

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

CAROLINA GIL GARCIA

Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para
remoção de H_2S de corrente gasosa

VERSÃO CORRIGIDA
SÃO CARLOS
2014

CAROLINA GIL GARCIA

Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para
remoção de H₂S de corrente gasosa

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Wiclef Dymurgo
Marra Junior

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

G216m Gil Garcia, Carolina
Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa / Carolina Gil Garcia; orientador Wiclef Dymurgo Marra Junior. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Adsorção. 2. Sulfeto de Hidrogênio. 3. Lodo. 4. Curvas de efluência. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **CAROLINA GIL GARCIA**.

Título da dissertação: "Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa: interpretação de curvas de efluência".

Data da defesa: 09/05/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Wiclef Dymurgo Marra Junior (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Associado **Marcelo Zaiat**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dra. **Mônica Lopes Aguiar**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Protocolado em 10/05/2014
Serviço de Pós-Graduação
UFSCar

*Aos meus pais, grandes
mestres da vida, meus maiores
incentivadores, a quem devo
todo meu amor, carinho e admiração.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela constante presença;

Aos meus pais Silvia e Sergio pelo amor incondicional, paciência, inúmeros esforços, conselhos, broncas, incentivo, suporte, confiança, apoio ao longo de toda a minha vida e por vibrarem a cada conquista;

Ao meu irmão Caio pelos anos de convivência, companheirismo;

Aos meus avós Walter e Maria (in memoriam) pelas demonstrações de carinho e torcida em cada batalha;

Ao professor e orientador Wiclef Dymurgo Marra Jr. pelo aprendizado e a preciosa oportunidade de trabalhar nessa relevante pesquisa, contribuindo para minha formação profissional;

Aos professores Marcelo Zaiat e Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic pelas sugestões no exame de qualificação e inúmeros conselhos e dicas ao longo da realização da pesquisa;

À Prof.^a Raquel Lebrero por compartilhar experiências, conhecimentos e ajudar durante a execução do trabalho;

Aos meus professores da graduação Cacá, Jeanette, Adelena e Hélio, alguns dos responsáveis pela minha vinda para São Carlos;

Ao Sr. Edson por toda assistência e paciência nas inúmeras trocas de cilindro;

Ao Marcos Oishi pela disposição e ajuda na caracterização dos materiais utilizados no trabalho.

Aos amigos de laboratório Carla, Mara Rúbia, Marina, Eduardo, Lucas, Matheus, Camila, Tiago Duarte, Tiago Palladino, Tiago Martins, Thiago Henrique, Theo, Raquel, Rachel, Ania, Aimeé, Leandro, Dagoberto, Juliana Kawanishi, Fabrício, Priscila Rosseto, Regiane, Bruna, Lívia Botta, Djalma, Guilherme Oliveira, Adriana, Daniel, Gleyce, Laís, Simone, Carolina Sabatini, Janja, Paulo Clairmont, Inês, Eloísa,

Isabel, Fernando, Silvana, Prof. Marcelo, Prof. Eugênio, Prof.^a Márcia, Prof.^a Maria Bernadete pela companhia, esclarecimentos prestados e momentos de diversão.

Aos amigos de São Carlos que estiveram ao meu lado durante esses dois anos: Juliana Nóbrega, Carla, Laís, Andressa, Karen, Camila, Bernadinho (nosso mascotinho), Paulo Maciel, Tiago, Felipe, Matheus, Elaine, Gabriela, Ana Paula, Lívia Ottaviano, Ivie, Fernanda, Tacyo, Araceli, Jairo, pelas risadas, conselhos, ensinamentos, festas e companhia.

A minha grande amiga/irmã Carolina Macieira, que esteve sempre presente em todos os momentos, desde nosso primeiro ano da faculdade, me ajudando na tomada de decisões e me aconselhando.

Aos meus amigos Lorena, Diani, Isabel, Marcelo, Bianca, Emille, Sissa, Nati, Aline, Lud, Arthur, Luciane, Jéssica Nardo, Alessandra Luque, Fernanda Samano.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial Sá, Priscila, Rose e Lú pelo suporte e orientação.

À Dona Rosa pela animação, brincadeiras e gargalhadas diárias.

Ao IQSC, IFSC, DEQ e CCDM pelas análises.

Ao LPB/SHS/EESC/USP.

Ao CNPq e Fapesp pelo apoio e financiamento.

Àqueles que deram condições e cooperaram para a realização desse trabalho.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará no seu tamanho original”*

Albert Einstein

RESUMO

GARCIA, C. G. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa.** 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O H₂S é um gás que causa preocupação devido aos efeitos que pode provocar a saúde, a corrosão sobre alguns materiais e a redução do poder calorífero no aproveitamento de biogás, mesmo quando presente em baixas concentrações. O uso de biogás como fonte energética tem crescido nos últimos anos, impulsionando a remoção do sulfeto de hidrogênio, uma vez que a presença de tal gás reduz a capacidade calorífica do biogás e causa danos às instalações. Diante disso, várias técnicas são utilizadas na remoção de H₂S, sendo uma delas, a adsorção. Os processos de separação por adsorção são muito utilizados para a remoção de poluentes gasosos de misturas gasosas. Neste trabalho foram realizados experimentos da adsorção do H₂S sobre lodo seco, em coluna de leito fixo, para obtenção da capacidade de adsorção dinâmica do lodo e como esta seria afetada pelas variáveis de processo: concentração de alimentação e vazão de alimentação. Para tanto, foi concebida e instalada uma unidade de bancada de adsorção em leito fixo, com facilidades experimentais necessárias para testes dinâmicos, com o emprego da técnica de interpretação de curvas de efluência, um método útil para a avaliação do desempenho de um adsorvente em colunas de leito fixo. Testes preliminares mostraram que a unidade de bancada apresentou versatilidade, podendo ser operada com vazões de até 5 L/ min e concentração de H₂S na mistura gasosa de até 500 ppm. Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de adsorção do lodo seco foi muito baixa, com valores variando de $3,30 \times 10^{-5}$ a $2,54 \times 10^{-3}$ mg de H₂S/g de lodo seco e existência de caminhos preferenciais no leito.

Palavras-chave: Adsorção, sulfeto de hidrogênio, lodo, curvas de efluência.

ABSTRACT

GARCIA, C. G. **Assembly and operation of the adsorption unit to a fixed bed to remove H₂S from the gas stream**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

It is widely known that H₂S is a gas which causes preoccupation due to the potential risks to health, corrosion in materials and reduction of the calorific value, even when present in low concentrations. The application of biogas as an energetic source has increased in last years, promoting the hydrogen sulphide removal, so that H₂S presence can reduce the biogas energetic capacity and cause damage in the installations. Therefore, many techniques are used to H₂S removal, one them is adsorption. The adsorption separation processes are widely used in the removal of pollutants gaseous from gas mixtures. In this work, experiments were performed on the adsorption of H₂S the dry sludge in a fixed bed column, aiming to obtain the dynamic adsorption capacity and how this would be affected by the process variables: feed concentration and feed flow rate . For that, we designed and installed a bench unit to fixed bed adsorption with necessary experimental facilities for dynamic tests with the use of the technique of interpretation breakthrough curves, an useful method for evaluating the performance of an adsorbent columns fixed bed . Preliminary tests showed that the bench unit has presented versatility and efficiency and it can be operated at flow rates up to 5 L / min and H₂S concentration in the gas mixture up to 500 ppm. The results showed that the adsorption capacity of the dried sludge was very low , with values varied from 3.30×10^{-5} to 2.54×10^{-3} mg H₂S / g of dry sludge and the existence of preferential paths in the bed .

Keywords: Adsorption, hydrogen sulphide, sludge sewage, breakthrough curves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Biofiltro (Adaptado de DELHOMÉNIE; HEITZ, 2005).....	10
Figura 2 – Biofiltro percolador (Adaptado de DELHOMÉNIE; HEITZ, 2005).	12
Figura 3 – Biolavador (Adaptado de DELHOMÉNIE; HEITZ, 2005).	13
Figura 4 – Representação do mecanismo de adsorção entre as moléculas de gás e o adsorvente (Adaptado de BINDSLEV, 2008).	16
Figura 5 – Curva de efluência para H ₂ S (Adaptado de Bagreev; Bashkova; Badosz, 2002).	20
Figura 6 – Esquema da unidade de bancada de adsorção em leito fixo para remoção de H ₂ S de corrente gasosa.	28
Figura 7 – Instalação experimental.....	30
Figura 8 – Malha para retenção de partículas grossas.....	31
Figura 9 – Filtro para retenção de partículas finas.	31
Figura 10 – Saturação do leito adsorvente.....	36
Figura 11 – Curva de efluência em processo de adsorção.	38
Figura 12 – Comparação entre o lodo úmido (A) antecedendo a secagem e o lodo seco (B) após a secagem em estufa à 105°C por 16 horas.	44
Figura 13 – Ensaio em triplicata (V-1, V-2 e V-3) para vazões de 2 L/min e em duplicata (V-4 e V-5) para as vazões de 4L/min, utilizando a coluna vazia e mistura gasosa de 500 ppm	47
Figura 14 – Comparação do tamanho e formato do grânulo de lodo seco (A) e PEAD (B) ...	49
Figura 15 - Ensaio em triplicata com meia coluna, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para o teste S-1 e mistura gasosa de 500 ppm para os testes S-2 e S-3.....	50
Figura 16 – Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-4 e S-5.....	52
Figura 17 - Ensaio em duplicata com coluna completa, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-6 e S-7	53
Figura 18 – Ensaio em duplicata com coluna completa, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-8 e S-9.	54
Figura 19 – Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-1 e L-2.....	56
Figura 20 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-3 e L-4.....	58
Figura 21 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-5 e L-6.....	59
Figura 22 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os L-7 e L-8.....	61
Figura 23 – - Ensaio em duplicata com coluna preenchida completamente com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-9 e L-10.....	62
Figura 24 – Comparação entre os ts dos testes realizados em duplicata	64
Figura 25 – pH do lodo obtido em cada um dos testes realizados.....	65
Figura 26 – Relação entre pH e capacidade de adsorção.	68

Figura 27 – Caminhos preferenciais obtidos nos ensaios (A) L-1, (B) L-2, (C) L-3, (D) L-9 e (E) L-10.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica de biogás (TER MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005).	2
Tabela 2 – Efeitos do H ₂ S sobre a saúde (MAINER, ROCHA 2003).....	5
Tabela 3 – Características dos tipos de adsorção física e química (Yunes, 1998 apud Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001)	17
Tabela 4 – Comparativo entre as tecnologias aplicadas ao tratamento de poluentes gasosos.	23
Tabela 5 – Tempo de secagem do lodo.....	43
Tabela 6 – Caracterização do lodo.....	45
Tabela 7 – Condições de operação com coluna vazia, realizando ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e triplicata para os ensaios com vazão aproximada de 4 L/min	48
Tabela 8 – Características do material sintético (Polietileno de alta densidade).	49
Tabela 9 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em triplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para S-1 e 500 ppm para S-2 e S-3	51
Tabela 10 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-4 e S-5.....	52
Tabela 11 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-6 e S-7	53
Tabela 12 - Condições de operação da coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-8 e S-9.....	55
Tabela 13 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-1 e L-2.....	57
Tabela 14 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-3 e L-4.....	58
Tabela 15 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para L-5 e L-6.....	60
Tabela 16 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para L-7 e L-8.....	61
Tabela 17 -- Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-5 e L-6.....	63
Tabela 18 – Capacidade de adsorção aplicando diferentes condições ao lodo (Ros et al., 2006).	66
Tabela 19 – Capacidade de adsorção do lodo para ensaios de L-1 a L-10.....	67

Tabela 20 – Capacidade de adsorção de carvão ativado comercial (ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 2000).	69
Tabela 21 – Capacidade de adsorção do lodo submetido à incineração e calcinação (Adaptado de Ortiz, Aguilera e Ollero, 2014).	70
Tabela 22 – Porosidade do leito.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
BET	Área superficial por isotermas Brunauer, Emmett e Taller
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DEQ	Departamento de Engenharia Química
EDS	Análise de Energia Dispersiva
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Fapesp	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
OSHA	Occupation Safety and Health Administration
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
SHS	Departamento de Hidráulica e Saneamento
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

psi	Libra por polegada quadrada
C	Concentração
C ₀	Concentração de entrada
g	Gramma
°C	Graus Celsius
h	Hora
L	Litro
m	Metro
mg	Miligramma
mm	Milímetro
min	Minuto
M	Molar
nm	Nanômetro
kcal	quilocaloria
m/m	Relação massa/massa
rpm	Rotação por minuto
s	Segundos
t _b	Tempo de efluência
t _e	Tempo de equilíbrio
t _s	Tempo estequiométrico
\dot{m}	Vazão mássica

Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Revisão bibliográfica	5
2.1	Sulfeto de Hidrogênio: características e efeitos	5
2.2	Formas de tratamento de sulfeto de hidrogênio	6
2.2.1	Tratamento biológico.....	6
2.2.1.1	Biofiltro	9
2.2.1.2	Biofiltro percolador	12
2.2.1.3	Biolavador.....	13
2.2.2	Tratamentos Físico-químicos.....	14
2.2.2.1	Absorção.....	14
2.2.2.2	Adsorção.....	15
	Aplicação da adsorção.....	17
3.	Objetivos.....	25
4.	Materiais e métodos	27
4.1	Aparato Experimental.....	27
	Leito de adsorção.....	32
4.2	Caracterização do material sintético	33
4.3	Preparo do Adsorvente	33
4.4	Caracterização do lodo	34
4.5	Ensaio preliminares	35
4.6	Protocolo de ensaio.....	37
4.7	Cálculos	40
5	Resultados e discussão.....	43
5.1	Secagem do lodo	43
5.2	Características do lodo.....	44
5.3	Testes preliminares	46
5.3.1	Testes com a coluna vazia	47
5.3.2	Testes com material sintético.....	48
5.3.3	Teste com lodo.....	56
	Capacidade de adsorção do lodo.....	65
5.4	Caminhos preferenciais	71
6.	Considerações finais	75
7.	Conclusões.....	77
8.	Sugestões.....	79

9. Referências.....	81
APÊNDICE A – Análise química do lodo	87
APÊNDICE B – Relação entre C/C_0 dos ensaios com adsorvente	88
APÊNDICE C – Relação entre C/C_0 dos ensaios com material sintético.....	92
APÊNDICE D – Relação entre C/C_0 dos ensaios com coluna vazia	95

1. Introdução

As questões ambientais têm sido cada vez mais debatidas e novas alternativas devem ser criadas constantemente a fim de minimizar os danos causados pelas ações antrópicas. Entre as alternativas estão os processos de remoção de poluentes, com a intenção de minimizar seus efeitos deletérios sobre a saúde humana, a fauna e a flora, e os materiais.

Novas tecnologias vêm sendo estudadas, a fim de aplicar um método de tratamento eficaz e que diminua os custos tanto de instalação como de operação. Sistemas combinados, aliando o tratamento de efluentes líquidos, resíduos sólidos e efluentes gasosos têm sido usados, principalmente com o objetivo de atender os níveis de lançamento exigidos pelos órgãos ambientais competentes.

O tratamento biológico anaeróbio tem um grande destaque entre as formas de tratamento de efluentes. Neste processo há a formação de um subproduto gasoso, chamado de biogás, constituído por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). A produção do biogás e a sua composição podem ser controladas de acordo com a forma de operação do processo de tratamento, como o pH de operação, a composição do efluente, a comunidade biológica presente, entre outros.

Como se trata de um tratamento biológico pode ocorrer alterações ambientais que influenciem o desempenho do tratamento, variando a produção do biogás (Tabela 1). Caso ocorra aproveitamento energético do biogás, o aumento do volume produzido pode ser benéfico. O metano, presente em altas concentrações no biogás, torna-se uma excelente fonte de energia, já que possui alto poder calorífico (ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014).

No entanto, a presença de H_2S não é desejada, devido às suas propriedades ácidas, corrosivas, tóxicas e do seu odor característico, semelhante ao de ovo podre. Dessa maneira, o sulfeto de hidrogênio deve ser removido do biogás, pois sua presença diminui o poder calorífico da mistura gasosa, podendo danificar dutos e equipamentos, por ser corrosivo.

A Tabela 1 apresenta a composição típica de biogás, sendo que as concentrações podem variar conforme os componentes que formam o material que foi degradado e então produziu o biogás.

Tabela 1 – Composição típica de biogás (TER MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005).

Componente	Composição (vol. %)
CH ₄	52 - 95
CO ₂	9 - 45
H ₂ S	0,001 - 2
H ₂	0,01 - 2
N ₂	0,1 - 4
O ₂	0,02 - 6,5
Ar	0,001
CO	0,001 - 2
NH ₃	Traço
Orgânicos	Traço

Assim, para a utilização do biogás na geração de energia, faz-se necessária a remoção do H₂S, aumentando assim o poder calorífero do biogás e a sua capacidade energética (COELHO et al., 2006). Segundo Osorio e Torres (2009), o biogás poderá ter uma concentração de sulfeto de hidrogênio de 10 a 2000 ppm, 60-70% de metano, 30 a 40% de dióxido de carbono e menos de 1% de nitrogênio.

A preocupação com a saúde de pessoas que moram próximas as fontes geradoras de sulfeto de hidrogênio é outra motivação para que o biogás seja tratado. Os efeitos da exposição humana ao gás já podem ser perceptíveis através do odor em concentrações de 0,05 - 5,0 ppm com um tempo de exposição de um minuto. De acordo com o tempo de exposição e a concentração, os efeitos causados podem ir desde irritação nos olhos a concentração 10-30 ppm e exposição de 6-8 horas à colapso e morte sob 700-1500 ppm e tempo de contato de 0 a 2 min (MAINIER,ROCHA, 2003).

Além dos efeitos causados a saúde devido à exposição ao H₂S, há também o incômodo referente ao odor desagradável. Esse é um fator relativo, que varia conforme a percepção de cada pessoa. Diante disso, há uma dificuldade na escolha do tratamento para a remoção apenas de odores, pois mesmo em concentrações pequenas e com baixo impacto a saúde (pequeno e médio prazo), ainda pode causar incômodo a alguns indivíduos.

Algumas técnicas são empregadas na remoção do sulfeto de hidrogênio de misturas gasosas. Além de tratar a fase líquida, os sistemas biológicos como biofiltro, biofiltro percolador e biolavadores, têm sido utilizados na remoção de poluentes de correntes gasosas, como por exemplo, a remoção de sulfeto de hidrogênio, amônia, óxidos de nitrogênio e enxofre (KENNES; ABUBACKAR; VEIGA, 2013). Porém, as técnicas que ganham destaque são os tratamentos físico-químicos, como absorção e adsorção.

A adsorção é um fenômeno físico-químico espontâneo no qual as moléculas de um fluido tendem a interagir e a se concentrarem na superfície de um sólido, geralmente em um processo exotérmico. O sólido, chamando de adsorvente, é o principal constituinte de um processo de separação por adsorção (PUC RIO, 2012).

Talvez o exemplo mais comum de processos de separação por adsorção seja a utilização de colunas de adsorção recheadas com um adsorvente hidrofílico, para a remoção de traços de umidade de correntes gasosas ou líquidas. Pode-se citar ainda, a remoção de impurezas indesejáveis como o H_2S do gás natural e de produtos orgânicos da água.

Tais processos são classificados como processos de purificação, uma vez que os componentes que estão adsorvidos estão presentes em baixa concentração, tem pouco ou nenhum valor econômico e são frequentemente, não recuperados. O interesse econômico do processo é devido inteiramente ao aumento de pureza e, portanto, do valor da corrente contendo o componente principal.

O primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é, geralmente, a escolha, ou até mesmo o desenvolvimento, de um adsorvente adequado para uma determinada separação, que possua suficiente seletividade, capacidade de adsorção e estabilidade.

Um adsorvente deve possuir elevada capacidade de adsorção, pois de outra forma, o equipamento necessário para o processo de separação se tornaria muito grande. Para que um adsorvente tenha uma capacidade de adsorção elevada, ele deve possuir uma grande área superficial específica, geralmente um material microporoso, com poros da ordem de poucos angstroms de diâmetro. Os primeiros adsorventes microporosos utilizados são a sílica gel, a alumina ativada e o carvão ativo.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, devido à quantidade de carbono ser abundante em sua composição. Ele pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas ricas em carbono e tem uma ampla aplicação no setor industrial como recuperação de metais preciosos, desodorização do ar, refino de açúcar, tratamento de água (MATTSON, MARK 1971 apud BORGES et al., 2003¹).

. Como alternativa, vários pesquisadores vêm testando o uso de lodo como matéria prima para a produção de carvão ativado (LU; LAU, 1996; BAGREEV et al., 2001; BORGES et al., 2003). Lodo é o subproduto sólido produzido em sistemas de tratamento de esgoto, sendo constituído por sólidos sedimentáveis, biomassa (matéria orgânica convertida em biomassa microbiana) e produtos químicos, no caso de sistemas de tratamento utilizando processo físico-químico (Von SPERLING, 2005), O emprego de lodo como fonte de carbono, além de servir como adsorvente minimizará o problema de destinação deste subproduto.

Após esta sucinta visão dos processos de adsorção, suas características e possibilidades, o intuito deste trabalho foi à concepção e a instalação de um aparato experimental que permitisse desenvolver estudos fundamentais sobre o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Para isso, foi utilizada coluna de adsorção em escala de bancada, permitindo assim, a avaliação de variáveis de processo e a comparação de diferentes adsorventes.

¹ MATTSON, J.S.; MARK, H.B. Jr. Activated carbon surface and adsorption from solution, Marcel Deker. New York, 1971.

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo foi feita uma breve revisão da literatura, a fim de facilitar no entendimento do tema abordado no presente trabalho.

2.1 Sulfeto de Hidrogênio: características e efeitos

O sulfeto de hidrogênio é um gás formado principalmente de processos que compreendam a digestão anaeróbia ou através de outras reações envolvendo compostos contendo enxofre. Sua concentração varia de acordo com a quantidade de enxofre presente na composição do material degradado, que no caso da digestão anaeróbia, converte sulfato a sulfeto. É um gás ácido inorgânico, inflamável e o contato em seu estado líquido pode causar queimaduras (OSHA, 2014).

As fontes geradoras de sulfeto podem ser: jazidas de minério, sistemas de tratamento de efluentes, reservas de petróleo, vulcões, entre outros. Esse gás traz vários inconvenientes, como corrosão de tubulações, redução do poder energético do biogás, odor desagradável. Dependendo das concentrações, pode causar desde um mal estar, ardor nos olhos a efeito fatal. A Tabela 2 indica os efeitos causados pela exposição ao H₂S.

Tabela 2 – Efeitos do H₂S sobre a saúde (MAINER, ROCHA 2003).

Concentração H ₂ S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Deteção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite, dificuldade de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbio respiratório e circulatório
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

A absorção do sulfeto de hidrogênio através da pele é mínima, sendo que a maior preocupação de exposição se dá pela inalação deste gás, onde ocorre a

absorção do mesmo pelos pulmões. O H_2S é perceptível mesmo em baixas concentrações, no entanto, concentrações mais elevadas podem causar a perda da sensibilidade. Desta forma, o olfato não é um bom indicativo da presença do gás, o que pode causar a morte do indivíduo exposto a tal concentração de sulfeto de hidrogênio (OSHA, 2014).

Por conta disso, a remoção do sulfeto de hidrogênio presente em corrente gasosa tem se tornado importante, já que está ligada a questão de saúde, durabilidade dos materiais e aproveitamento de biogás como fonte energética.

2.2 Formas de tratamento de sulfeto de hidrogênio

Existem inúmeras técnicas de tratamento de gases, sendo que o método ideal dependerá de fatores como concentração do poluente, vazão, temperatura, pressão, orçamento disponível, grau de pureza do efluente, etc.

Algumas técnicas não são capazes de tratar o poluente com as concentrações desejadas, necessitando de novas etapas a fim de melhorar a qualidade do efluente final. Os métodos empregados podem variar desde instalações simples e de baixo custo a complexo sistema de tratamento.

Desta forma, serão abordados alguns tipos de tratamentos destinados à remoção de H_2S presente em corrente gasosa.

2.2.1 Tratamento biológico

O tratamento biológico destinado à purificação de gases permite que ocorra transferência de massa e biodegradação dos poluentes gasosos. Durante a biodegradação, os microrganismos utilizam o poluente como fonte de carbono ou como doador de elétrons para suas reações metabólicas (GABRIEL; DESHUSSES, 2003; WAWERU et al., 2005). As condições ambientais, características físico-químicas do efluente, tipo de microrganismos são fatores que estão diretamente ligados ao desempenho do sistema biológico de tratamento de gases (WAWERU et al., 2005).

Os microrganismos são alimentados por compostos odorantes, que são oxidados por eles e então convertidos em CO₂, H₂O e outros compostos menos odorantes (SCHLEGELMILCH; STREESE; STEGMANN, 2005).

Pesquisas desenvolvidas na década de 70, descobriram que bactérias, e fungos tem a capacidade de biodegradar compostos voláteis . Desde os anos 80, os biofiltros têm sido aplicados para o tratamento de efluentes gasosos industriais, principalmente com COVs e compostos inorgânicos. Com o passar do tempo, as técnicas e configurações dos reatores biológicos foram sendo aprimoradas e novos modelos como biofiltro percolador e biolavador passaram a ser utilizados como tratamento de poluentes gasosos (KENNES; VEIGA, 2001² apud KENNES; RENE; VEIGA, 2009; KENNES; VEIGA, 2004).

Um fator importante para o tratamento de gases via biológica é a solubilidade do poluente ao meio aquoso. Isso influenciará na biodegradação, já que o poluente será transferido para a fase líquida e então tratado (KENNES; RENE; VEIGA, 2009).

A umidade é um dos fatores associados à eficiência de biodegradação, estando diretamente ligada à capacidade de transferência do gás da fase gasosa para líquida (KENNES; VEIGA, 2001¹ apud KENNES; RENE; VEIGA, 2009). É indicado que a umidade esteja entre 40 e 60%, sendo que baixos valores podem fazer com que os microrganismos não suportem. Já o excesso de umidade provocaria o aumento exagerado dos microrganismos aderidos ao meio suporte, chamado de biofilme, acarretando em compactação do meio, leite denso, redução da porosidade, levando a redução da capacidade de tratamento (LITH; LESON; MICHELSEN, 1997; EASTER et al., 2005;).

De um modo geral, a operação dos reatores biológicos é similar, variando apenas a configuração do sistema. A principal característica que varia entre os diferentes reatores é a organização dos microrganismos, que podem estar imobilizados ou dispersos no leite. O gás contaminado passará pelo biorreator, sendo transferido da fase gasosa para a fase líquida, onde será degradado pela comunidade microbiana. Os microrganismos presentes nos reatores compreendem diversos grupos de organismos, como bactérias, fungos, protozoários. Estes

² KENNES, C.; VEIGA, M.C. **Bioreactors for waste gas treatment**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. 312 p.

necessitam de uma quantidade mínima de nutrientes para seu desenvolvimento e manutenção das eficiências de remoção. No entanto, nem sempre o sistema fornece esses nutrientes, sendo necessário o fornecimento externo desses compostos (WAWERU et al., 2005). A falta de controle no fornecimento de nutrientes pode causar problemas como entupimento do meio, perda de pressão do fluxo de gás, além da ocorrência de reações secundárias e formação de co-metabólitos (SCHLEGELMILCH; STREESE; STEGMANN, 2005 RATTANAPAN; OUNSANEHA, 2012). O excesso de nutrientes pode acarretar no crescimento descontrolado de microrganismos, o que prejudicaria o transporte no gás no leito filtrante.

A eficiência do reator biológico pode ser influenciada por fatores como: temperatura, umidade, pH, vazão, taxa de aplicação, estrutura do biofiltro (HONG; PARK, 2005). Quando o efluente apresentar altas concentrações, é recomendado trabalhar com baixas vazões, não ultrapassando $5-6 \text{ g m}^{-3}$. Caso contrário, pode ocorrer a inibição das bactérias (KENNES, RENE, VEIGA, 2009)

No geral, os microrganismos operam eficientemente na faixa de temperatura entre 15 e 30°C , sendo que quanto maior a temperatura, maior será a biodegradação. Porém, temperaturas superiores a 40°C muda a comunidade microbiana, alterando o sistema inicialmente mesofílico para um termofílico. Assim, a alteração da composição biológica responsável pela biodegradação provocará uma queda do desempenho do tratamento (EASTER et al., 2005).

O biotratamento do H_2S pode converter um composto sulfuroso, formando como produto final um ácido, como demonstrado nas equações 1 e 2 (KENNES; RENE; VEIGA, 2009) :



Como demonstrado na equação 1, o oxigênio pode ser limitante na conversão do H_2S , podendo levar ao acúmulo de enxofre elementar. Caso contrário, ocorrerá a conversão completa em sulfato. No caso dessa conversão, há queda no pH do sistema, o que pode ser um fator inibidor. O ideal é que o reator mantenha o pH próximo da neutralidade, para que não haja danos a comunidade microbiana. Porém, várias bactérias responsáveis pela degradação do sulfeto são tolerantes a exposição em baixo pH, em torno de 2 (YANG; ALLEN, 1994; EASTER et al.,

2005;). Os fungos são organismos resistentes, mesmo quando estão expostos a condições não ótimas, como baixa umidade (KENNES; RENE; VEIGA, 2009).

2.2.1.1 Biofiltro

O biofiltro é a configuração mais antiga de biorreator, o qual permite na conversão de poluentes orgânicos em inorgânicos e compostos menos odoríferos (HORT et al., 2009). Seu leito é constituído por material natural, onde há formação de biofilme. Geralmente, os meios suportes utilizados são solo, turfa, concha de ostra esmagada, vidro vulcânico, resíduos de jardim, algas, lodo de esgoto seco, etc (KENNES; THALASSO, 1998). O material de preenchimento do reator deve ser de boa qualidade, a fim de evitar a ineficiência na remoção de compostos odoríferos (HORT et al., 2009).

O material suporte é um constituinte importante no biofiltro. Por isso, o ideal é optar por um material com grande área superficial, elevada riqueza microbiana, permeabilidade a água e ar, capacidade de armazenamento e baixo custo (EASTER et al., 2005). O meio orgânico utilizado para empacotar o filtro serve de suporte para adesão dos microrganismos que formam o biofilme, fornece nutrientes elementares ao crescimento microbiano e possui uma estrutura porosa, que permite a passagem do gás contaminado (MYCOCK; MCKENNA; THEODORE, 1995).

Na biofiltração, o poluente gasoso é primeiramente transferido ao meio líquido e então adsorvido pelo meio sólido, onde é degradado por microrganismos presentes na fase líquida ou no meio suporte utilizado para preencher o filtro (DUAN et al., 2007). Na Figura 1 há um esquema simplificado da configuração de um biofiltro.

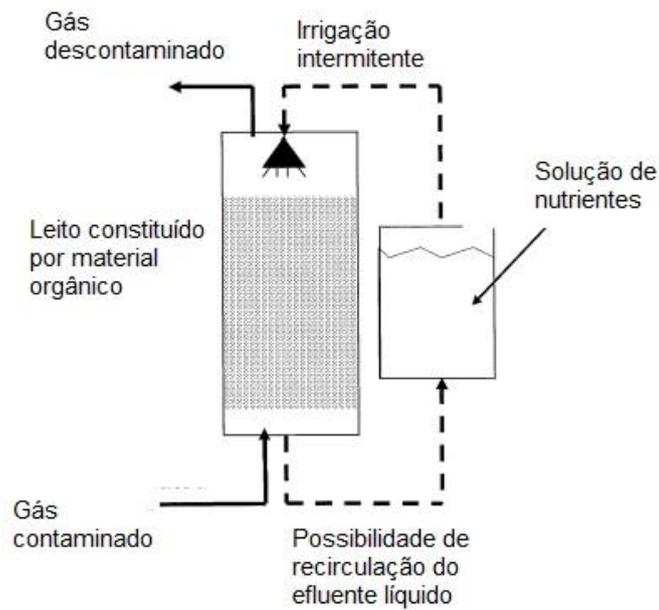


Figura 1 – Biofiltro (Adaptado de DELHOMÉNE; HEITZ, 2005).

O gás contaminado passa pelos poros do leito, onde é adsorvido e degradado pelos microrganismos do biofilme formado no material suporte. Segundo Kowal et al. (1991)³ apud Barona et al. (2005) a remoção de H₂S utilizando biofiltro, se dá através de três fases: absorção em água presente no leito; adsorção do líquido, com o gás já absorvido ao meio suporte e biodegradação.

No caso deste tipo de reator, os nutrientes são supridos pela matéria orgânica que forma o leito. A fim de evitar a desidratação, o gás é umidificado com bicos pulverizadores na tubulação anterior a entrada do reator (EASTER et al., 2005; WAWERU et al., 2005).

Essa configuração de biorreator é usada para tratamento de efluentes gasosos com baixas concentrações de compostos odorantes. Para poluentes que degradam com facilidade, não há necessidade de inoculação. Assim, os microrganismos presentes no material suporte são adequados para realizar a biodegradação, se desenvolvendo facilmente no biofiltro (KENNES; RENE; VEIGA, 2009).

³ KOWAL, S. et al. Removal of H₂S by a biofilter with dry activated sludge: na approach of mechanisms. Proceedings of the **International Symposium on Environmental Biotechnology, Royal Flemish Society of Engineers Oostende**, .p 135-138, 1991.

A biofiltração é indicada para tratamento de efluentes gasosos com concentrações abaixo de 5 g m^{-3} , vazão baixa ou moderada. Caso seja necessário operar com vazão alta, é recomendado que a concentração fosse baixa (KENNES, RENE, VEIGA, 2009), o que pode ser solucionado com a diluição do efluente utilizando outro com baixa concentração do poluente. Esse sistema de tratamento apresenta a vantagem do baixo custo, quando comparado com os sistemas físico-químico. O tempo de residência é no mínimo 15 s, podendo necessitar de um tempo maior, a fim de elevar a eficiência na remoção do poluente (MYCOCK; MCKENNA; THEODORE, 1995)

Com maior tempo de operação do reator, algumas desvantagens passaram a surgir, como: empobrecimento do leito e compactação do leito filtrante. Em períodos de altas temperaturas como o verão, há maior ressecamento do leito, necessitando de irrigação extra; degradação do material suporte; acúmulo de biomassa (KENNES; RENE; VEIGA, 2009; RATTANAPAN; OUNSAHEHA, 2012). O desempenho de um biofiltro aplicado em escala real pode ser prejudicado devido à falta de algumas informações importantes, tanto do reator como do gás a ser tratado. Entre elas, pode-se destacar: falta de informações sobre a dinâmica de geração do poluente odorante; falta de informações a respeito do desempenho do biofiltro para o tratamento de gases em escala real. Esse último se dá principalmente por pesquisas que utilizam gases sintéticos e condições controladas de operação do biofiltro, o que não se pode esperar de um tratamento real, já que há variações tanto de condições ambientais, como da composição do poluente (IRANPOUR et al., 2005; LEBRERO; RANGEL; MUÑOZ, 2013).

O acúmulo de biomassa pode acarretar no entupimento e em maior perda de carga durante o tratamento, resultando em uma queda na eficiência de remoção do biofiltro devido à limitação da transferência de massa (KENNES; THALASSO, 1998).

O excesso de umidade e a condensação do gás ao entrar no reator resultam na formação de chorume, podendo ser ácido devido à formação de ácido sulfúrico e outros compostos ácidos como subprodutos da degradação biológica (EASTER et al., 2005). Esse efluente líquido gerado durante o tratamento dos gases necessita ser tratado antes de seu descarte final.

2.2.1.2 Biofiltro percolador

A partir da década de 90, houve um aumento nas pesquisas sobre biofiltro percolador, destinando sua aplicação à indústria. Esse bioreator apresenta uma configuração semelhante ao biofiltro. No entanto, o biofiltro percolador, demonstrado na Figura 2, tem material inerte constituindo seu leito e recebe contínua alimentação da fase líquida. A presença da fase líquida permite que haja maior controle de fatores como pH temperatura e remoção de acúmulo de metabólitos (KENNES; RENE; VEIGA, 2009).

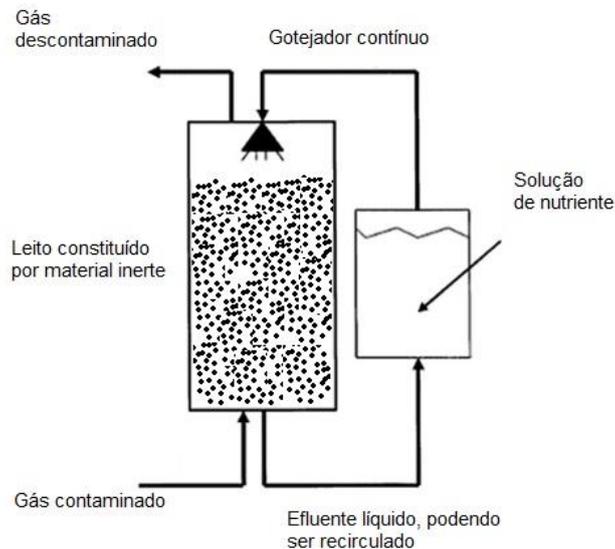


Figura 2 – Biofiltro percolador (Adaptado de DELHOMÉNIE; HEITZ, 2005).

Como o material utilizado no meio suporte é inerte, o reator está desprovido de macro e micro nutrientes, necessitando o fornecimento dos nutrientes essenciais e em condições equilibradas.

Em trabalho realizado por Duan, Koe e Yan (2005) foi utilizado carvão ativado como meio suporte em biofiltro percolador. O experimento resultou na remoção de 98% de H_2S , com uma capacidade de retenção de $113 \text{ g } H_2S \text{ m}^{-3}\text{h}^{-1}$ e tempo de residência de apenas 4 s. A concentração de H_2S na entrada do biofiltro era de 20 ppmv. A partir dos resultados obtidos, os autores observaram que o carvão ativado em biofiltro funcionava como suporte adequado para formação de biofilme.

Além disso, de acordo com Diks; Ottengraf (1991) o sentido da corrente gasosa (a favor ou contra corrente) não interfere no resultado final, apresentando eficiência similar.

2.2.1.3 Biolavador

O biolavador (Figura 3) é constituído por duas parte: torre de absorção e lodos ativados. A primeira parte consiste em uma torre possuindo a fase líquida, que absorve o gás poluente. A segunda parte desse tipo de tratamento compreende um reator do tipo lodos ativados, onde a fase líquida da etapa anterior é encaminhada ao tanque de aeração. Neste tanque, os microrganismos crescem suspensos em forma de flocos, degradando o poluente absorvido (WAWERU et al., 2005).

A torre de absorção é preenchida com material inerte, estruturas de cerâmica por exemplo, que tem a função de melhorar a transferência entre composto odorante e a fase líquida. Dependendo da circunstância, pode ocorre queda do pH, o que acarreta na diminuição na eficiência da transferência de massa (GROENESTIJN; HESSELINK, 1993; DELHOMÉNIÉ; HEITZ, 2005; MUDLIAR et al., 2010).

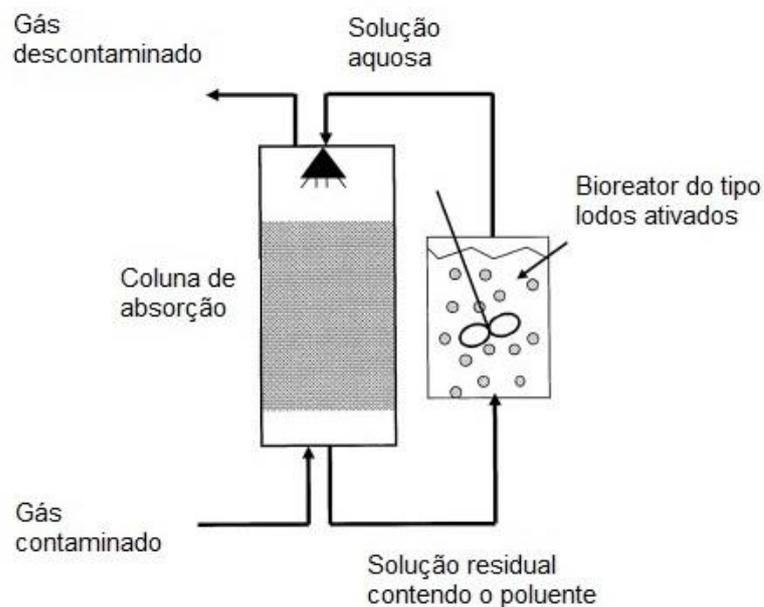


Figura 3 – Biolavador (Adaptado de DELHOMÉNIÉ; HEITZ, 2005).

A fim de evitar o entupimento do leito, o material suporte deve ter grandes poros e ser limpo com frequência (SCHLEGELMILCH et al., 2005).

Para a remoção de sulfeto de hidrogênio através do biolavador, é utilizada uma solução alcalina para absorver o H_2S . Essa solução é transportada até o tanque de aeração (lodos ativados), para então os microrganismos realizarem a conversão do sulfeto a enxofre elementar (VAN GROENESTIJN, 2005).

A vantagem dessa técnica é que se pode aliar o tratamento de efluente líquido e gasoso em uma mesma unidade, o que reduz os custos com as etapas de tratamento.

2.2.2 Tratamentos Físico-químicos

O método físico-químico é um tipo de tratamento também aplicado na minimização de efeitos e concentrações dos poluentes gasosos. Diferentemente dos processos biológicos, há maior facilidade de controle das condições operacionais.

As técnicas que mais se aplicam são os processos de absorção e adsorção, sendo descritos detalhadamente a seguir.

2.2.2.1 Absorção

A absorção é um dos métodos empregados na remoção de compostos odorífero, processo no qual ocorre com a transferência do gás para a fase líquida. O ideal é que o gás que se deseja tratar seja solúvel ao meio líquido absorvente. No caso do H_2S , pode-se utilizar a água como absorvente do gás. A transferência de massa da fase gasosa para a líquida depende de fatores como a área superficial das bolhas, tempo de contato e coeficiente de difusão (BURGESS; PARSONS; STUETZ, 2001)

Quando a utilização de sistemas de absorção é destinada a remoção de material particulado, estes costumam ser chamados lavadores úmidos absorvente (MYCOCK; MCKENNA; THEODORE, 1995). A utilização do sistema de absorção permite que seja feita juntamente ao tratamento de gases, a remoção de material particulado. Isso reduz os gastos, principalmente quando há presença de altas

concentrações de material particulado, evitando a instalação de uma unidade de tratamento exclusiva para remoção desses resíduos sólidos.

É comum a adição de produtos químicos aos absorvedores para facilitar a solubilização de alguns gases poluentes, nesse caso sendo chamado de lavador químico. Normalmente, os oxidantes aplicados são ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hipoclorito de sódio ($NaOCl$). Entre os oxidantes citados, o hipoclorito de sódio tem destaque devido ao baixo custo e fácil manuseio. Porém, o hipoclorito tem o potencial de gerar compostos clorados e gás cloro (Cl_2). No tratamento de compostos ácidos como H_2S , pode ser empregado o uso de lavadores com hidróxido de sódio ou potássio diluído (SCHLEGELMILCH; STREESE; STEGMANN, 2005).

Para que ocorra um desempenho adequado e satisfatória transferência de massa entre a fase gasosa e líquida, é necessária uma grande área de contato interfacial, promover uma boa mistura entre líquido e gás, permitir tempo de residência suficiente para o contato entre as duas fases, assegurar que o gás tenha elevada solubilidade com o líquido absorvente (MYCOCK; MCKENNA; THEODORE, 1995)

O efluente líquido proveniente do lavador de gases pode ser regenerado, utilizando vias de tratamento biológico (SCHLEGELMILCH; STREESE; STEGMANN, 2005).

2.2.2.2 Adsorção

A adsorção é o processo pelo qual um fluido adere à superfície de um sólido. Essa é uma técnica que tipicamente apresenta uma eficiência de remoção variando entre 90 a 99,9%. Pode ser utilizada como método de tratamento primário de sistemas de ventilação como também, polimento de gases gerados em etapas primárias de tratamento (ANFRUNS; MARTIN; MONTES-MORÁN, 2011). Isso pode ocorrer de duas formas: adsorção física ou adsorção química.

A adsorção é um processo resultante da interação da força de Van der Waals e forças eletrostáticas, entre o fluido a ser adsorvido e a superfície do adsorvente (KANDASAMY et al, 2008). O mecanismo de adsorção pode ser observado na

Figura 4, onde ocorre a difusão entre as moléculas do poluente e o sólido usado como adsorvente.

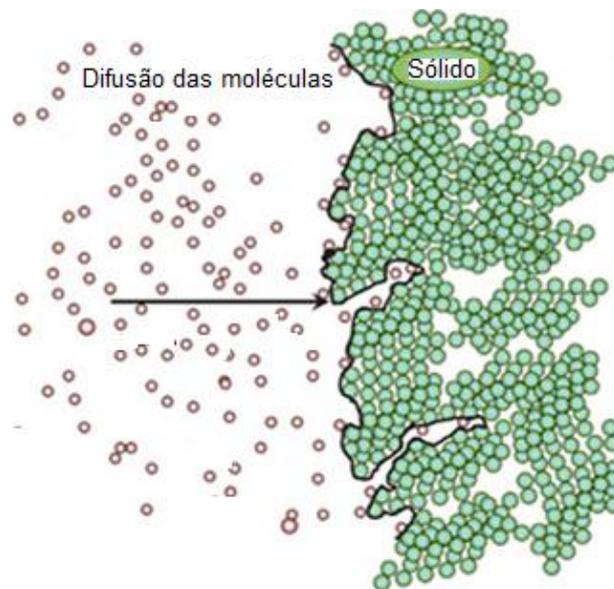


Figura 4 – Representação do mecanismo de adsorção entre as moléculas de gás e o adsorvente (Adaptado de BINDSLEV, 2008).

No processo de adsorção física, ela ocorre quando as força intermolecular de atração entre as moléculas do gás ou líquido e o sólido adsorvente são maiores do que a atração das moléculas do fluido entre si, podendo ocorrer à formação de multicamadas (MEZZARI, 2002).

Na adsorção química, a estrutura do adsorvente é alterada devido à interação com o adsorbato, fazendo com que novas ligações químicas aconteçam. Diferente da adsorção física há formação apenas de monocamada (BARROW, 1982). Pode ocorrer a decomposição de uma molécula adsorvida quimicamente, decorrente a força de valência existente nos átomos da superfície do adsorvente (MUCCIACITO, 2009).

A composição química, pH do meio, temperatura, tempo de contato, granulometria do adsorvente são fatores que influenciam na adsorção (PORPINO, 2009). Na Tabela 3 estão expressas as principais características entre a adsorção física e química.

Tabela 3 – Características dos tipos de adsorção física e química (Yunes, 1998⁴ apud Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001)

Adsorção física	Adsorção química
- Causadas por forças de Van der Waals	- Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
- Não há transferência de elétrons	- Há transferência de elétrons
- Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol	- Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol
- Fenômeno geral para qualquer espécie	- Fenômeno específico e seletivo
- A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	- A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
- Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	- Somente há formação de monocamadas
- Lenta ou rápida	- Acontece também a altas temperaturas
- Adsorvente quase não é afetado	- Instantânea
	- Adsorvente altamente modificado na superfície

Aplicação da adsorção

Gases contaminados com H₂S podem ser tratados por carvão ativado, normalmente ativado quimicamente com iodo. O carvão ativado conta com mesoporos de 3,0 a 8,0 nm, onde o gás contaminante é adsorvido e oxidado na superfície, produzindo enxofre elementar e depositando-se nos poros do adsorvente (BANSAL; DONNET; STOECKLI; 1988).

O carvão ativado é amplamente utilizado como adsorvente em tratamento de efluentes, sendo que as principais fontes carbonáceas são turfa, madeira de alta e baixa densidade, carvão betuminoso, resíduos agroindustriais, casaca de coco, polímeros, etc (RIO et al., 2005; MUCCIACITO, 2009; PUC RIO, 2012). Outros adsorventes como alumina, zeólita e sílica em gel também são aplicadas a essa técnica.

No entanto, o uso desses materiais pode ser considerado oneroso devido às perdas no processo de recuperação, além de ter seu uso limitado, dependendo do

⁴ Yunes, S.; *Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1998; p 5

adsorbato utilizado (CHEN; JEYASEELAN; GRAHAM, 2002; DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

Devido a esses fatores, novas alternativas vêm sendo estudadas para a substituição da matéria prima na fabricação de carvão ativado por outro material que possua uma eficiente capacidade de adsorção e baixo custo. Alguns pesquisadores vem testando a utilização de lodo como matéria-prima carbonácea, o que tem resultado em um material atrativo na produção de carvão ativado (BAGREEV; BANDOSZ; LOCKE, 2001; CALVO et al., 2001; BANDOSZ; BLOCK, 2006; SEREDYCH; BANDOSZ, 2007; KANTE; BANDOSZ, 2008). O uso de lodo como adsorvente apresenta como limitante de sua eficiência a baixa área superficial. Sendo que algumas técnicas vêm sendo empregadas, superando esse problema (ANFRUNS; MARTIN; MONTES-MORÁN, 2011).

O lodo é um subproduto formado em estações de tratamento de efluentes, demandando ampla área para seu armazenamento e disposição. Isso resulta em um gasto desnecessário, já que esse resíduo pode ser aproveitado como matéria-prima em outro tipo de tratamento. Assim, os custos com disposição podem ser reduzidos.

Estudos recentes indicam o uso de resíduos ricos em carbono (lodo) como adsorventes na remoção de sulfeto de hidrogênio de corrente gasosa. Com o aumento populacional, gerou-se uma necessidade de aumentar o sistema de tratamento de efluentes, tanto doméstico como industrial. Como consequência deste processo, há maior geração de lodo nas estações de tratamento de efluentes e problemas com a sua destinação.

O lodo tratado termicamente utilizando o processo de pirólise simples mostrou-se um bom adsorvente, apresentando o dobro da capacidade obtida com o uso da casca de coco como fonte de matéria-prima para carvão ativado. O volume dos poros do adsorvente é considerado um fator limitante na capacidade de adsorção do lodo, podendo ter esse fator maximizado pelo processo de pirólise (BAGREEV; BASHKOVA; BANDOSZ, 2002; ANSARI; BAGREEV; BANDOSZ, 2005; ROS et al., 2006).

Ros et al. (2006) utilizaram lodo proveniente de três estações de tratamento de águas residuárias do nordeste da Espanha, tendo como tipo de tratamento o aeróbio. No entanto, em duas estações, o tratamento recebia maior aeração e maior tempo de residência, o que facilitou a bioxidação e degradação do lodo.

O lodo coletado foi armazenado em temperatura de 4°C e seco a uma temperatura de 105°C por 48 h. Após a secagem, passou por peneiramento, resultando em partículas com granulometria de 0,4 a 2 mm. A etapa seguinte foi a pirólise do lodo, a qual foi realizada em forno tubular, com atmosfera contendo ar diluído em nitrogênio (1:5), taxa de aquecimento de 15°C/min até atingir 700°C, sendo mantida a temperatura por 30 min.

A coluna de adsorção de vidro utilizada possuía 32 mm de diâmetro e 170 mm de altura, sendo preenchida por aproximadamente 70-80 g de lodo pirolisado. O gás a ser adsorvido era o H₂S, inicialmente contido numa mistura de ar com 1% de contaminante (v/v), umidade 40%, temperatura 20°C e uma vazão de 2,7 L/min. A análise do adsorvente foi feita, resultando em volume de poros com diâmetros entre 5,5nm a 12µm, área superficial específica 16,2 nm².

Verificando a adsorção de H₂S nas amostras de lodo apenas seco, constatou-se maior retenção no material com maior carga inorgânica. Este lodo apresentou característica altamente básica. Ros et al. (2006) sugeriram que o caráter básico do lodo pode ter sido o responsável pela maior capacidade de retenção de H₂S. Este material continha 40 mg Ca(OH)₂/g de sólido.

Bagreev, Bashkova e Bandosz (2002) estudaram o uso de um produto fabricado a partir do lodo, produzido pela estação de tratamento da cidade de Nova Iorque, denominado Terrene ® através da New York Organic Fertilizer Company. O objetivo era verificar a eficiência de remoção de gases ácidos.

Esse produto foi submetido ao processo de pirólise, a fim de verificar qual condição apresentaria melhor desempenho. Foram expostos às temperaturas de 400°C (SC-1), 600°C (SC-2), 800°C (SC-3) e 950°C (SC-4). Para controle, utilizou-se carvão ativado (S208), tendo como fonte de carbono a casa do coco.

O produto submetido a maior temperatura apresentou melhor desempenho que aqueles pirolisados em temperaturas menores e também do carvão ativado.

A coluna de adsorção possuía 60 mm de altura, 9 mm de diâmetro e volume de 6 cm³, sendo previamente umedecida com ar 80% a uma temperatura de 25°C. O gás contaminado contava com uma concentração de 3000 ppm de H₂S (0,3%), sendo que a vazão na coluna de adsorção era de 0,5 L/min. Traçou-se uma curva de efluência até o momento em que a concentração de H₂S atingiu aproximadamente 500 ppm, como pode ser observado na Figura 5.

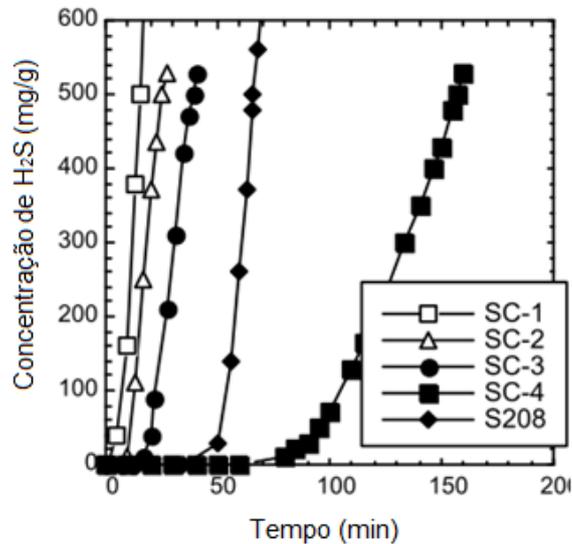


Figura 5 – Curva de efluência para H₂S (Adaptado de Bagreev; Bashkova; Bandosz, 2002).

Ansari, Bagreev, Bandosz (2005) testaram a utilização do lodo pirolisado a uma taxa de 10 °/min, em forno horizontal em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 950°C durante uma hora, juntamente com polímero (*polystyrene sulfonic acid-co maleic acid sodium salt*) nas proporções 10:90, 30:30, 50:50 e 70:30. Os resultados mais satisfatórios ocorreram com a mistura contendo maior quantidade de lodo do que polímero (70:30), a qual apresentou capacidade de remoção três vezes maior que lodo puro.

Rio et al. (2005) determinaram algumas características quanto a porosidade do lodo pirolisado com cal. Para pirólise a 800°C, os valores encontrados para área superficial específica e volume de microporos foram respectivamente 63m²/g e 0,023 cm³/g. Já a pirólise do lodo sem tratamento com cal, a temperatura 1000°C resultou em área superficial específica 96 m²/g e volume de microporos de 0,036 cm³/g.

Fontes de carbono sintético possuem pequeno volume de poros, o que diminui a capacidade de adsorção, podendo ter sua condição melhorada, ativando a fonte de carbono por pirólise (GIERAK, 1995).

O uso de uma fonte de carbono sem algum tratamento foi pouco estudado. A maior dificuldade está na incerteza de como ocorrerão às reações em sua superfície, envolvendo uma grande gama de propriedade física e química. As combinações

entre porosidade e química da superfície podem maximizar a adsorção do sulfeto de hidrogênio (BANDOSZ, 2002).

Para a determinação do pH do adsorvente, Bagreev, Bandosz e Locke (2001) utilizaram uma amostra de 0,4g do adsorvente seco adicionando a 20 mL de água. A mistura foi mantida sob agitação durante uma noite. Decorrido esse tempo, a amostra foi filtrada e a solução teve seu pH determinado.

Calvo et al. (2001) verificaram o comportamento de lodo proveniente de estação de tratamento de águas residuárias urbanas e de uma estação de tratamento de efluentes agroindustrial, utilizando três condições: lodo seco, lodo seco e ativado quimicamente com ácido sulfúrico e lodo seco e pirolisado.

O adsorbato usado no experimento foi azul de metileno. Analisando os resultados, o que apresentou melhor desempenho foi o lodo seco, chegando absorver 95% do azul de metileno. O autor conclui que no caso do lodo “ativado”, ocorreu estrangulamento na entrada do poro, gerado durante o processo de ativação do adsorvente.

Chen, Jeyaseelan e Graham (2002) investigaram as características de um lodo proveniente da digestão anaeróbia de Singapura. O material foi seco a 103° C de 24-36h, peneirado a uma granulometria de 0,5-2,0 mm, e tratado quimicamente com 25 mL de ZnCl₂ a 5M por 24 hora a temperatura ambiente. Decorrida às 24 horas, o sobrenadante foi removido, o lodo foi seco (103°C por 24h) e posteriormente pirolisado a 500°C por 2 horas sob atmosfera de nitrogênio. Após a pirólise, o lodo foi lavado com HCl a 3M e novamente seco nas mesmas condições anteriores.

O diâmetro médio dos poros foi de 33,8 A e mesoporos 5,5 A. O total de grupos ácidos encontrados foram superiores aos existentes no carvão ativado comercial (CHEN; JEYASEELAN; GRAHAM, 2002). Essas condições facilitaram a retenção de compostos aromáticos.

Lodos provenientes de tratamento de efluente anaeróbio são mais estabilizados do que aqueles de origem aeróbia, devido o tempo de detenção ser maior. Essa condição oferece um lodo estabilizado, com redução de 50 a 60% no teor de sólidos orgânicos, menor capacidade de putrefação, redução de patogênicos (CASSINI, 2003).

Para gases quentes, a remoção de H₂S é eficaz quando utiliza adsorventes inorgânicos como zinco ou óxido de cério (FLYTZANI-STEPHANOPOULOS; SAKBODIN; WANG, 2006; STIRLING, 2000⁵ apud YUAN; BANDOSZ, 2007)

Quando o gás a ser tratado estiver em temperatura ambiente, as reações são menos viáveis, podendo o processo ser otimizado a partir da combinação de fatores como porosidade e ativação química. (BANDOSZ, 2002). O autor ainda destaca que em ambiente ácido, verificou-se tendência à formação de ácido sulfúrico e pequena remoção de H₂S. Já em ambiente básico, houve formação enxofre elementar. Observou-se assim, que pH superior a 5,0 possibilitou eficácia na remoção de H₂S.

Bagreev et al., (2005) em seus testes, verificaram que adsorventes com pH básico apresentaram resultados satisfatórios na remoção de H₂S. Após a adsorção, o leito adsorvente teve seu pH levemente reduzido, devido a oxidação do gás contaminante.

A pré-umidificação do adsorvente pode aumentar a capacidade de retenção de 2 a 6 vezes (BANDOSZ, 2002).

Nesse sentido, verificou-se que os trabalhos utilizando lodo como adsorvente procuram estabelecer condições adequadas para ativação do material através de pirólise e tratamento químico, não havendo estudos quanto às condições do lodo como adsorvente sem passar por esses tipos de tratamento.

Na Tabela 4 foram descritas resumidamente as vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de efluentes gasosos aplicados à remoção de H₂S, tomando como base a visão de vários autores.

⁵ STIRLING, D. **The sulfur problem: cleaning up industrial feed-stocks**. Oxford: RCS, 2000.

Tabela 4 – Comparativo entre as tecnologias aplicadas ao tratamento de poluentes gasosos.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Referências
Tratamento biológico	Meio suporte fornece nutrientes aos microrganismos.	Necessita umidificação através de pulverizadores.	Mycock, Mckenna e Theodore (1995); Easter et. al (2005); Waweru et al. (2005); Kennes, Rene, Veiga (2009 ver e tbm ref 57); Rattanapan e Ounsaneha (2012).
	Biofiltro Baixo custo.	Trata efluente gasoso com baixa concentração de (5 g/m ³) e vazão baixa ou moderada).	
	Dependendo do poluente, o tempo de residência é no mínimo 15 s.	Acúmulo de biomassa.	
		Geração de chorume.	
Biofiltro percolador	Controle de parâmetros (pH, temperatura, remoção de metabólitos acumulados).	Necessita de fornecimento externo de nutrientes.	Kennes, Renne, Veiga (2009).
Biolavador	Estabilidade operacional e melhor controle dos parâmetros (pH e nutrientes).	São adaptados para tratar COVs solúveis, com coeficiente de Henry menor que 0,01 e concentração menor que 5 g/m ³ na fase gasosa.	Mudliar et al., 2010; Schelegelmilch et al (2005).
	Baixa perda de carga. Baixo espaço requerido.	Fornecer baixa área superficial para a transferência de massa entre gás-líquido (geralmente < 300 m ²). Excessiva geração de lodo. Geração de efluente líquido. Risco de entupimento.	
Tratamento Físico-Químico	Absorção Pode aliar a remoção de material particulado juntamente com tratamento de gases. Em condições adequadas, promove boa transferência de massa. Efluente líquido pode ser regenerado.	Desempenho depende da condição operacional (área das bolhas, tempo de contato, coeficiente de difusão). Custo adicional com a fase líquida. Utilização de produtos químicos.	(Burgess, Parsons e Stuetz, (2001), Sclegelmilch, Streese, Stegmann (2005), Mycock, Mckenna e Theodore (1995).
	Adsorção Utilização de materiais alternativos como adsorvente. O tratamento físico/químico do material adsorvente permite alta eficiência na remoção de poluentes. Uso de lodo e outros resíduos como fonte de carbono.	Destinação do adsorvente. Custo adicional caso o adsorvente seja regenerado. Aplicação de técnicas para otimizar a eficiência do adsorvente, resultando e gasto adicional.	Bagreev, Bandosz, Locke (2001); Calvo et al. (2001); Seredych e Bandosz (2007); Bandosz e Block (2006); Kante e Bandosz (2008).

3. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi à concepção de aparato experimental, em escala de bancada, que permitisse desenvolver estudos fundamentais sobre o processo de adsorção em leito fixo, no qual fosse possível a avaliação de variáveis de processo e a comparação de diferentes adsorventes.

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Avaliar a fluidodinâmica da coluna adsorvente de leito fixo;
- Avaliar a capacidade de adsorção do lodo seco na retenção de H_2S .

4. Materiais e métodos

Neste capítulo foram descritos os procedimentos empregados para caracterização física e química do adsorvente e material sintético utilizado. Além disso, apresentou-se a unidade de bancada de adsorção em leito fixo, desenvolvida e instalada no Laboratório de Processos Biológico (EESC/USP), os procedimentos experimentais para obtenção dos resultados e a técnica de análise dos dados experimentais.

4.1 Aparato Experimental

Para a condução dos estudos sobre adsorção de H_2S em leito fixo, através do método de análise de curvas de efluência, foi concebido e instalado um aparato experimental no LPB, que será denominado a seguir por unidade de bancada de adsorção em leito fixo. Tal sistema está apresentado, simplificadaamente na Figura 6.

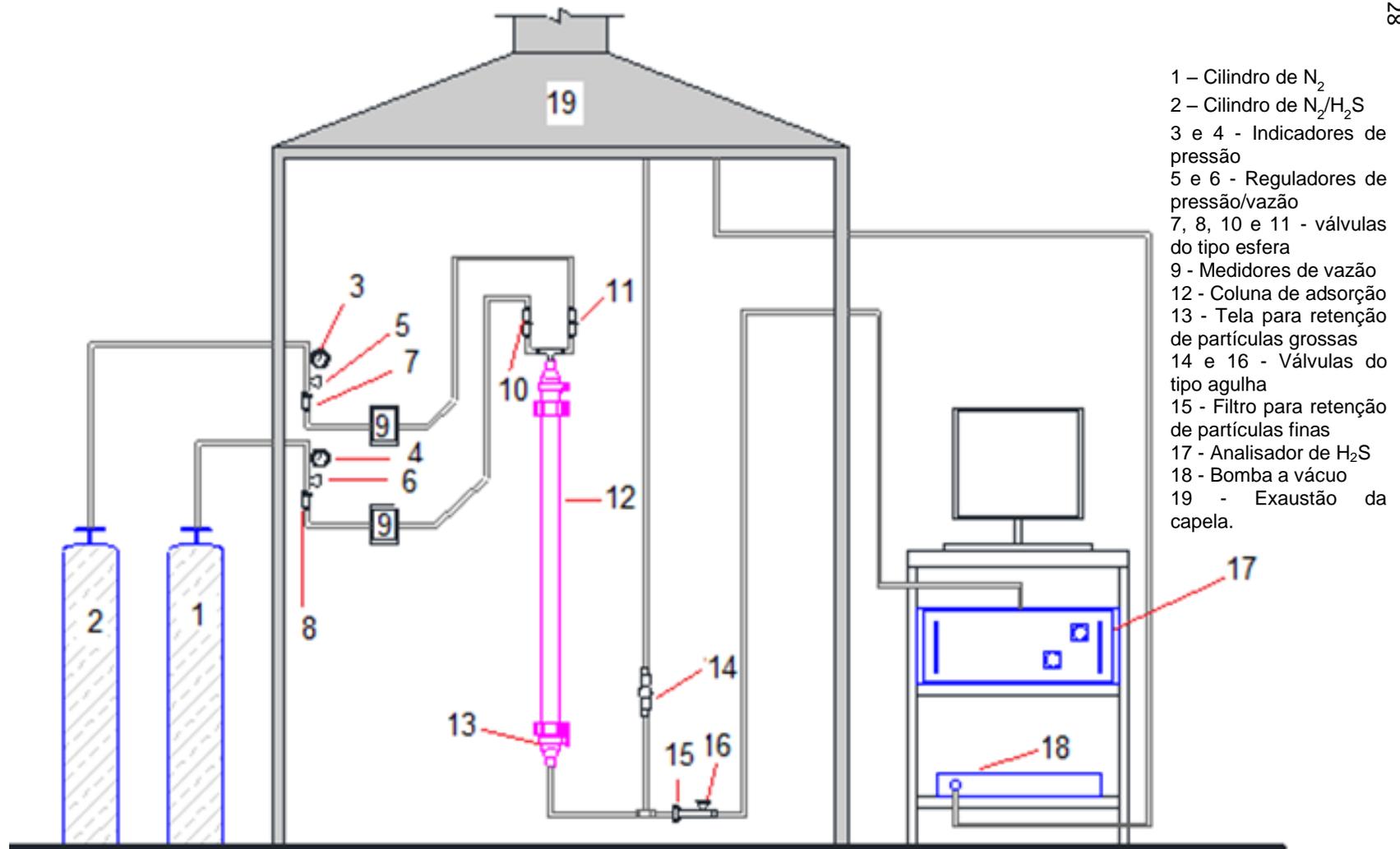


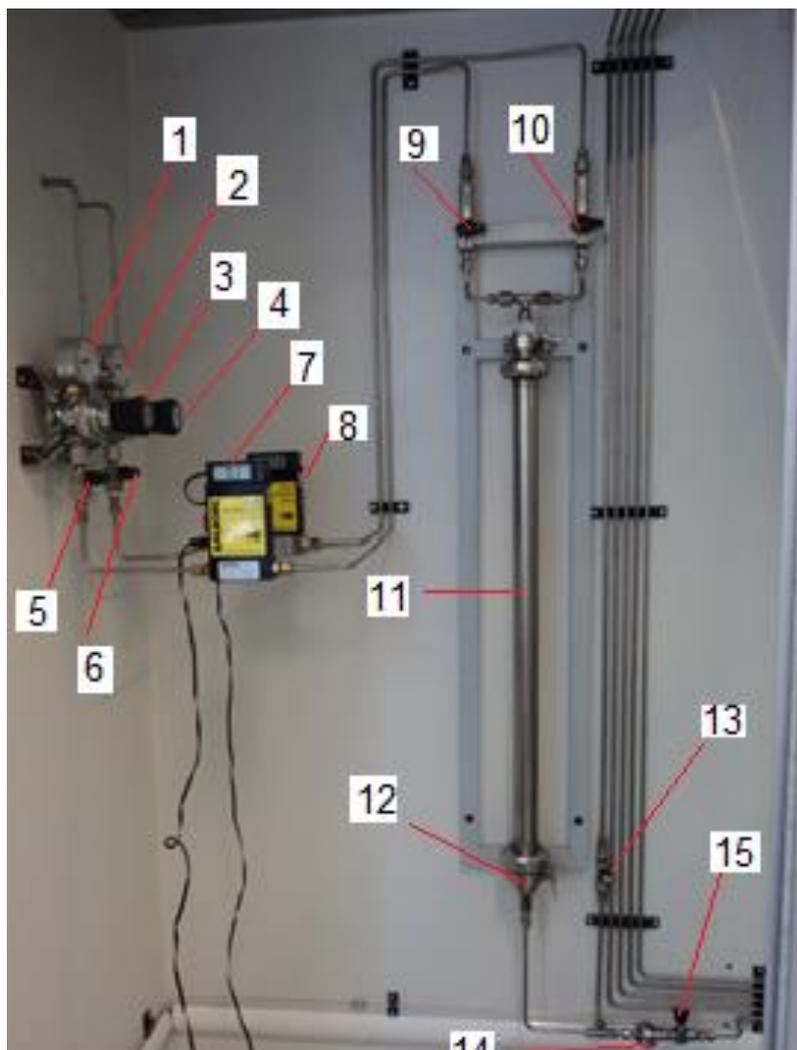
Figura 6 – Esquema da unidade de bancada de adsorção em leito fixo para remoção de H_2S de corrente gasosa.

Para que se tenha uma noção mais clara dos constituintes da unidade de bancada, os itens da Figura 6 estão descritos a seguir:

- 1 – Cilindro de nitrogênio, com volume de 4 m³
- 2 – Cilindro de mistura gasosa de nitrogênio e sulfeto de hidrogênio, com volume de 4 m³. Há dois cilindros, sendo um com concentração de 100 ppm e outro com 500 ppm, que são trocados conforme a concentração que se deseja fazer os testes.
- 3 e 4 - Indicadores de pressão
- 5 e 6 - Reguladores de pressão/vazão
- 7, 8, 10 e 11 - Válvulas do tipo esfera
- 9 - Medidores de vazão da marca Aalborg, modelo GFM-17
- 12 - Coluna de adsorção
- 13 - Tela para retenção de partículas grossas
- 14 e 16 - Válvulas do tipo agulha
- 15 - Filtro para retenção de partículas finas
- 17 - Analisador de H₂S da marca Los Gatos Research, modelo HydrogenSulfideAnalyzer – RMT-EP
- 18 - Bomba a vácuo
- 19 - Exaustão da capela.

O esquema demonstrado na Figura 6 apresenta duas linhas de gases, até que a corrente gasosa entre na coluna de adsorção, representada pela numeração de 1 a 11. Para melhor compreensão, a indicação desse trecho representada por números ímpares refere-se à linha utilizada com nitrogênio. Já a representação com números pares refere-se à linha utilizada com a mistura gasosa contendo H₂S.

A instalação foi construída em aço inox (Figura 7), com tubulação de ¼”, coluna de adsorção com 735 mm de altura interna e 35 mm de diâmetro interno. Anterior a coluna, instalou-se um medidor de pressão juntamente com um regulador (pressão e vazão) seguido de um medidor de vazão da marca Aalborg, modelo GFM-17. Para segurança nos ensaios, a coluna permaneceu instalada no interior de uma capela, contando com sistema de exaustão.



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1 e 2 – Indicadores de pressão | 11 - Coluna de adsorção |
| 3 e 4 - Reguladores de pressão/vazão | 12 - Tela para retenção de partículas grossas |
| 5,6, 9 e 10 - válvulas do tipo esfera | 13 e 15 - Válvulas do tipo agulha |
| 7 e 8 - Medidores de vazão | 14 - Filtro para retenção de partículas finas |

Figura 7 – Instalação experimental.

Acoplado a saída de gases da coluna, havia uma tela, representada na Figura 8, evitando que partículas grossas entrassem no equipamento analisador, sendo que entre a saída da coluna e o analisador, ainda possuía um filtro com malha de 5 micra, mostrado na Figura 9, para retenção partículas menores.



Figura 8 – Malha para retenção de partículas grossas.



Figura 9 – Filtro para retenção de partículas finas.

O analisador de H_2S usado durante os experimentos foi o HydrogenSulfideAnalyzer – RMT-EP, da marca Los Gatos Research. O sistema analisador contou também com bomba a vácuo instalada em série, para que fosse realizada a remoção da amostra de gás contida no equipamento. Os dados obtidos foram armazenados, sendo fornecido o horário das medições, concentração de H_2S , temperatura, pressão.

Foram instaladas (Figura 7) duas válvulas do tipo esfera em cada linha de gases (N_2 e mistura), sendo uma localizada logo após o medidor de pressão (7 e 8) e a outra antecedendo a entrada da coluna de adsorção (10 e 11). Durante a prática experimental, as válvulas localizadas logo após o medidor de pressão permaneceram abertas, sendo que a troca da alimentação da coluna de N_2 para a mistura de H_2S foi feita com as válvulas localizadas na entrada da coluna.

Após a passagem do gás pela coluna e o filtro para remoção de partículas grosseiras, a tubulação dos gases possuía uma derivação. Uma encaminhava o gás ao analisador de H_2S , tendo uma válvula para controle da vazão destinada ao analisador (16). Já a outra, era uma saída direcionada ao sistema de exaustão. Na tubulação como destino ao exaustor, havia uma válvula do tipo agulha (14), onde podia ser controlada a vazão de gás encaminhada para descarte e ao analisador.

Leito de adsorção

A coluna de adsorção é o local onde ocorria a retenção do poluente com a adesão do H_2S ao sólido adsorvente. Esta seção foi preenchida por lodo seco, denominado como adsorvente, no qual formou um leito fixo onde passava a corrente gasosa. Nesta mesma coluna foram realizados ensaios fluidodinâmico com material sintético, onde verificou-se a influência da porosidade do leito no transporte do gás.

Quando a coluna foi ocupada pelo adsorvente, ocorreu formação de porosidade do leito, resultante dos espaços existentes entre os grânulos, que variou conforme a compactação do do material de preenchimento, sendo diferente de um teste para outro. Esse era um parâmetro importante de ser levado em conta, uma vez que consistia em um dos fatores utilizados no cálculo da capacidade de adsorção.

Além dos espaços vazios entre as partículas (porosidade do leito), considerou-se também a porosidade do adsorvente. Todo material possui macro e micro porosidade, sendo que a aplicação do tratamento térmico com pirólise no lodo seco pode proporcionar o aumento da microporosidade, zona na qual os compostos ficam adsorvidos. No caso deste trabalho, adotou-se apenas a secagem do lodo como procedimento no preparo do adsorvente. A união entre a porosidade do leito e porosidade do adsorvente foi denominada de porosidade efetiva (\mathcal{E}_f).

Para definir o volume de poros existentes no leito e material adsorvente, determinou-se o volume do adsorvente expressado em V_{ad} (Eq. 3) utilizando a massa de adsorvente inserida na coluna (m_{ad}), pesada antes do ensaio e densidade aparente do lodo (ρ_{ap}) determinada por análise de porosidade em porosímetro de mercúrio. O volume de vazios no leito representado por V_{vleito} (Eq. 4) foi considerado a partir do volume da coluna (V_{col}) e volume do adsorvente (V_{ad}). Já o volume de

poros do lodo chamado de V_{poro} (Eq. 5) foi obtido empregando o volume do adsorvente e a porosidade do material adsorvente (P_{ad}) determinada através de sua caracterização com a análise de porosidade em porosímetro de mercúrio. Desse modo, foi possível calcular o total da porosidade através da porosidade efetiva sendo nomeado como \mathcal{E}_f (Eq.6), onde V_{total} era o volume da coluna.

$$V_{ad} = \frac{mad}{\rho_{ap}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$V_{vleito} = V_{col} - V_{ad} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$V_{poro} = V_{ad} \times P_{ad} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\mathcal{E}_f = \frac{V_{vleito} + V_{poro}}{V_{total}} \quad (\text{Eq. 6})$$

4.2 Caracterização do material sintético

Para a realização de ensaios fluidodinâmicos, utilizaram-se grânulos de polietileno de alta densidade (PEAD) como material sintético a fim de verificar como ocorria o transporte do efluente gasoso no interior da coluna.

Algumas características relacionadas ao tamanho do grânulo, como área da partícula, diâmetros máximo, médio e mínimo e o perímetro foram determinadas com o auxílio de um analisador de imagem. O aparelho utilizado contou com mesa iluminadora da marca GALAI Macro-Viewer, e a imagem foi analisada através do software ImagePro-Plus versão 7.01, pertencente ao Laboratório de Controle Ambiental do DEQ/UFSCar.

A determinação dessas características foram importantes na comparação e discussão do desempenho dos ensaios com material sintético e o lodo adsorvente.

4.3 Preparo do Adsorvente

O material utilizado como adsorvente era a base de lodo produzido em reator anaeróbico do tipo UASB, de uma unidade industrial de abatedouro de aves

localizado no município de Tietê, SP. O sistema de tratamento de efluentes do abatedouro era formado por um flotor seguido de reator anaeróbio (UASB).

Para fim de utilização do lodo como adsorvente, ele foi submetido ao processo de secagem em estufa a 105°C. A determinação do tempo de secagem foi testada com os tempos de 16 a 24 h, sendo medido o grau de umidade de amostras de lodo com intervalo de duas horas.

Antecedendo a secagem do lodo, este teve seu excesso de água escoado, seguindo com sua lavagem e tendo o excesso de água novamente retirado. A lavagem tinha a finalidade de reduzir partículas de pequeno diâmetro, que após a secagem, ficavam em forma de pó. Na forma para secagem eram colocados apenas os grânulos de lodo.

Após a secagem, passava-se um rolo pelo lodo, tendo o objetivo de desfazer os aglomerados de grânulos de lodo formados durante a secagem. A etapa de retirada das partículas de pequeno diâmetro foi importante nessa fase, já que facilita no desprendimento dos grânulos ao passar o rolo. Após os grânulos estarem soltos, estes foram peneirados em peneira tipo Tyler, com malha de 2 mm. O adsorvente permaneceu armazenado em potes sob refrigeração. A escolha de uma faixa granulométrica estreita teve como finalidade facilitar o preenchimento do leito, o que proporcionou maior reprodutibilidade nessa operação e conseqüentemente, uma maior uniformidade na configuração do leito, além de ter facilitado a determinação de algumas das propriedades do adsorvente.

Assim foram determinadas algumas propriedades físicas do adsorvente: densidade, porosidade, volume de poros e área superficial específica. A caracterização do leito de partículas foi realizada por meio da sua porosidade efetiva.

4.4 Caracterização do lodo

O material adsorvente utilizado nos ensaios de bancada foi caracterizado, sendo determinada a densidade aparente e real, porosidade, área superficial, composição química, tamanho do grânulo e pH.

Para a determinação das características do material, fez-se uso das seguintes técnicas:

- *Densidade*: A densidade real do lodo foi determinada através de um pictômetro de hélio, da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330, no Laboratório de Controle Ambiental do DEQ/UFSCar. Já a densidade aparente definida com porosímetro de mercúrio, no Laboratório de Crescimento de Cristais do IFSC/USP.
- *Porosimetria*: na determinação da porosidade, utilizou-se um porosímetro de mercúrio no Laboratório de Crescimento de Cristais do IFSC/USP.
- *Área superficial*: a área superficial foi feita por BET (isotermas de Brunauer, Emmett e Taller), a partir da adsorção física de gás inerte (nitrogênio) no equipamento ASAP 2020 V3. 2H, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/UFSCar.
- *Composição química*: a determinação da composição química do lodo seco se deu através de Análise de Energia Dispersiva (EDS), realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200),
- *Tamanho dos grânulos*: a área, diâmetros máximo, mínimo e médio e perímetro do grânulo de lodo foram determinados através de um analisador de imagem, com mesa iluminadora da marca GALAI Macro-Viewer, sendo que a análise da imagem realizada em softwareImagePro-Plus versão 7.01.
- *pH*: esse parâmetro foi analisado adaptando a metodologia de Bagreev, Bandosz e Locke (2001). Adicionou-se 0,4g de adsorvente seco a 20 mL de água, permanecendo sob agitação durante uma noite. Decorrido esse período, a amostra foi centrifugada por 5 min, sob temperatura de 20°C e rotação de 5000 rpm em equipamento da marca EPPENDOFF, modelo Centrifuge 5804R, no Laboratório de Processos Biológicos/USP. Após a amostra ser centrifugada, a fração líquida foi transferida para um recipiente de vidro e então o pH era determinado utilizando um medidor de pH QX 1500 Qualxtron.

4.5 Ensaios preliminares

Com o intuito de verificar o comportamento do gás na coluna, foram realizados testes iniciais com material inerte e também com a coluna preenchida por lodo. Os ensaios fluidodinâmicos permitiram averiguar como ocorreu o transporte do gás ao longo da coluna, a velocidade e tempo necessário para que o gás pudesse ser lido pelo analisador, além de constatar a ocorrência de caminhos preferenciais

no leito de adsorção de acordo com as curvas de efluência, onde foram relacionados o tempo e a concentração de saída da coluna.

Uma vez preenchida a coluna com uma massa de adsorvente conhecida, iniciou-se a alimentação com o gás inerte, no caso, nitrogênio (N_2). O N_2 foi utilizado para fazer a limpeza da linha (purga) e eliminando a presença de H_2S residual na tubulação, o que pode interferir nas medições. A vazão do gás foi ajustada com o auxílio dos medidores de vazão.

Uma vez ajustada à vazão, aguardou-se alguns instantes para que a coluna estivesse completamente preenchida por N_2 . Após esse tempo, fez-se a troca da alimentação da coluna pela mistura gasosa ($N_2 + H_2S$). O instante da troca de alimentação da coluna foi considerado o início do teste de adsorção ($t=0$).

A partir do início do teste de adsorção, o H_2S que saía da coluna era medido pelo analisador para a determinação de sua concentração efluente. Uma vez atingido o valor da concentração de entrada da coluna, o teste de efluência era finalizado ($C/C_0 = 1$). Admitiu-se que a passagem do gás pela coluna ocorreu como fluxo pistonado, como demonstrado na Figura 10.

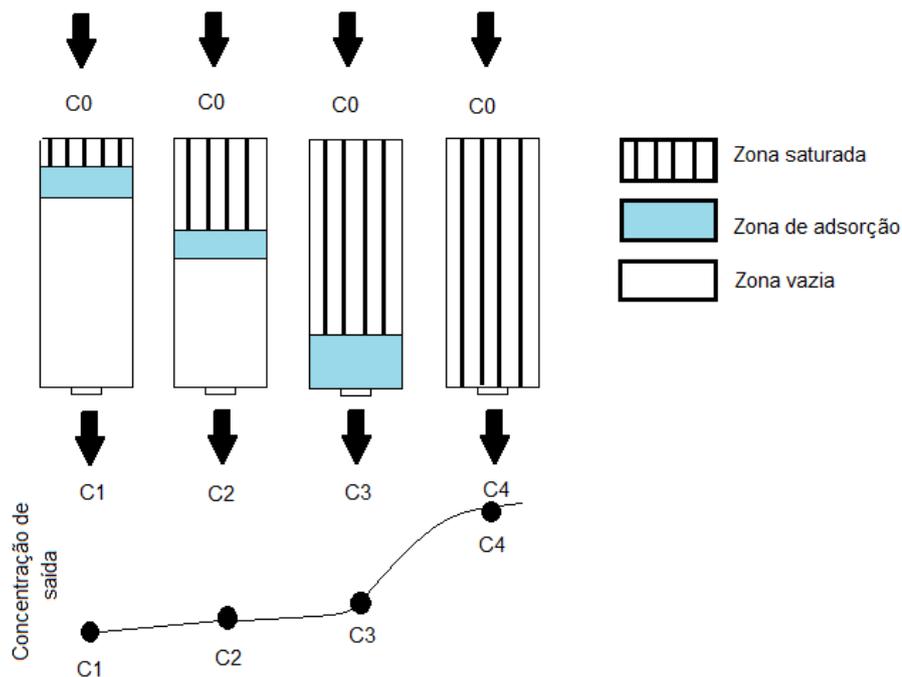


Figura 10 – Saturação do leito adsorvente.

No momento em que a coluna de adsorção estava saturada de H_2S , como na concentração C4 da Figura 10, uma etapa de regeneração do leito foi realizada para que novos testes possam ser feitos. Neste trabalho, a etapa de regeneração foi substituída pela troca total do leito, ou seja, um novo adsorvente foi utilizado para cada teste realizado.

Foram realizados ensaios testando duas concentrações, sendo que conforme o teste era trocada a mistura gasosa. Uma das misturas gasosas N_2/H_2S possuía a concentração de 100 ppm de H_2S (composição molar aproximada de 99,99% de N_2 e 0,01%) e outra de 500 ppm de H_2S (composição molar de 99,95% de nitrogênio e 0,05% (500 ppm). O valor de 500 ppm para o H_2S foi o limite superior da faixa de medição do analisador de gases.

Os testes foram realizados à temperatura ambiente. A pressão era estabelecida conforme as necessidades do escoamento (vazão) no interior da coluna de adsorção.

4.6 Protocolo de ensaio

Para o início do ensaio experimental, pesava-se a massa de lodo em balança Adventurer Ohaus, que foi inserida na coluna, já que essa era uma das informações necessárias para o cálculo da capacidade de adsorção.

Nos ensaios, foram coletados os dados de: concentração de H_2S , massa do adsorvente, vazão e pressão do gás na entrada da coluna, altura do leito preenchido com lodo e temperatura ambiente. O analisador armazenava os dados da concentração na saída da coluna em função do tempo.

O analisador foi configurado para fazer uma coleta a cada um segundo. Dessa forma, era possível acompanhar o comportamento da curva de efluência, podendo-se verificar na Figura 11 o comportamento típico da curva durante o processo de adsorção.

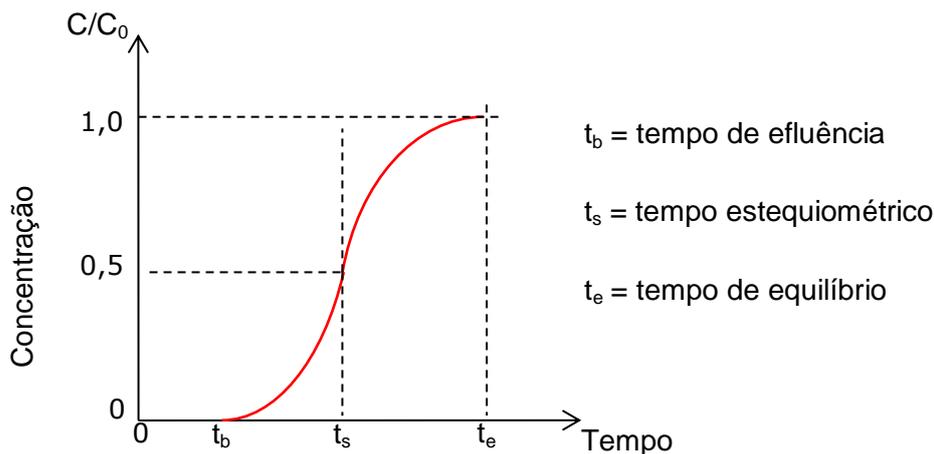


Figura 11 – Curva de efluência em processo de adsorção.

Observa-se na Figura 11, três tempos importantes de serem verificados no processo de adsorção: tempo de efluência (t_b), tempo estequiométrico (t_s) e tempo de equilíbrio (t_e). O tempo de efluência era o momento em que a razão entre a concentração de saída e entrada da coluna de adsorção passou a ser maior que zero. O tempo estequiométrico era o tempo onde a razão entre a concentração de saída e entrada resultou em 0,5, sendo esse um dos principais dados para o cálculo da capacidade de adsorção. Nesse trabalho, o t_s foi calculado com o auxílio do software Origin 9.1, ajustada a curva de tendência sigmoideal fit com a função de Boltzmann, de forma que fosse fornecido o tempo quando a razão entre as concentrações de saída e entrada fosse 0,5. Os dados utilizados para determinação do t_s foram determinados pelo analisador de H_2S .

A função de Boltzmann aplicada através do software Origin, segue expressa na Eq. 7, onde A_1 é o valor inicial, A_2 o valor final, x_0 o valor central.

$$y = \frac{A_2 + (A_1 - A_2)}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} \quad (\text{Eq. 7})$$

Já o tempo de equilíbrio foi o momento em que ocorreu a saturação do leito e a razão entre a concentração de saída e entrada é 1,0.

Para os testes com material inerte, não foi necessário fazer a pesagem de sua massa, já que este foi utilizado apenas para verificar o transporte do gás na

coluna. Neste caso, foi avaliado o tempo estequiométrico do teste através dos dados fornecidos pelo analisador.

O protocolo de ensaio foi descrito baseando-se no esquema representado na Figura 6. Para início dos testes, a coluna deve ser preparada, seguindo os passos apresentados a seguir:

- Antes de iniciar o ensaio, a vazão nas linhas de gases era regulada, podendo primeiramente ser ajustada a passagem de H_2S através do regulador de pressão/vazão (5), mantendo as válvulas 7 e 11 abertas até que a vazão desejada fosse indicada pelo medidor de vazão (9). Após o ajuste da linha de gases da mistura, fechava-se a válvula 11 e abriam-se as válvulas 8 e 10, ajustando a vazão pelo regulador 6.
- Limpava-se a linha de gases com N_2 , mantendo-se abertas as válvulas 7, 8 e 10, retirando qualquer residual de H_2S presente, até que o analisador indicasse concentração zero para o gás contaminante (H_2S). Após o monitor ligado ao analisador ter indicado concentração nula de H_2S , fechava-se a válvula 10 e abria-se a 11, suspendendo a passagem do gás inerte e liberando a corrente com gás contaminado.
- Para os testes com coluna vazia, o procedimento seguia iniciando a alimentação com H_2S , até que a saída da coluna se tornasse estável;
- Para os testes realizados com material sintético e lodo, a coluna era preenchida pelo material e medida o espaço vazio existente no leito;
- Após o preenchimento da coluna, esta era recolocada em seu suporte. Assim, uma corrente de N_2 era novamente passada pela linha, preenchendo por gás inerte, evitando qualquer interferência;
- Com o leito preenchido por N_2 , o gás que saía da coluna tinha concentração nula de H_2S . Nesse momento era feita a troca da corrente de alimentação do sistema, onde a linha do N_2 era fechada, sendo feita a liberação do gás na corrente com a mistura gasosa ($H_2S + N_2$);
- O teste era finalizado quando a concentração de H_2S fosse estabilizada, tal que a concentração de saída da coluna era igual a concentração de entrada. Para o término do ensaio, fechavam-se as válvulas 7, 8 e 11.

4.7 Cálculos

A determinação da capacidade de adsorção do lodo foi calculada tomando como princípio o balanço massa que ocorre durante a adsorção. Assim, podendo ser escrito como: entrada = saída + acúmulo (Eq. 8). Assumindo-se que as vazões de entrada e saída são iguais, tem-se:

$$\dot{m}C_0(t - t_0) = \dot{m}C_t(t - t_0) + W \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que, W era a quantidade de H_2S retido no leito, porém parte ficou efetivamente adsorvida ao sólido e o restante nos espaços vazios do leito (porosidade do leito + macroporosidade).

Para calcular o volume de gás (Eq. 9) introduzido na coluna, determinou-se o tempo estequiométrico através do software Origin 9.1, utilizando a linha de tendência sigmoideal através da função de Boltzmann

$$V = Q \times t_s \quad (\text{Eq. 9})$$

V = Volume de gás introduzido na coluna (L)

Q = Vazão na entrada da coluna (L/min)

t_s = Tempo estequiométrico (min)

A fim de determinar a massa de H_2S , era necessário calcular primeiramente o número total de mols (Eq. 10) que entrou na coluna, onde P era a pressão total (pressão ambiente + pressão manométrica). Assim, foi utilizado a pressão de 690 mmHg como pressão ambiente, já que esta era a pressão da cidade de São Carlos-SP, onde foram realizados os experimentos. A partir do cálculo do número total de mols, calculava-se o número de mols de H_2S inserida na coluna (Eq. 11). Na Eq. 12 consta o cálculo para a determinação da massa de H_2S .

$$n_t = \frac{PV}{RT} \quad (\text{Eq. 10})$$

n_t = Número total de mols (gmol)

P = Pressão total (atm)

R = Constante Universal do Gases (0,08206 L.atm/gmol.K)

T = temperatura (K)

$$n_{H_2S} = \frac{C}{1.000.000} \times n_t \quad (\text{Eq. 11})$$

n_{H_2S} = Número de mols de H₂S (gmol)

C = Concentração de H₂S (ppm)

$$m_{H_2S} = n_{H_2S} \times MM_{H_2S} \quad (\text{Eq. 12})$$

m_{H_2S} = Massa de H₂S (g)

MM_{H_2S} = Massa molar do H₂S

Com a massa de H₂S inserida na coluna e a porosidade efetiva, calculou-se a massa de H₂S adsorvida (Eq.13) pelo lodo:

$$q = m_{H_2S} (1 - \varepsilon_f) \quad (\text{Eq. 13})$$

q = Massa de H₂S adsorvida (g)

ε_f = Porosidade efetiva

A capacidade de adsorção (14) pôde então ser calculada, já que havia a quantidade de H₂S adsorvido e a massa de lodo inserida na coluna. Assim, o valor foi expresso em g de H₂S/g de lodo.

$$\hat{q} = \frac{q}{m_{ad}} \quad (\text{Eq.14})$$

\hat{q} = Capacidade de adsorção (g de H₂S/g de lodo)

m_{ad} = Massa de adsorvente (g)

5 Resultados e discussão

Essa seção contém os resultados da caracterização do adsorvente, PEAD e desempenhos dos ensaios realizados na unidade de banca de adsorção em leito fixo.

5.1 Secagem do lodo

A fim de determinar o tempo de secagem do lodo na estufa, foram realizados testes verificando a variação da umidade. O teste tomou como base o protocolo de análise de sólidos da APHA, onde a amostra permanece 24 horas para que ocorra a eliminação de toda a umidade. Dessa forma, o tempo máximo de duração do teste foi 24 horas. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 – Tempo de secagem do lodo.

Tempo (h)	Peso lodo úmido (g)	Peso lodo seco (g)	Porcentagem de redução (%)
16	135,51	10,91	91,95
18	141,88	11,11	92,17
20	120,52	9,42	92,19
22	122,52	9,57	92,2
24	138,68	10,85	92,18

A Figura 12 apresenta respectivamente o lodo antes e após a secagem em estufa a 105°C, permanecendo a esta temperatura por 16 horas.

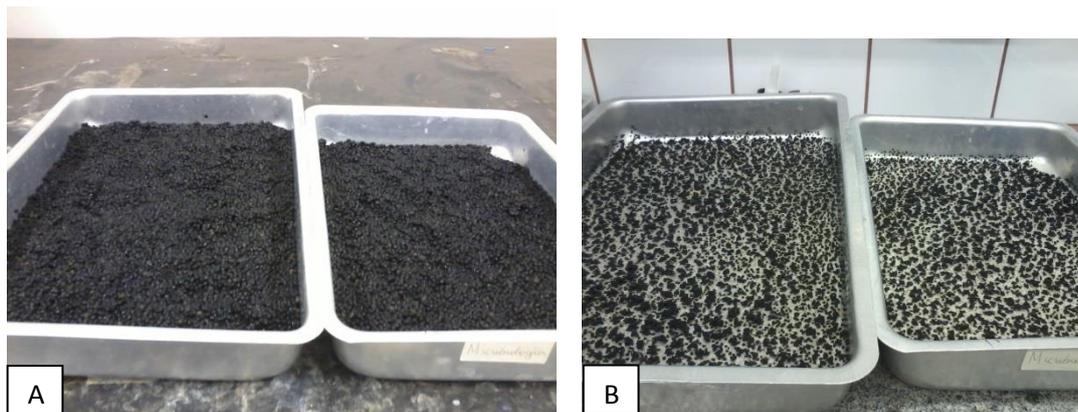


Figura 12 – Comparação entre o lodo úmido (A) antecedendo a secagem e o lodo seco (B) após a secagem em estufa à 105°C por 16 horas.

A variação de umidade entre 16 e 24 horas foi insignificante, comparado com o montante de água presente no lodo antes da secagem. Assim, adotou-se o tempo de secagem de 16 horas, visando à redução com gasto energético. Vale salientar, que este tempo se aplicou a uma camada de aproximadamente um centímetro de lodo. Com camadas mais grossas, o lodo não atingiria uma porcentagem reduzida de umidade, o que necessitaria permanecer mais tempo na estufa.

5.2 Características do lodo

Após o lodo passar pelo processo de secagem, fez-se a caracterização do material a fim de investigar as propriedades do lodo seco como adsorvente aplicado na remoção de H_2S de corrente gasosa. Não seria possível fazer a caracterização do lodo úmido, já que esta não foi a condição aplicada aos ensaios. A presença da água altera os valores dos parâmetros utilizados na caracterização do adsorvente.

A Tabela 6 mostra a caracterização do lodo utilizado nos ensaios de adsorção. A composição química está representada pelos valores médios determinados pela análise realizada em triplicata. Os valores encontrados em cada análise de EDS foram apresentados no APÊNDICE A.

Tabela 6 – Caracterização do lodo.

Parâmetro		Valor
Diâmetro da partícula (mm)	Médio	1,74
	Máximo	2,19
	Mínimo	1,29
Perímetro médio (mm)	-	6,32
Área média da partícula (mm ²)	-	2,89
Densidade (g/ml) ou (g/cm ³)	Real (g/cm ³)	1,40
	Aparente (g/ml)	1,35
Área superficial (m ² /g)		0,0050
Porosidade (%)		1,58
Composição química (%) (m/m)	C	50,14
	O	43,27
	Mg	0,33
	Al	1,39
	Si	2,27
	P	0,43
	S	0,77
	K	0,19
	Ca	0,44
	Fe	0,64
	Cl	0,13
pH	-	6,76

O lodo utilizado nos experimentos foi proveniente de um reator anaeróbico. Por conta disso, tinha o formato de grânulos, típico do lodo formado em digestores anaeróbios do tipo UASB. O grânulo era constituído por um aglomerado de partículas menores. Por isso houve variação do seu tamanho, sendo que seu diâmetro variou entre 1,29 a 2,19 mm.

Essas dimensões foram alcançadas com uma pré seleção dos grãos, já que o material passou pela etapa de peneiramento. Essa etapa teve o objetivo de conseguir maior uniformidade do adsorvente.

A maior parte do lodo era composta por carbono e oxigênio, originário da proteína (restos de carne de frango e sangue) destinada ao tratamento e biomassa formada pela conversão da matéria orgânica em biomassa microbiana.

O alumínio possivelmente tinha como origem algum produto químico utilizado na remoção de sólidos grosseiros (flotador), sendo que esta era uma etapa anterior ao tratamento anaeróbico onde o lodo foi coletado.

A sílica procedeu da areia do processo de limpeza dos ambientes onde ocorria o abate, higienização e corte do frango. Na coleta do lodo, era visível a

presença de areia, principalmente em galões que permaneceram em repouso por algum tempo.

O fósforo encontrado na constituição do lodo era derivado de detergente usado na limpeza de piso e maquinário.

O enxofre teve como origem a matéria orgânica destinada ao tratamento. Já a presença de cálcio se deu principalmente por restos de ossos.

A existência de ferro nas amostras teve como principal fonte o sangue, já que se trata de um abatedouro de aves e a maior parte do efluente destinado ao tratamento procede da limpeza dos ambientes de abate.

Foram preparadas três pastilhas com o lodo seco para que fosse analisada sua composição química. Em duas pastilhas, verificaram-se três pontos e em uma, dois pontos. Em uma pastilha, não se detectou a presença de cloro em nenhuma das três áreas analisadas. Verificando as outras duas pastilhas, apenas em uma das áreas não se constatou a presença de cloro. A não detecção do cloro não isenta a presença do mesmo no lodo, apenas não estava presente na área analisada. Porém, é coerente a presença deste elemento, já que a água utilizada para limpeza dos equipamentos da empresa era destinada ao tratamento anaeróbio, provavelmente proveniente da água sanitária.

5.3 Testes preliminares

Os testes preliminares serviram para verificar o comportamento do gás no interior da coluna, submetida a três condições: a coluna vazia, a coluna preenchida com material inerte e a coluna preenchida com lodo. Assim, foi possível a determinação do tempo de residência do gás na coluna e a influência causada pelo preenchimento.

Conforme o tipo de teste designou-se uma sigla para cada um deles, sendo V para a coluna vazia, S para a coluna preenchida com material sintético e L para a coluna preenchida com lodo seco.

5.3.1 Testes com a coluna vazia

Os experimentos com a coluna vazia foram importantes para comparar o transporte e tempo de residência do gás no interior da coluna com as outras condições utilizando preenchimento.

Pode-se observar na Figura 13 como ocorreu a passagem do fluido pelo leito sem preenchimento, no qual aplicou-se vazões próximas a 2 L/min para V-1, V-2 e V-3. Já os testes V4 e V-5, utilizou-se vazões de aproximadamente 4 L/min.

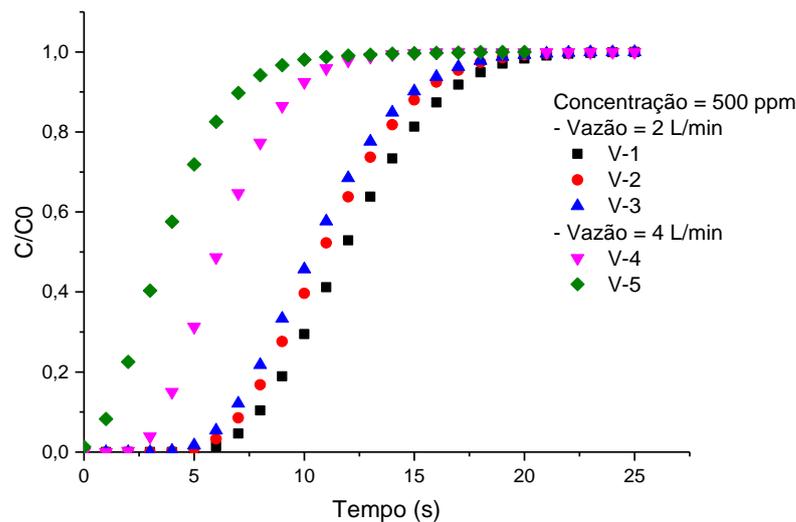


Figura 13 – Ensaio em triplicata (V-1, V-2 e V-3) para vazões de 2 L/min e em duplicata (V-4 e V-5) para as vazões de 4L/min, utilizando a coluna vazia e mistura gasosa de 500 ppm

Observando-se o gráfico da Figura 13, foi possível verificar o atraso das curvas com menor vazão V-1, V-2 e V-3 (2 L/min) comparado com as curvas V-4 e V-5 onde foram aplicadas vazões de 4 L/min. A fim de comparar os tempos entre os ensaios com coluna vazia, material inerte e lodo aplicou-se a curva de tendência de Boltzmann, ajustando-a para que fosse determinado o tempo no momento em que a razão entre a concentração de saída e entrada da coluna fosse 0,5. Dessa forma, assume-se como t_s , o momento em que a razão das concentrações for 0,5, mesmo nos ensaios de fluidodinâmicos com material inerte e de coluna vazia. Assim, o t_s para os testes com vazão de 2 L/min variaram de 10,46 a 11,85s. Já em condições com vazão de 4L/min, o t_s foi de 3,66 a 6,20 s. O tempo estequiométrico estava

diretamente ligado à vazão aplicada em cada ensaio. Na Tabela 7 estão expressos os resultados do ensaio com a coluna vazia.

Tabela 7 – Condições de operação com coluna vazia, realizando ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e triplicata para os ensaios com vazão aproximada de 4 L/min

	Teste	Concentração (ppm)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temperatura (°C)	ts (s)
Triplicata	V-1	500	2,09	12	31	11,86
	V-2	500	2,15	10	31,28	10,93
	V-3	500	2,16	10	31,34	10,46
Duplicata	V-4	500	3,96	16	30,76	6,2
	V-5	500	4,14	16	31,15	3,66

Constam na Tabela 7 as condições aplicadas ao teste com a coluna sem preenchimento. Observou-se que os testes V-1, V-2 e V-3, com diferença máxima de 1,4 s entre eles, o que resultou em valores de ts próximos. Já os testes V-4 e V-5 apresentaram 2,54 s de diferença. Em cada uma das condições, os testes que resultaram em maior ts foram aqueles com menor vazão. Isso ocorreu devido à velocidade do gás ao passar no leito ter sido menor que a velocidade quando a vazão era superior

Pode ser verificado na Tabela 7 que se utilizou no teste V-1 uma pressão de 12 psi, enquanto nas outras tréplicas, V-2 e V-3, a pressão era de 10 psi. Para a realização dos ensaios, foram fixadas vazões de 2 e 4 L/min, que eram ajustadas utilizando o mesmo regulador da pressão. Assim, essa diferença de pressão deve-se ao volume de gás ainda contido no interior do cilindro. Conforme ele era utilizado, a pressão reduzia, lembrando que a vazão era a variável de processo ajustada.

5.3.2 Testes com material sintético

Os testes com material sintético serviram como referência assim como o ensaio com leito vazio. O polietileno de alta densidade (PEAD) foi utilizado no lugar do lodo, como uma barreira na passagem do gás. Assim, era possível comparar o comportamento do gás com dois materiais diferentes, sendo que um deles é o adsorvente (lodo seco) e o outro, um material inerte (PEAD).

A Tabela 8 apresenta os dados referentes à dimensão dos grânulos de polietileno de baixa densidade utilizados nos ensaios fluidos-dinâmicos. Assim como na determinação do tamanho do grânulo de lodo, fez-se a caracterização dos grãos de PEAD utilizando o analisador de imagem com mesa iluminadora da marca GALAI Macro-Viewer e software ImagemPro-Plus versão 7.01 no Laboratório de Controle Ambiental da UFSCar. Os parâmetros determinados foram área, diâmetro máximo, mínimo e médio

Tabela 8 – Características do material sintético (Polietileno de alta densidade).

Parâmetro	Valor
Área (mm ²)	9,85
Diâmetro máximo (mm)	4,43
Diâmetro mínimo (mm)	2,78
Diâmetro médio (mm)	3,36
Perímetro (mm)	1,19

As dimensões dos grânulos do material sintético eram maiores que o lodo. Porém, este material apresentava maior homogeneidade do que o lodo, como pode ser observado na Figura 14.

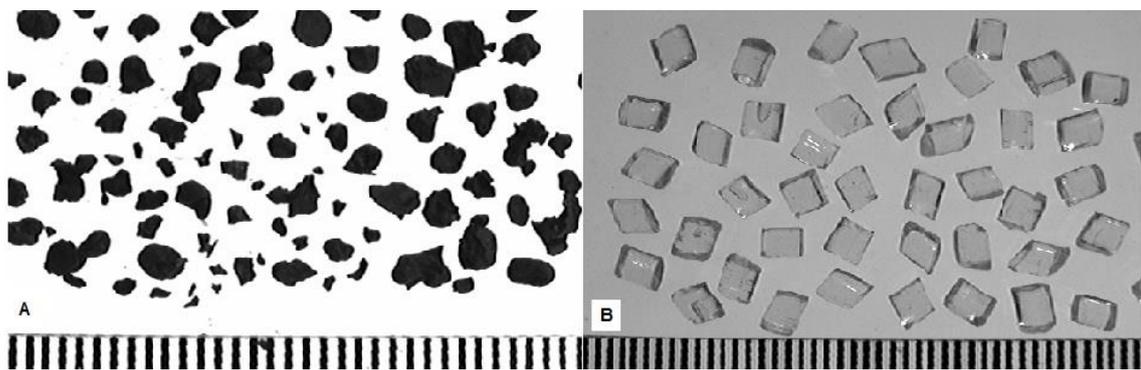


Figura 14 – Comparação do tamanho e formato do grânulo de lodo seco (A) e PEAD (B)

Como as partículas eram maiores e mais homogêneas, o leito preenchido com material sintético tendeu a ter maior porosidade do leito, devido aos grânulos terem apresentado dificuldade de acomodação entre eles.

Foram realizados testes variando a vazão, com aproximadamente 2 e 4 L/min, concentração de H₂S na mistura gasosa, sendo de 100 e 500 ppm e a altura do leito, variando entre o leito preenchido completamente ou pela metade.

Os efeitos do leito com material sintético aplicada a vazão de 2 L/min, concentração de 100 e 500 ppm e preenchimento de meia coluna podem verificados na Figura 15.

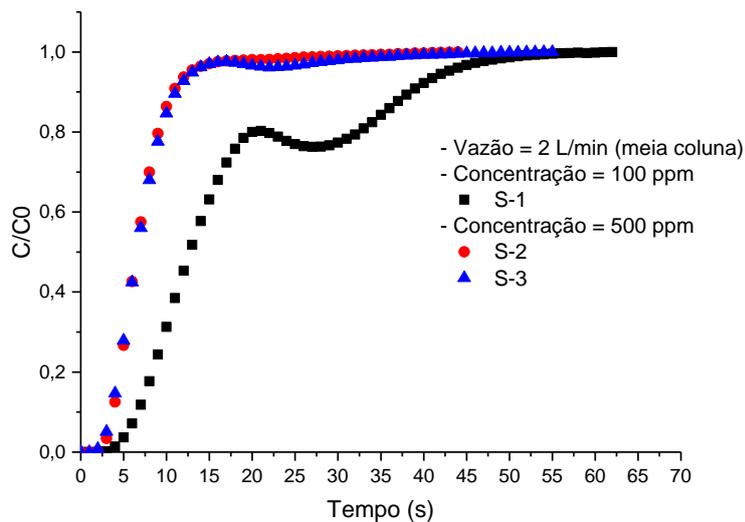


Figura 15 - Ensaio em triplicata com meia coluna, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para o teste S-1 e mistura gasosa de 500 ppm para os testes S-2 e S-3

Considerou-se ensaio em triplicata, pois a mistura gasosa foi utilizada apenas como um marcador a fim de verificar o comportamento do fluido na coluna de adsorção. Assim, não houve diferença devido à concentração da mistura gasosa. Observando-se o comportamento das curvas, verificou-se uma coincidência entre as curvas S-2 e S-3, as quais foram utilizadas vazão de 2 L/min e concentração de 500 ppm de H₂S. Já o teste S-1 que utilizou a mesma vazão que S-2 e S-3 e concentração de 100 ppm, resultou em um atraso na curva, sendo um comportamento esperado quando ocorre adsorção. No entanto, esse atraso não se deu por conta da adsorção de H₂S ao material sintético, pois como se pode observar na curva de S-1, houve uma queda na razão entre a concentração de saída e

entrada da coluna. Provavelmente essa diminuição da concentração se deu pelo acúmulo de nitrogênio em algumas regiões do leito. Assim, quando a corrente gasosa passou por essa região, diluiu o H₂S com nitrogênio acumulado da purga. Esse foi o primeiro indício de formação de caminhos preferenciais no leito. As condições operacionais dos testes S-1, S-2 e S-3 podem ser verificadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em triplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para S-1 e 500 ppm para S-2 e S-3

Teste	Concentração (ppm)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	ts (s)
S-1	100	2,06	10	30,1	32,2	12,66
S-2	500	2,02	12	38,5	31,12	6,54
S-3	500	2,12	10	36,3	31,85	6,59

O ts para o teste S-1 foi praticamente o dobro do ts de S-2 e S-3. Esse valor se deve ao ajuste da curva utilizada para seu cálculo, o qual considerou a área onde ocorreu a redução da concentração, até que esta atingisse o equilíbrio ($C/C_0 = 1,0$).

O comportamento do gás na coluna de adsorção sendo preenchida com material inerte está expresso da Figura 16, com as curvas dos testes em duplicata S-4 e S-5, nas condições aplicadas ao teste foram de meia coluna de preenchimento, vazão de 4 L/min e concentração de 500 ppm de H₂S.

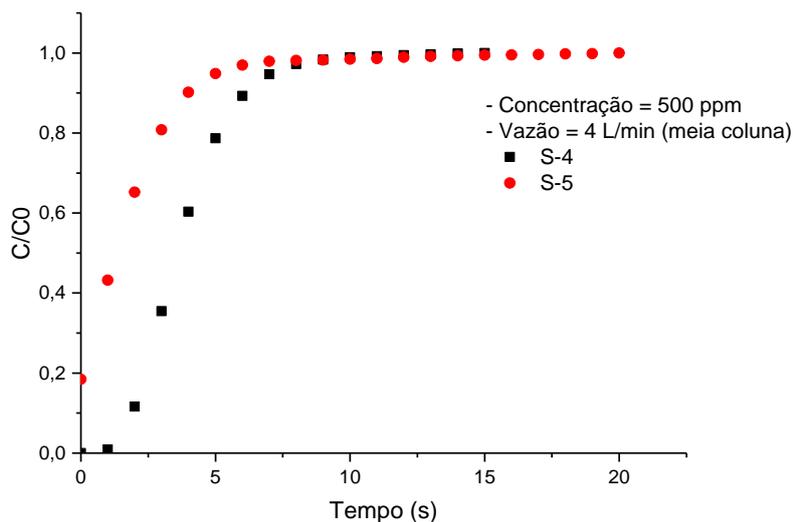


Figura 16 – Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-4 e S-5.

Verifica-se que os ensaios em duplicata aplicando vazão de 4 L/min, concentração de 500 ppm e meio leito nos testes S-4 e S-5 apresentaram comportamento semelhante, o mesmo formato da curva, sendo que ocorreu apenas um pequeno atraso no ensaio S-4 em relação a S-5, onde houve equilíbrio da concentração no tempo de aproximadamente 5 segundos. As condições em que de operação dos testes S-4 e S-5 podem ser observadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-4 e S-5.

Teste	Concentração (ppm)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	ts (s)
S-4	500	4,2	20	38,5	31,15	3,64
S-5	500	4,14	16	35,2	32,57	1,35

Os valores calculados do ts foram próximos, assim constatando a pequena variação entre os testes S-4 e S-5, como observado na Figura 16 e discutido anteriormente.

A Figura 17 apresenta os ensaios realizados em duplicata, sendo que a coluna foi preenchida completamente por PEAD, sob vazão de aproximadamente 2 L/min e concentração da mistura gasosa de 500 ppm.

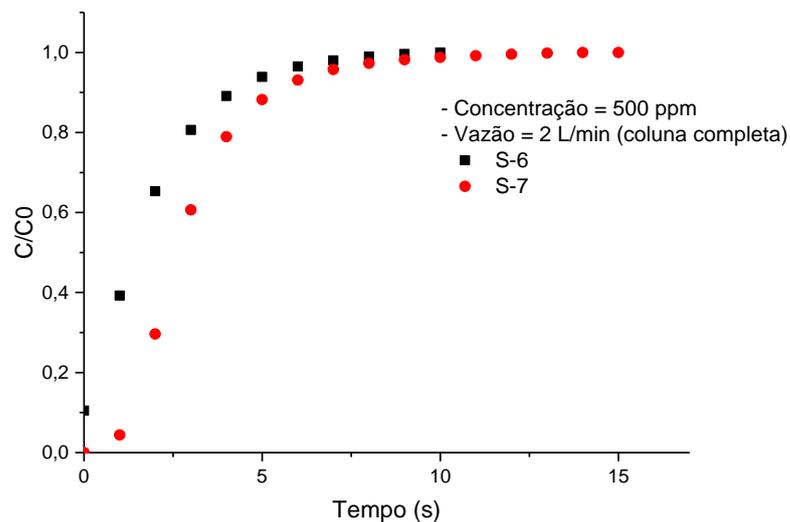


Figura 17 - Ensaio em duplicata com coluna completa, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-6 e S-7

Observa-se na Figura 17 que as curvas dos ensaios S-6 e S-7 feitos em duplicata apresentaram comportamento semelhante. Houve um pequeno atraso de S-7 em relação a S-6, de aproximadamente 1 segundo, sendo uma diferença aceitável por ser um teste em duplicata.

Tabela 11 - Condições de operação com coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-6 e S-7

Teste	Concentração (ppm)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	ts (s)
S-6	500	2,1	10	73,5	34,94	1,47
S-7	500	2,07	10	73,5	35	2,73

No caso dos testes S-6 e S-7, a coluna foi preenchida completamente por PEAD, o que resultou em t_s variando de 1,47 e 2,73 s. Comparando com os testes S-1, S-2 e S-3 (Figura 15) que aplicaram as mesmas condições de vazão onde o t_s variou de 6,54 a 12,66 (Tabela 9), houve uma redução do t_s , já que o leito estava completamente preenchido, o qual propiciou ao aumento da velocidade no interior do leito.

Nos ensaios em duplicata S-8 e S-9, foi aplicada a vazão de 4 L/min e concentração de 500 ppm de H_2S , sendo que a coluna foi preenchida completamente. Com o aumento de vazão em relação aos testes S-6 e S-7 (Figura 17), esperava-se a redução do tempo estequiométrico, já que houve um aumento da velocidade. O comportamento dos testes S-8 e S-9 pode ser observado na Figura 18.

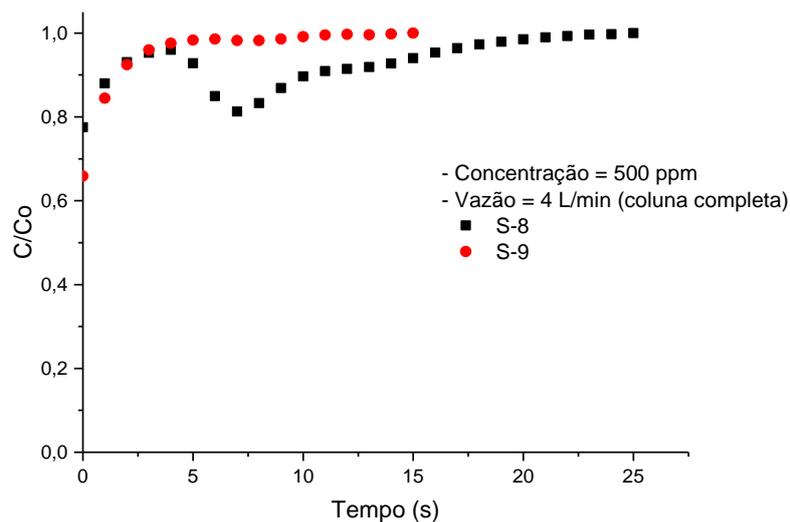


Figura 18 – Ensaio em duplicata com coluna completa, sendo preenchida com PEAD, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os S-8 e S-9.

Observa-se na Figura 18 que até que fosse atingido a relação C/C_0 em aproximadamente 0,95, as curvas tiveram comportamento semelhante e com tempo reduzido, próximo de zero. Porém, após esse momento, houve uma estabilidade entre a relação das concentrações para o teste S-9. No teste S-8, verificou-se uma redução entre a relação C/C_0 , sendo indicativo de acúmulo de N_2 , como ocorrido no

teste S-1, anteriormente discutido. Pelo mesmo motivo, houve a diluição da mistura contendo H_2S com o N_2 , o que resultou na redução da relação entre as concentrações C/C_0 .

A Tabela 12 contém as condições operacionais os quais os testes S-8 e S-9 foram submetidos.

Tabela 12 - Condições de operação da coluna preenchida com PEAD, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para S-8 e S-9.

Teste	Concentração (ppm)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	ts (s)
S-8	500	4,04	16	73,5	34,77	-
S-9	500	4,07	16	73,5	34,77	-

Observou-se na Tabela 12 que os ts dos testes S-8 e S-9 não foram determinados. Não foi possível seu cálculo através da função de Boltzmann utilizando o software Origin 9.1, como nos demais ensaios. A utilização desse programa para tal cálculo resultava em valores negativos, o que contradizia a realidade do teste. Como verificado da Figura 18, o ts foi próximo de zero, porém, não um valor negativo.

Os ensaios S-1 e S-9 apresentaram queda de concentração, o que poder ser explicado pela existência de caminhos preferencias. Como relatado anteriormente, os grânulos de polietileno apresenta maiores dimensões do que o grânulo de lodo, aumentando espaço entre os grãos. Dessa forma, era esperada a ocorrência de acúmulo de N_2 utilizado na limpeza da linha de gás. Mesmo havendo um grande potencial de acúmulo do gás inerte, isso não ocorreu em todos os testes, mesmo naqueles em que foram aplicadas as mesmas condições de operação.

Os testes em que a quantidade de material preenchendo a coluna era maior, apresentaram uma queda no ts. Esses valores foram resultantes do aumento de velocidade que ocorre no leito. O espaço existente para a passagem do gás era menor do que havia quando a coluna estava vazia, aumentando a velocidade do gás ao passar pelos espaços vazios.

Assim, verificou-se nos testes com material sintético (PEAD), quanto maior a vazão e a altura do leito, maior era a velocidade no interior da coluna, o que resultou na redução do tempo estequiométrico.

5.3.3 Teste com lodo

Os testes que utilizaram lodo seco como material de preenchimento da coluna teve o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção deste resíduo, submetido apenas pelo processo de secagem.

Assim como nos ensaios feitos anteriormente, os testes apresentaram diferentes condições de operação, variando vazão, concentração do gás e altura do leito. Cada condição de operação foi testada em duplicata, o que proporcionou a comparação dos resultados e detecção de anomalias.

Os testes L-1 e L-2 foram realizados com vazão aproximada de 2 L/min, concentração do poluente de 100 ppm e o leito foi preenchido pela metade. Os testes L-1 e L-2 foram expressos na Figura 19.

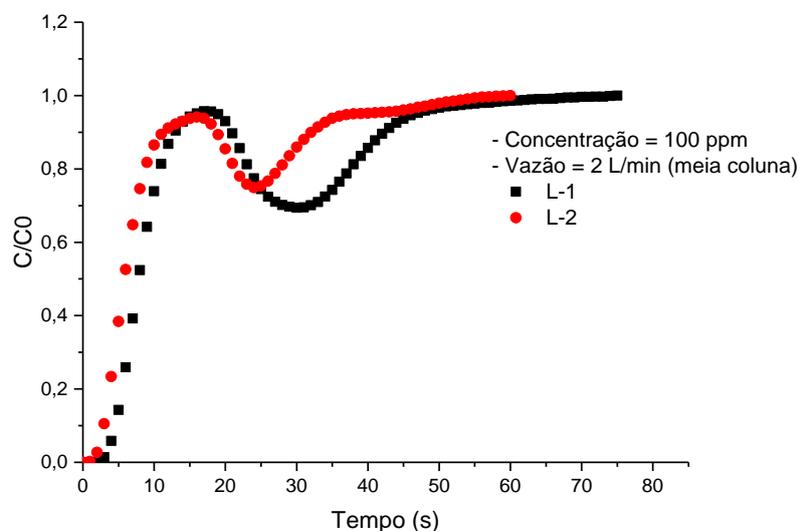


Figura 19 – Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-1 e L-2.

Verificou-se que as curvas apresentaram coincidência entre elas, sendo que ambas tiveram queda da concentração. O teste L-2 teve uma redução menos acentuada comparado com o teste L-1, chegando à relação de C/C_0 de aproximadamente 0,7, retomando o equilíbrio com o tempo próximo de 35 s.

Já L-1 apresentou uma diminuição na relação C/C_0 , atingindo aproximadamente 0,65. Em comparação com o teste L-2, houve um atraso até que fosse reestabelecido o equilíbrio, resultando em um tempo de equilíbrio próximo de 45 s.

Ambos os teste tiveram indicativo de diluição da concentração de H_2S por N_2 , assim como ocorrido nos testes S-1 e S-9 com material sintético.

As condições operacionais que os testes L-1 e L-2 foram submetidos estão expressas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-1 e L-2.

Teste	Concentração (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	pH	ts (s)
L-1	100	251,52	2,08	10	34,4	34,61	6,71	7,5
L-2	100	280,95	2,06	10	40,9	32,04	6,61	5,67

Observou-se que o ts para L-2 foi menor que do teste L-1. Isso ocorreu devido a L-2 ter retomado mais rapidamente o equilíbrio da concentração do que L-1. Provavelmente a rota do gás de L-2 no interior da coluna atingiu um bolsão de acúmulo de N_2 com volume menor que em L-1, sendo que neste o gás foi mais diluído, no qual demorou um tempo maior até que fosse atingida a saturação do leito.

Os ensaios L-3 e L-4 tiveram a coluna recheada pela metade, sendo aplicada a concentração de 100 ppm e vazão de 4 L/min, feitos em duplicata, tendo suas curvas demonstradas na Figura 20.

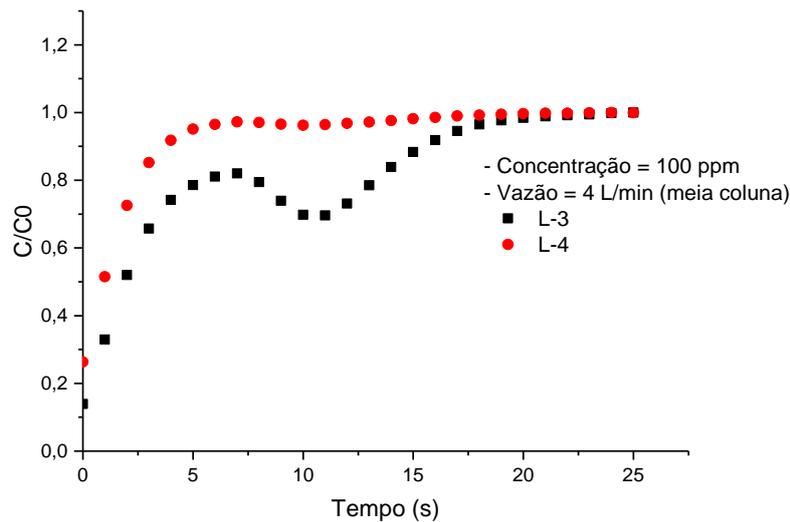


Figura 20 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-3 e L-4.

Analisou-se que até C/C_0 atingir a valor de 0,6, L-3 e L-4 apresentaram semelhança entre as curvas. Porém, desse ponto em diante, L-4 seguiu com relação C/C_0 crescente até que fosse alcançada a saturação em 5 s. Enquanto, L-3 passou apresentar uma pequena estabilidade no valor C/C_0 , havendo uma redução desse valor na sequência, posteriormente atingindo a saturação aproximadamente no tempo 20 s. Em L-3 também foi detectada a presença de acúmulo de N_2 , devido à queda na relação C/C_0 .

As condições operacionais dos testes L-3 e L-4 podem ser verificadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-3 e L-4.

Teste	Concentração (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	pH	ts (s)
L-3	100	270,75	4,03	18	37,5	32,3	6,78	2,73
L-4	100	280,68	4,04	17	41,1	32,19	6,7	0,95

Observou-se uma diferença do ts entre os L-3 e L-4, que se deve ao acúmulo de N_2 no leito. Para o cálculo do ts, foram considerados todos os dados até que

fosse atingida a saturação do leito (tempo de equilíbrio), dessa forma, incluindo a redução dos valores C/C_0 . Dessa forma, em L-3 houve a detecção do bolsão de N_2 , o qual resultou em um atraso no t_s em relação a L-4, como verificado na Tabela 14.

Todos os testes com lodo apresentados até o momento (L-1, L-2, L-3 e L-4) tiveram seus primeiros pontos da curva diferente de zero, tendo o tempo de efluência (Figura 11) já no início do teste. Em L-1 e L-2, os dois primeiros pontos da curva resultaram em C/C_0 igual a zero, porém, esse tempo era reduzido (2 segundos) para que fosse considerado a saturação do leito. Isso difere de uma curva típica de processo de adsorção, onde era esperado que o início da curva fosse zero e depois de decorrido um tempo, a curva passaria a aumentar seu valor, onde esse ponto seria marcado como tempo de efluência, o qual iniciaria a saturação do leito. Esse fato indicou que não ocorria o processo de adsorção utilizando o lodo.

Os testes em duplicata, L-5 e L-6, foram submetidos a concentrações maiores que os testes anteriores, tendo como condição operacional do ensaio sob concentração de 500 ppm e vazão aproximada de 2 L/m, tendo seu desempenho demonstrado na Figura 21.

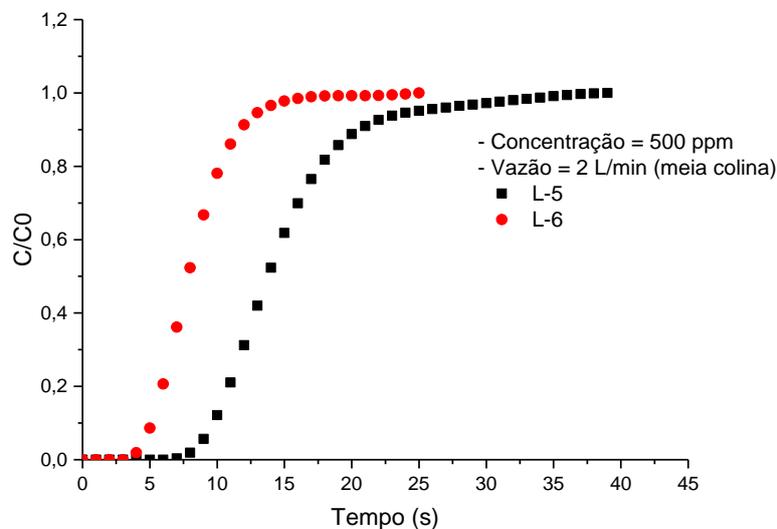


Figura 21 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-5 e L-6.

Os testes L-5 e L-6 apresentaram o mesmo formato das curvas, sendo que L-5 houve um atraso em relação a L-6. Nestes ensaios, também se verificou a estabilidade no início, como esperado para o processo de adsorção. Porém, a semelhança no formato das curvas com atraso entre elas, deu como indicativo a ocorrência de caminho preferencial. Nesse caso, a velocidade em L-6 foi maior que em L-5, no qual atingiu primeiramente a saturação.

As condições em que os testes L-5 e L-6 foram submetidos foram expressas na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para L-5 e L-6.

Teste	Concentração (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	pH	ts (s)
L-5	500	280,27	2,25	13	38	34,45	6,81	13,9
L-6	500	280,57	2,2	13	36,6	34,66	6,86	7,95

Os ts dos testes L-5 e L-6 apresentaram diferença de 5,95 s, o que pode ser explicado pela existência de caminho preferencial no leito, tendo uma rota facilitada, não permitindo que a mistura gasosa passasse por todo o leito. Isso proporcionou que a corrente gasosa atingisse a saturação primeiramente em L-6, em relação a L-5. Não houveram indícios que permitisse concluir que L-5 não teve ocorrência de caminhos preferenciais, pois os testes foram feitos em duplicata. Porém, foi possível afirmar que L-6 apresentou esse problema, pois tivemos L-5 para comparar o desempenho.

Os testes L-7 e L-8, realizados em duplicata, tiveram a coluna preenchida pela metade, onde foi aplicada vazão de 4 L/min e concentração de 500 ppm de H₂S. O comportamento da curva de efluência pode ser observado na Figura 22.

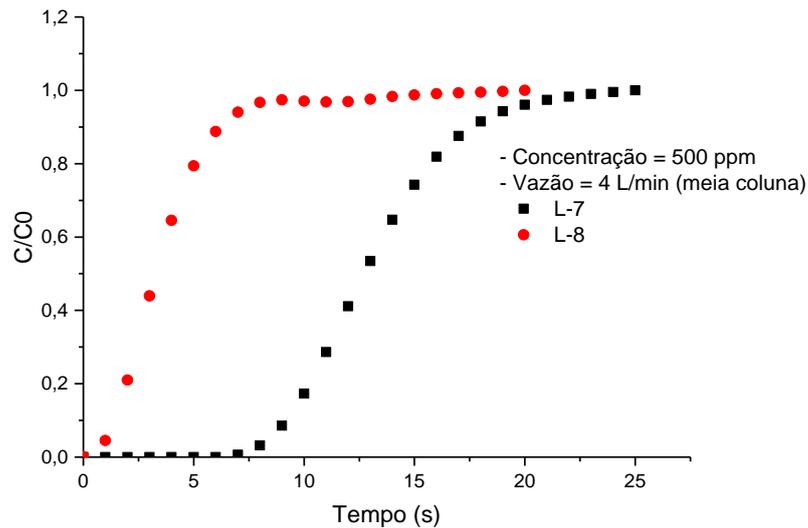


Figura 22 - Ensaio em duplicata com meia coluna, sendo preenchida com lodo seco, aplicada vazão de 4 L/min e utilizando mistura gasosa de 500 ppm para os L-7 e L-8.

A duplicata dos testes L-7 e L-8 proporcionou sanar qualquer dúvida de existência de caminho preferencial, já que L-8 apresentou seu primeiro ponto de medição acima de zero, enquanto L-7, submetido às mesmas condições, resultaram em uma estabilidade no início da curva, com tempo de efluência em aproximadamente 7 s. Essa diferença no tempo pode parecer insignificante, mas como se tratava da fluidodinâmica do gás no leito, foi um indicativo de problemas de transporte do fluido na coluna de adsorção. As condições operacionais podem ser verificadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 4 L/min e concentração de mistura gasosa de 500 ppm para L-7 e L-8.

Teste	Concentração (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	pH	ts (s)
L-7	500	281,2	4,02	18	37	32,07	6,7	12,8
L-8	500	277,67	4,15	20	37,6	32,67	6,83	3,35

Assim como constatado na Figura 22, o ensaio L-8 atingiu a saturação rapidamente, sendo que seu ts de 3,35 s. No ensaio L-7, o ts foi alcançado em 12,8

s. O maior valor de t_s atingido em L-7, também indicou o processo de adsorção, já que demandou um tempo maior até que resultasse na saturação do leito.

Os testes L-9 e L-10 feitos em duplicata consistiram nos únicos testes em que a coluna foi preenchida completamente por lodo. Esses foram os primeiros ensaios realizados no presente trabalho. Nos demais, utilizou-se apenas meia coluna de adsorvente devido a grande quantidade de lodo demandado em cada ensaio. Além do que, a coluna completamente cheia provocava o aumento da perda de carga, reduzindo a pressão na saída do leito. Esse método poderia não garantir a pressão mínima de operação do analisador de H_2S indicada pelo fabricante, resultando em erro na medição. Assim, esses testes tiveram apenas a condição de operação com vazão de 2 L/min, a fim de verificar o comportamento da curva sob baixa vazão e concentração de 100 ppm de H_2S , comparando com as outras condições de operação com leito pela metade. Os desempenhos dos testes L-9 e L-10 podem ser observados na Figura 23

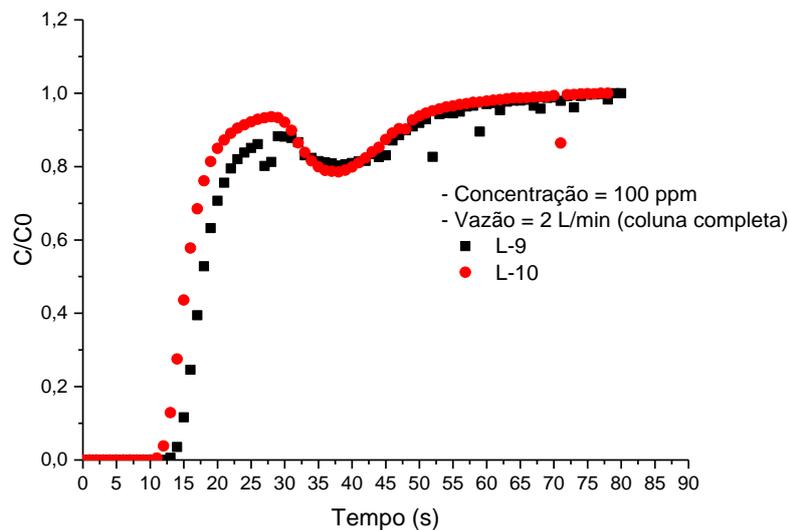


Figura 23 – - Ensaio em duplicata com coluna preenchida completamente com lodo seco, aplicada vazão de 2 L/min e utilizando mistura gasosa de 100 ppm para os L-9 e L-10.

Ambos os teste (L-9 e L-10) apresentaram comportamento semelhante, sendo mantida uma estabilidade no início da curva. O tempo de efluência foi atingido em aproximadamente 12 s, sendo que no presente trabalho este consistiu no maior tempo efluência onde se utilizou lodo seco como adsorvente. Mesmo os testes terem

indicado a ocorrência de adsorção pelo leito e as curvas apresentaram semelhança, houve o aparecimento de bolsão de N₂, o que atrapalhou na obtenção de dados mais confiáveis para o cálculo da capacidade de adsorção.

As seguir, na Tabela 17, estão as condições operacionais dos testes L-9 e L-10.

Tabela 17 -- Condições de operação da coluna preenchida com lodo, realizado nos ensaios em duplicata para vazões de aproximadamente 2 L/min e concentração de mistura gasosa de 100 ppm para L-5 e L-6.

Teste	Concentração (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Altura do leito (cm)	Temperatura (°C)	pH	ts (s)
L-9	100	763,72	2,07	10	73,5	33,08	-	17,8
L-10	100	535,87	2,07	10	73,5	31,42	-	15,4

Os ts dos testes L-9 e L-10 apresentou uma pequena diferença, resultante do ajuste da curva para seu cálculo, sendo a variação devido à redução da concentração por conta do acúmulo de N₂ no leito de adsorção. Os valores de pH não foram calculados, pois houve a tentativa de regeneração do lodo após o ensaio, não sendo reservado amostra para sua determinação.

Observou-se que no ensaio L-9 a massa de adsorvente era 763,72g e em L-10 a quantidade de lodo era de 535,87g. Essa diferença foi causada pela compactação do leito, que foi maior em L-9. Assim, a porosidade do leito em L-10 era maior que em L-9.

A Figura 24 comparou os ts calculados nos ensaios em duplicata em todas as condições em que se utilizou o lodo como preenchimento da coluna.

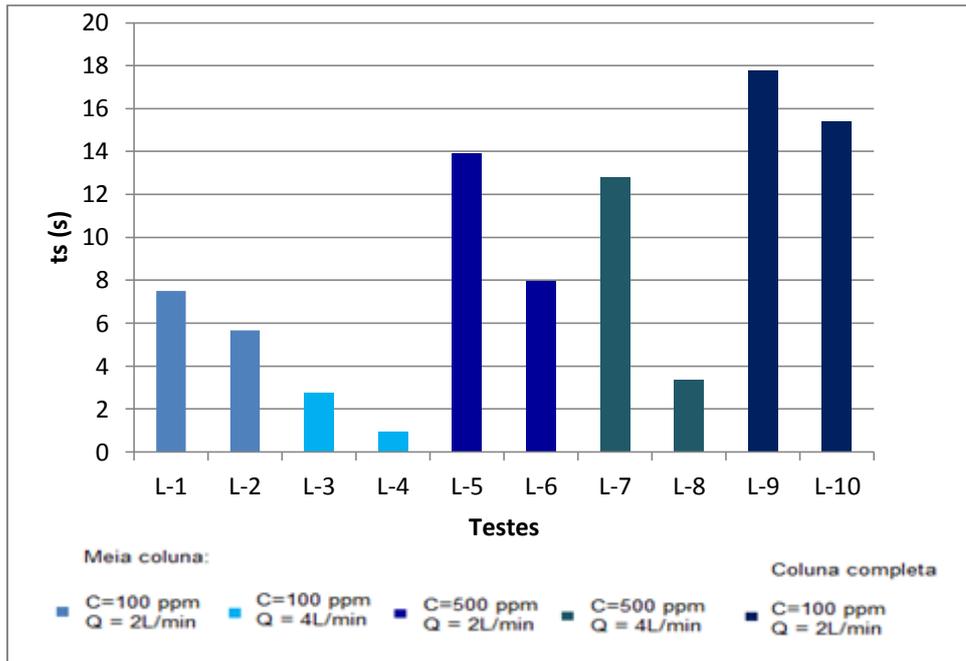


Figura 24 – Comparação entre os ts dos testes realizados em duplicata

Através da figura 24, observou-se que os testes com concentração de 500 ppm de H_2S , com exceção do L-8, apresentaram ts superior a todos os testes utilizando concentração de 100 ppm. No entanto, comparando os ts aos testes em que aplicou-se vazão de 4L/min e concentração de 100 ppm (L-3 e L-4) e L-8, este último resultou em maior valor para o tempo estequiométrico.

Consta na Figura 25 os valores relacionados ao pH do lodo após os ensaios de adsorção. Como referência, realizou-se a medição do pH do lodo sem entrar em contato com H_2S , representado no gráfico como lodo. Como o sulfeto de hidrogênio é um gás ácido, no caso de sua adsorção, esperava-se que o adsorvente apresentasse uma queda no valor do pH.

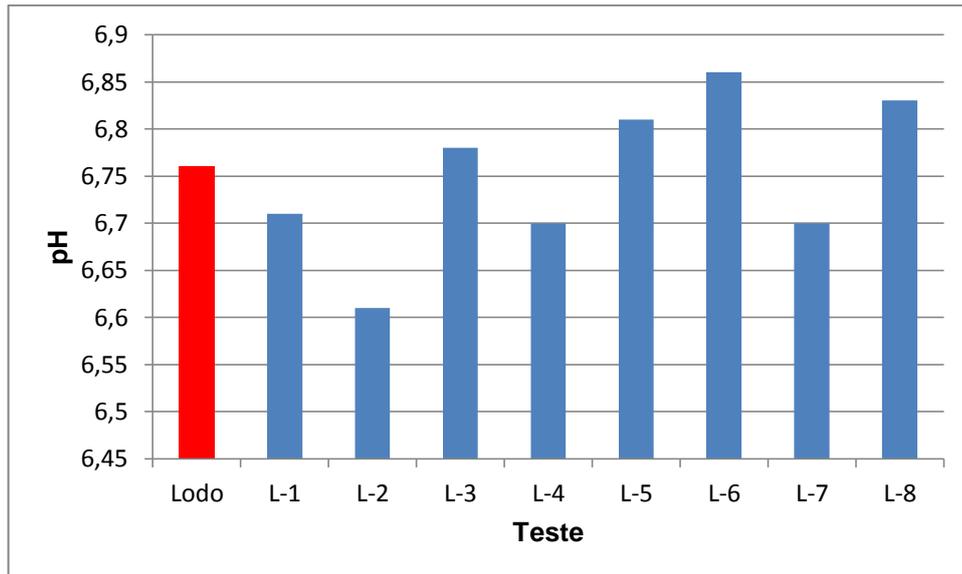


Figura 25 – pH do lodo obtido em cada um dos testes realizados.

Observou-se uma redução do pH apenas nos teste L-1, L-2, L-4 e L-7. No entanto, as variações foram pequenas, sendo que o menor valor medido 6,61 e o maior 6,86. Essa variação tem duas hipóteses: erro sistemático causado pelo aparelho utilizado ou escape do gás (H_2S) quando o material foi mantido armazenado. A primeira hipótese foi mais aceita, já que a saturação do leito ocorreu rapidamente, como visto nos resultados do ts. O escape do H_2S adsorvido seria mais difícil de ocorrer, mesmo sendo um processo de adsorção física, onde a ligação era feita por força de Van der Waals, considerada uma ligação fraca, quando comparada a ligação covalente da adsorção química.

Capacidade de adsorção do lodo

Para um material ser utilizado como adsorvente, era preciso que apresentasse características que proporcionem a adesão do fluido a ele.

O lodo de reator anaeróbio utilizado no presente trabalho possuía características pouco adequadas a um adsorvente. Como o material passou apenas pelo processo de secagem, não houve formação de novos microporos, resultando em uma porosidade de 1,58%. Os testes e a caracterização do lodo permitiram que fosse calculado o volume de poros no grânulo, resultando em $0,01170 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esse é um parâmetro importante em estudos que testam o processo de adesão do fluido

por adsorção física. Quanto maior a porosidade do material, maior a área superficial disponível para adsorção do fluido, podendo reter em maiores quantidades.

Ros et al. (2006) constataram em seu trabalho, que o lodo seco (SL, SB, SC) proveniente de três estações de tratamento distintas, não eram materiais porosos. O tratamento térmico através da pirólise propicia o aumento da porosidade, por liberar compostos voláteis durante o processo. Das três amostras, SL foi a que apresentou menor porosidade, sendo a que possuía menor fração de carbono na constituição. Para surpresa, quando as amostras foram umedecidas, SL resultou em maior capacidade de adsorção, como pode ser observado na Tabela 12. Entende-se a condição do lodo gaseificado como sendo aquele tratado termicamente por pirólise em atmosfera inerte.

Tabela 18 – Capacidade de adsorção aplicando diferentes condições ao lodo (Ros et al., 2006).

Amostra	Seco e úmido (mg de H ₂ S/g de lodo)	Gaseificado (mg de H ₂ S/g de lodo)	Gaseificado e úmido (mg de H ₂ S/g de lodo)
SC	1,5	23	39
SB	0	30	40
SL	18	62	131

O resultado foi explicado pelo caráter básico da amostra de lodo, devido ao processo neutralização através de reação ácido-base entre Ca(OH)₂ e o H₂S. Nesse caso, houve a ocorrência de adsorção química.

Diante da caracterização prévia do material, já era previsto a baixa capacidade de adsorção. Porém, queria-se verificar qual a capacidade real do material. Como se tratava de um resíduo, o intuito era avaliar se mesmo necessitando de troca do leito com maior frequência, esse procedimento seria viável ou não, sendo que o custo de preparo seria menor do que aquele gasto com carvão ativado, já que era subproduto de um sistema de tratamento. Na Tabela 20, estão as capacidades de adsorção calculada para o lodo seco utilizado nos ensaios L1 a L-10, sendo que foram utilizados como variáveis nesses testes a concentração da mistura gasosa, a vazão e a altura do leito adsorvente, descritos anteriormente.

Tabela 19 – Capacidade de adsorção do lodo para ensaios de L-1 a L-10.

Teste	Capacidade de adsorção (mg de H ₂ S/g de lodo)
L-1	1,22x10 ⁻⁴
L-2	7,78x10 ⁻⁵
L-3	1,07x10 ⁻⁴
L-4	3,30x10 ⁻⁵
L-5	1,25x10 ⁻³
L-6	7,28x10 ⁻⁴
L-7	2,54x10 ⁻³
L-8	7,18x10 ⁻⁴
L-9	1,36x10 ⁻⁴
L-10	1,18x10 ⁻⁴

Diferentemente com o ocorrido no trabalho de Ros et al. (2006), os testes resultaram em uma baixa capacidade de adsorção oferecida pelo lodo usado nos ensaios. O pH encontrava-se próximo da neutralidade, o que não proporcionou a reação de neutralização entre o adsorvente e o H₂S. Devido ao aparecimento de caminhos preferenciais na maioria dos testes, sendo por redução da concentração ou aumento da velocidade no leito, decidiu-se utilizar apenas os dados dos testes L-5, L-6 e L-7, os quais não apresentaram tais comportamentos, além de manter certa estabilidade em zero, até que fosse atingido o tempo de efluência, como demonstrado anteriormente pelo esquema da Figura 11.

Dessa forma, fez-se a média das capacidades de adsorção dos testes L-5, L-6 e L-7, resultando em uma capacidade de adsorção do lodo de 1,51x10⁻³ mg de H₂S/g de lodo.

Sabe-se que a eficiência na adsorção está ligada às características química e física do adsorvente, principalmente pH, porosidade, área superficial e tamanho da partícula.

Observou-se que a porosidade do lodo tido como adsorvente foi pequena, quando comparado com outros materiais usados como adsorvente. Bagreev, Kuang e Bandosz (2005) caracterizaram carvão ativado tendo como base a casca de coco. Esse material possuía 0,46 cm³/g de volume de poros e 880 m²/g de área superficial (BET). Essas características resultaram em uma capacidade de adsorção de 0,061 g/cm³.

Como discutido anteriormente, é comum o adsorvente apresentar caráter ácido após adsorção física do H₂S, quando o pH original encontra-se próximo da

neutralidade. A Figura 22 apresenta a relação entre a capacidade de adsorção e o pH. São parâmetros inversamente proporcionais, assim, quanto maior a capacidade de adsorção, menor o pH.

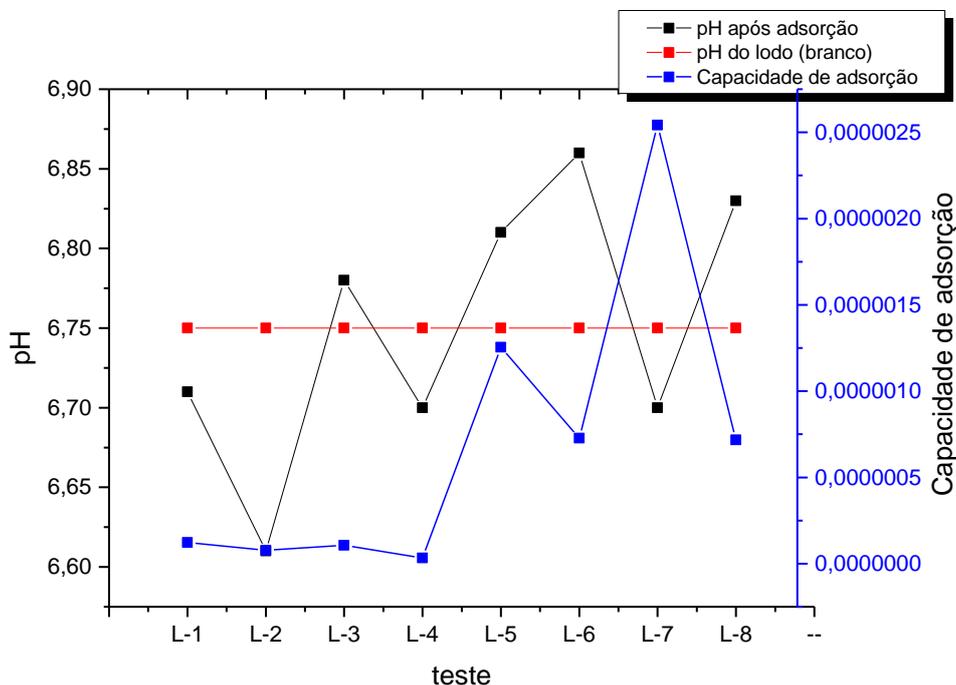


Figura 26 – Relação entre pH e capacidade de adsorção.

A linha vermelha representada no gráfico refere-se ao pH do lodo sem passar pelo processo de adsorção de H_2S (branco). Nos pontos L-3, L-5, L-6 e L-8, mesmo ocorrendo baixa adsorção, houve um aumento do pH, podendo ser resultante de erro sistemático. Já os demais pontos, apresentaram pH abaixo do branco, o que representa adesão do contaminante ao lodo. No entanto, comparando os pontos que apresentaram redução do pH, observou-se que os pontos com maior capacidade de adsorção não resulta em menor valor de pH. Os testes L-1, L-2, L-4, apresentaram baixa capacidade de adsorção, porém mostram os menores valores de pH.

O lodo proporcionou baixa capacidade de retenção de H_2S , sendo que o valor máximo alcançado foi de $2,54 \times 10^{-3}$ mg de H_2S /g de lodo, obtido através do ensaio L-7. Nesse caso, a adsorção ocorreu utilizando gás com concentração de 500 ppm de H_2S , sob pressão de 18 psi, altura do leito de 37 cm, vazão média de 4,02 L/min e 281,20 g de lodo seco. Submetendo o lodo a condições similares a este ensaio, o teste 8 resultou em uma capacidade de adsorção 3,5 vezes menor que o teste anterior.

Foi constatada a não uniformidade nos resultados, já que eram necessárias várias informações sobre as condições operacionais do experimento para que seja calculada a capacidade de adsorção do lodo. Ou seja, mesmo variando vazão, concentração do gás e tamanho do leito, a capacidade de adsorção deveria ser a mesma.

Adib, Bagreev e Bandosz (2000) avaliaram a capacidade de adsorção de carvão ativado comercial para a remoção de H_2S , testando duas marcas diferentes, nomeados N e S. Para cada marca de carvão ativado, realizou-se também o tratamento químico com ácido nítrico (N_1 e S_1) a 15M, na proporção de 5 ml de ácido/ g de carvão ativado e ácido sulfúrico (N_2 e S_2) a 1M, 10 ml de ácido/ g de carvão ativado. As amostras sem tratamento químico foram intituladas por N_0 e S_0 . A coluna de adsorção utilizada tinha dimensões de 370 mm de altura e 9 mm de diâmetro, sendo a concentração de H_2S de 3000 ppm e vazão de 0,5 L/min. A Tabela 21 sintetiza as capacidades de adsorção obtidas nos ensaios realizados no trabalho mencionado.

Tabela 20 – Capacidade de adsorção de carvão ativado comercial (ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 2000).

Amostra	Capacidade de adsorção (mg de H_2S /g de carvão ativado)
N_0	95,8
N_1	47,7
N_2	28,2
S_0	111,8
S_1	14,5
S_2	11,5

Observou-se que a capacidade de adsorção do carvão ativado no trabalho de Adib, Bagreev e Bandosz (2000) foi superior a atingida pelo lodo seco. O carvão com tratamento químico resultou em uma grande redução na capacidade de adsorção, já que o ácido passou a ocupar parte dos poros. Mesmo havendo essa redução drástica na capacidade, o menor valor (S_2) atingido pelo carvão foi 4.527.559 vezes maiores do que o melhor resultado alcançado pelo lodo (L-7).

Em trabalho realizado por Ortiz, Aguilera e Ollero (2014), avaliou-se a capacidade de adsorção de carvão ativado comercial (CAT), o mesmo carvão passando por impregnação química (CAA) com solução de NaOH e três tipos lodo (LF, LL e LG) provenientes de diferentes localidades da Espanha. Nesse caso, o carvão ativado impregnado apresentou maior capacidade de adsorção do que o

carvão sem impregnante, resultando em 12,75 mg/g e 4,42 mg/g, respectivamente. O lodo foi submetido a dois tipos de tratamento térmico: pirolise (PA) em atmosfera inerte (N₂) e calcinação (A). Ambos adotaram as temperaturas de 500, 700 e 900°C. A Tabela 22 mostra as capacidades de adsorção obtidas nos ensaios realizados nesse trabalho.

Tabela 21 – Capacidade de adsorção do lodo submetido à incineração e calcinação (Adaptado de Ortiz, Aguilera e Ollero, 2014).

Amostra	Capacidade de adsorção (mg de H ₂ S/g de adsorvente)
LF 500 PA	2,23
LF 700 PA	2,12
LF 900 PA	4,37
LL 500 PA	3,42
LL 700 PA	4,71
LL 900 PA	3,8
LF 500 A	1,41
LF 700 A	2,19
LF 900 A	3,68
LL 500 A	3,37
LL 700 A	4,93
LL 900 A	3,72
LG 500 PA	5,15
LG 700 PA	8,63
LG 900 PA	2,89
LG 500 A	3,65
LG 700 A	6,64
LG 900 A	2,67

Pode-se observar que a menor capacidade de adsorção foi obtida na amostra LF de lodo, preparada através de calcinação a 500°C. Mesmo esse sendo o resultado menos satisfatório na retenção de H₂S, obtido pelos autores citados, ainda apresentou capacidade de adsorção maior que o lodo seco estudado neste trabalho.

Para materiais com baixa porosidade, o ideal era que fosse feito um tratamento químico a fim de proporcionar uma reação química entre o adsorvente e o gás poluente. Caso contrário, para que fosse atingida a adsorção, o material necessitaria passar pelo tratamento térmico (pirólise), podendo juntamente ser ativado quimicamente.

5.4 Caminhos preferenciais

A coluna utilizada nos ensaios de adsorção apresentou alguns problemas de aparecimento de caminhos preferenciais no leito. Foram realizados testes utilizando lodo e material inerte como preenchimento, a fim de verificar o transporte do gás no interior da coluna.

A Figura 27 tem representado os testes em que se utilizou lodo em seu preenchimento e que resultaram na formação de caminhos preferenciais durante o ensaio, devido ao acúmulo de N_2 no leito. Esses caminhos preferenciais podem ser observados nos gráficos a seguir, onde houve uma redução na concentração do gás.

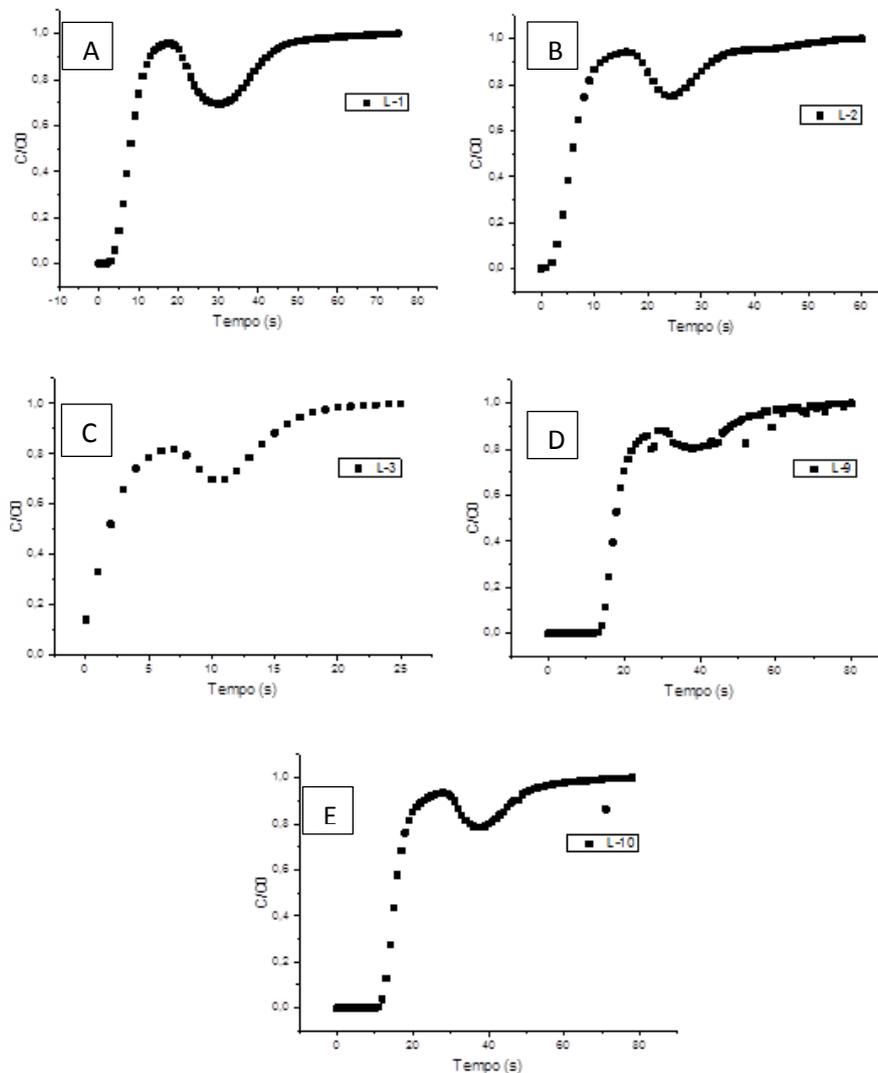


Figura 27 – Caminhos preferenciais obtidos nos ensaios (A) L-1, (B) L-2, (C) L-3, (D) L-9 e (E) L-10.

A queda na concentração de H_2S pôde ser explicada pelo acúmulo de N_2 em algumas regiões. O N_2 é um gás inerte, utilizado para fazer a limpeza da tubulação dos gases e da coluna de adsorção.

Quando foi liberada a alimentação da coluna com H_2S , verificou-se o comportamento do gás durante seu transporte. O H_2S era utilizado como um marcador, já que anterior a esta etapa, fluxonou-se N_2 pela linha.

A Tabela 23 mostra a porosidade do leito de adsorção de acordo com cada condição aplicada.

Tabela 22 – Porosidade do leito.

Teste	Volume do leito (mL)	Volume de vazio no leito (mL)	Vazio (%)
L-1	330,80	144,58	43,71
L-2	393,30	185,30	47,11
L-3	360,61	160,16	44,41
L-4	395,23	194,78	49,28
L-5	365,42	157,92	43,22
L-6	351,95	144,23	40,98
L-7	355,80	147,61	41,49
L-8	361,57	156,00	43,14
L-9	706,79	141,37	20,00
L-10	706,79	310,06	43,87

Com exceção do teste L-9, os demais apresentaram porosidade do leito superior a 40%, sendo que o teste L-9 era réplica do teste L-10. Vale salientar que a porosidade do leito expressa nessa tabela não inclui o volume de poro do adsorvente, apenas os espaços entre as partículas.

O teste L-9 resultou em porosidade de 20%, sendo que o teste aplicado a mesma condição (L-10) teve 43,87%. Porém, o que diferenciou os dois testes foi à massa de lodo inserida na coluna. Ambos ocuparam o mesmo volume do leito, no entanto, L-9 continha aproximadamente 227 g de lodo a mais que em L-10. Dessa forma, o leito em L-9 estava mais compactado, reduzindo o espaço vazio entre as partículas. Retomando a análise da Figura 23, verifica-se que a redução da concentração foi menos acentuada em L-9 do que os outros testes em que houveram formação de caminhos preferenciais.

Outro indicativo da existência de caminhos preferenciais era o atraso entre as curvas de efluência realizadas em réplica. Para uma coluna de adsorção adequada, o comportamento em testes realizados em réplica deveria ser próximo. Porém isso

não foi observado nos testes em duplicata L-5 e L-6, aplicando corrente gasosa com concentração de 500 ppm e vazão de 2 L/min e os testes L-7 e L8, com concentração de 500 ppm e vazão de 4 L/min. Verificou-se que L-5 e L-7 apresentaram atraso em relação a L-6 e L-8, respectivamente. O atraso da curva sem a queda na concentração, como demonstrada na Figura 27, indicou um fenômeno normal quando ocorre o processo de adsorção, sendo que o gás era retido no leito e sua concentração foi detectada na saída da coluna apenas quando o leito encontra-se em condição de saturação.

Assim, além do adsorvente não ter apresentado condições adequadas para sua aplicação no processo de adsorção, também constatou-se problemas no leito devido ao aparecimento de caminhos preferenciais detectados na maioria dos testes com lodo e material sintético.

6. Considerações finais

A realização deste trabalho proporcionou averiguar o desempenho do lodo seco aplicado como adsorvente na remoção de H_2S . Como se tratou de um resíduo proveniente do tratamento de efluente líquido foi proposto à utilização deste material a fim de dar uma destinação a ele, além de utilizá-lo como matéria prima na coluna de adsorção.

Era previsto que o lodo seco não alcançaria a capacidade de adsorção proporcionada pelo carvão ativado. Porém, o trabalho visava verificar a capacidade oferecida pelo lodo seco e de acordo com o resultado, se seria viável, economicamente a utilização de carvão ativado, que além de seco, passa por todo o processo de ativação física e química ou então fazer a troca do lodo seco com maior frequência.

No entanto, os ensaios mostraram que o material não é um bom adsorvente. Assim, sua utilização nestas condições não foi viável, uma vez que a saturação era alcançada em poucos instantes.

Cada material tem a sua particularidade, constituição química e estrutura física. Como visto ao longo do trabalho, mesmo o lodo proveniente do tratamento de esgoto doméstico apresenta diferença no seu desempenho, devido à composição do esgoto tratado variar de uma estação para outra. A capacidade de adsorção resultante dos ensaios com lodo seco desenvolvidos nesse trabalho não foram similares aos encontrados em literatura.

A composição química do lodo seco tem em sua constituição grande quantidade de carbono, ferro, traços de cloro, fósforo, entre outros. Essa caracterização foi típica de um abatedouro, onde há constante limpeza e destinação os restos de carcaça, sangue e produtos de limpeza ao tratamento biológico.

Também foram verificados problemas na coluna de adsorção, com formação de caminhos preferenciais. Com a formação desses caminhos, houve acúmulo de nitrogênio utilizado para purgar a linha. Desta forma, os resultados de ts podem não ser representativos devido à consideração dos períodos em que foram constatadas a presença de bolsões de N_2 no leito, diluindo o H_2S e reduzindo sua concentração

de saída. Esse problema pode estar ligado à irregularidade e tamanho do grânulo de lodo, que dificulta a acomodação das partículas no leito.

7. Conclusões

O presente trabalho permitiu que fosse feita a concepção de um aparato experimental em escala de bancada, de forma que foram avaliadas as variáveis de processo como vazão, concentração de H_2S e altura do leito de adsorção.

Com o aparato já instalado, realizaram-se testes verificando a fluidodinâmica da coluna de adsorção, utilizando PEAD como material inerte. Os ensaios fluidodinâmicos proporcionaram a detecção de problemas com o leito de adsorção, com a formação de bolsões de N_2 utilizado na limpeza da linha (purga), o qual permanecia acumulado em algumas regiões, diluindo a corrente contaminada (mistura gasosa contendo H_2S), resultando em uma redução na concentração, sendo esta verificada pela curva de efluência de tais ensaios. Esse mesmo problema foi observado nos testes com lodo, ocorrendo à queda da concentração de H_2S . Isso incidiu mesmo quando a curva de efluência apresentava concentrações próximas a de saturação do leito, havendo uma queda drástica da relação entre a concentração final e inicial, sendo reestabelecido rapidamente a alta concentração, atingindo na sequência a saturação. Outro indicativo de problemas com a fluidodinâmica do leito se deu pela velocidade das curvas serem diferentes. Isso foi avaliado, observando curvas de efluência de testes realizados em réplica, onde uma das curvas atingia a saturação antes que a outra. Dessa forma, o leito não resultou em bom desempenho, sendo detectados alguns problemas de condução do fluido ao longo da coluna de adsorção.

A verificação da capacidade de adsorção de H_2S utilizando lodo seco como adsorvente resultou em sua baixa capacidade de retenção, atingindo valor médio de $1,51 \times 10^{-3}$ mg de H_2S / g de lodo. Esse material possuía baixa porosidade e área superficial, o que dificultou o processo de adsorção física, devido a reduzida área para adesão do H_2S . Além disso, seu pH não apresentar caráter básico, o que poderia facilitar na ocorrência de adsorção química. Dessa forma, não é viável a utilização do lodo apenas seco, sem que seja submetido ao tratamento térmico ou químico.

8. Sugestões

Ao longo do trabalho, foram identificados algumas falhas e problemas que não seriam detectadas sem que fossem realizados os testes preliminares na coluna confeccionada exclusivamente para o presente trabalho.

Assim, ficam algumas sugestões às próximas pesquisas:

- *Adsorvente*: o lodo não apresentou uma capacidade de adsorção aplicável a um adsorvente, sendo que em seus resultados não se verificou a ocorrência satisfatória de adsorção química e/ou física. Sugere-se que sejam feitos:

- Testes com diferentes soluções básicas, a fim de avaliar a influência do pH na capacidade de adsorção.

- Testar diferentes graus de umidade também pode ser interessante, verificando a capacidade de reação da água e H_2S .

- *Leito*: comparado com os tamanhos utilizados em trabalhos consultados em bibliografia, as dimensões do leito são muito superiores. Porém, como já era previsto a baixa capacidade de adsorção do lodo, um leito pequeno poderia impedir as medições dos parâmetros necessários para a determinação da capacidade de adsorção. As grandes dimensões ofereceram condições para o aparecimento de caminhos preferenciais. Assim, esse problema poderia ser sanado:

- Criando obstáculos ao longo do leito, como pratos intercalados, bolas de vidro, aumentando a difusão entre gás e adsorvente.

- Caso o tratamento químico resultar em satisfatória capacidade de adsorção, pode-se pensar na redução da coluna de adsorção.

9. Referências⁶

ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Analysis of the Relationship between H₂S Removal Capacity and Surface Properties of Unimpregnated Activated Carbons. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 4, p. 686–692, fev. 2000.

ANFRUNS, A.; MARTIN, M. J.; MONTES-MORÁN, M. A. Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1022–1031, fev. 2011.

ANSARI, A.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1039–1048, jan. 2005.

BAGREEV, A et al. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 7, p. 1537–43, 1 abr. 2001.

BAGREEV, A. et al. Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide. **Catalysis Today**, v. 99, p. 329–337, jan. 2005.

BAGREEV, A. A.; KUANG, W.; BANDOSZ, T. J. Predictions of H₂S Breakthrough Capacity of Activated Carbons at Low Concentrations of Hydrogen Sulfide. **Adsorption**, v. 11, p. 461–466, jul. 2005.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J.; LOCKE, D. C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. **Carbon**, v. 39, n. 13, p. 1971–1979, nov. 2001.

BAGREEV, A.; BASHKOVA, S.; BANDOSZ, T. J. Sewage sludge derived materials as adsorbents of acidic gases. **Fuel chemistry division preprints**, v. 47, p. 683–684, 2002.

BANDOSZ, T. J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. **Journal of colloid and interface science**, v. 246, p. 1–20, 1 mar. 2002.

BANDOSZ, T. J.; BLOCK, K. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 77–85, set. 2006.

⁶ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6013.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F.. **Active Carbon**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1988. 482 p.

BARONA, A. et al. Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used in bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 24, p. 79–86, 2005.

BARROW, Gordon M.. **Físico - Química. Tradução de Raimundo Nonato Damascenedo e Irvin Viluce León**. Rio de Janeiro: Revertè Ltda, 1982.

BINDSLEV, Niels. **Drug-acceptor interaction: Modeling theoretical tools to test and evaluate experimental equilibrium effects**. Co-action Publishing, 2008. 410 p.

BORGES, F. M. et al. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: XXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2003, Ouro Preto. **Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado**. Ouro Preto, 2003.

BURGESS, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 35–63, 2001.

CALVO, L. F. et al. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. **Bioresource technology**, v. 80, p. 143–148, 2001.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás – Projeto PROSAB**. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003. 210 p.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, p. 755–760, nov. 2002.

COELHO, S. T. et al. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO (CBPE), 2006, Brasília. **Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto**. Brasília, 2006.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433–437, 2005.

DELHOMÉNE, M.-C.; HEITZ, M. Biofiltration of air: a review. **Critical reviews in biotechnology**, v. 25, p. 53–72, 2005.

DIKS, R. M. M.; OTTENGRAF, S. P. P. Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Parte I). **Bioprocess Engineering**, v. 6, p. 93–99, 1991.

DUAN, H. et al. Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration. **Chemosphere**, v. 66, p. 1684–91, jan. 2007.

DUAN, H.; KOE, L. C. C.; YAN, R. Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 67, p. 143–9, abr. 2005.

EASTER, C. et al. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93–104, 2005.

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; SAKBODIN, M.; WANG, Z. Regenerative adsorption and removal H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxide. **Science**, v. 312, p. 1508–1510, 2006.

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. **Proceeding of the national academy of sciences of the United States of America**, v. 2003, p. 6308–6312, 2003.

GIERAK, A. Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 41, p. 28–35, jun. 1995.

GROENESTIJN, J. W. VAN; HESSELINK, P. G. M. Biotechniques for air pollution control. **Biodegradation**, v. 4, p. 283–301, 1993.

HONG, J. H.; PARK, K. J. Compost biofiltration of ammonia gas from bin composting. **Bioresource technology**, v. 96, p. 741–745, 2005.

HORT, C. et al. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2009, p. 44–53, 2009.

IRANPOUR, R. et al. Literature Review of Air Pollution Control Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and Volatile Organic Compound Removal. **Environmental progress**, n. October, 2005.

KANDASAMY, J. et al. Adsorption and biological filtration in wastewater treatment. **Water and wastewater treatment Technologie**. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).

383 p, 2008 Disponível em < <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C07/E6-144-06.pdf>> Acesso em 14 fev. 2014.

KANTE, K.; BANDOSZ, T. J. Sewage Sludge / Metal Sludge / Waste Oil Composites as Catalysts for Desulfurization of Digester Gas. **Energy & Fuel**, v. 22, p. 389–397, 2008.

KENNES, C.; ABUBACKAR, H. N.; VEIGA, M. C. Biodegradation and bioconversion of volatile pollutants. In: KENNES, Christian; VEIGA, María C.. **Air pollution prevention and control**. La Coruña: Wiley, 2013. p. 19-30.

KENNES, C.; RENE, E. R.; VEIGA, C. Bioprocesses for air pollution control. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 84, p. 1419–1436, 2009.

KENNES, C.; THALASSO, F. Review Waste Gas Biotreatment Technolog y. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 72, p. 303–319, 1998.

KENNES, C.; VEIGA, C. Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air. v. 113, p. 305–319, 2004.

LEBRERO, R.; RANGEL, M. G. L.; MUÑOZ, R. Characterization and bio fi ltration of a real odorous emission from wastewater treatment plant sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 116, p. 50–57, 2013.

LITH, C. VAN; LESON, G.; MICHELSEN, R. Evaluating design options for biofilters. **Air waste Manage**, v. 47, p. 37–48, 1997.

LU, G. Q. M.; LAU, D. D. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. **Gas Separation & Purification**, v. 10, n. 2, p. 103–111, jun. 1996.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A.. H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO & GÁS, Rio de Janeiro, 2003.

MEZZARI, Isabella Anna. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MUCCIACITO, João Carlos. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Revista Meio Filtrante**, n. 39, 2009. Bimestral. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=502&revista=n39>. Acesso em: 17 dez. 2012.

MUDLIAR, S. et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. **Journal of environmental management**, v. 91, p. 1039–54, maio 2010.

MYCOCK, John C.; MCKENNA, John D.; THEODORE, Louis. **Handbook of air pollution control engineering and technology**. Lewis Publishers, 1995. 405 p.

ORTIZ, F. J. G.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 200–213, 2014.

OSHA. **Hydrogen Sulfide (H₂S)**. Disponível em <https://www.osha.gov/OshDoc/data_Hurricane_Facts/hydrogen_sulfide_fact.pdf>. Acesso em 15 jan. 2014.

OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 34, p. 2164–2171, out. 2009.

PORPINO, K. K. P.. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Unides cordatus***. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Departamendo de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PUC RIO (Ed.). **Adsorção em carvão ativado e outros materiais**. PUC - Rio - Certificação Digital Nº 0511121/CA. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/10607/10607_4.PDF>. Acesso em: 11 dez. 2012.

RATTANAPAN, C.; OUNSAHEHA, W. Removal of Hydrogen Sulfide Gas using Biofiltration - a Review. **Walailak J. Sci. & Tech**, v. 9, p. 9–18, 2012.

RIO, S. et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. **Environmental science & technology**, v. 39, p. 4249–57, 1 jun. 2005.

ROS, A. et al. Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. **Environmental science & technology**, v. 40, p. 302–309, 1 jan. 2006.

SCHLEGELMILCH, M. et al. Odour control at biowaste composting facilities. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 25, p. 917–27, jan. 2005.

SCHLEGELMILCH, M.; STREESE, J.; STEGMANN, R. Odour management and treatment technologies : An overview. **Waste Management**, v. 25, p. 928–939, 2005.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Desulfurization of Digester Gas on Industrial-Sludge-Derived Adsorbents. **Energy & Fuel**, v. 21, p. 858–866, 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzen. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.808-818, 2001.

TER MAAT, H.; HOGENDOORN, J.; VERSTEEG, G. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbentPart I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 43, p. 183–197, jun. 2005.

VAN GROENESTIJN, J. W.. Biotechniques for air pollution control: past,present and future trends. In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONGRESS ON BIOTECHNIQUES FOR AIR POLLUTION CONTROL, 2005, La Coruña. **Proceedings**. La Coruña: Kennes, C.; Veiga, M. C, 2005. p. 3 - 12.

Von SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005. 452 p.

WAWERU, M. et al. 11 Process engineering of biological waste gas purification. In: JORDENING, H.-J.; WINTER, J. (Eds.). **Enviromental biotecnology: concepts and applications**. Cingapura: John Wiley & Sons, 2005. p. 409–425.

YANG, Y.; ALLEN, E. R. Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide 1 . Design and Operational Parameters. **Air & Waste**, v. 44, p. 863–868, 1994.

YUAN, W.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, n. 17-18, p. 2736–2746, dez. 2007.

APÊNDICE A – Análise química do lodo

Elemento	Pastilha 1						Pastilha 2						Pastilha 3			
	Área I		Área II		Área III		Área I		Área II		Área III		Área I		Área II	
	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro	M/M (%)	Erro
C	51,43	0,32	54,42	0,29	53,54	0,29	46,75	0,29	51,43	0,27	48,06	0,26	48,44	0,26	48,63	0,26
O	39,19	0,35	37,96	0,31	36,88	0,31	44,14	0,31	43,24	0,29	46,63	0,27	47,29	0,27	46,98	0,27
Mg	0,49	0,04	0,39	0,03	0,47	0,03	0,36	0,03	0,24	0,03	0,26	0,03	0,21	0,03	0,3	0,03
Al	1,61	0,04	1,16	0,03	1,19	0,04	2,25	0,05	1,15	0,03	1,53	0,03	1,2	0,03	1,22	0,03
Si	3,08	0,05	2,58	0,04	2,87	0,04	3,44	0,05	1,59	0,03	2,01	0,04	1,62	0,03	1,64	0,03
P	0,71	0,04	0,52	0,03	0,63	0,04	0,5	0,03	0,3	0,02	0,31	0,03	0,27	0,02	0,34	0,02
S	1,05	0,04	1,1	0,03	1,65	0,04	0,83	0,03	0,52	0,02	0,46	0,02	0,46	0,02	0,4	0,02
K	0,21	0,03	0,15	0,02	0,36	0,03	0,4	0,03	0,16	0,02	0,2	0,02	0,09	0,02	0,06	0,02
Ca	0,87	0,04	0,7	0,03	0,83	0,03	0,49	0,03	0,21	0,02	0,23	0,02	0,17	0,02	0,22	0,02
Fe	1,35	0,08	1,03	0,06	1,58	0,07	0,83	0,06	0,23	0,03	0,25	0,03	0,17	0,03	0,18	0,03
Cl									0,92	0,03	0,07	0,02	0,06	0,02	0,04	0,02

APÊNDICE B – Relação entre C/C₀ dos ensaios com adsorvente

Tempo (s)	Testes									
	L - 1 (C/C ₀)	L - 2 (C/C ₀)	L - 3 (C/C ₀)	L - 4 (C/C ₀)	L - 5 (C/C ₀)	L - 6 (C/C ₀)	L - 7 (C/C ₀)	L - 8 (C/C ₀)	L - 9 (C/C ₀)	L - 10 (C/C ₀)
0	0	1,13E-08	0,13891	0,262901	2,18E-09	2,18E-09	2,23E-09	0,001131	1,77E-08	0,00
1	0	0,002175	0,329578	0,515151	2,18E-09	2,18E-09	2,23E-09	0,045352	1,77E-08	0,00
2	7,52E-04	0,027165	0,520023	0,725708	2,18E-09	2,18E-09	2,23E-09	0,2101	1,77E-08	0,00
3	0,013637	0,105179	0,657217	0,852022	2,18E-09	0,000881	2,23E-09	0,439803	1,77E-08	0,00
4	0,058198	0,233674	0,741814	0,918133	2,18E-09	0,019252	2,23E-09	0,645612	1,77E-08	0,00
5	0,143026	0,384216	0,785881	0,950891	2,18E-09	0,085977	2,23E-09	0,793942	1,77E-08	0,00
6	0,2591	0,525896	0,810776	0,964862	0,000188	0,206194	0,00033	0,887897	1,77E-08	0,00
7	0,392355	0,647874	0,820193	0,972162	0,003534	0,361668	0,006408	0,940274	1,77E-08	0,00
8	0,523891	0,745935	0,794122	0,970529	0,018867	0,523344	0,031855	0,966846	1,77E-08	0,00
9	0,642006	0,817545	0,739547	0,965172	0,056571	0,667175	0,085862	0,973938	1,77E-08	0,00
10	0,739074	0,865189	0,698224	0,962449	0,121686	0,780594	0,172706	0,970332	1,77E-08	0,00
11	0,813701	0,894073	0,696125	0,964497	0,210323	0,860441	0,28622	0,967845	1,77E-08	0,01
12	0,868034	0,911535	0,731062	0,967778	0,312333	0,913281	0,410967	0,969043	1,77E-08	0,04
13	0,904542	0,922421	0,785215	0,971414	0,419783	0,946075	0,534238	0,975769	0,005556	0,13
14	0,928809	0,930214	0,838752	0,976008	0,523262	0,965802	0,64688	0,983059	0,035483	0,28
15	0,942661	0,937587	0,883195	0,981962	0,618262	0,977712	0,742764	0,986984	0,115984	0,44
16	0,951144	0,941549	0,918632	0,985344	0,699091	0,984717	0,818949	0,990457	0,245831	0,58
17	0,956835	0,938254	0,945497	0,989641	0,76538	0,989402	0,875801	0,992755	0,394309	0,68
18	0,956512	0,922322	0,964541	0,992314	0,817565	0,991925	0,915168	0,994492	0,527755	0,76
19	0,949103	0,893355	0,976711	0,995021	0,857638	0,992456	0,942395	0,996874	0,632231	0,81
20	0,92999	0,854984	0,984207	0,996593	0,887769	0,992593	0,960829	1	0,706523	0,85
21	0,896704	0,814792	0,988537	0,997821	0,90969	0,992569	0,973599		0,756137	0,87
22	0,85633	0,780365	0,991769	0,998043	0,926265	0,99298	0,982575		0,794461	0,89
23	0,812735	0,75822	0,994301	0,999225	0,938226	0,994805	0,989864		0,819878	0,90

Continua

Testes

Tempo (s)	L - 1 (C/C ₀)	L - 2 (C/C ₀)	L - 3 (C/C ₀)	L - 4 (C/C ₀)	L - 5 (C/C ₀)	L - 6 (C/C ₀)	L - 7 (C/C ₀)	L - 8 (C/C ₀)	L - 9 (C/C ₀)	L - 10 (C/C ₀)
24	0,774509	0,749118	0,997975	1	0,945873	0,996865	0,995182		0,838249	0,91
25	0,74498	0,753525	1,000028	0,999539	0,951155	1	1		0,850824	0,92
26	0,723934	0,766745			0,95597				0,86083	0,93
27	0,71019	0,787487			0,960029				0,801488	0,93
28	0,7016	0,81073			0,964641				0,812521	0,94
29	0,696661	0,835685			0,968309				0,882286	0,93
30	0,694084	0,859189			0,972423				0,881556	0,92
31	0,695265	0,88047			0,976382				0,877767	0,90
32	0,700848	0,899164			0,98024				0,866488	0,86
33	0,709868	0,914465			0,98382				0,830186	0,84
34	0,724364	0,927072			0,986975				0,823665	0,82
35	0,74251	0,937824			0,991078				0,814756	0,80
36	0,764952	0,943959			0,994357				0,811621	0,79
37	0,787931	0,947709			0,996996				0,808366	0,79
38	0,812413	0,949957			0,998672				0,80258	0,79
39	0,834855	0,950829			1				0,806083	0,79
40	0,857189	0,951967							0,809911	0,80
41	0,87759	0,952955							0,81376	0,81
42	0,895952	0,954033							0,815274	0,82
43	0,911629	0,955534							0,833751	0,84
44	0,926017	0,957018							0,826045	0,85
45	0,936433	0,960381							0,830425	0,87
46	0,946204	0,963259							0,870719	0,89
47	0,952754	0,967887							0,885464	0,90
48	0,959089	0,971242							0,898578	0,90
49	0,962955	0,975287							0,909125	0,93

Continuação

Testes

Tempo (s)	L - 1 (C/C ₀)	L - 2 (C/C ₀)	L - 3 (C/C ₀)	L - 4 (C/C ₀)	L - 5 (C/C ₀)	L - 6 (C/C ₀)	L - 7 (C/C ₀)	L - 8 (C/C ₀)	L - 9 (C/C ₀)	L - 10 (C/C ₀)
50	0,966821	0,979229							0,918956	0,94
51	0,970149	0,982386							0,929023	0,95
52	0,971975	0,984922							0,826353	0,95
53	0,974015	0,987893							0,942769	0,96
54	0,976162	0,99048							0,945412	0,96
55	0,977773	0,993431							0,944977	0,97
56	0,979491	0,995912							0,949879	0,97
57	0,98035	0,996684							0,963707	0,97
58	0,982283	0,997903							0,966013	0,97
59	0,984538	0,998794							0,895224	0,98
60	0,985397	1							0,970423	0,98
61	0,986793								0,973292	0,98
62	0,987652								0,953629	0,98
63	0,989477								0,976555	0,98
64	0,990551								0,9797	0,99
65	0,990658								0,979659	0,99
66	0,991302								0,982078	0,99
67	0,993021								0,965969	0,99
68	0,994739								0,957848	0,99
69	0,994846								0,987158	0,99
70	0,996242								0,98841	0,99
71	0,996671								0,979023	0,86
72	0,997208								0,991904	1,00
73	0,997208								0,960892	1,00
74	0,998497								0,992459	1,00
75	1								0,995756	1,00

Testes

Tempo (s)	L - 1 (C/C ₀)	L - 2 (C/C ₀)	L - 3 (C/C ₀)	L - 4 (C/C ₀)	L - 5 (C/C ₀)	L - 6 (C/C ₀)	L - 7 (C/C ₀)	L - 8 (C/C ₀)	L - 9 (C/C ₀)	L - 10 (C/C ₀)
76									0,996412	1,00
77									0,997664	1,00
78									0,982801	1,00
79									0,99962	
80									1	

Conclusão

APÊNDICE C – Relação entre C/C_0 dos ensaios com material sintético

Tempo (s)	Testes								
	S - 1 (C/C ₀)	S - 2 (C/C ₀)	S - 3 (C/C ₀)	S - 4 (C/C ₀)	S - 5 (C/C ₀)	S - 6 (C/C ₀)	S - 7 (C/C ₀)	S - 8 (C/C ₀)	S - 9 (C/C ₀)
0	1E-08	2,1E-09	2,1E-09	1,24E-04	0,18	0,10492	6,66E-04	0,77535	0,65909
1	1E-08	2,1E-09	0,00016	0,00903	0,43	0,39252	0,04409	0,88009	0,84444
2	1,05E-08	0,00213	0,00818	0,11628	0,65	0,65287	0,29654	0,93077	0,92446
3	0,00237	0,03398	0,0508	0,3545	0,81	0,80645	0,60658	0,95265	0,95998
4	0,01365	0,12489	0,14708	0,60307	0,90	0,89087	0,78931	0,95978	0,97557
5	0,03646	0,26671	0,27903	0,78688	0,95	0,93904	0,88216	0,92798	0,98342
6	0,07166	0,42613	0,42487	0,89294	0,97	0,96483	0,93091	0,84949	0,98548
7	0,11819	0,57493	0,56054	0,94665	0,98	0,98022	0,95757	0,81246	0,98194
8	0,17685	0,6998	0,67995	0,97202	0,98	0,98957	0,97291	0,83279	0,9821
9	0,24391	0,79639	0,77584	0,98319	0,98	0,99586	0,98189	0,8689	0,98568
10	0,3129	0,8633	0,84664	0,98911	0,98	1	0,98782	0,89649	0,99116
11	0,38464	0,90837	0,89569	0,99202	0,99		0,99203	0,90917	0,99512
12	0,4534	0,93704	0,92746	0,9946	0,99		0,9955	0,91445	0,99681
13	0,51809	0,95473	0,94884	0,99648	0,99		0,99803	0,91904	0,99564
14	0,57756	0,96449	0,96211	0,99869	0,99		1	0,92739	0,99792
15	0,63114	0,97051	0,96989	1	0,99		0,99998	0,9401	1
16	0,68038	0,97544	0,97436		1,00			0,95344	
17	0,72361	0,97759	0,97579		0,99626			0,96384	
18	0,75815	0,9784	0,97349		0,99748			0,97292	
19	0,78529	0,97955	0,97017		0,99834			0,97916	
20	0,79987	0,98048	0,96667		1			0,9854	
21	0,80268	0,98046	0,96369					0,98984	
22	0,79751	0,98116	0,96148					0,99297	
23	0,78814	0,98274	0,96261					0,9962	

Continua

Tempo (s)	Testes								
	S - 1 (C/C ₀)	S - 2 (C/C ₀)	S - 3 (C/C ₀)	S - 4 (C/C ₀)	S - 5 (C/C ₀)	S - 6 (C/C ₀)	S - 7 (C/C ₀)	S - 8 (C/C ₀)	S - 9 (C/C ₀)
24	0,77776	0,98416	0,96372					0,99746	
25	0,76953	0,98525	0,96646					1	
26	0,76441	0,98697	0,96912						
27	0,76265	0,98762	0,97256						
28	0,76328	0,98847	0,9753						
29	0,76677	0,98909	0,9777						
30	0,77321	0,99028	0,97964						
31	0,78281	0,99076	0,98248						
32	0,79383	0,99208	0,98353						
33	0,80902	0,99227	0,98513						
34	0,8245	0,99292	0,98605						
35	0,84287	0,99377	0,98763						
36	0,85957	0,9942	0,98811						
37	0,8775	0,99543	0,9904						
38	0,89345	0,99566	0,99142						
39	0,90859	0,99694	0,99159						
40	0,92233	0,99727	0,99345						
41	0,93453	0,99807	0,99346						
42	0,94502	0,99857	0,99424						
43	0,95337	0,99953	0,99469						
44	0,96049	1	0,99587						
45	0,96764		0,99649						
46	0,97298		0,99695						
47	0,97681		0,99756						
48	0,98061		0,99725						

Tempo (s)	Testes								
	S - 1 (C/C ₀)	S - 2 (C/C ₀)	S - 3 (C/C ₀)	S - 4 (C/C ₀)	S - 5 (C/C ₀)	S - 6 (C/C ₀)	S - 7 (C/C ₀)	S - 8 (C/C ₀)	S - 9 (C/C ₀)
49	0,98394		0,99862						
50	0,98653		0,99854						
51	0,98921		0,99877						
52	0,99127		0,99938						
53	0,99276		0,99946						
54	0,99404		0,9997						
55	0,99537		1						
56	0,99644								
57	0,99708								
58	0,99805								
59	0,99736								
60	0,99844								
61	0,99931								
62	1								

Conclusão

APÊNDICE D – Relação entre C/C0 dos ensaios com coluna vazia

Tempo (s)	Testes				
	V - 1 (C/C ₀)	V - 2 (C/C ₀)	V - 3 (C/C ₀)	V - 4 (C/C ₀)	V - 5 (C/C ₀)
0	2,1E-09	2,1E-09	2,1E-09	2,1E-09	0,01248
1	2,1E-09	2,1E-09	0,00021	2,1E-09	0,08246
2	2,1E-09	2,1E-09	2,1E-09	0,00247	0,22525
3	2,1E-09	2,1E-09	2,1E-09	0,0388	0,40335
4	0,00017	0,00102	0,00308	0,15	0,57546
5	0,00237	0,0082	0,01691	0,31288	0,71869
6	0,01423	0,03269	0,05412	0,48674	0,82518
7	0,04603	0,0853	0,12132	0,64656	0,89727
8	0,10392	0,16787	0,21768	0,77301	0,94218
9	0,18905	0,27604	0,33352	0,86471	0,96683
10	0,29487	0,39639	0,45701	0,92448	0,98078
11	0,41184	0,52287	0,57691	0,95918	0,98718
12	0,52913	0,63763	0,68476	0,97862	0,99092
13	0,63815	0,73696	0,77609	0,98778	0,99295
14	0,73371	0,81819	0,84883	0,99381	0,99532
15	0,8131	0,8801	0,90152	0,9964	0,9965
16	0,87357	0,92478	0,93761	0,99862	0,99782
17	0,91832	0,95403	0,96292	0,99955	0,99839
18	0,94899	0,97388	0,97792	0,99979	0,9994
19	0,97054	0,98567	0,98815	0,99886	1
20	0,98325	0,99251	0,99302	0,99877	0,99999
21	0,99082	0,9962	0,99624	0,99908	
22	0,99579	0,99819	0,99821	0,99938	
23	0,99781	0,99948	0,99909	0,99906	
24	0,99904	0,99907	0,99925	0,99962	
25	1	1	1	1	