) (**Tabela 4**), situações que favorecem as reações químicas entre o H₂S e o agente utilizado para impregnação, e que geralmente não são comuns para aplicações em escala real.

Destaca-se que a grande diferença entre as áreas superficiais encontradas para os adsorventes a base de óxido de ferro e as de carvões ativados indica que o tipo de adsorção predominante para os primeiros é a adsorção química, uma vez que não depende de grandes áreas superficiais para atingir altas capacidades de adsorção (**Tabela 4**).

No que diz respeito ao produto comercial Sulfatreat 410 HP®, Truong e Abatzoglou (2005) obtiveram um valor máximo de capacidade de adsorção de 110 mg.g⁻¹ [11]. Entretanto, assim como para os casos mencionados anteriormente, esta alta capacidade foi alcançada através da utilização de baixa taxa de aplicação superficial (6,32 m³.m⁻².h⁻¹) o que resultou em um elevado tempo de contato (t_c=1min). Adicionalmente, além de conter óxidos de ferro, Sulfatreat 410 HP® apresenta ingredientes ativadores em sua composição.

Becker (2013) encontrou para o óxido de ferro granular (98% de ferro) um valor de capacidade de remoção de H₂S igual a 0,23 mg.g⁻¹, aplicando uma concentração inicial de H₂S de 200 ppm até a saturação e tempo de detenção no leito de 6s [9]. O tempo de detenção utilizado na presente pesquisa foi mais de três vezes e meia menor (1,7s) e a capacidade de adsorção encontrada para 200 ppm (de acordo com o ajuste do modelo) foi de 1,31 mg.g⁻¹ para o adsorvente Environ-OX, 5,7 vezes maior que a obtida no estudo mencionado. Destaca-se que apesar do adsorvente Environ-OX apresentar menor porcentagem de ferro, nos testes ele obteve melhores resultados de eficiência, o que pode estar relacionado com vários fatores, tais como: (i) umidificação da mistura gasosa sintética, já que Becker (2013) utilizou fluxo gasoso sem umidade; e (ii) granulometria do adsorvente, já que o Environ-OX apresenta menor granulometria (1,7 a 2,36mm) quando comparado ao adsorvente testado no estudo citado (2,0 a 4,7 mm).

Segundo Kohl & Neilsein (1997), a umidade é uma das principais variáveis que afetam os mecanismos de reação da adsorção. Isso porque os óxidos de ferro hidratados reagem prontamente com o H₂S, e o sulfeto férrico resultante é facilmente reoxidado em uma forma ativa de óxido férrico pela injeção de oxigênio na coluna [16]. Logo, considerando que o hidróxido de ferro reage mais facilmente com o H₂S, a remoção da hidroxila através da retirada da umidade pelo aquecimento do adsorvente e/ou a utilização de fluxo gasoso seco, reduz a eficiência de adsorção dos materiais testados.

Outro estudo que avaliou adsorvente a base de óxido de ferro foi o realizado por Cristiano *et al.* (2015), no qual os autores analisaram o potencial de dessulfurização com o uso do óxido de ferro nanoestruturado (>80% de ferro), obtendo uma capacidade de adsorção de 2,7 mg.g⁻¹ para uma taxa de aplicação superficial de 250 m³.m⁻².h⁻¹ (1,4s de tempo de detenção no leito) e concentração inicial de H₂S de 200 ppm até o ponto de ruptura [10]. Como já mencionado, o fato de o teste não ter sido realizado até o ponto de saturação e não ter considerado a capacidade de adsorção no equilíbrio, dificulta a comparação dos resultados devido à influência de diversos fatores relacionados às condições operacionais do teste.

Destaca-se que a única norma encontrada para ensaio de adsorção é a ASTM D 5160-95 [24], que consiste na avaliação de carvões ativados para adsorção em fase gasosa. Ela apresenta um procedimento para determinar a capacidade de adsorção dinâmica, e a profundidade crítica do leito para um carvão ativado usado para remover um adsorvato específico de uma corrente gasosa sob condições escolhidas pelo usuário. O ensaio descrito na norma consiste em um leito de carvão ativado com uma massa conhecida de adsorvente por onde passa um

fluxo de gás contendo o adsorvato de interesse sob condições de vazão, concentração de adsorvato, temperatura, pressão e umidade relativa definidas pelo usuário. O tempo de ruptura de uma concentração específica de adsorvato é medido para as mesmas condições, mas variando a massa de carvão ativado no leito. A inclinação e a interseção da reta de ajuste linear do gráfico de tempo de ruptura versus massa de adsorvente são usadas para calcular a capacidade dinâmica (expressa como gramas de adsorvato/gramas de carvão ativado) e a profundidade crítica do leito, características do carvão ativado nas condições usadas no teste.

Como a capacidade de adsorção não é obtida para o equilíbrio de adsorção, o procedimento descrito na norma permite apenas a avaliação das características dinâmicas de adsorção de um carvão ativado para um determinado adsorvato nas condições escolhidas pelo usuário. Portanto, é necessário que o usuário escolha condições de teste que sejam significativas para a aplicação. Nesse caso, não é possível a comparação dos resultados entre testes realizados sob diferentes condições e, portanto, não contribui para viabilizar a comparação mais ampla da eficiência dos diversos adsorventes existentes no mercado, como proposto no presente estudo.

CONCLUSÕES

No que tange à influência da concentração inicial de H_2S e da taxa de aplicação superficial sobre o tempo de ruptura, verificou-se que o aumento da taxa de aplicação superficial teve maior impacto sobre a redução do tempo de ruptura do que a concentração inicial de H_2S . No entanto, a variação da vazão não impacta no valor final da capacidade de adsorção desde que o teste seja realizado até a saturação do adsorvente, já que quando o teste de adsorção é interrompido no ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,1$) as capacidades de adsorção calculadas apresentam uma diferença expressiva.

Nesse contexto, conclui-se que a realização do teste de adsorção até o ponto de saturação é importante, pois permite a comparação dos resultados de capacidade de adsorção obtidos em estudos que utilizaram diferentes condições de teste (ex.: diferentes taxas de aplicação superficial do gás ou diferentes concentrações de H_2S). Quando as concentrações iniciais de H_2S são diferentes, a comparação dos resultados só é possível se considerada a capacidade de adsorção no equilíbrio. Para tanto, é necessário obter a isoterma de adsorção experimental e ajustá-la aos modelos de isoterma consolidados, como por exemplo o de Langmuir e Freundlich.

O modelo de adsorção que melhor descreveu o processo de adsorção de H_2S para o adsorvente Environ-OX (fabricante Óxido de Ferro Rio Acima) foi o de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção de H_2S no equilíbrio estimada a partir dos resultados obtidos foi de $9,4 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}\text{adsorvente}$, valor comparável à de carvões ativados granulares comerciais reportados na literatura. Devido à grande variação das condições experimentais para os trabalhos encontrados na literatura e o fato da maioria dos estudos avaliados não considerarem a capacidade de adsorção no equilíbrio, foi testado um carvão ativado comercial sob as mesmas condições experimentais para permitir a comparação com o adsorvente Environ-OX. Os resultados mostraram que apesar da capacidade de adsorção do carvão ativado comercial ter sido em média 3,1 vezes maior, o preço do adsorvente Environ-OX é 4 vezes menor, resultando em uma relação custo/eficiência 23% melhor quando comparado ao carvão ativado. Considerando que o adsorvente Environ-OX ainda tem a vantagem de poder ser regenerado por diversas vezes, essa diferença pode ser ainda maior.

A ausência de um método padrão para obtenção das capacidades de adsorção de H_2S dificulta substancialmente a comparação das performances e das relações custo/eficiência por parte das empresas interessadas em adquirir os adsorventes. Isso porque, a grande variação das condições experimentais dos testes de adsorção dos estudos reportados na literatura, muitas vezes, não permite a comparação direta dos resultados.

Adicionalmente, o fato da norma ASTM D 5160-95 não sugerir a obtenção da capacidade de adsorção no equilíbrio faz com que seja permitida apenas a avaliação das características dinâmicas de adsorção do adsorvente para um determinado adsorvato nas condições escolhidas pelo usuário (usualmente as condições de campo de uma planta de biogás específica). Nesse caso, não é possível a comparação dos resultados entre testes realizados sob diferentes condições e, portanto, não permite a conclusão dos estudos de custo/eficiência para os diversos adsorventes existentes no mercado, dificultando a tomada de decisão sobre a escolha do adsorvente.

Apesar da metodologia descrita nesse trabalho não eliminar a influência de todos os fatores que afetam a adsorção, é possível minimizar a influência da concentração inicial do adsorvato e taxa de aplicação superficial do biogás, fatores que sofrem grande variação nas aplicações reais e nos estudos reportados na literatura. Dessa forma, a ampliação do uso da metodologia descrita nesse trabalho pode contribuir para diminuir as incertezas com relação aos resultados de capacidade de adsorção e permitir uma melhor comparação entre o desempenho dos adsorventes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Burgess, J.E. et al. *Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review*. Biotechnology Advances, 19 (1): p. 35-63, 2001.
2. WEF. Control of odors and emissions from wastewater treatment plants – Manual of Practice 25. Alexandria: Water Environment Federation, 538 p., 2004.
3. FNR. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. 5. ed. Ministério da Nutrição Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha. Gölzow, Alemanha. 2010.
4. MCCABE, W.L. et al. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7th ed., New York: McGraw-Hill, p. 1130, 2005.
5. HINES, A. L. & MADDIX, R. N. *Mass Transfer Fundamentals and Applications*. Prentice-Hall, New Jersey: Englewood Cliffs. 1985.
6. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará: Fortaleza. p. 258, 2014.
7. Ozekmekci, M. et al. *Use of zeolites for the removal of H₂S: A minireview*. Fuel Processing Technology 139, p. 40-60. 2015.
8. Abatzoglou, N. & Boivin, S. *A review of biogas purification processes*. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr 3, p. 42–71. 2009.
9. BECKER, H. R. *Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular*. 2013. Dissertação, Florianópolis, 2013;
10. CRISTIANO, D. M. *Remoção de H₂S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás*. 2015. Dissertação, Florianópolis, 2015.
11. TRUONG, N.; ABATZOGLOU. A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. Université, Sherbrooke, QC, Canada J1K 2R1. 2005;
12. XIAO, Y. et al. 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.
13. ORTIZ, F. J. G. et al. Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge. *Separation and Purification Technology*, v. 123, p. 200-213, 2014.
14. SEKAR, M. et al. 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.
15. RUTHVEN, D. *Principles of adsorption & adsorption processes*. 1st edition, John Wiley and Sons Inc., p. 464, 1984.
16. KOHL, A.; NEILSEN, R. *Gas Purification*, 5th edition, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas. 1997.
17. DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, p. 187-439, 2001.
18. SANTOS, J. M. B. Viabilidade do uso de adsorventes desenvolvidos a partir de resíduos da siderurgia e da mineração de ferro para o beneficiamento de biogás. 2018. Dissertação, Belo Horizonte, 2018.
19. MUCHE, H.; ZIMMERMAN, H. Purification of biogás. A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien – GATE, p. 25, 1985.
20. CCE – Centro para conservação de energia. *Guia Técnico de Biogás*. Portugal: Amadora, 2000. 117p.
21. LINDBERG, A.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading and Utilization* - IEA Bioenergy Task 24. International Energy Association, Paris, France. 20 p. 2006. CASTRILLON, M. C.; MOURA, K. O.; ALVES, C. A.; BASTOS-NETO, M.; DIANA, C. S. AZEVEDO, J. H.; MÖLLMER, J.; WOLF-DIETRICH, E; GLASER, R. CO₂ and H₂S removal from CH₄-rich streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH or Fe₂O₃. *Energy Fuels*, p. 1-39, 2016.
22. SIGOT, L.; OBIS, M. F.; BENBELKACEM, H.; GERMAIN, P.; DUCOM, G. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy* XXX p. 1-9, 2016.
23. American Society for Testing and Materials (ASTM). D5160-95: Standard Guide for Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon. Estados Unidos. p. 6, 2003.