

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
HIDRÁULICA E SANEAMENTO

CARLOS DANILLO CAVALCANTE SAMPAIO

**USO DE ADSORVENTE À BASE DE LODO BIOLÓGICO NA REMOÇÃO DE
SULFETO DE HIDROGÊNIO DE CORRENTE GASOSA**

Orientador: Prof. Dr. Wiclef Dymurgo Marra Junior

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS - SP

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
HIDRÁULICA E SANEAMENTO

**USO DE ADSORVENTE À BASE DE LODO BIOLÓGICO NA REMOÇÃO DE
SULFETO DE HIDROGÊNIO DE CORRENTE GASOSA**

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

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS - SP

2015

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.

S192a Sampaio, Carlos Danillo Cavalcante
Análise da viabilidade do uso de adsorvente à base
de lodo proveniente de estação de tratamento de
efluente na remoção de sulfeto de hidrogênio de
corrente gasosa / Carlos Danillo Cavalcante Sampaio;
orientador Prof. Wiclef Dymurgo Marra Junior. São
Carlos, 2015.

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, 2015.

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

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **CARLOS DANILLO CAVALCANTE SAMPAIO**.

Título da dissertação: "Análise da viabilidade do uso de adsorvente à base de lodo proveniente de estação de tratamento de efluente na remoção de sulfeto de hidrogênio de corrente gasosa".

Data da defesa: 25/09/2015

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

Profa. Dra. **Mônica Lopes Aguiar**
(Universidade Federal de São Carlos/UFESCar)

Aprovado.

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

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

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e por iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Genisval e Josineide, pelo amor incondicional, paciência, carinho e apoio.

Aos meus irmãos, Beatriz, Daniel e Diego, pelo carinho e companheirismo em todos os momentos.

A minha namorada, Ingryde, pela compreensão, amor e incentivo.

Ao meu orientador, Wiclef Dymurgo Marra Junior, pelo aprendizado, atenção e conselhos ao longo da pesquisa.

Aos professores Marcelo Zaiat, Maria Bernadete e Sandra Maintinguer, pela disposição, gentileza e ajuda durante as coletas de lodo.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela oportunidade.

Ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB), onde a pesquisa foi desenvolvida.

Ao Sr. Edson, pela ajuda e paciência nas inúmeras trocas de cilindros.

Aos técnicos Marcos Oishi, Geraldo Frigo, Alessandra Fonseca e Eloisa Pozzi pelo auxílio para a caracterização dos adsorventes.

A todos os amigos que me acompanharam durante o mestrado, pelo incentivo, brincadeiras e convivência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Àqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

SAMPAIO, C. D. C. (2015) **Uso de adsorvente à base de lodo biológico na remoção de sulfeto de hidrogênio de corrente gasosa**. Dissertação (mestrado). 79f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

O objetivo deste estudo foi realizar ensaios de adsorção dinâmica, em coluna de leito fixo sem etapa regenerativa, para tal finalidade utilizou-se como adsorventes o carvão ativado comercial e material adsorvente à base de lodo biológico, para o tratamento de sulfeto de hidrogênio em corrente gasosa e obtenção das capacidades de adsorção. O lodo foi obtido de forma bruta em estação de tratamento de efluentes de abatedouro de aves, e tratado por processos térmicos e químicos em laboratório, para a geração de adsorvente. A concentração de H₂S alimentada foi de 500 ppm na coluna, presente em duas misturas gasosas, uma com N₂ e H₂S, e outra mistura simulando o biogás contendo CO₂, CH₄ e H₂S. As concentrações de H₂S foram monitoradas por meio de um analisador de gás conectado a saída da coluna. Usou-se a técnica de interpretação das curvas de efluência para a determinação da capacidade de adsorção dos adsorventes estudados. Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram que o aparato experimental usado não se mostrou viável para a adsorção com adsorvente à base de lodo. No entanto foi possível aumentar sua área superficial por meio dos tratamentos submetidos, passando de 0,005 g/m² na condição de lodo seco, para 86,4 g/m² depois de tratado. O lodo tratado com ácido sulfúrico mostrou maior capacidade de adsorção para a vazão de 4,0 L/min, apresentando remoção média de 0,21 mg H₂S/g lodo. O carvão ativado comercial se apresentou propício para a remoção de H₂S nas duas correntes gasosas, apresentando uma capacidade de adsorção média de 2,70 mg H₂S/g carvão para a mistura gasosa simulando biogás e 1,26 mg H₂S/g carvão para a corrente gasosa formado por nitrogênio e sulfeto de hidrogênio.

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

ABSTRACT

SAMPAIO, C. D. C. (2015) **Use of biological sludge-based adsorbent in removing gaseous stream of hydrogen sulfide**. Dissertação (mestrado). 79f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

The objective of this study was to perform dynamic adsorption tests in fixed-bed column without regenerative stage, for this purpose it was used as adsorbents commercial activated carbon and biological sludge-based adsorbent material, for the treatment of hydrogen sulfide in the gas stream and obtaining the adsorption capacities. The sludge was obtained in raw form in treatment effluent plant from slaughterhouse poultry, and treated by thermal and chemical processes in the laboratory, to generate adsorbent. The concentration of H₂S fed was 500 ppm in the column, present in two gas mixtures, one with N₂ and H₂S, and other mixing simulating the biogas containing CO₂, CH₄ and H₂S. The H₂S concentration was monitored by a gas analyzer connected to the outlet of the column. It was used breakthrough curves to determine the adsorption capacity of the adsorbents studied. The results of this work indicated that the experimental apparatus used was not suitable for adsorption with sludge-based adsorbent. However it was possible to increase the surface area through of undergoing treatments, from 0.005 g/m² on dry sludge condition to 86.4 g/m² after treated. The treated sludge with sulfuric acid showed a higher adsorption capacity for the flow rate of 4.0 L / min, with an average removal of H₂S 0.21 mg/g sludge. The commercial activated carbon proved itself suitable for the removal of H₂S in the two gas streams, with an average adsorption capacity of 2.70 mg H₂S/g carbon for the gaseous mixture simulating biogas and 1.26 mg/g carbon for the gaseous stream consisting of nitrogen and hydrogen sulfide.

Key-words: hydrogen sulfide, adsorption, sludge, breakthrough curves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Ilustração do processo de adsorção de um gás em um sólido adsorvente	25
Figura 3.2. Classificação BDET das isotermas	28
Figura 3.3. Representação típica de uma curva de ruptura	29
Figura 4.1. Unidade de bancada de adsorção em leito fixo.....	33
Figura 4.2. Coluna A e sua respectiva esquematização	35
Figura 4.3. Coluna B e sua respectiva esquematização	35
Figura 4.4. Analisador de gases da LGR para medições de H ₂ S	37
Figura 4.5. Analisador de gases SERVOMEX para medições de CO ₂ e CH ₄	37
Figura 4.6. Lodo após secagem em estufa	38
Figura 4.7. Lodo após tratamento térmico e químico	40
Figura 4.8. Carvão ativado comercial granular	42
Figura 4.9. Curva de efluência ou perfil de concentração do adsorvato na saída da coluna	46
Figura 5.1. Curvas dos ensaio com CA, nas condições da Tabela 5.7.....	53
Figura 5.2. Curvas dos ensaios CA-1a e CA-1b da Tabela 5.3	55
Figura 5.3. Curvas dos ensaios CA-2a e CA-2b da Tabela 5.3	55
Figura 5.4. Curvas dos ensaios CB-1a e CB-1b, nas condições da Tabela 5.4	56
Figura 5.5. Curvas dos ensaios CB-1a e CB-1b da Tabela 5.4 para o metano	57
Figura 5.6. Curvas dos ensaios CB-1a e CB-1b da Tabela 5.4 para o dióxido de carbono.....	57
Figura 5.7. Curvas dos testes com LT-1, nas condições da Tabela 5.8.....	61
Figura 5.8. Curvas dos testes com LT-2 na coluna B, nas condições da Tabela 5.9	62
Figura 5.9. Curvas do teste com LT-2 na coluna A, nas condições da Tabela 5.9.....	63
Figura 5.10. Curvas dos ensaios LB-1a, LB-1b e LB-1c da Tabela 5.13 para o lodo LT-2	64
Figura 5.11. Curvas dos ensaios LB-2a e LB-2b da Tabela 5.13 para o lodo LT-2.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Efeitos da exposição do H ₂ S na saúde humana (Adaptado de Antunes, 2006)	18
Tabela 3.2. Composição do biogás. Intervalos típicos, em percentagem, em que estão presentes os principais constituintes do biogás (La Farge, 1979, apud CCE, 2000).....	20
Tabela 3.3. Equivalência energética entre o biogás e outros combustíveis (Nogueira, 1992) .	20
Tabela 3.4. Valores típicos de H ₂ S presente em biogás gerado de diferentes resíduos (CCE, 2000).....	21
Tabela 3.5. Princípios de tratamento de H ₂ S e seus respectivos sistemas (Adaptado de Szarblewski, Schneider e Machado, 2012).....	22
Tabela 3.6. Comparação entre adsorção física e adsorção química (Adaptado de Lessa, 2012)	27
Tabela 4.1. Dimensões das colunas de adsorção	36
Tabela 4.2. Resumo dos ensaios de adsorção com lodo tratado e carvão ativado	45
Tabela 5.1. Tratamento do lodo seco.....	50
Tabela 5.2. Segundo tratamento do lodo seco	51
Tabela 5.3. Resumo dos adsorventes à base de lodo	52
Tabela 5.4. Caracterização dos materiais adsorventes	52
Tabela 5.5. Ensaio de adsorção com CA, vazão 2,0 L/min	53
Tabela 5.6. Ensaio de adsorção com carvão ativado, mistura gasosa H ₂ S + N ₂ , em duplicata	54
Tabela 5.7. Ensaio de adsorção com carvão ativado, mistura gasosa H ₂ S + CO ₂ + CH ₄ , em duplicata	56
Tabela 5.8. Resultados dos ensaios de adsorção com carvão ativado	58
Tabela 5.9. Capacidades de adsorção do carvão ativado	59
Tabela 5.10. Capacidades de adsorção para diferentes ACF.....	59
Tabela 5.11. Ensaio de adsorção com lodo LT-1	60
Tabela 5.12. Ensaio de adsorção com lodo LT-2	62
Tabela 5.13. Ensaio de adsorção com LT-2, nas condições de operação LB-1 e LB-2	64
Tabela 5.14. Capacidade de adsorção para o lodo seco	65
Tabela 5.15. Capacidade de adsorção do lodo submetido a diferentes tratamentos	66
Tabela 5.16. Capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes à base de lodo	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

" – polegada

(aq) – aquoso

(l) – líquido

(g) – gasoso

°C – graus celsius

% – por cento

ϵ_f – porosidade efetiva

ρ_{ap} – densidade aparente

CH₄ – metano

cm – centímetro

cm² – centímetros quadrados

CO₂ – dióxido de carbono

COV – Carga Orgânica Volumétrica

DEQ – Departamento de Engenharia Química

g – grama

g/cm³ – grama por centímetro cúbico

h – hora

H⁺ – íon hidrogênio

H₂O – água

H₂S – sulfeto de hidrogênio

HS⁻ – íon sulfeto

H₂SO₄ – ácido sulfúrico

H₃PO₄ – ácido fosfórico

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

IQSC – Instituto de Química de São Carlos

Kg – quilograma

L – litro

L/min – litro por minuto

LGR – *Los Gatos Research*

M – molar

m³ – metro cúbico

\dot{m} – vazão mássica
 m^2/g – metro quadrado por grama
min – minuto
 m_{ad} – massa de adsorvente
mL – mililitro
mol/L – número de mol por litro
mm – milímetro
mmHg – milímetro de mercúrio
 N_2 – nitrogênio
NaOH – hidróxido de sódio
 Nm^3 – normal metro cúbico
P.A. – pureza analítica
 P_{ad} – porosidade do adsorvente
ppm – partes por milhão
ppmv – partes por milhão em volume
q – quantidade total adsorvida no leito
 S_2^- – íon enxofre
SP – São Paulo
 SO_2 – dióxido de enxofre
 SO_4^{2-} – íon sulfato
 t_b – tempo de efluência
 t_e – tempo de equilíbrio
 t_s – tempo estequiométrico
UASB - *Upflow anaerobic sludge blanket*
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
USP – Universidade de São Paulo
 V_{ad} – volume de adsorvente
 V_{col} – volume da coluna
 V_{poro} – volume de poros do adsorvente
 V_{total} – volume da coluna
 V_{vleito} – volume de vazios no leito
 $ZnCl_2$ – cloreto de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Sulfeto de hidrogênio	18
3.1.1 H ₂ S em reatores anaeróbios	19
3.1.2 H ₂ S e o biogás	19
3.2. Tecnologias de tratamento do H ₂ S	22
3.3. Adsorção	24
3.3.1 Tipos de adsorção	26
3.3.2 Adsorção estática	27
3.3.3 Adsorção dinâmica	29
3.3.4 Adsorção em leito fixo	29
3.3.5 Carvão ativado como adsorvente	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Unidade de adsorção em leito fixo	33
4.1.1 Coluna de adsorção	34
4.1.2 Mistura gasosa	36
4.1.3 Analisadores de gás	36
4.2. Materiais adsorventes	38
4.2.1 Descrição dos materiais	38
4.2.2 Adsorvente à base de lodo	38
4.2.2.1 Seleção do material adsorvente	41
4.2.3 Carvão ativado	41
4.2.4 Caracterização do material adsorvente	42
4.3. Leito de adsorção	43
4.3.1 Ensaios de adsorção	44

4.3.2	Curva de efluência	45
4.3.3	Cálculos	48
5.	RESULTADOS	50
5.1.	Lodo tratado	50
5.2.	Caracterização dos adsorventes	52
5.3.	Ensaio de adsorção com carvão ativado	53
5.4.	Ensaio de adsorção com adsorvente à base de lodo	60
6.	CONCLUSÕES	69
7.	RECOMENDAÇÕES	70
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÊNDICE A - Densidade real dos adsorventes	78

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de gases odorantes em estações de tratamento de esgoto é uma forma de amenizar os danos causados por esses efluentes ao meio ambiente e à saúde pública. Um dos métodos de tratamento de efluente bastante conhecido e aplicado em esgotos é o tratamento anaeróbio. Neste, destaca-se a formação de biogás constituído por metano (CH_4), gás carbônico (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), este último formado durante o processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica pela redução de sulfato a sulfeto (CHERNICHARO, 2007; SHAREEFDEEN, 2009).

O sulfeto de hidrogênio, também chamado de gás sulfídrico ou ácido sulfídrico, é um gás muitas vezes lembrado pelo mau cheiro, característico de “ovo podre”. Esse gás é um dos principais contaminantes da atmosfera e, em contato com esta, oxida-se com facilidade a dióxido de enxofre (SO_2), fornecendo um risco potencial de ocorrência de chuva ácida caso o SO_2 seja convertido a ácido sulfúrico (ROCHA, 2007; MONTEIRO, 2009). Os efeitos nocivos de poluentes atmosféricos abrangem desde a alteração do aspecto estético local, até perda da qualidade do ar, agravamento de problemas respiratórios e danos à fauna e a flora (SEINFELD, 1975).

A exposição de pessoas à concentrações significativas de H_2S representa um grande perigo à saúde. Em concentrações de 0,05 a 5 ppm e tempo de exposição de um minuto, o sulfeto de hidrogênio se torna perceptível pelo odor característico. Contudo em concentrações de 150 a 200 ppm e tempo de exposição 2 a 15 minutos, perde-se a sensibilidade do olfato em detectar sua presença, o que torna maiores as chances de inconsciência, distúrbios respiratórios e até mesmo morte em casos de exposição prolongada em concentrações mais elevadas (MAINIER & VIOLA, 2005).

A quantidade de H_2S gerada na digestão anaeróbia e posteriormente presente no biogás, está relacionada ao teor de enxofre presente no substrato, podendo variar, por exemplo, de 100 a 1000 ppm em volume em resíduos da pecuária, e até 2% do volume total do biogás em resíduos agroindustriais. É interessante a remoção de compostos sulfurados, já que estes contribuem para a contaminação de catalisadores, corrosão de tubulação, ou determinação da cor e cheiro dos produtos finais. O biogás pode ser usado para a maioria das aplicações desenvolvidas para o gás natural, desde que haja uma purificação adequada. No caso de usos com fins energéticos se tem menos exigências para o processamento do biogás. De toda forma a remoção de H_2S aumenta o poder calorífico do biogás e, portanto, seu aproveitamento energético (MERCADO, 2010).

Por outro lado, o tratamento de H₂S também é desejável, pelo fato deste composto conter duas substâncias de grande aplicação na indústria, o enxofre e o hidrogênio (ZAMAN & CHAKMA apud SZARBLEWSKI, 2012; BAGREEV *et al*, 2005; BANSAL, DONNET, STOECKLI, 1988).

Em geral, é comum a remoção de determinado composto indesejável em uma mistura de gases ao fazer passar uma corrente gasosa através de uma coluna contendo material filtrante ou com capacidade de retenção do composto em questão. Entre os métodos de tratamento mais utilizados, pode-se citar a adsorção, a biofiltração e a absorção (YASYERLI *et al*, 2002).

Dada a importância da remoção do sulfeto de hidrogênio em correntes gasosas, um método de tratamento que se destaca e que será adotado neste trabalho é a adsorção. O processo de adsorção consiste na retenção de um líquido/gás na superfície de um sólido adsorvente, por meio de forças físicas (adsorção física) ou de compartilhamento de elétrons entre a substância e o adsorvente (adsorção química). Como vantagens, requer uma área relativamente pequena de instalação, a operação do processo é geralmente simples e tende a ser um mecanismo rápido (LI, 2008).

A escolha de adsorvente com altas porosidade e área superficial é fator determinante para se alcançar uma boa eficiência no processo de adsorção. Dentre os vários tipos de sólidos adsorventes, o carvão ativado é um dos mais utilizados, e o principal motivo por sua preferência é justamente o grande volume de poros obtidos durante o processo de ativação, o que aumenta a área superficial do material e, conseqüentemente, pode favorecer a adsorção (SLEJKO, 1985).

Um material rico em carbono pode servir à produção de carvão ativado, sendo que esta pode ocorrer por dois diferentes métodos de ativação: a química e a física. Ativação química consiste da impregnação prévia do material carbonáceo com um agente químico ativante, seguido de tratamento térmico e posterior lavagem do material produzido, com a finalidade de remover os agentes químicos remanescentes. Tradicionalmente, os agentes ativantes mais amplamente usados são o cloreto de zinco (ZnCl₂), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido fosfórico (H₃PO₄). Já na ativação física, utiliza-se uma mistura de CO₂ e vapor d'água, causando uma ligação fraca que condiciona a adsorção (NAKAGAWA *et al.*, 2007).

Por conter carga significativa de matéria orgânica carbonácea, vários estudos mostram a aplicação de lodo advindo de mecanismos de digestão como material adsorvente utilizado nos processos de adsorção, de modo que o lodo se apresenta como uma alternativa de custo

reduzido em comparação com o carvão ativado comercial, e que visa auxiliar no despejo final desse resíduo (AL-QODAH, SHAWABKAH, 2009; VASQUES, 2008; CLARA *et al.*, 2004).

Em reatores de digestão, o lodo é um resíduo sólido comumente gerado. Uma grande parte desse lodo é destinada ao aterro sanitário. Com a crescente produção de lodo em estações de tratamento, formas de utilização deste resíduo possibilitam a valorização do lodo e diminuição de custos com disposição. O lodo proveniente de reatores anaeróbios tem sido usado na agricultura como fertilizante, na fabricação de tijolos, incineração com recuperação energética, como adsorvente, entre outros (VIANA, 2013).

O uso de lodo como adsorvente, em geral, apresenta baixa capacidade de remoção se comparado com o carvão ativado. Isso está associado à menor área superficial do lodo em relação ao carvão ativado. A aplicação de tratamentos térmicos e químicos ao lodo possibilita o aumento da área superficial do material e viabiliza seu uso no processo de adsorção (BAGREEV *et al.*, 2005; BANDOSZ & BLOCK, 2006.)

2. OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo geral investigar a viabilidade do uso de lodo proveniente de reator anaeróbio, como adsorvente no processo de adsorção de sulfeto de hidrogênio presente em correntes gasosas e, comparar seu desempenho em relação ao uso de carvão ativado comercial, em leito fixo de adsorção sem etapa regenerativa.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar as capacidades de adsorção dinâmica dos materiais adsorventes pela técnica das curvas de efluência em correntes gasosas contendo H_2S ;
- Avaliar métodos de tratamento para o lodo, a fim de melhorar seu desempenho na adsorção de H_2S .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para auxiliar na compreensão do tema abordado no presente trabalho, neste capítulo foi realizada uma breve revisão da literatura.

3.1. Sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio é um gás ácido inorgânico, incolor, com odor desagradável, inflamável e bastante tóxico. Pode ser encontrado na natureza pela formação através de processos geológicos (emissão de vulcões, reservas de petróleo, gás natural, minérios sulfetados, entre outros), ou gerado nos segmentos industriais por meio de lavagens de gases, fermentação, decapagens ácidas, sistemas de tratamento de efluentes, etc. (MAINIER, 2005).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1981), a presença do sulfeto de hidrogênio em altas concentrações na atmosfera pode causar efeitos nocivos à saúde humana, como mostra a Tabela 3.1. Observa-se que a presença de H₂S é detectável pelo olfato em baixas concentrações, entretanto, concentrações mais elevadas podem ocasionar a perda de sensibilidade, tornando o odor um meio não confiável de percepção desse gás.

Tabela 3.1 – Efeitos da exposição do H₂S na saúde humana.

Concentração de H ₂ S (ppmv)	Efeitos na saúde humana
0,1	Detecção do odor característico
3	Odor ofensivo
10	Irritação nos olhos, náuseas,
50	Danos à visão
100	Conjuntivite, dificuldades para respiração, perda de olfato
300	Edema pulmonar
500	Grande estimulação nervosa
500-700	Perda de consciência e possibilidade de óbito para exposição entre 30-60 min
700-1000	Rápida perda de consciência
1000-2000	Paralisia, colapso respiratório imediato e óbito após alguns minutos de exposição

FONTE: Adaptado de Antunes, 2006.

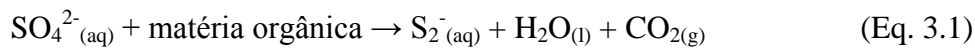
O H₂S não apenas causa danos a saúde, como também pode representar um composto indesejado em alguns segmentos industriais. Em estações de tratamento que se utilizam de

reatores anaeróbios, por exemplo, a presença de sulfeto de hidrogênio representa risco de corrosão em tubulações e contribui para a redução do aproveitamento energético do biogás. Logo, a remoção de H₂S em correntes gasosas tem se mostrado necessária para a minimização ou resolução desses problemas.

3.1.1 H₂S em reatores anaeróbios

O sulfeto de hidrogênio é formado em várias fases do tratamento, em sistemas de tratamento de esgoto contendo grandes concentrações de sulfatos, como nas estações elevatórias de esgoto, decantadores e reatores anaeróbios (LUDUVICE, PINTO & NEDER 1997).

De acordo Chernicharo (2010), a produção de sulfetos ocorre durante a oxidação da matéria orgânica, em que sulfato e outros compostos sulfurados são utilizados como aceptores de elétrons. Durante o processo, sulfato, sulfito e demais compostos a base de enxofre, sofrem a ação de bactérias redutoras de sulfato e são reduzidos a sulfeto. Em solução aquosa, o sulfeto se combina com dois átomos de hidrogênio, formando o H₂S. As principais reações para formação de sulfeto de hidrogênio são:



O sulfeto de hidrogênio se comporta como ácido fraco quando dissolvido em água, porém, por ser fonte de íons hidrogênio, ele apresenta caráter corrosivo para tubulações metálicas (ASM, 1987). Apesar dos problemas ocasionados pela corrosão, o odor é o impacto ambiental mais notado em estações de tratamento de esgoto (BRUNO *et al.*, 2007).

3.1.2 H₂S e o biogás

O biogás é gerado a partir da decomposição anaeróbia da matéria orgânica e sua composição compreende basicamente o metano e o dióxido de carbono. Outros gases como H₂S, hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono, podem estar presentes, mas em concentrações bem inferiores (RAGE, 2003). A composição típica do biogás é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição do biogás. Intervalos típicos, em percentagem, em que estão presentes os principais constituintes do biogás.

Gás	Símbolo	% no biogás
Metano	CH ₄	50-80 % vol.
Dióxido de carbono	CO ₂	20-40 % vol.
Hidrogênio	H ₂	1-3 % vol.
Nitrogênio	N ₂	0,5-3 % vol.
Sulfeto de hidrogênio e outros	H ₂ S, CO, NH ₃ , O ₂ , C _n H _{2n}	1-5 % vol.
Vapor d'água	H ₂ O	Saturado

FONTE: La Farge¹, 1979 apud CCE, 2000.

A quantidade de biogás formado depende de alguns fatores, como o tipo de substrato a ser digerido e condições de operação do processo biológico (ADENE, 2003). De forma semelhante, a presença de H₂S no biogás estará relacionada com a existência de compostos a base de enxofre na matéria orgânica digerida e a atividade de bactérias redutoras de sulfeto para a formação de sulfetos e, posteriormente, de H₂S.

A utilização do biogás como gás combustível é viável tanto por ser uma forma renovável de energia, como por auxiliar na redução da poluição ambiental em termos de efeito estufa, uma vez que o metano retém cerca de 24 vezes mais radiação infravermelha, emitida pela terra para a atmosfera, do que o CO₂. Dessa forma, o metano presente no biogás é queimado a fim de ser convertido em CO₂ (COELHO *et al.*, 2005).

Tabela 3.3 – Equivalência energética entre o biogás e outros combustíveis.

Combustível	Biogás (Nm³)
Gasolina (L)	0,61
Querosene (L)	0,62
Óleo diesel (L)	0,55
Gás de cozinha (Kg)	1,43
Lenha (Kg)	3,5
Álcool hidratado (L)	0,80
Carvão mineral (Kg)	0,74

FONTE: Nogueira, 1992.

¹ LA FARGE, B.. **Le biogaz. Procédés de fermentation méthanique.** Paris: Masson, 1979.

O biogás pode ser usado para a maioria das aplicações desenvolvidas para o gás natural, desde que haja uma purificação adequada. No caso de usos com fins energéticos se tem menos exigências para o processamento do biogás (MERCADO, 2010). A Tabela 3.3 mostra a equivalência energética entre o biogás e outros combustíveis.

O uso de biogás para geração de energia é assunto relativamente recente no âmbito nacional, em relação a normas e diretrizes. A Lei 9.478 de 1997 e suas iterações estabeleceram o biogás como sendo considerado biocombustível. Recentemente, no Estado de São Paulo, o Decreto nº 58.659, de 4 de dezembro de 2012, instituiu o Programa Paulista de Biogás a fim de incentivar o uso dessa matriz energética renovável na região, estabelecendo que um percentual mínimo de biogás deve ser misturado com o gás canalizado comercializado no Estado.

Como visto na Tabela 3.2, o H₂S está presente no biogás em baixas concentrações. A depender do tipo de resíduo ou substrato que levou a formação do biogás, o H₂S geralmente aparece em uma quantidade inferior a 1% do volume total do biogás. A Tabela 3.4 fornece concentrações típicas de H₂S em biogás produzido a partir de diferentes resíduos.

Tabela 3.4 – Valores típicos de H₂S presente em biogás gerado de diferentes resíduos.

Tipo de Resíduo	Concentração típica de H ₂ S no biogás	
	(ppm v)	(%vol.)
Pecuária	100 – 1000	0,01 – 0,1
Industrial	100 – 10000	0,01 – 1
Domésticos	1000 – 20000	0,1 - 2
Aterro Sanitário	100 - 20000	0,01 – 2

FONTE: CCE, 2000.

A queima de biogás com presença de H₂S leva a formação de dióxido de enxofre, um gás poluente tóxico e que pode provocar chuva ácida em altas concentrações. Dessa forma, a análise de métodos de remoção para o H₂S contribui para melhoria do biogás como fonte energética e para a diminuição da emissão de poluentes atmosféricos e redução do efeito estufa pela ação do metano.

3.2. Tecnologias de tratamento do H₂S

Para a seleção da melhor tecnologia a ser empregada para o tratamento de gases é importante levar em conta fatores como custos de instalação e operação, condições de pressão, temperatura e vazão em que o gás é emitido, nível de remoção desejado, entre outros (ROCHA, *et al.*, 2004).

Szarblewski, Schneider e Machado (2012) fizeram um estudo sobre os principais métodos de tratamento de H₂S aplicáveis a reatores anaeróbios e abordaram alguns métodos baseados nos princípios físico, químico e biológico, como mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Princípios de tratamento de H₂S e seus respectivos sistemas.

Princípio	Tipos de Plantas
Físico	Adsorção: com o uso de adsorventes; Lavadores com água pura; Membranas seletivas; Separação criogênica.
Químico	Absorção com substâncias químicas; Oxidação térmica; Oxidação Catalítica; Ozonização.
Biológico	Biofiltro; Biopercolador; Biolavador; Tratamento com lodo ativado.

FONTE: Adaptado de Szarblewski, Schneider e Machado (2012).

Processos Biológicos

Os processos biológicos de tratamento de gases ocorrem basicamente pela transferência dos compostos voláteis (gases odorantes) para uma fase líquida, e posterior degradação por parte de microrganismos. Esse processo é indicado para produtos biodegradáveis e razoavelmente solúveis em água. Os gases poluentes a serem tratados são utilizados pelos microrganismos como fonte de carbono ou como doador de elétrons para suas reações metabólicas, gerando produtos como água, dióxido de carbono e materiais necessários para a reprodução (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Certas espécies de bactérias, fungos ou leveduras possuem a capacidade de degradar compostos orgânicos voláteis e compostos inorgânicos voláteis, e é justamente nessa característica que são baseados os métodos microbiológicos de tratamento de gases. As principais tecnologias usadas são biolavadores, biopercoladores e biofiltros. Neles, os

microrganismos são inoculados em materiais e suportes, onde formam biofilmes no interior da coluna de filtração de gases (SZARBLEWSKI, SCHNEIDER & MACHADO, 2012).

O biofiltro é um aparato que consiste de um reator de material orgânico, no qual gases odoríferos passam por fluxo ascendente ou descendente, através de uma camada filtrante composta por microrganismos (BELLI FILHO *et al.*, 2001). Os principais fatores que interferem no desempenho do biofiltro compreendem o tipo de meio filtrante, as características de fluxo de gás no interior do biofiltro e a concentração, a solubilidade e a biodegradabilidade do substrato (MORGAN-SAGASTUME, 2005).

Os meios suportes mais utilizados são solo, bagaço de cana, turfa, lodo de esgoto, algas, etc. A boa qualidade do material suporte contribui para a garantia da eficiência da remoção de gases odorantes, para tanto o material suporte deve apresentar uma área específica elevada, permitir a permeabilidade de água e ar, ser rico em microrganismos e possuir investimento de baixo custo. Esses fatores favorecem o desenvolvimento do biofilme no meio filtrante e permitir a passagem do gás contaminado através do filtro (SILVA, M. B., 2008).

Durante o processo de biofiltração, o gás poluente é inicialmente transferido para o meio líquido presente no filtro, sendo então adsorvido/absorvido no meio e oxidado pelos microrganismos (RAMIREZ-LOPEZ *et al.*, 2000).

Segundo Easter e Okanack (2000), a tecnologia de biofiltros tem sido efetiva no tratamento de gases como amônia, sulfeto de hidrogênio, metil mercaptanas e dimetil dissulfeto. No entanto, de acordo com Kennes, Rene e Veiga (2009), é recomendável que a concentração do efluente gasoso seja inferior a 5 g/m³ em vazão moderada ou baixa de operação, a fim de garantir um bom desempenho do biofiltro.

Processos Físico-químicos

O tratamento de gases por processos físico-químicos são, em geral, opções rápidas e eficientes, além de possibilitar uma maior facilidade de controle em comparação com os processos microbiológicos. No que se refere à remoção de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis, os principais métodos usados são adsorção, absorção, condensação, oxidação catalítica e/ou oxidação térmica (GONZÁLEZ, 2003).

A oxidação térmica ou incineração de chama direta consiste na queima de efluentes gasosas, normalmente advindos das estações de tratamento de esgoto, em uma câmara de combustão, gerando dióxido de carbono e água como produtos finais (CHERNICHARO *et al.*, 2010). Esse processo necessita de temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C para uma boa

eficiência, de modo que quanto menor a temperatura maior deverá ser o tempo de aquecimento para uma combustão satisfatória e remoção apropriada dos gases odorantes (SILVA, 2008).

A oxidação catalítica se utiliza de um catalisador para acelerar o processo de combustão dos gases poluentes, necessitando de uma temperatura menor de aquecimento quando comparada com a incineração por chama direta, entretanto o método exige concentrações de gases na ordem de 1000 a 1500 ppm para um bom desempenho (FNDAE, 2004). Uma vantagem desse processo é a geração de enxofre (coletado em forma de lama), matéria-prima importante para diversos segmentos industriais.

Apesar dos processos de oxidação apresentar, em geral, uma alta eficiência de tratamento, tem-se um alto custo energético e um risco de formação de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono e dióxido de enxofre, caso a combustão não atinja níveis satisfatórios.

Outro método para o tratamento de gases odorantes é a absorção. Nesse, o gás a ser tratado passa da corrente gasosa para um líquido absorvente, impulsionado por um gradiente de concentração. As soluções absorventes mais comuns são água, soda caustica, aminas e alguns hidrocarbonetos. A escolha do melhor absorvente está fortemente relacionada com a solubilidade entre a fase líquida e o gás, a temperatura e o pH do meio (GONZÁLEZ, 2003).

O processo de adsorção, tema de estudo deste trabalho, será abordado separadamente na próxima seção.

3.3. Adsorção

Adsorção é comumente definida como um fenômeno de superfície, em que ocorre uma operação de transferência de massa entre um sólido, chamado de adsorvente, e um fluido, chamado de adsorvato, em que as partículas do fluido ficam aderidas em poros na superfície do sólido. Pelo fato da adsorção ocorrer na superfície do adsorvente, sólidos adsorventes são, em geral, bastante porosos, de modo que quanto maior for a área da superfície porosa disponível por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1988).

De acordo com Ruthven (1984), o processo de adsorção é espontâneo e acontece com diminuição de energia livre superficial (ΔG), isto é, ΔG é negativo. A variação de entropia no processo é necessariamente negativa, pois a molécula adsorvida possui uma menor liberdade rotacional em comparação com a molécula na fase fluida. Sabe-se que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, isso faz com que a adsorção seja um processo exotérmico.

As principais forças envolvidas no processo de adsorção são: forças de Van de Waals, forças eletrostáticas e forças de interação sorbato-solvente. A primeira está sempre presente na adsorção, enquanto que as duas últimas dependem das características do sistema adsorvente-adsorvato (OLIVEIRA, 2004).

A Figura 3.1 apresenta uma ilustração típica do fenômeno de adsorção, em que moléculas de um gás ficam aderidas na superfície do sólido adsorvente por difusão.

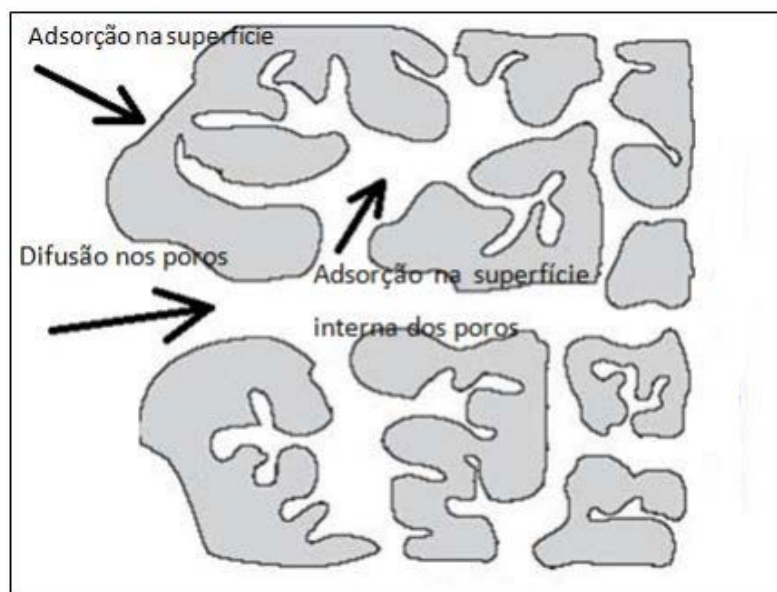


Figura 3.1 – Ilustração do processo de adsorção de um gás em um sólido adsorvente.

FONTE: Adaptado de Niedersberg, 2012.

Inúmeros fatores podem influenciar no processo de adsorção, entre os principais se destacam (NOLL, 1991):

- *Temperatura:* como a adsorção é um processo exotérmico, em geral baixas temperaturas podem possibilitar um aumento na capacidade de adsorção;
- *Área superficial específica:* representa a área superficial disponível para o fluido ser adsorvido pelo sólido adsorvente, materiais com grandes áreas superficiais tendem a favorecer a adsorção;
- *Afinidade entre os grupos químicos:* caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do adsorvato e do adsorvente, a atração entre os dois facilita a adsorção, mesmo que o sólido seja pouco poroso;
- *Condições operacionais:* fatores como a pressão e a concentração do gás na fase fluida podem contribuir para o processo de adsorção, já que pressões elevadas e

altas concentrações de gás forçam um maior contato entre adsorvente e adsorvato, facilitando a retenção do gás no sólido.

Souza (2002) utilizou uma coluna de 3,175 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento, contendo peneiras moleculares de material adsorvente, a saber zeólitas 5A, 13X, um óxido de zinco e um sólido denominado comercialmente de SLFT, para remoção de H₂S do gás natural. Ele verificou que para todos os adsorventes utilizados, um incremento na temperatura implicava na diminuição da capacidade de adsorção e constatou que o adsorvente que mais removeu H₂S foi a zeólita 5A, apresentando 53,61 mg de sulfeto de hidrogênio adsorvido por g de adsorvente.

Yasyerli *et al.* (2002) trataram H₂S em uma coluna de adsorção em leito fixo, à pressão atmosférica e faixa de temperatura de 100 a 600 °C. O adsorvente usado no leito foi uma zeólita natural, de nome clinoptilolita. A capacidade de adsorção da zeólita foi de 0,03 g S/g à temperatura de 600 °C. À medida que a temperatura diminuía, a capacidade de adsorção aumentava, até chegar a 0,087 g S/g.

Cachina *et al.* (2005) usaram argila paligorsquita, previamente moída, intercalada com zinco para a adsorção de H₂S do biogás. Os adsorventes obtidos apresentaram área superficial específica de 67,95 g/cm² para a poligorsquita natural, e de 78,98 g/cm² para a poligorsquita intercalada com zinco. Os resultados da isoterma de adsorção mostraram que os adsorventes tinham característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. O adsorvente formado por paligorsquita intercalada com zinco apresentou melhores resultados, saturando cerca de 150 min depois em comparação com a argila natural.

3.3.1 Tipos de adsorção

A depender do tipo de interação entre as moléculas do fluido e do adsorvente, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física é um processo reversível, isto é, há possibilidade de recuperação do adsorvente. As forças atuantes no processo são as de Van der Waals e as interações eletrostáticas, podendo haver formação de várias camadas de adsorvato na superfície do adsorvente. Neste tipo de adsorção, não ocorre mudança na natureza das espécies envolvidas, indicando ser um fenômeno de caráter não específico. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção geralmente são baseados na adsorção física, devido a

sua reversibilidade, que possibilita a recuperação dos componentes adsorvidos (ORTIZ, 2000).

Na adsorção química, uma única camada de moléculas, átomos ou íons é unida, na superfície do adsorvente, por meio de ligações químicas entre as valências livres do adsorvente e do adsorvato, formando um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Os tipos ligações químicas formadas podem ser iônicas, covalentes ou uma combinação das duas (McCash, 2004).

A Tabela 3.6 faz uma comparação entre as principais características da adsorção física e da adsorção química.

Tabela 3.6 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Reversibilidade	Fácil	Difícil
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 Kcal/mol)	Alto (-10 a -100 Kcal/mol)

FONTE: Adaptado de Lessa, 2012.

3.3.2 Adsorção estática

O processo estático é geralmente associado às isotermas de adsorção, em que adsorvente e adsorvato são mantidos em contato durante determinado tempo, para avaliar as relações de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido por concentração na fase fluida. A isoterma de adsorção é uma relação, a temperatura constante, entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão, ou pressão relativa, do sistema (DANTAS, 2009).

Os primeiros estudos sobre isotermas de adsorção para equilíbrio entre gás e sólido foram conduzidos por Brunauer, Deming, Emmett e Teller (BDET), em 1940. A Figura 3.2 apresenta a classificação das isotermas segundo esses autores, na qual cada tipo de isoterma está associado com o tipo de poro envolvido.

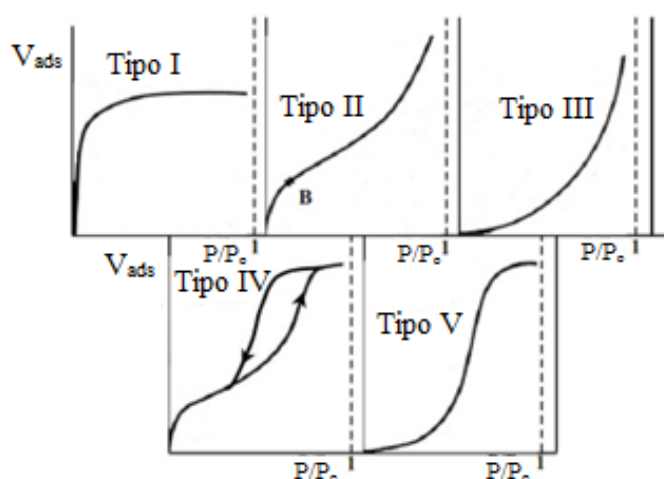


Figura 3.2 - Classificação BDET das isotermas.

FONTE: Adaptado de Dantas, 2009.

As curvas do tipo I são as mais comuns e representam adsorvente cujos poros possuem tamanhos não muito maiores que os do adsorvato, causando um limite de saturação devido ao preenchimento dos poros por uma única molécula de adsorvato. As curvas II e IV indicam adsorventes com uma variação no tamanho dos poros, possibilitando o preenchimento dos mesmos em multicamadas. As isotermas do tipo III e V ocorrem quando as forças que geram a monocamada são fracas.

Alguns modelos foram elaborados ao longo dos anos para o equacionamento empírico da adsorção estática. As principais teorias por trás desses modelos derivam das teorias resumidas a seguir (SOARES, 2001):

- *Teoria da Monocamada de Langmuir:* A teoria trata a adsorção em uma superfície simples, infinita e não porosa. O modelo considera a hipótese de mobilidade das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente e propõe uma distribuição uniforme dessas moléculas na superfície, de modo a formar uma única camada que recobre toda a superfície.
- *Teoria das multicamadas de Bruenauer, Emmett e Teller:* Essa teoria considerou o mesmo mecanismo de adsorção proposto pela Teoria Langmuir, assumindo a deposição de uma camada sobre a outra, isto é, a formação de multicamadas. Esse modelo considera as seguintes hipóteses simplificadoras: entalpia de adsorção igual a entalpia de condensação, condições idênticas de evaporação e condensação a partir da segunda camada, ação de forças horizontais entre uma molécula e moléculas vizinhas na mesma camada são desprezíveis, homogeneidade na

superfície do sólido adsorvente e tratamento de todas as camadas como equivalentes, com exceção da primeira.

3.3.3 Adsorção dinâmica

O processo dinâmico é mais comum para gases, nele o adsorvente geralmente se mantém fixo e ocorre passagem de fluxo do adsorvato, dessa forma é avaliada a variação da concentração do adsorvato com o tempo, representado pela curva de efluência ou ruptura. As curvas efluência foram primeiramente introduzidas por Santacesaria (1982), e fornecem o comportamento dinâmico da adsorção sobre o adsorvente ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua saturação total. A forma típica de uma curva de efluência é apresentada na Figura 3.3, em que C é a concentração de adsorvato em determinado tempo, C_0 é a concentração inicial ou de alimentação e t_b é o tempo de efluência (tempo em que a concentração C passa a ser diferente de zero).

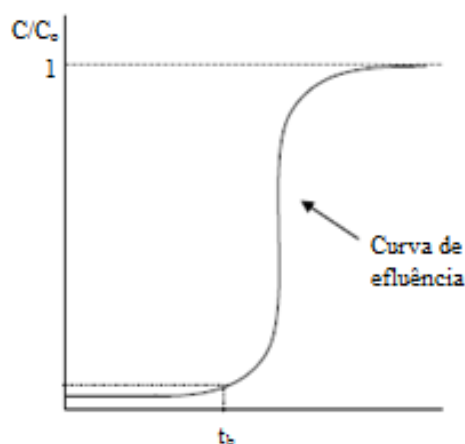


Figura 3.3 – Representação típica de uma curva de efluência.

3.3.4 Adsorção em leito fixo

É comum a adsorção ser conduzida em colunas recheadas com adsorvente em aplicações industriais. Em escala comercial, quanto ao modo de operação, os processos de separação podem ser classificados em processos contínuos em contracorrente e processos cíclicos em batelada (CAVALCANTE JR, 2000).

Os processos em batelada são os mais antigos e ainda bastante utilizado, no que se refere ao tratamento de efluentes gasosos. Dentre esses processos, destaca-se a adsorção em leito fixo. Neste tipo de configuração, o adsorvato passa de forma contínua ao longo da coluna até que o sólido adsorvente atinja uma condição próxima da saturação. A partir da saturação

de uma coluna, a corrente gasosa é conduzida para uma segunda coluna para que a primeira seja regenerada e o processo tenha continuidade (MCCABE *et al.*, 1993).

A configuração mais típica da adsorção se dá com presença de dois ou mais leitos, caso haja possibilidade de regeneração do leito saturado. Nesse tipo de esquema, enquanto um dos leitos está em operação, outro está em etapa de regeneração. Normalmente, isso é utilizado para processos de adsorção física, já que as ligações entre adsorvente e adsorvato são relativamente fáceis de romper. Esse fenômeno, inverso a adsorção, é conhecido por dessorção. Alguns métodos de dessorção consistem na passagem de um gás inerte a alta temperatura, já que o processo de dessorção é endotérmico; e na redução da pressão sobre o leito, a fim de que a pressão parcial sobre o adsorvente seja maior que a da corrente gasosa, causando a dessorção das moléculas do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

3.3.5 Carvão ativado como adsorvente

Há vários relatos na literatura de uso de carvão ativado (SCHEER, 2002). O carvão ativado é um material carbonáceo com estrutura porosa altamente desenvolvida, considerado também um material hidrofóbico e organofílico. Essas características, juntamente com sua elevada área superficial, possibilitam ao carvão a adsorção de diferentes moléculas presentes em uma fase fluida (NIEDERSBERG, 2012). De acordo com Couto (2009), o carvão ativado tem sido vastamente utilizado em diversas áreas, como tratamento de água potável, mineração, petrolífera, tratamento do ar atmosférico, etc.

Apesar de seu uso crescente, o carvão ativado ainda é um produto de custo elevado, por esse motivo tem se estudado a utilização de diferentes materiais precursores, isto é, matérias-primas, para a produção mais econômica de carvão ativado (ALTENOR *et al.*, 2009). Neste sentido, o uso de materiais precursores de baixo custo de obtenção, geralmente resíduos, tem ganhado destaque. Entre os materiais precursores usados para a produção de carvão ativado, pode-se citar a madeira, resíduos agroindustriais, polímeros, casca de coco, turfa, entre outros (RIO *et al.*, 2005).

Outro tipo de material recentemente utilizado em trabalhos científicos como adsorvente ou material precursor na remoção de gases odorantes é o lodo de reatores de digestão (SEREDYCH *et al.*, 2008; BANDOSZ, BLOCK, 2006), justificado seu uso pela fácil aquisição em estações de tratamento de efluentes, menor custo em relação a outros adsorventes e como forma de utilização da crescente quantidade de lodo que se acumula nessas estações (KANTE *et al.*, 2008).

Um bom material precursor deve possuir um elado teor de carbono e microporosidade. Caso o precursor não possua uma alta porosidade, este deve passar por um processo chamado de ativação, para aumentar a quantidade de poros e a área superficial disponível (RUTHVEN, 1984).

Na produção de carvão ativado ocorrem duas etapas fundamentais: carbonização e ativação. A carbonização normalmente se caracteriza por ser uma etapa preliminar a ativação, em que se faz um tratamento térmico do material precursor, geralmente em atmosfera inerte e a temperaturas próximas de 200 °C, A finalidade dessa etapa é preparar um material homogêneo, com alto teor de carbono e estrutura porosa primária, propiciando um material adequado à ativação posterior. Nesse processo são removidos componentes voláteis e gases leves, como dióxido de carbono e metano, do material precursor (BORGES, 2003).

A etapa seguinte, a de ativação, consiste em reações secundárias em que o material carbonizado é submetido, objetivando o aumento da área superficial através do aumento da microporosidade do carvão, já que a carbonização pode gerar produtos que preencham os poros do carvão. Nessa etapa há remoção de compostos orgânicos presentes no material e formação de sítios eletricamente instaurados (CLARK, 2010).

A ativação pode ocorrer por processos químicos ou físicos. A ativação química consiste na reação química do material, geralmente o precursor ainda não carbonizado, com substâncias chamadas de agentes químicos ativantes, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou cloreto de zinco, devido à ação desidratante destes agentes sobre o material. Logo após, o carvão passa por uma etapa de tratamento térmico em temperaturas na faixa de 400 a 800 °C (BORGES, 2003).

A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases oxidantes, vapor d'água, CO₂ ou ar atmosférico. Esses gases se comportam como agentes oxidantes moderados em temperaturas entre 800 e 1000 °C (SOARES, 2001).

Ansari, Bagreev e Bandosz (2005) compararam o desempenho do uso de lodo pirolisado juntamente com polímero e de carvão ativado obtido a partir de casca de coco. Os resultados mostraram uma remoção de H₂S mais de duas vezes melhor do lodo que passou por processo de pirólise em relação ao outro adsorvente, revelando que o tratamento térmico serviu para aumentar a capacidade de adsorção.

Yuan e Bandosz (2007) produziram adsorventes a partir da pirólise de lodo em três diferentes temperaturas: 650, 800 e 950 °C. A temperatura de pirólise influenciou nas características dos adsorventes resultantes. Os adsorventes obtidos se mostraram propícios ao

processo de adsorção de sulfeto de hidrogênio, apresentando capacidade semelhante a carvões ativados catalíticos e chegando a obter cerca de 110 m²/g de área superficial e aproximadamente 0,12 cm³/g de volume de mesoporos. A análise da remoção de H₂S do biogás por adsorção, através dos adsorventes obtidos se mostrou complexa, pois ocorreu competição de H₂S e CO₂ por centros de adsorção.

Wen *et al.* (2011) compararam o desempenho do uso de três carvões ativados comerciais em relação a um carvão ativado produzido a partir de lodo, na remoção de formaldeído gasoso. A amostra de lodo foi inicialmente seca à 110 °C por 24 h, esmagada e peneirada. O processo de ativação consistiu de carbonização em mufla à 450 °C por 1,5 h na presença de nitrogênio com vazão de 0,9 L/min, e posterior ativação química de 10,5 g da amostra com solução de cloreto de zinco em concentração 6 M na proporção sólido/líquido de 1:1, por 5 h à 85 °C. Após a remoção do líquido sobrenadante, a amostra foi seca à 105 °C por 12 h e ativada em um forno, em forma de tubo, com aquecimento eletrônico à 750 °C e possuindo nitrogênio purificado como gás ambiente. Os resultados para o carvão produzido com lodo mostraram uma eficiência de remoção inicial de 83,72 % para concentração de 498 mg/m³ de formaldeído e 89,56% para concentração de 0,41 mg/m³, obtendo um bom desempenho comparado aos outros três adsorventes comerciais, assumindo segunda melhor performance.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos, materiais e métodos utilizados neste trabalho são descritos neste capítulo. Os ensaios de adsorção foram realizados em uma unidade de bancada de adsorção em leito fixo desenvolvida e instalada no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos, localizado na área 2 do campus da Universidade de São Paulo.

4.1. Unidade de Adsorção em Leito Fixo

Nesta seção são descritos os equipamentos e materiais usados durante os ensaios de adsorção. Para o desenvolvimento dos estudos de adsorção em leito fixo foi usado o aparato experimental apresentado na Figura 4.1. Vale ressaltar que a configuração apresentada a seguir foi primeiramente desenvolvida por Garcia (2014), denominada pelo autor de unidade de bancada de adsorção em leito fixo, e adaptada para este trabalho. Em relação à configuração original descrita por Garcia (2014), as mudanças envolveram troca da coluna de adsorção por duas colunas menores; utilização de um cilindro contendo mistura gasosa similar ao biogás (metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio) e uso de um analisador de gases para registrar as concentrações de metano e o dióxido de carbono.

Para que se tenha uma noção mais clara da unidade de bancada, os itens destacados na Figura 4.1 são detalhados a seguir:

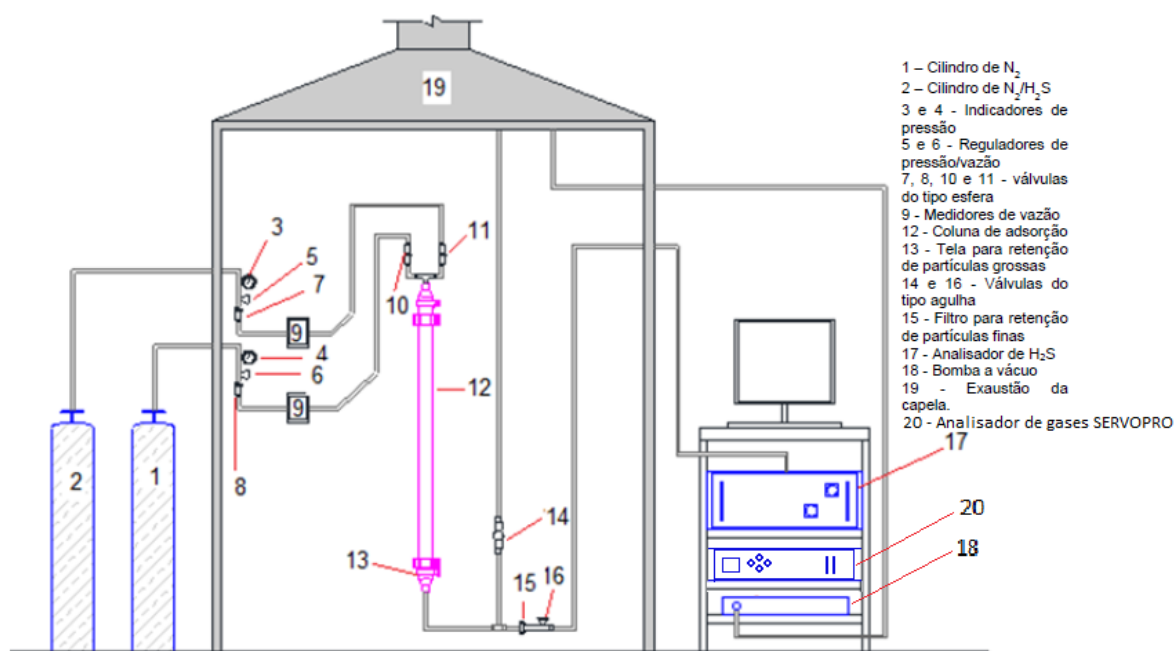


Figura 4.1 – Unidade de bancada de adsorção em leito fixo.

FONTE: Adaptado de Garcia, 2014.

- 1 – Cilindro de nitrogênio, com volume de 6 m³;
- 2 – Cilindro contendo mistura gasosa com H₂S, podendo ser: CH₄ + CO₂ + H₂S ou N₂ + H₂S. Havia três cilindros no total, com capacidade individual de 4 m³, sendo um da primeira mistura e dois da última, que eram trocados conforme a condição que se desejavam 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, com disponibilidade de duas colunas diferentes;
- 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;
- 20 – Analisador de gases da marca SERVOPRO, modelo 04200C1, para medição de concentrações de CO₂ e CH₄.

A unidade de adsorção foi instalada no interior de uma capela para confinamento e exaustão dos gases eventualmente liberados durante sua operação, foi confeccionada em aço inoxidável 316, com tubulação de ¼” de diâmetro. Como observado na Figura 4.1 e representado pela numeração de 1 a 11, o esquema possui duas linhas de gases antes da entrada da corrente gasosa na coluna de adsorção. Nesse trecho, os números pares seguem a linha utilizada com a mistura gasosa contendo H₂S, enquanto que a numeração ímpar segue a linha utilizada com nitrogênio.

4.1.1 Coluna de adsorção

A coluna de adsorção usada por Garcia (2014) se mostrou inviável à remoção de H₂S usando lodo biológico seco como adsorvente, pois apresentava problemas como a presença de caminhos preferenciais e necessidade de grandes quantidades de material adsorvente para a

operação, cerca de 250 g de lodo seco (preenchimento até a metade da coluna). Com a finalidade de evitar esses problemas, foi realizada a confecção de duas novas colunas menores, chamadas de coluna A e B. As colunas podem ser visualizadas nas Figuras 4.2 e 4.3.

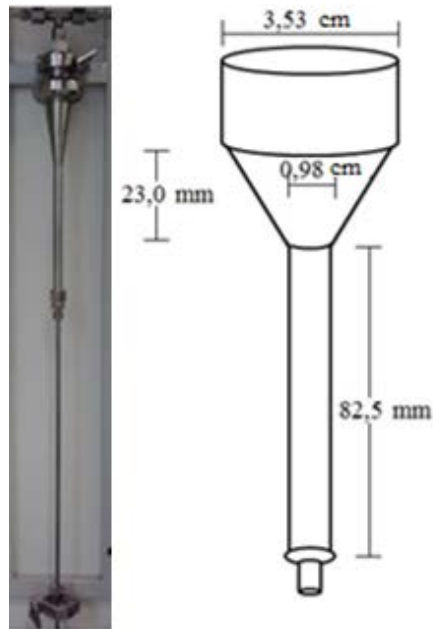


Figura 4.2 – Coluna A e sua respectiva esquematização.

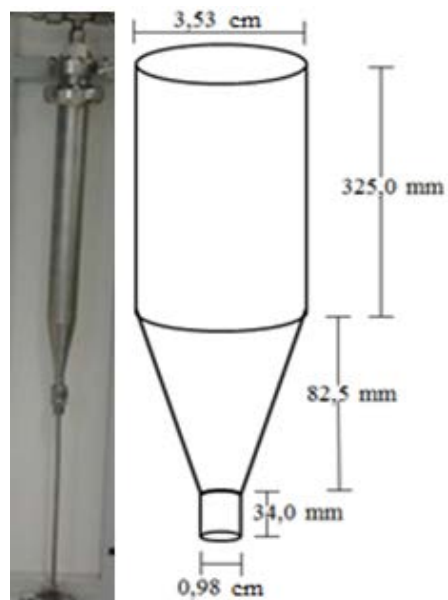


Figura 4.3 – Coluna B e sua respectiva esquematização.

Com a coluna A, por ser a menor das duas, esperava-se realizar os ensaios com o carvão ativado, já que este geralmente apresenta boa eficiência de remoção e o uso de

grandes quantidades de massa poderia levar a um longo tempo de ensaio. A coluna B, por maior que a coluna A, seria utilizada para os ensaios com o material adsorvente à base de lodo, pois se esperava um menor desempenho deste em relação ao carvão ativado.

As dimensões das duas colunas podem ser visualizadas na Tabela 4.1. Considerou-se como altura interna, o espaço disponível na coluna a ser preenchido por material adsorvente, e medida com o auxílio de um paquímetro.

Tabela 4.1 – Dimensões das colunas de adsorção.

Dimensões	Coluna A	Coluna B
Diâmetro interno (mm)	9,8	35,3
Altura interna (mm)	105,5	441,0

4.1.2 Mistura gasosa

Para os ensaios de adsorção estavam disponíveis três cilindros contendo sulfeto de hidrogênio em mistura gasosa e, outro cilindro contendo apenas nitrogênio para realizar a limpeza da linha (purga). Desses três, dois deles continham mistura de nitrogênio com sulfeto de hidrogênio, um com 100 ppm de H₂S (apenas para calibração do analisador de H₂S) e outro com 500 ppm de H₂S; e o terceiro continha uma mistura com 59,91 % mol/mol de metano, 40,04 % mol/mol de dióxido de carbono e 500 ppm de sulfeto de hidrogênio.

4.1.3 Analisadores de gases

Nos ensaios de adsorção eram utilizados dois analisadores de gases. O analisador HydrogenSulfideAnalyzer – RMT-EP, da marca Los Gatos Research (LGR), foi usado para determinar as concentrações de H₂S. O analisador SERVOPRO 04200C1 era usado para se obter concentrações de CO₂ e CH₄. Os analisadores foram configurados para fornecer dados a cada um segundo e conectados em série com uma bomba a vácuo, a fim de possibilitar a remoção da amostra de gás nos equipamentos.

O analisador HydrogenSulfideAnalyzer, Figura 4.4, possuía um computador interno, que armazenava os dados gerados pelo equipamento em uma unidade de disco rígido interna. Para o presente estudo, um monitor foi acoplado ao analisador, possibilitando a observação dos dados em tempo real. Um arquivo de texto era gerado pelo equipamento a cada duas horas de funcionamento. Nesse arquivo eram fornecidos dados como concentração de H₂S e horário

de medição, que eram salvos diretamente do equipamento por um *pendrive*, organizados e processados posteriormente; enquanto que no monitor era possível visualizar a temperatura, a concentração de H_2S e o nome do arquivo em uso para armazenar no equipamento.

Segundo recomendações do fabricante, para melhor desempenho do analisador da LGR, a vazão mínima de operação deve ser 1 L/min e a calibração realizada com H_2S na concentração de 100 ppm. O cilindro com mistura gasosa contendo N_2 e H_2S na concentração de 100 ppm era inteiramente usado para a calibração desse equipamento, enquanto que os outros dois cilindros contendo H_2S na concentração de 500 ppm eram usados para os ensaios de adsorção.



Figura 4.4 – Analisador de gases da LGR para medições de H_2S .

O analisador SERVOPRO 04200C1, Figura 4.5, possuía uma tela própria em que eram apresentadas concentrações de oxigênio, metano e dióxido de carbono em tempo real. Por não possibilitar o armazenamento interno dos dados, um computador com monitor foi instalado em conjunto com o equipamento para a captura dos dados. Por meio do programa *Hyper Terminal*, realizou-se uma comunicação entre o analisador e o computador, permitindo o monitoramento e captura dos dados em tempo real em um arquivo de texto.



Figura 4.5 – Analisador de gases SERVOMEX para medições de CO_2 e CH_4 .

4.2. Materiais Adsorventes

Nesta seção são apresentados os materiais adsorventes utilizados para os ensaios de adsorção e as análises para caracterização desses materiais.

4.2.1 Descrição dos materiais

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram: carvão ativado comercial previamente seco e material adsorvente à base de lodo de reator anaeróbio. O lodo proveniente de reator anaeróbio, sendo um subproduto que necessita de destinação final, foi avaliado como adsorvente para remoção de H_2S que, muitas vezes é gerado no próprio reator. O carvão ativado foi utilizado por ser um adsorvente consolidado em diversas aplicações, possibilitando não apenas uma investigação de sua capacidade em remover sulfeto de hidrogênio, como também servindo de comparação para o desempenho do adsorvente à base de lodo.

4.2.2 Adsorvente à base de lodo

O material adsorvente era produzido a partir de lodo proveniente de reator anaeróbio do tipo UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*), de uma unidade industrial de abatedouro de aves, localizado em Tietê, SP. O sistema de tratamento de efluentes do abatedouro era formado por um flotor seguido de reator anaeróbio.



Figura 4.6 Lodo após secagem em estufa.

Inicialmente, o lodo obtido da estação de tratamento teve seu excesso de água escorrido, seguido de lavagem e mais uma vez retirada do excesso de água. Com essa etapa, reduzia-se a presença de partículas de pequeno diâmetro, restando apenas os grânulos do lodo. Posteriormente o material foi posto em uma assadeira e submetido a um processo de secagem em estufa a 105 °C, durante 16 horas. A Figura 4.6 mostra o lodo após a secagem.

O tempo de secagem se baseou em Garcia (2014). O autor fez uma adaptação do protocolo de análise de sólidos da APHA, a qual define o tempo para 24 horas. Por meio de testes com o mesmo lodo usado neste trabalho, Garcia (2014) mostrou que a diferença na perda de umidade após 16 horas e após 24 horas era insignificante, optando pela opção mais econômica em termos de consumo de energia.

Finalizada a secagem, com o objetivo de desfazer aglomerados de grânulos de lodo formados, um rolo era passado pelo lodo. Após o desprendimento dos grânulos, estes foram peneirados em peneira tipo Tyler, com malha de 2 mm. Os grânulos que passavam pela peneira eram armazenados, e os aglomerados restantes eram submetidos novamente ao rolo. Repetia-se o processo até que todo o material passasse pela peneira. O lodo resultante dessa etapa foi nomeado de lodo seco.

Para aumentar o número de poros e a área superficial do adsorvente, o lodo seco passou por um processo de tratamento térmico e químico. Uma adaptação da metodologia empregada por Al-Qodah e Shawabkiah (2009) para a produção de carvão ativado granular foi empregada. Nessa metodologia, os autores misturaram 200 g de lodo previamente seco com 200 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi aquecida em um béquer a 200 °C em agitação contínua, durante 1 hora. Decorrido esse tempo, continuava-se com aquecimento sem agitação da solução, até que a água presente evaporasse e a mistura começasse a solidificar. Atingido esse ponto, o aquecimento era encerrado, deixava-se a mistura resfriar a temperatura ambiente, e depois era realizada uma etapa de lavagem do material resultante com água destilada, seguida de imersão do material em solução diluída de hidróxido de sódio por 30 min, acompanhada de uma segunda etapa de lavagem com água destilada. A amostra então era seca em estufa e armazenada para posterior caracterização. Os autores geraram carvão ativado à base de lodo com área superficial de 580 m²/g.

O procedimento de tratamento do lodo utilizado neste trabalho se realizou como descrito a seguir:

- Pesou-se 100 g de lodo seco;

- Em uma capela com sistema de exaustão, misturou-se em um béquer 100 g de lodo com 150 mL de solução de agente químico ativante (ácido sulfúrico ou cloreto de zinco), aquecendo a mistura à 200 °C por um período de duas horas, sendo uma hora de aquecimento e agitação seguida de mais uma hora com apenas aquecimento;
- Aguardou-se o a solução resfriar a temperatura ambiente;
- Com auxílio de uma peneira para evitar perda dos grânulos de lodo, lavou-se em água destilada o material resultante;
- Descansou-se o material em um béquer contendo 250 mL de solução básica formada por 40 mL de NaOH diluído em água destilada, , por um período de 30 min, e logo após foi realizada outra lavagem com água destilada;
- Colocou-se o material em cápsulas (cadinhos), as quais foram levadas a uma estufa com temperatura de 105 °C por 16 horas;
- Pesou-se a massa resultante, o material seco foi colocado em novas cápsulas e levadas à mufla por 1 hora a 250 °C ou 350 °C;
- O material após a mufla foi pesado e armazenado em recipientes fechados, nomeou-se o adsorvente obtido por esse processo de lodo tratado.

Vale salientar que nas etapas de secagem em estufa, uma camada inferior a 1 cm de lodo era deixada em contato com a superfície da assadeira e/ou cápsula, pois com camadas mais grossas o lodo poderia continuar umedecido após o período de secagem. A Figura 4.7 mostra o aspecto do lodo após tratamento térmico e químico.



Figura 4.7 – Lodo após tratamento térmico e químico.

A mufla utilizada não permitia o controle da temperatura. Devido a este fato, esperava-se a mufla atingir temperatura inferior e próxima a desejada, e então ela era desligada. Esse procedimento permitia um aquecimento médio em torno do valor desejado (250 ou 350 °C) durante o período de uma hora, já que o equipamento continuava a elevar a temperatura por algum tempo, após desligado.

4.2.2.1 Seleção do material adsorvente

Para o preparo do lodo tratado, foram testados dois agentes químicos ativantes, ácido sulfúrico e solução de cloreto de zinco. O ácido sulfúrico (P.A.) possuía concentração de 18,2 M, com ele preparou-se três soluções de 150 mL contendo H₂SO₄ nas seguintes concentrações: 1,8 mol/L, 1,2 mol/L e 0,9 mol/L.

O ácido sulfúrico foi escolhido por poder dissolver a maioria das impurezas inorgânicas presentes no lodo, favorecendo a formação de um adsorvente rico em carbono. Apesar do ZnCl₂ ser um agente químico difundido na ativação de fontes carbonáceas para produção de carvão ativado, ele possui um impacto ambiental negativo e muitas vezes não é utilizado (SRINIVASAKANNAN & ABU BAKER, 2006).

O critério para a seleção do lodo tratado nos ensaios de adsorção foi a área superficial. O lodo seco apresentou uma área superficial de 0,005 m²/g. Dessa forma o tratamento ao que lodo era submetido deveria gerar um material com uma área superficial maior a fim de possibilitar um aumento na capacidade de adsorção.

4.2.3 Carvão ativado

Utilizou-se carvão ativado comercial granulado, com diâmetro de grânulo entre 1 e 2 mm, adquirido da Labsynth Ltda., lote 169727. O carvão ativado passou um por processo de peneiramento com peneira do tipo Tyler, com malha de 2 mm, e secagem em estufa, à 105 °C, durante 16 horas. Esse procedimento teve a finalidade de deixar o carvão ativado em condições semelhantes de preparo em relação ao lodo tratado. O carvão ativado será referido pela sigla CA daqui em diante. A Figura 4.8 mostra o carvão ativado usado.



Figura 4.8 – Carvão ativado comercial granular.

4.2.4 Caracterização do material adsorvente

O material adsorvente utilizado nos ensaios foi caracterizado de acordo com as seguintes propriedades:

- **Densidade:** A densidade real do adsorvente 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 e a porosidade dos materiais foram determinadas com porosímetro de mercúrio, no Laboratório de Crescimento de Cristais do IFSC/USP;
- **Área superficial:** A área superficial foi determinada pelo método BET (isotermas de Brunauer, Emmett e Taller), a partir da adsorção física de gás nitrogênio no equipamento Quantachrome Nova 1000e, no IQSC/USP;
- **Diâmetro dos grânulos:** Utilizou-se uma adaptação da metodologia usada por Del Nery *et al.* (2008) para determinação da dimensão de grânulos. foi determinado por meio de scanner, sendo que a análise da imagem realizada em software ImagePro-Plus versão 7.01, No método, uma etapa de lavagem é realizada, preparando-se 10 mL de amostra de grânulos que são misturadas em 1000 mL de água, para posterior sedimentação da amostra e descarte do sobrenadante, repetindo-se a lavagem três vezes. Em seguida o a amostra é posta em placas de Petri, separando-se com cuidado os grânulos, capturando imagens das placas e determinando as dimensões através de um *software* analisador de imagens. Neste trabalho as imagens foram capturadas por

scanner HP, modelo Scanjet 3370, e analisados no programa Image-Pro Plus versão 6.0. Como o adsorvente usado já passava por um processo prévio de lavagem, essa etapa não foi realizada.

4.3. Leito de Adsorção

Esta seção descreve os procedimentos para o preparo do leito de adsorção, operação da coluna de adsorção e metodologia de cálculo da capacidade de adsorção.

O leito de adsorção foi composto por dois tipos de materiais adsorventes: carvão ativado comercial previamente seco e lodo tratado. Era nesse leito fixo que ocorria a retenção do H₂S presente na corrente gasosa no material adsorvente.

Uma importante propriedade do leito adsorvedor é a sua porosidade efetiva (\mathcal{E}_f), estimada a partir da porosidade do leito, relacionada aos espaços vazios entre os grânulos, e da porosidade do adsorvente, relacionada com a macroporosidade do material adsorvente.

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), em relação ao diâmetro médio dos poros, a classificação porosa é dividida em três categorias: microporos (menor 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm) (GREGG & SING, 1982).

O volume de adsorvente, V_{ad} , definido pela Eq. 4.1, foi usado para a determinação do volume de poros existentes no leito e material adsorvente, calculado em função da massa de adsorvente inserida na coluna (m_{ad}), pesada antes do ensaio e densidade aparente do lodo tratado (ρ_{ap}) determinada por análise de porosidade em porosímetro de mercúrio. O volume de vazios no leito, V_{vleito} (Eq. 4.2), foi determinado a partir da diferença entre o volume da coluna (V_{col}) e o volume do adsorvente (V_{ad}). O volume de poros do adsorvente, V_{poro} (Eq. 4.3), por sua vez, foi calculado pelo produto do volume do adsorvente e a porosidade do material adsorvente (P_{ad}). A porosidade, P_{ad} , assim como a densidade aparente, ρ_{ap} , era determinada através da caracterização do adsorvente com a análise de porosidade em porosímetro de mercúrio. Dessa forma, o total da porosidade era encontrado através da porosidade efetiva, \mathcal{E}_f (Eq. 4.4), em que V_{total} era o volume da coluna, considerando a altura interna da mesma.

$$V_{ad} = \frac{m_{ad}}{\rho_{ad}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$V_{vleito} = V_{col} - V_{ad} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$V_{poro} = V_{ad} \times P_{ad} \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$\varepsilon_f = \frac{V_{vleito} + V_{poro}}{V_{total}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

4.3.1 Ensaios de adsorção

A operação do leito nos testes de adsorção conduziu-se como esquematizado logo a seguir, considerando a unidade de bancada de adsorção apresentada na Figura 4.1:

- Acionava-se o sistema de exaustão da capela e verificava-se se a conexão dos cilindros de gases em 1 e 2 estava conectada adequadamente;
- Antes do início dos testes, com a coluna de adsorção vazia, as válvulas 7 e 9 eram abertas para liberar a passagem de H₂S, ajustava-se então a vazão da mistura gasosa contendo H₂S para o valor desejado, utilizando o regulador de pressão 5 e observando a leitura no medidor de vazão 9. Após o ajuste, fechava-se a válvula 11 e as válvula 8 e 10 eram abertas, a fim de realizar a limpeza da coluna com gás inerte (N₂);
- Observando-se ausência de leitura de H₂S no analisador de gás, fechava-se a válvula 10 e a coluna 12 era desconectada para preenchimento com massa conhecida de material adsorvente, e reconectada em seguida;
- Para evitar interferências, passava-se novamente gás inerte (N₂) através da coluna, abrindo-se a válvula 10, depois de preenchida a coluna com gás inerte (N₂), a alimentação era trocada por mistura gasosa contendo H₂S (podendo ser H₂S + N₂ ou H₂S + CO₂ + CH₄) fechando-se a válvula 10 e abrindo a válvula 11, esta etapa representava o início do ensaio de adsorção;
- A partir do momento em que a concentração de H₂S na saída fosse igual a alimentada, isto é, quando atingisse 500 ppm na saída, a coluna estaria saturada, esta etapa representava o fim do ensaio de adsorção;
- Ocorrendo saturação do leito, a linha contendo mistura gasosa com H₂S era fechada por meio das válvulas 7 e 11, realizando-se então uma limpeza na linha através da passagem de nitrogênio pela abertura da válvula 10;
- Após notar ausência de H₂S pela leitura no equipamento, as válvulas 8 e 10 eram fechadas, o adsorvente saturado era retirado da coluna, e posteriormente armazenado até o descarte final, a coluna era reconectada;
- Repetiam-se os passos anteriores para obter uma nova curva de efluência.

Como não houve etapa regenerativa do leito de adsorção, após a saturação do adsorvente, o leito era totalmente substituído. A etapa de regeneração do leito não ocorreu por conta da indisponibilidade de equipamentos para possibilitar a dessorção.

Para a determinação da capacidade de adsorção, utilizou-se como dados de entrada a massa do adsorvente, a temperatura ambiente, a concentração de H_2S , a vazão e pressão do gás na entrada da coluna e a altura do leito preenchido com adsorvente.

A Tabela 4.2 resume o roteiro dos experimentos neste trabalho. O lodo tratado não chegou a ser utilizado para adsorção de H_2S em mistura gasosa simulando o biogás, pois não se mostrou como um bom adsorvente na mistura gasosa de N_2 e H_2S . O carvão ativado apresentou tempo de ensaio muito elevado para a coluna B, por esse motivo foi usada a coluna A.

Tabela 4.2 – Resumo dos ensaios de adsorção com lodo tratado e carvão ativado.

Adsorvente	Condição	Coluna	Mistura gasosa	Vazão (L/min)
Lodo tratado	LB-1	A	N_2+H_2S	2,0
				4,0
	LB-2	B		2,0
				4,0
Carvão ativado	CA-1	A	N_2+H_2S	2,0
				4,0
	CA-2	A		4,0
				4,0
CB-1	A	$CO_2+CH_4+H_2S$	4,0	

4.3.2 Curva de efluência

A partir dos dados dos ensaios de adsorção foram construídas às curvas de efluência, necessárias para determinar a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados. Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura ambiente. A pressão ficou próxima à pressão ambiente.

A curva de efluência, curva de ruptura, *breakthrough curve* ou perfil de concentração é obtida por meio das concentrações de saída do adsorvato em função do tempo. Na Figura 4.9 pode-se observar uma curva de efluência típica.

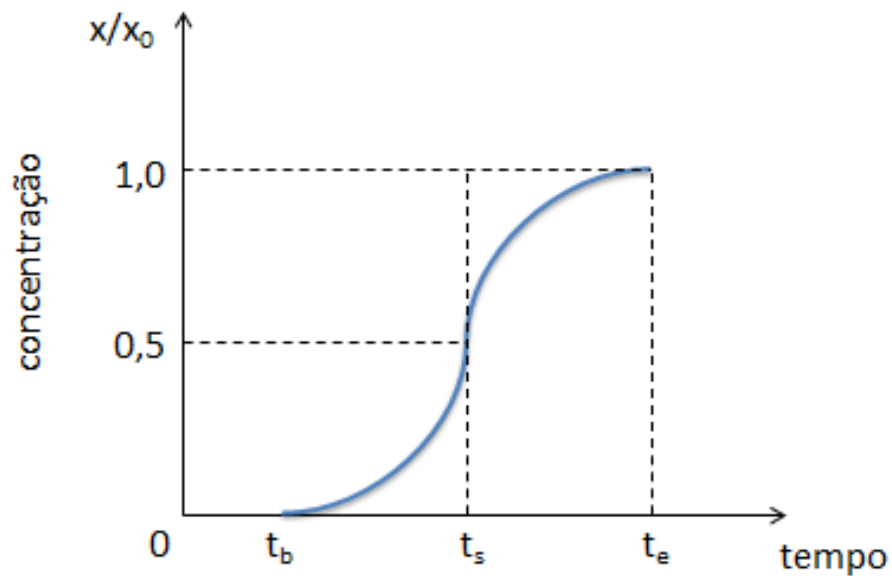


Figura 4.9 – Curva de efluência ou perfil de concentração do adsorvato na saída da coluna.

Na Eq. 4.5 é apresentada a função de Boltzmann usada no *software* Origin 8.1.

$$y = \frac{A_2 + (A_1 - A_2)}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Em que:

A_2 = valor final

A_1 = valor inicial

O tempo de efluência (t_b) representa o tempo em que o adsorvato inicia a sua saída do leito, sendo comum relacioná-lo ao tempo necessário para que a razão entre a concentração de fluido adsorvido (x) e a concentração inicial de fluido (x_0) seja 0,05 ($x/x_0 = 0,05$). O tempo

estequiométrico (t_s) é determinado quando $x/x_0 = 0,5$. Já o tempo de equilíbrio (t_e) ocorre quando o leito está saturado ($x/x_0 = 1$).

O t_s foi calculado pelo software Origin 8.1, ajustada a curva de tendência *sigmoidal 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 para o cálculo do t_s foram determinados pelo analisador de H_2S .

Considerando um instante de tempo qualquer t_0 , em que passa no leito uma vazão mássica \dot{m} , contendo componente adsorvível em uma concentração x_0 . Após um instante de tempo t , a nova concentração do componente adsorvível é x_t , de modo que esta nova concentração possui um valor inferior à quantidade de adsorvato na alimentação, pois uma parte é adsorvida no leito. Atingida a saturação do leito, a concentração do componente terá valor igual a x_0 .

A partir de um balanço de massa global é possível determinar a capacidade de adsorção do leito, assumindo que as vazões mássicas de entrada e de saída são iguais:

$$\dot{m} x_0(t - t_0) = m x_t(\dot{t} - t_0) + W \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Na Eq. 4.6, W representa a quantidade do componente adsorvível retido no leito. Como uma parte dessa quantidade estaria adsorvida de fato no sólido e a outra parte estaria nos espaços vazios do leito, a determinação da quantidade total adsorvida no leito, q , é realizada da seguinte maneira:

$$q = \dot{V} \rho_g x_{0t_s} - \varepsilon_f V_L \rho_g x_0 \quad (\text{Eq. 7})$$

\dot{V} = vazão volumétrica de alimentação;

ε_f = porosidade efetiva do leito;

V_L = volume total da coluna;

ρ_g = densidade da mistura gasosa.

4.3.3 Cálculos

Para determinar a capacidade de adsorção do lodo, pode-se tomar como base a Eq. 4.5. Dessa forma, pode-se escrever que: entrada = saída + acúmulo (Eq. 4.8):

$$\dot{m}C_o(t - t_o) = \dot{m}C_t(t - t_o) + W \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Em que, W era a quantidade de H₂S retido no leito, porém parte ficou efetivamente adsorvida ao sólido e o restante nos espaços vazios do leito (porosidade do leito + macroporosidade). O cálculo do volume de gás alimentado na coluna é feito pela da Eq. 9.

$$V = Q \times t_s \quad (\text{Eq. 4.9})$$

V = Volume de gás alimentado na coluna (L)

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

t_s = Tempo estequiométrico (min)

O número total de mols de H₂S que entrou na coluna, necessário para o cálculo da massa de H₂S, foi calculado por meio da Eq. 4.10. A pressão ambiente no local onde foram realizados os experimentos, isto é, na cidade de São Carlos-SP, era 690 mmHg. A pressão manométrica era obtida pela leitura no indicador de pressão. Assim, a pressão total (pressão ambiente + pressão manométrica) era calculada.

$$n_t = \frac{PV}{RT} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

n_t = Número total de mols (gmol)

P = Pressão total (atm)

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

T = temperatura (K)

O número de mols de H₂S alimentado na coluna pode ser obtido a partir do número total de mols, Eq. 4.11.

$$n_{H_2S} = \frac{c}{1000000} \times n_t \quad (\text{Eq. 4.11})$$

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

C = Concentração de H_2S (ppm)

A massa de H_2S pode então ser calculada pela Eq. 4.12.

$$m_{H_2S} = n_{H_2S} \times MM_{H_2S} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

m_{H_2S} = Massa de H_2S (g)

MM_{H_2S} = Massa molar do H_2S

Utilizando a massa de H_2S alimentada na coluna e a porosidade efetiva, foi possível calcular a massa de H_2S adsorvida pelo adsorvente, como mostra a Eq. 4.13.

$$q = m_{H_2S}(1 - \epsilon_f) \quad (\text{Eq. 4.13})$$

q = Massa de H_2S adsorvida (g)

ϵ_f = Porosidade efetiva

Na Eq. 4.14, é por fim obtida a capacidade de adsorção, cujo valor foi expresso em g de H_2S /g de adsorvente.

$$\hat{q} = \frac{q}{m_{ad}} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

\hat{q} = Capacidade de adsorção (g de H_2S /g de adsorvente)

m_{ad} = Massa de adsorvente inserida na coluna (g)

5. RESULTADOS

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos durante a caracterização dos adsorventes, assim como as capacidades de adsorção e curvas de efluência determinados nos ensaios de adsorção na unidade de bancada de adsorção em leito fixo.

5.1. Lodo tratado

As áreas superficiais obtidas para o tratamento do lodo com o H_2SO_4 são apresentadas na Tabela 5.1. Destaca-se aqui que durante esse tratamento, a temperatura de aquecimento na mufla era 250 °C e a concentração da solução de NaOH era 0,0475 M. Nota-se que após o tratamento, o lodo apresentou melhor área superficial para concentração de ácido de 1,2 M, esse lodo foi usado nos ensaios de adsorção e nomeado de adsorvente LT-1. A Tabela 5.1 apresenta os valores de área superficial para o tratamento do lodo seco.

Tabela 5.1 – Tratamento do lodo seco.

Concentração de H_2SO_4 (mol/L)	Concentração de NaOH (mol/L)	Temperatura na mufla (°C)	Área superficial (m²/g)
0,9			2,5
1,2	0,0475	250	13,5
1,8			13,0

A fim de analisar a influência da temperatura na mufla e da concentração de hidróxido de sódio na área superficial do lodo, fizeram-se novos testes de tratamento utilizando concentração de 1,2 M de H_2SO_4 , temperatura de aquecimento na mufla de 350 °C e concentração de NaOH igual 0,275 M. O uso de cloreto de zinco como agente químico ativante também foi testado, usando-se 150 mL de solução 1,2 M de cloreto de zinco para o tratamento do lodo seco e para um pós-tratamento do lodo já tratado anteriormente com ácido sulfúrico, isto é, neste último caso se repetiu a metodologia de tratamento químico e térmico para o lodo já tratado com ácido sulfúrico, utilizando cloreto de zinco como agente químico. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2. O material que foi tratado apenas com ácido sulfúrico apresentou a melhor área superficial, esse adsorvente foi chamado de LT-2 e foi usado nos ensaios de adsorção com adsorvente à base lodo.

Tabela 5.2 – Segundo tratamento do lodo seco.

Solução ácida 1,2 mol/L	Concentração de NaOH (mol/L)	Temperatura na mufla (°C)	Área superficial (m²/g)
H ₂ SO ₄	0,275	350	86,4
ZnCl ₂	0,275	350	0,8
ZnCl ₂ + H ₂ SO ₄	0,275	350	2,5

O aumento da temperatura de aquecimento pareceu ter uma grande influência na melhoria da área superficial do lodo. A concentração de H₂SO₄ também se mostrou um parâmetro importante na etapa de tratamento. À medida que a concentração aumentava era possível notar que uma maior parte dos grânulos se desestruturava e dissolvia na solução, tornando o aproveitamento de adsorvente menor com o aumento da concentração de ácido. O uso de cloreto de zinco para o tratamento químico do lodo seco, como também tratamento em conjunto com ácido sulfúrico, não se mostrou viável para a melhoria da área superficial do adsorvente.

Para se ter uma ideia do aproveitamento de lodo durante o tratamento térmico e químico, considerando a Tabela 5.2, para cada 1 Kg de lodo proveniente do reator da avícola, aproveitava-se cerca de 7 a 8 % após a etapa de secagem e peneiramento, o que mostrou a enorme quantidade de água presente no material. Do lodo seco submetido ao tratamento químico e posterior secagem, havia uma perda média de massa de 60 % de material, devido à dissolução da matéria orgânica presente no lodo pela ação do ácido. Ocorreu uma diminuição média de metade da massa do material depois de tratamento térmico na mufla, provocada pela queima de matéria orgânica remanescente. Em suma, com cada quilograma do lodo coletado no reator, era possível produzir aproximadamente 25 g de material adsorvente.

A Tabela 5.3 a seguir faz um resumo dos adsorventes que serão abordados nas próximas seções, em função das condições de tratamento, facilitando a associação com referências futuras, lembrando que o lodo seco refere-se ao lodo após passar por etapa de secagem em estufa e peneiramento.

Tabela 5.3 – Resumo dos adsorventes à base de lodo.

Adsorvente	Concentração de NaOH (mol/L)	Temperatura na mufla (°C)
Lodo seco	-	-
Adsorvente LT-1	1,52	250
Adsorvente LT-2	1,57	350

5.2. Caracterização dos adsorventes

A Tabela 5.4 apresenta a caracterização dos materiais adsorventes utilizados neste trabalho. A caracterização do lodo seco já havia sido realizada por Garcia (2014). Foi realizada a caracterização do lodo após tratamento químico e térmico, tendo-se assim uma visão das mudanças ocorridas no material. A caracterização do carvão ativado se refere àquele utilizado nos ensaios de adsorção, isto é, amostra de carvão ativado que, assim como o lodo, passou pelo processo de secagem e peneiramento. Nota-se o aumento na porosidade e área superficial dos lodos tratados LT-1 e LT-2, em comparação com o lodo seco, indicando que o tratamento foi eficaz. O ensaio para determinação da densidade real foi apresentado no APÊNDICA A.

Tabela 5.4 – Caracterização dos materiais adsorventes.

Parâmetro	Lodo seco	Lodo LT-1	Lodo LT-2	Carvão ativado - CA
Diâmetro médio da partícula (mm)	1,14	1,40	1,34	2,20
Densidade real (g/cm ³)	1,40	1,52	1,57	3,53
Densidade aparente (g/cm ³)	1,35	0,68	1,23	1,09
Área superficial (m ² /g)	0,005	13,5	86,4	594
Porosidade	1,58	13,61	22,51	15,91

5.3. Ensaios de adsorção com carvão ativado

Os ensaios com CA foram inicialmente realizados com mistura gasosa contendo H₂S e N₂, na coluna A. Preencheu-se a coluna até a altura interna de 105,5 mm, aplicando vazão de 2,0 L/min de alimentação de mistura gasosa. A curva de efluência referente a esse ensaio pode ser observada na Figura 5.1 e a capacidade de adsorção na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Ensaio de adsorção com CA, vazão 2,0 L/min.

Material	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade
							de adsorção (mg H ₂ S / g carvão)
CA	500	27,98	2,0	20	31,40	61,94	0,75

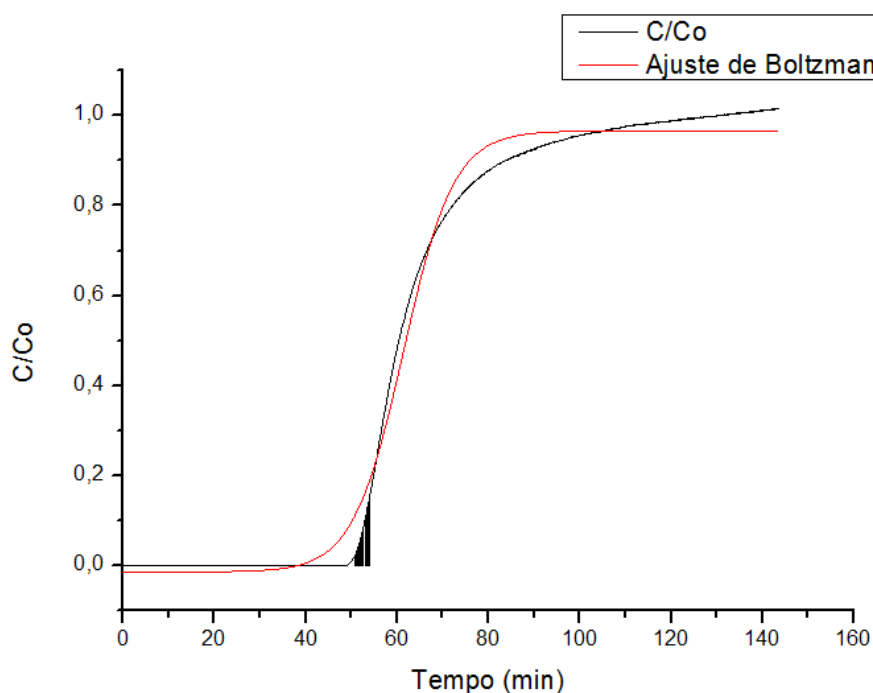


Figura 5.1 – Curvas do ensaio com CA, nas condições da Tabela 5.5.

Observa-se na Figura 5.1 que a curva apresentou a forma de “S”, favorável à adsorção, com um tempo para saturação do leito relativamente alto, cerca 80 min, e uma oscilação na

relação C/C_0 próxima aos 50 min. Essa oscilação pode indicar a existência de caminhos preferenciais no leito e compromete a representatividade do ensaio.

Devido a esses fatores, nos ensaios com carvão ativado, a coluna A foi preenchida até o volume correspondente à altura de 8,25 cm (região cilíndrica), a região cônica não foi preenchida. Com essa medida foi possível economizar gás e material adsorvente. Por essa razão, apenas a coluna A foi usada nos testes com carvão ativado.

Os resultados dos ensaios de adsorção com o carvão ativado comercial utilizando mistura gasosa de $N_2 + H_2S$ são mostrados a seguir na Tabela 5.6. As curvas de efluência estão representadas nas Figuras 5.2 e Figura 5.3. Os ensaios foram nomeados de acordo com as condições de operação apresentadas na Tabela 4.5. Os sufixos 'a' e 'b' na nomenclatura dos ensaios servem para diferenciar as duplicatas.

Tabela 5.6 - Ensaios de adsorção com carvão ativado, mistura gasosa $H_2S + N_2$, em duplicata.

Ensaio	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade de adsorção (mg H_2S/g carvão)
CA-1a	500	8,11	2,0	15	30,60	13,04	0,72
CA-1b	500	7,87	2,0	20	29,52	10,97	0,72
CA-2a	500	7,84	4,0	46	28,30	5,68	1,33
CA-2b	500	7,70	4,0	48	30,14	4,90	1,18

A capacidade média de adsorção para os ensaios em duplicata na condição de operação CA-1 foi de 0,72 mg H_2S/g carvão, em que percebe-se um início da saturação do leito a partir dos 22 min do ensaio. Nota-se que esses ensaios reproduziram bem o ensaio apresentado na Figura 5.1, já que a capacidade de adsorção foi bem próxima. Para a condição CA-2, o leito começa a saturar após 10 min de ensaio e a capacidade média de adsorção é de 1,26 mg H_2S/g de carvão, observando-se um acréscimo em relação a condição CA-1 ao se aumentar a vazão de 2 L/min para 4 L/min.

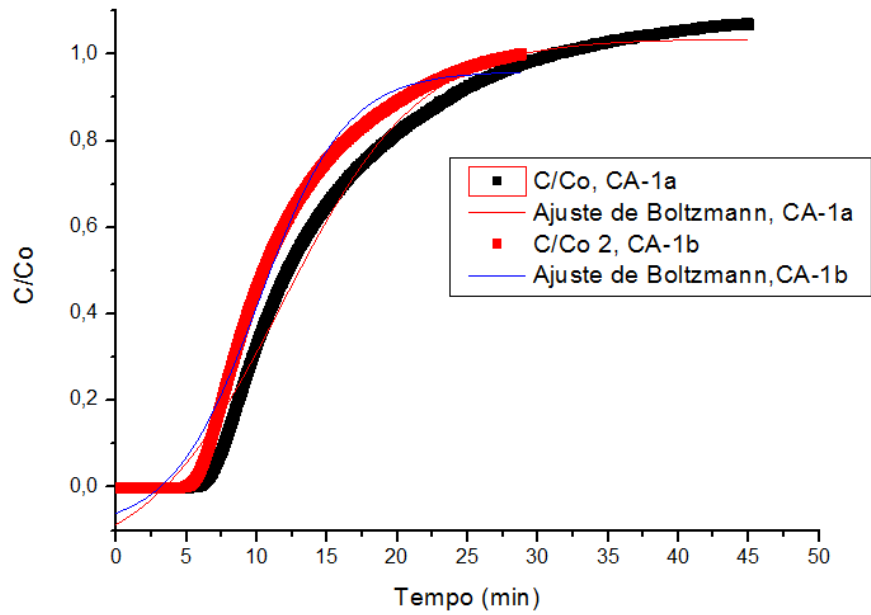


Figura 5.2 – Curvas dos ensaios CA-1a e CA-1b da Tabela 5.6.

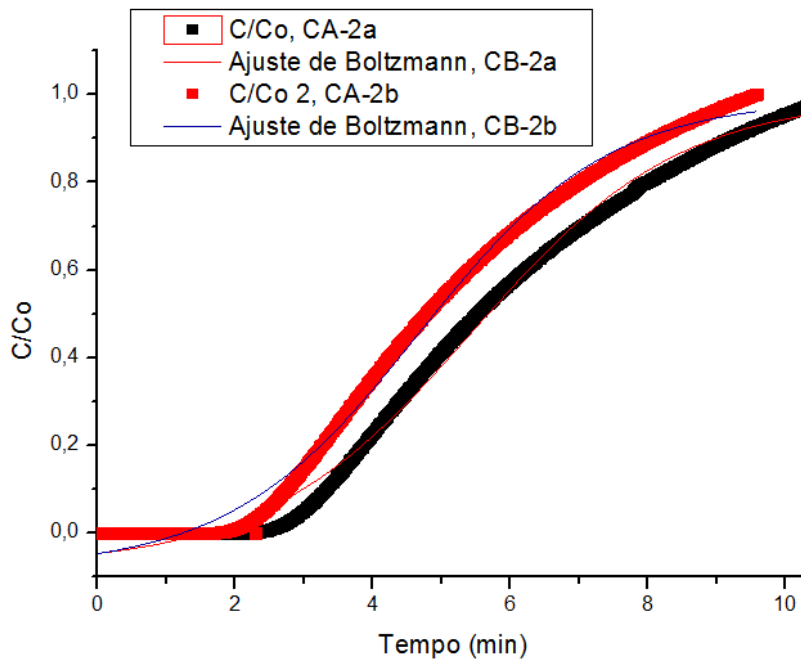


Figura 5.3 – Curvas dos ensaios CA-2a e CA-2b da Tabela 5.6.

As curvas de efluência dos ensaios com carvão ativado e mistura gasosa contendo H_2S , CO_2 e CH_4 são apresentadas na Figura 5.4. As condições e resultados do ensaio podem ser vistos na Tabela 5.7. As curvas de efluência em duplicata para esse ensaio estão praticamente sobrepostas, como se observa no gráfico.

Tabela 5.7 - Ensaios de adsorção com carvão ativado, mistura gasosa $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$, em duplicata.

Ensaio	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade de adsorção (mg H_2S /g carvão)
CB-1a	500	8,55	4,0	30	28,26	15,42	2,64
CB-1b	500	8,50	4,0	32	24,91	15,20	2,75

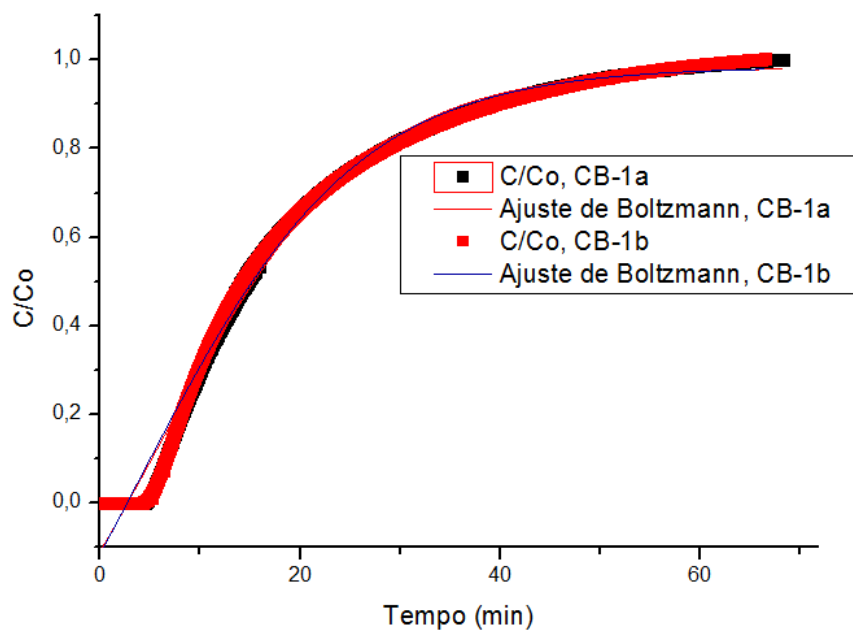


Figura 5.4 – Curvas dos ensaios CB-1a e CB-1b, nas condições da Tabela 5.7.

É interessante notar que, diferente do que se esperava, o t_s e a capacidade de adsorção do CA aumentaram em relação ao uso da mistura gasosa com N_2 e H_2S para o mesmo adsorvente na mesma vazão. Com o aumento desses dois parâmetros é possível afirmar que não houve concorrência do H_2S com o CO_2 ou o CH_4 por sítios de adsorção no carvão ativado, visto que o tempo de efluência ou ruptura, isto é, o instante de tempo em que a relação C/C_0 passou a ser maior que zero, foi semelhante tanto na condição CA-2 como na condição CB-1. Para a condição CA-2 o tempo de efluência foi próximo de 3 min, enquanto que para a condição CB-1 esse tempo foi cerca de 5 min.

As Figuras 5.5 e Figura 5.6 apresentam as curvas de efluência para o CO_2 e para o CH_4 , geradas a partir dos dados do analisador de gases SERVOPRO. Vale lembrar que a mistura gasosa continha 59,91 % mol/mol de metano e 40,04 % mol/mol de dióxido de carbono. A análise dos gráficos permite concluir que não houve adsorção do CH_4 e nem do CO_2 , pois o t_s para esses gases ocorreu alguns segundos após o início do ensaio. Por outro lado, o fato de que na condição CB-1 houve um melhor desempenho do carvão ativado em comparação com a CA-2, há a possibilidade de concorrência por sítios de adsorção entre o nitrogênio e o sulfeto de hidrogênio.

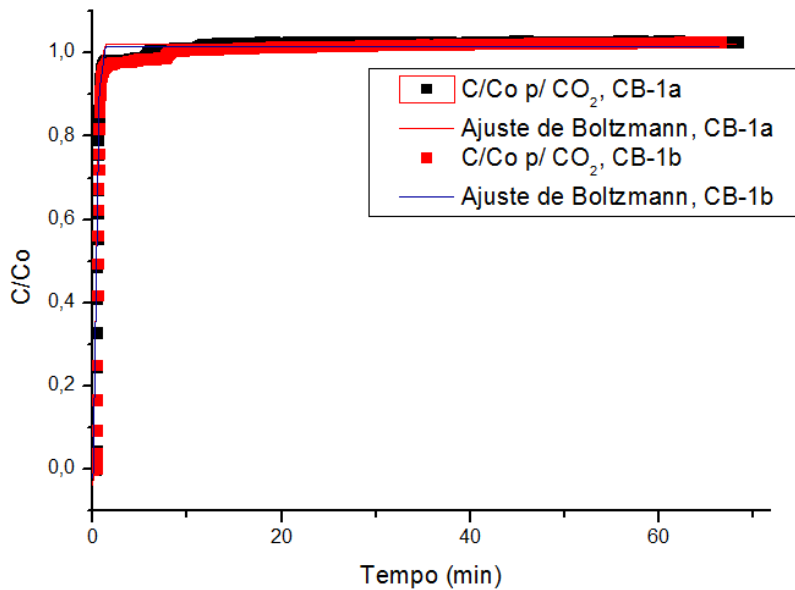


Figura 5.5 – Curvas dos ensaios CB-1a e CB-1b da Tabela 5.7 para o dióxido de carbono.

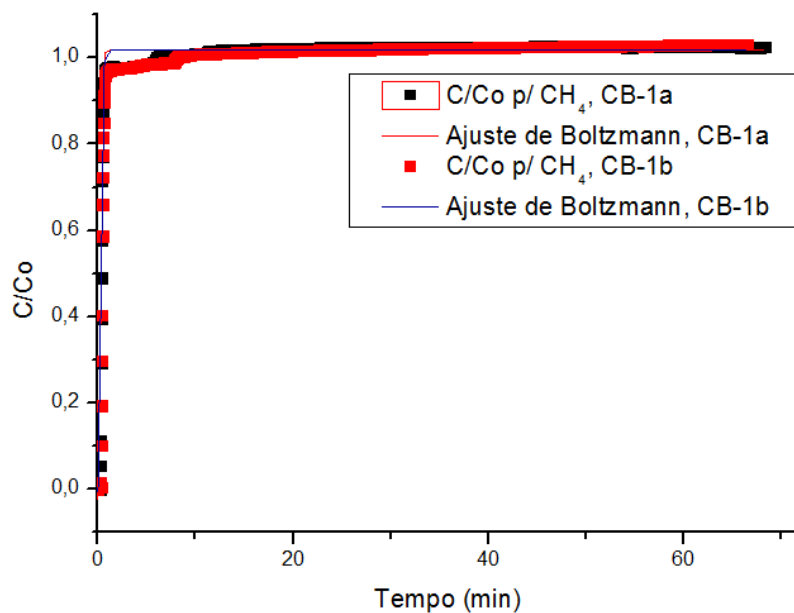


Figura 5.6 – Gráficos dos ensaios CB-1a e CB-1b da Tabela 5.7 para o metano.

Como não foi possível medir a concentração de nitrogênio nos ensaios, afirmar que o carvão ativado também estava adsorvendo N_2 é apenas uma hipótese, contudo vale ressaltar que o método BET para a determinação da área superficial usado neste trabalho se utilizou da adsorção de N_2 pelo adsorvente para quantificação da área, reforçando a possibilidade de adsorção do N_2 .

A Tabela 5.8 faz um resumo geral dos resultados obtidos para o carvão ativado. Percebe-se que o carvão ativado utilizado é mais propício a adsorção de H_2S em corrente gasosa contendo $H_2S + CO_2 + CH_4$, que simula uma situação real de tratamento do sulfeto de hidrogênio presente em biogás presente em corrente gasosa.

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de adsorção com carvão ativado.

Ensaio	Ts (min)	Capacidade de adsorção (mg H_2S/g carvão)
CA-1a	13,04	0,72
CA-1a	10,97	0,72
CA-2a	5,68	1,33
CA-2b	4,90	1,18
CB-1a	15,42	2,64
CB-1b	15,20	2,75

Adib, Bagreev e Bandosz (2000) avaliaram a capacidade de adsorção de H_2S , 3000 ppm, em uma corrente de ar úmido, com umidade relativa de 80 %, para dois tipos de carvão ativado comercial, chamados de S e N, como mostrado na Tabela 5.6. A coluna possuía 37,0 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro interno, e alimentação de 0,5 L/min. As amostras S_0 e N_0 referem-se aos carvões sem tratamento. S_1 e N_1 são amostras que passaram por tratamento químico com ácido nítrico a 15M, com proporção de 5 mL ácido / g adsorvente. S_2 e N_2 são amostras tratadas quimicamente com ácido sulfúrico a 1M, com proporção de 10 mL ácido / g adsorvente.

Tabela 5.9 – Capacidades de adsorção do carvão ativado.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg H ₂ S/g adsorvente)	Área superficial (m ² /g)
S ₀	118,5	790
S ₁	14,5	790
S ₂	11,5	800
N ₀	95,8	1030
N ₁	47,7	970
N ₂	28,2	880

FONTE: Adib, Bagreev e Bandosz, 2000.

A comparação dos resultados dos adsorventes S₀ e N₀, os quais não passaram por tratamento, com as capacidades de adsorção da Tabela 5.9 mostra o quão baixo foram os resultados obtidos neste trabalho. Mesmo comparando o adsorvente com a menor capacidade, N₀, com o melhor resultado obtido nos testes com CA, a capacidade de adsorção no ensaio CB-1b ainda é cerca de 38 vezes menor. Contudo, uma concentração maior de H₂S aliada a uma menor vazão de operação possibilita um maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, o que justifica a capacidade de adsorção superior.

Feng *et al* (2005) realizaram testes de adsorção de H₂S em uma corrente gasosa de N₂ + H₂S, utilizando fibras de carvão ativado (activated carbon fiber - ACF) de diferentes comprimentos. Os ensaios ocorreram em um reator de 38 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, temperatura ambiente de 23 °C, vazão de alimentação de 150 mL/min e 200 ppm de concentração de H₂S na mistura. As capacidades de adsorção obtidas para fibras de carvão ativado seco à 120 °C por 2 h são apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Capacidades de adsorção para diferentes ACF.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg H ₂ S/g adsorvente)	Área superficial (m ² /g)
ACF10	1,43	920
ACF20	2,18	1453
ACF25	2,65	1920

FONTE: Feng *et al.*, 2005.

O adsorvente CA, Tabela 5.8, se comparado com o ACF, não apresentou uma grande diferença, sendo que a melhor capacidade de adsorção do CA na mesma mistura gasosa simulando biogás foi basicamente igual a melhor capacidade encontrada para o ACF25.

Considerando-se que a área superficial do ACF25 é quase 3 vezes maior que a do CA, este apresentou um bom resultado.

5.4. Ensaios de adsorção com adsorvente à base de lodo

Testes com o lodo tratado foram realizados inicialmente na coluna A, analisando a capacidade de adsorção do material adsorvente para a mistura gasosa de $H_2S + N_2$. A coluna A foi preenchida com adsorvente até a altura de 8,25 cm para o adsorvente LT-1, e até 10,55 cm para o lodo seco. A coluna B foi preenchida com adsorvente LT-1 até a altura de 30 cm.

Na Figura 5.7 são apresentadas as curvas de efluência do lodo tratado LT-1 e do lodo seco, sob as condições apresentadas na Tabela 5.11. O lodo seco foi usado para comparar o desempenho do material tratado com o lodo sem tratamento. Para tanto foi escolhido ensaio com vazão de 4 L/min, em que o lodo seco apresentou maior capacidade de adsorção. É possível observar que em ambos os casos para o lodo LT-1, o tempo de saturação do leito foi bastante rápido, mesmo com o aumento da massa de adsorvente na coluna B.

Tabela 5.11 - Ensaios de adsorção com lodo LT-1.

Coluna	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade de adsorção (mg H_2S /g lodo)
A	500	7,65	2,0	21	30,51	0,11	0,02
B	500	36,00	2,0	22	32,28	0,20	0,01
A	500	37,07	4,0	45	28,28	0,13	0,02

A diferença nas massas observadas para a coluna A na Tabela 5.11 ocorre porque os adsorventes são diferentes, assim como as alturas de preenchimento. A maior massa na coluna A corresponde ao ensaio com lodo seco.

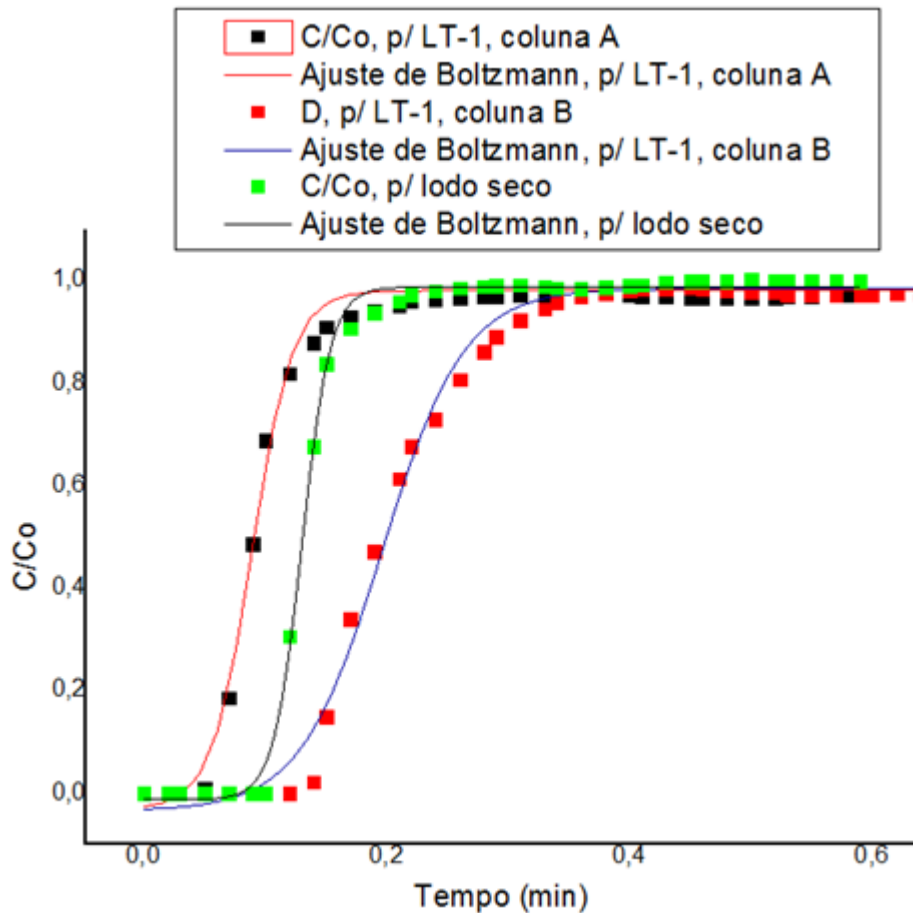


Figura 5.7 – Curvas dos testes com LT-1, nas condições da Tabela 5.11.

Com base nos dados da Tabela 5.8, o lodo tratado LT-1, mesmo apresentado aumento na área superficial após o tratamento químico e térmico, apresentou capacidade de adsorção semelhante ao lodo sem tratamento e apenas seco em estufa. Logo, o lodo tratado LT-1 não mostrou melhorias como adsorvente.

Os resultados dos testes realizados com o adsorvente LT-2 podem ser visualizados na Figura 5.8 e na Figura 5.9, e as condições dos testes são apresentadas na Tabela 5.12. As colunas A e B foram preenchidas até suas respectivas alturas internas. Como pode ser visto nas curvas, há uma oscilação de leitura no início do teste e não houve saturação do leito, porém se nota uma tendência de estabilidade na relação C/C_0 na faixa de 0,65. Por esse motivo, não foi possível calcular a capacidade de adsorção do adsorvente LT-2 para os testes com vazão de 2,0 L/min, em ambas as colunas, e o t_s foi determinado visualmente pelo gráfico, ao invés de ser calculado pela curva de ajuste de Boltzmann. Apesar disso, o maior valor do t_s em comparação com o material LT-1, implica numa maior capacidade de adsorção para o LT-2.

Para tentar identificar o problema, entre cada teste foi verificada a leitura pelo equipamento com coluna vazia, conferida a possibilidade de vazamento na linha e feita nova calibração do equipamento. Contudo, nenhum problema foi encontrado, logo há uma suspeita de que o problema estivesse relacionado com a leitura no equipamento para esse tipo de adsorvente.

Tabela 5.12 - Ensaios de adsorção com lodo LT-2.

Coluna	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade
							de adsorção (mg H ₂ S/g lodo)
B	500	154,43	2,0	18	30,06	35,0	-
B	500	153,18	2,0	17	25,36	17,0	-
A	500	23,35	2,0	18	26,15	4,0	-

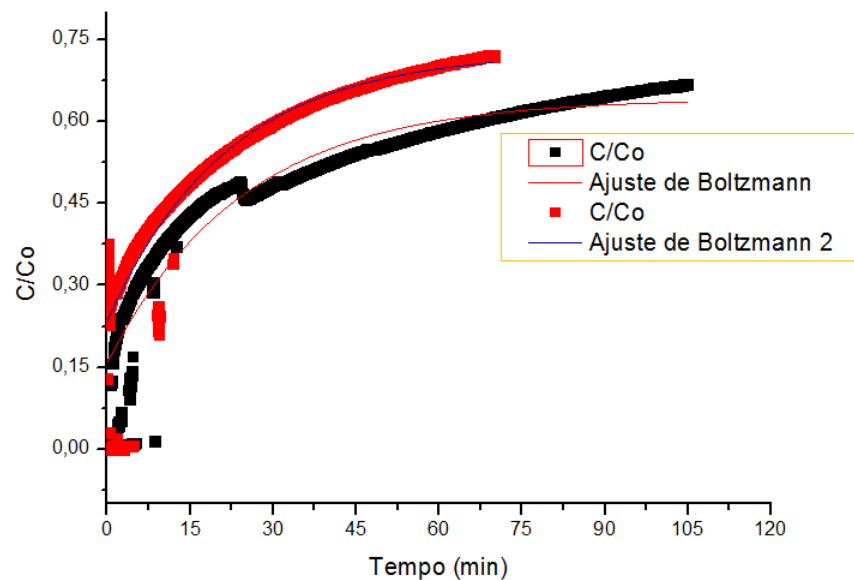


Figura 5.8 – Curvas dos testes com LT-2 na coluna B, nas condições da Tabela 5.12.

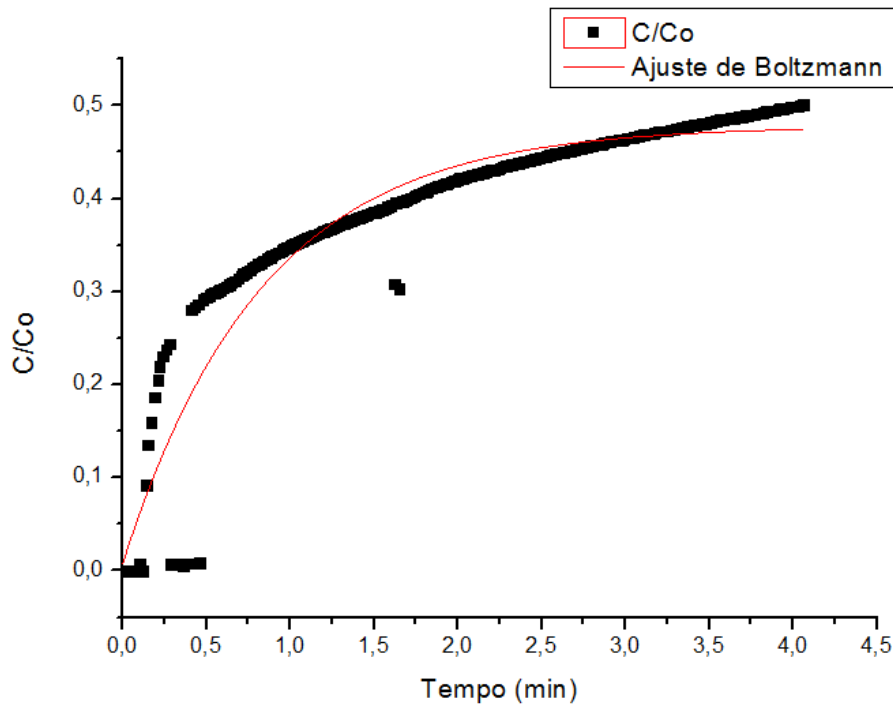


Figura 5.9 – Curvas do teste com LT-2 na coluna A, nas condições da Tabela 5.12.

Após esses testes, os ensaios posteriores com o adsorvente LT-2 foram conduzidos somente para a vazão de 4 L/min, a qual não apresentou problemas durante as leituras registradas pelo analisador de gás.

A Figura 5.10 a curva de efluência na coluna B, e a Figura 5.11 apresenta a curva de efluência na coluna A, ambas com vazão de 4,0 L/min e recheio total da coluna. Os dados do ensaio podem ser observados na Tabela 5.13.

Como visto na Figura 5.10, os ensaios em duplicata não apresentaram semelhança. O ensaio LB-1b mostrou uma oscilação da concentração de H₂S medida nos primeiros 10 min, tendo valor nulo da relação C/Co em alguns pontos durante esse período. Esse ensaio, aliado aos testes anteriores na coluna B com vazão 2 L/min observados na Figura 5.8, sugerem a presença de bolsões de nitrogênio no leito, que provavelmente permaneceram no leito durante o preenchimento do mesmo com corrente gasosa de nitrogênio antes do início dos ensaios, fazendo com a concentração de H₂S fosse diluída. Devido a essa reincidência de problemas nos ensaios com a coluna B, não foi realizada uma tréplica para o ensaio LB-1.

Tabela 5.13 - Ensaio de adsorção com LT-2, nas condições de operação LB-1 e LB-2.

Ensaio	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Pressão (psi)	Temp. (°C)	Ts (min)	Capacidade
							de adsorção (mg H ₂ S / g lodo)
LB-1a	500	22,40	4,0	44	28,67	0,2	0,03
LB-1b	500	24,10	4,0	46	27,79	2,1	0,30
LB-1c	500	23,89	4,0	44	25,70	0,94	0,13
LB-2a	500	152,75	4,0	40	25,44	4,29	0,08
LB-2b	500	150,63	4,0	43	26,11	24,89	0,50

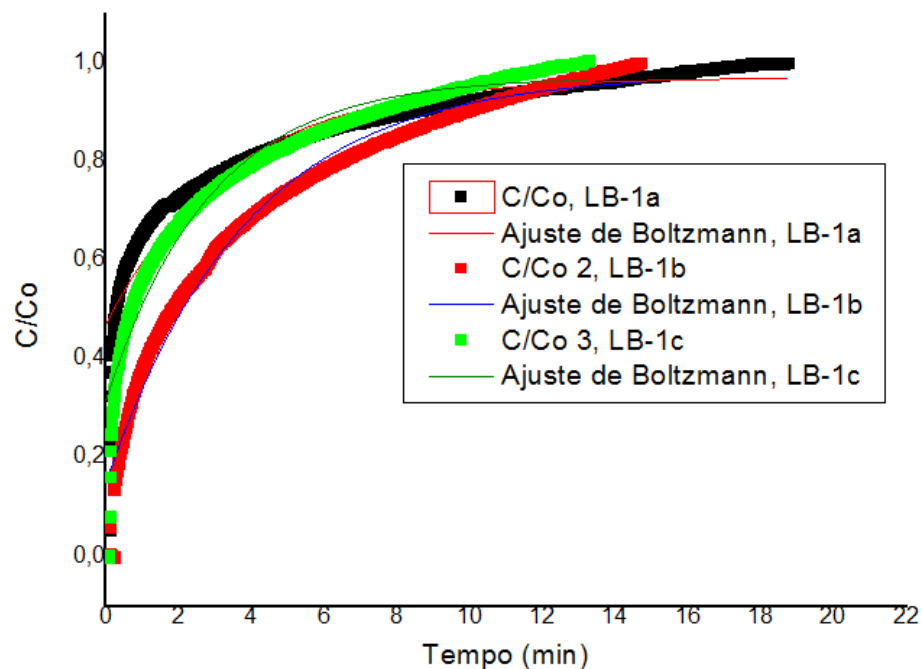


Figura 5.10 – Curvas dos ensaios LB-1a, LB-1b e LB-1c da Tabela 5.13 para o lodo LT-2.

Na Figura 5.11, realizou-se uma tréplica do ensaio (LB-1c) por conta da diferença entre as curvas e capacidades de adsorção dos ensaios LB-2a e LB-2b. Nos três ensaios da Figura 5.11, o tempo de efluência, apesar de não estar claramente visível na curva, foi de 5 s para LB-1a e LB-1b, e 4 s para LB-1c. A diferença entre as curvas é visível não apenas Figura 5.11 como também através dos resultados na Tabela 5.13, em que tanto o t_s como a capacidade de adsorção diferiu entre os ensaios.

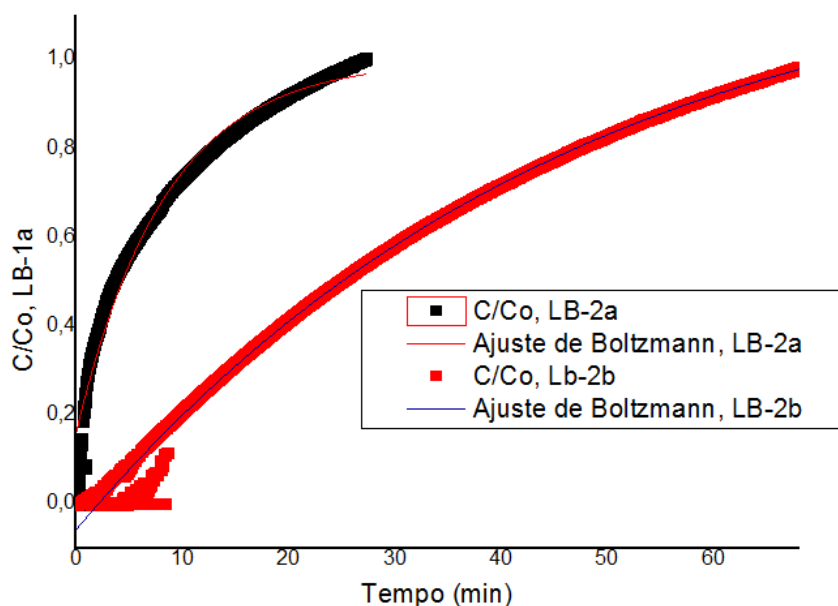


Figura 5.11 – Curvas dos ensaios LB-2a e LB-2b da Tabela 5.13 para o lodo LT-2.

De um modo geral, os ensaios nas duas colunas mostraram que o lodo tratado não se apresentou como um bom adsorvente na remoção de H_2S , visto a baixa capacidade de adsorção em comparação com o CA e a variação apresentada nos resultados para réplicas e trélicas. Por esse motivo, não se utilizou mistura gasosa contendo metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio nos ensaios com o lodo.

Tabela 5.14 – Capacidade de adsorção para o lodo seco.

Teste	Conc. (ppm)	Massa (g)	Vazão (L/min)	Capacidade de adsorção (mg H_2S / g lodo)
L-1	100	251,52	2,08	$1,22 \times 10^{-4}$
L-2	100	280,95	2,06	$7,78 \times 10^{-5}$
L-3	100	270,75	4,03	$1,07 \times 10^{-4}$
L-4	100	280,68	4,04	$3,30 \times 10^{-5}$
L-5	500	280,57	2,25	$1,25 \times 10^{-3}$
L-6	500	280,57	2,2	$7,28 \times 10^{-4}$
L-7	500	281,2	4,02	$2,54 \times 10^{-3}$
L-8	500	277,67	4,15	$7,18 \times 10^{-4}$
L-9	100	763,72	2,07	$1,36 \times 10^{-4}$
L-10	100	535,87	2,07	$1,18 \times 10^{-4}$

FONTE: Garcia, 2014.

Garcia (2014) utilizou uma coluna de 73,5 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro interno para testes de adsorção com lodo seco em corrente gasosa de $N_2 + H_2S$. Os resultados obtidos nos testes de adsorção são apresentados na Tabela 5.14.

Percebe-se pela comparação da mais baixa capacidade de adsorção na Tabela 5.13 com o teste L5 que obteve melhor desempenho na Tabela 5.14, um aumento de mais de 20 vezes na capacidade de adsorção do lodo, após este passar por um processo de tratamento térmico e químico. Porém, a capacidade de adsorção do lodo LT-2 em relação ao carvão ativado, Tabela 5.8, ainda foi baixa.

Ros *et al.* (2006) usaram lodo proveniente de três diferentes estações de tratamento para o processo de adsorção de H_2S em uma tubo de vidro, com 32 mm de diâmetro interno e largura de 170 mm usando cerca de 70 -80 g de material adsorvente. As amostras de lodo foram nomeadas de SB, SC e SL, as quais foram submetidas a diferentes métodos de tratamento para a avaliação da capacidade de adsorção. Os métodos de tratamento consistiram em secagem do lodo com etapa de umidificação, pirólise em atmosfera inerte (gaseificado) e pirólise em atmosfera inerte seguido de umidificação. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Capacidade de adsorção do lodo submetido a diferentes tratamentos.

Lodo	Seco e úmido (mg H_2S/g de lodo)	Gaseificado (mg H_2S/g de lodo)	Gaseificado e úmido (mg H_2S/g de lodo)
SB	0	30	40
SC	1,5	23	39
SL	18	62	131

FONTE: Ros *et al.*, 2006.

Nota-se que em todos os casos, o tratamento térmico aplicado ao lodo seco forneceu maiores capacidades de adsorção, e também que o processo de umidificação foi favorável a adsorção de H_2S . A alta capacidade de adsorção, em comparação com os dados da Tabela 5.8 e 5.13, revelam que mesmo o lodo seco e úmido já mostrava sinais de ser um bom adsorvente. A justificativa para as capacidades de adsorção foi o caráter básico do lodo proveniente das diferentes estações de tratamento, ocorrendo adsorção química durante os ensaios, que confere uma ligação forte entre adsorvato e adsorvente quando comparada com a adsorção física.

Yuan e Bandosz (2007) utilizaram dois lodos provenientes de estação de tratamento de esgoto distintas, chamados de S e T, para a produção de adsorventes pelo processo de pirólise em temperaturas de 650, 800 e 950 °C. Cada adsorvente foi produzido sob condições úmidas e secas e houve mistura dos dois, na proporção de S para T, de 50:50, 70:30 e 90:10, chamadas de A, B e C, respectivamente. Todos os adsorventes recebiam um prefixo C, devido a passagem pelo processo de pirólise, de modo que o adsorvente chamado de CST650A, corresponde ao adsorvente produzido com mistura dos lodos S e T na proporção de 50:50 e pirólise na temperatura de 650 °C.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados dos quinze adsorventes produzidos pelos autores, para a remoção de H₂S em corrente gasosa contendo biogás, com concentração de 1000 ppm de H₂S, 60 % de CH₄ e 40 % de CO₂. A vazão de alimentação da corrente gasosa foi de 150 mL/min.

Tabela 5.16 – Capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes à base de lodo.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Capacidade de adsorção	
		Condições secas / condições úmidas (mg/g)	
CT650	48	20,0 / 20,2	
CT800	0	5,5 / 4,6	
CT900	0	2,0 / 1,5	
CS650	70	17,5 / 14,9	
CS800	83	17,6 / 18,3	
CS900	113	20,1 / 19,8	
CST650A	69	18,7 / 20,4	
CST800A	89	9,8 / 9,3	
CST900A	80	2,6 / 3,1	
CST650B	70	12,2 / 7,6	
CST800B	93	16,2 / 16,3	
CST900B	112	12,5 / 8,6	
CST650C	49	10,7 / 15,5	
CST800C	87	18,5 / 16,3	
CST900C	105	20,3 / 19,5	

FONTE: Yuan e Bandosz, 2007.

A Tabela 5.16 mostra que os adsorventes produzidos por Yuan e Bandosz (2007) apresentaram boa área superficial e capacidade de adsorção do H₂S no biogás. Percebe-se que os valores das áreas superficiais obtidos não são tão distantes do valor encontrado para o lodo LT-2, e em geral, as temperaturas mais altas favoreceram a adsorção.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível determinar as capacidades de adsorção dinâmica do material adsorvente à base de lodo em mistura gasosa contendo N_2 e H_2S , e do carvão ativado em duas misturas gasosas contendo H_2S .

O tratamento do lodo com ácido sulfúrico na concentração de 1,2 mol/L e temperatura de aquecimento na mufla de 350 °C proporcionou o maior aumento na área superficial do lodo em comparação com os outros tratamentos usados. A área superficial apresentou grande aumento, passando de 0,005 m²/g (lodo seco) para 86,4 m²/g (lodo LT-2).

Nos ensaios com carvão ativado, a maior eficiência de remoção de H_2S ocorreu para mistura gasosa simulando biogás e vazão de 4,0 L/min, com uma capacidade de adsorção de 2,70 mg H_2S /g carvão. A adsorção com carvão ativado se mostrou propícia à remoção de H_2S em corrente gasosa, podendo ter aplicações para a remoção de H_2S presente no biogás.

Nos ensaios com adsorvente à base de lodo, o adsorvente LT-2 apresentou o melhores resultados, com uma capacidade média de adsorção de 0,21 mg H_2S /g lodo, na vazão de 4,0 L/min e mistura gasosa de N_2 e H_2S . Porém, o carvão ativado se mostrou mais viável que o lodo. Este fato, aliado à dificuldade de reprodução dos ensaios com o adsorvente à base de lodo, pode indicar que o aparato experimental utilizado não seja o melhor método para avaliar o desempenho do lodo na adsorção de H_2S .

7. RECOMENDAÇÕES

No decorrer desta pesquisa, foram encontrados alguns problemas durante a realização dos ensaios com o lodo, já que apesar do aumento na área superficial após os processos de tratamento químico e térmico, os ensaios de adsorção não mostraram muita semelhança.

De um modo geral, o lodo apresentou um tempo de efluência muito baixo, da ordem de alguns segundos, indicando uma saturação e passagem rápida do gás em toda a área superficial disponível pelo lodo tratado. As seguintes sugestões listadas abaixo poderiam auxiliar na maior retenção de gás pelo adsorvente:

- *Mudanças nas dimensões do leito*: verificar a influência de obstáculos na coluna ou usar uma coluna com uma relação diâmetro por altura menor, já que neste trabalho a altura foi bem maior que o diâmetro interno, mesmo se comparando essa relação com outros autores.
- *Adsorção estática*: processos como os banhos finitos podem proporcionar um maior tempo de contato entre o H₂S e o adsorvente, possibilitando a comparação desse método com a adsorção dinâmica usada neste estudo.
- *Variação de parâmetros operacionais*: neste trabalho foram usadas duas vazões distintas para a análise da capacidade de adsorção, outros parâmetros como temperatura da corrente gasosa e pressão interna no leito poderiam ser modificados para se analisar a influência dessas mudanças no processo de adsorção.
- *Metodologias alternativas para o tratamento do lodo*: a aplicação de diferentes agentes químicos e diferentes temperaturas de aquecimento para o tratamento do lodo poderiam melhorar ainda mais a área superficial do lodo, já que devido a limitações de equipamento, não foi possível investigar aquecimento a temperaturas maiores que 350 °C.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 2000.

ADENE - Estudo elaborado pela Agência de Energia. **Estudo de viabilidade do tratamento centralizado de resíduos agro-pecuários no Concelho de Montemor-o-Novo.** Amadora – Brasil, 2003.

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R.. **Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge.** Brazilian Journal of chemical engineering, vol. 26, n. 01, p. 126-136, 2009.

ALTENOR, S. *et al.*. **Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation.** Journal of Hazardous Material. v. 165. p. 1029-1039, 2009.

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

ANTUNES, R. M. V. **Contribuição para o Estudo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2006.

ASM INTERNATIONAL. **Handbook Corrosion.** Ninth Edition, Volume 13, 1987.

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

BANDOSZ, J. T.; BLOCK, K. A.. **Removal of Hydrogen Sulfide on Composite Sewage Sludge-Industrial Sludge-Based Adsorbents.** Ind. Eng. Chem. Res. vol. 45, p. 3666-3672, 2006.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F.. **Active Carbon.** New York: Marcel Dekker, 1988.

BELLI FILHO, P. *et al.*. **Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários.** Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – PROSAB, cap. 8, 2001.

BORGES, F. M. *et al.*. **Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado.** XXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Ouro Preto-MG, 2003.

BRUNO, P.; CASELLI, M.; GENNARO, G.; SOLITO, M.; TUTINO, M.. **Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers.** Waste Management, vol. 27, p. 539-544, 2007.

CACHINA, H. A. B.; SILVEIRA, V. R.; SILVA, G. R. O.; MELO, D. M. A.. **Uso de sistema de adsorção para H₂S do gás natural usando paligorsquita intercalada com zinco.** Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., Anais... Salvador, 2005.

CAVALCANTE JR., **Industrial Adsorption Separation Process: Fundamentals, modeling and applications.** Latin American Applied Research, vol. 30, p. 357-364, 2000.

CCE – Centro para conservação de energia. **Guia Técnico de Biogás.** Amadora – Portugal.117p.2000.

CHERNICHARO, C. A. L.. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Volume 5: Reatores Anaeróbios,** 2^a ed. DESA-UFMG, Belo Horizonte, 2007.

CHERNICHARO, C. A. de L.. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios.** 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de engenharia Sanitária e Ambiental, 2010.

CLARA, M. *et al.* **Adsorption of bisphenol-A, 17b-estradiol and 17a-ethinylestradiol to sewage sludge.** Chemosphere, vol. 56, p. 843-851, 2004.

CLARK, H. L. M.. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

COELHO, S. T.; VALÁSQUEZ, S. M. S. G.; Silva, O. C.; PECORA, V.; ABREU, F. C.. **Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto.** Congresso Brasileiro de Energia, 11, Rio de Janeiro: PIPGE, 2005.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados.** Dissertação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras, 2009.

DANTAS, T. L. P.. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão.** Tese de doutorado. Florianópolis, 2009.

Del Nery, V.; Gianotti, E. P.; Damianovic, M. H. Z.; Domingues, M. R.; Zaiat, M.. **Granules characteristics in the vertical profile of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor treating poultry slaughterhouse wastewater.** Bioresource Technology, 99, p 2018-2014, 2008.

EASTER, C. C.; OKONAC, C. C.. **Biofilter systems for odor control in wastewater treatment applications, an overview of issues and options**. Proceedings of Odor and VOC, Water Environment Federation, 2000.

FENG, W. *et al.* **Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated Carbon Fibers: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry**. Environmental Science Technology, vol. 39, p. 9744-9749, 2005.

FNDAE – Fonds National Pour Le Developpement Des Adductions D'eau. **Lutte Contre Les Odeurs De L'assainissement. Rédigé par Celine Debrieu**. Office International de l'Eau SNIDE. Document technique n° 13, 2004.

GARCIA, C. G.. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S em corrente gasosa**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP 2014.

GOMIDE, R.. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed., vol. 4. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.

GONZÁLEZ, B. C. *et al.* **Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas**. 1ª ed., INE-Semanart, México, 2003.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press 2, p. 40-48, Londres, 1982.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P.. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. Programa interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural – PRH24, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

KANTE, K.; BANDOSZ, T. J.. **Sewage sludge/metal sludge/waste oil composites as catalysts for desulfurization of digester gas**. Energy & Fuels, vol. 22, p. 389-397, 2008.

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

LESSA, M. O.. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

LI, H.. **Selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide from syngas**. 100 f. Thesis (Master of Science) - University Of Pittsburgh, Pittsburgh, 2008.

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A. T.; NEDER, K. D. **Controle de odores em estações de tratamento de esgotos**. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu-PR, Brasil, p. 107-118, 1997.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M.. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia - SEGeT, 2005.

MCCABE, W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT, P.. **Unit Operations of chemical engineering**. 4th Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 960 p., 1985.

MCASH, E. M.. **Surface chemistry**. Great Britain: Oxford University Press, 2004.

MERCADO, A. G.. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. Dissertação de mestrado. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2010.

MONTEIRO, L. F. S.. **Controle de odores no sistema de saneamento básico dos SMAS de Peniche**. Dissertação de mestrado. Curso de Especialização em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA, A.. **Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: effect of mixing the filter media on operation factors**. Bioresource Technology, 2005.

NAKAGAWA, Y.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.. **Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂**. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 103, p. 29-34, 2007.

NIEDERSBERG, C.. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOGUEIRA, L. A. H.. **Biodigestão, a alternativa energética**. São Paulo: Nobel, 1992.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W.. **Adsorption technology for air and water pollution control**. Lewis Publishers, Chelsea, Mich., 1991.

OLIVEIRA, M. H. A.. **Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural em carvão ativado**. Dissertação de mestrado. Curso de pós-graduação do

Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

ORTIZ, N.. **Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , e Cd^{2+} , em solução.** Tese de doutorado, São Paulo, 2000.

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: 23 jan. 2014.

RAGE – RELATÓRIO AMBIENTAL DE GERAÇÃO DE ENERGIA. **Planta de minimização de gases do efeito estufa e aproveitamento energético do biogás gerado no lixão de Marambaia e no aterro sanitário de Adrianópolis – Nova Iguaçu – RJ, Brasil.** Volume 2, 2003.

RAMIREZ-LOPEZ, E. M.; MONTILLET, A.; LE CLOIREC, P.. **Biofiltration of volatile organic compounds- application to air treatment.** Water Science Technology, vol 41, nº 12, p. 183-190, 2000.

RIO, S. *et al.*. **Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge.** Environmental Science & Technology, vol. 39, n. 11, p.4249-4257, 2005.

ROCHA, J. C. *et al.*. **Introdução à química ambiental.** 1 ed. Bookman, Porto Alegre, 2004.

ROCHA, A. P.. **Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de sulfeto de hidrogênio.** Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2007.

ROS, A. *et al.* **Dried sludges and sludge-based chars for H_2S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics.** Environmental science & technology, v. 40, p. 302–309, 2006.

RUTHVEN, D. M.. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANTACESARIA, E. *et al.*. **Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and Their Interpretation.** Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 21, nº 3, 1982.

SCHEER, A. P.. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2002.

SEREDYCH, M. *et al.* **Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and its use on sewage sludge-based composite adsorbents.** Waste Management, vol. 28, p. 1983-1992, 2008.

SEINFELD, J. H.. **Air Pollution: physical and chemical fundamentals.** New York, Mcgraw - Hill, Madrid, 1975.

SHAREEFDEEN, Z. M.. **Development of a biofilter media for removal of hydrogen sulphide.** Global Nest Journal, Sharjah, vol. 11, n. 2, p. 218-222, 2009.

SILVA, M. B.. **Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados a remoção de H₂S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

SLEJKO, F. L.. **Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application.** New York: Marcel Dekker Inc, 223 p., 1985.

SOARES, A. G.. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina.** Tese de doutorado. Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Campinas-SP, 2001.

SOUZA, J. R.. **Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2002.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L.. **Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios.** Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, n. 1, p. 62-74, 2012.

VASQUES, A. R.. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação de mestrado. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

VIANA, M. M.. **Obtenção e utilização de produtos de pirólise de lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso.** Tese de doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2013.

WEN *et al.* **Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde.** Bioresource Technology, vol. 102, p. 942-947, 2011.

WHO - World Health Organization. **Hydrogen sulfide.** Environmental health criteria n°

19. Geneva, 1981.

YASYERLI, S.; AR, I.; DOGU, G.; DOGU, T.. **Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber**. Chemical Engineering and Processing, vol. 41, p. 785-792, 2002.

YUAN, W.; BANDOSZ, T. J.. **Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents**. Fuel, vol. 86, p. 2736-2746, 2007.

ZAMAN & CHAKMA apud SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L.. **Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios**. Revista Jovens Pesquisadores, Universidade de Santa Cruz do Sul, n. 1, p. 62-74, 2012.

APÊNDICE A – Densidade real dos adsorventes

Material = carvão ativado seco (CA)

Peso da amostra = 3,8812 g

Temperatura = 29,6 °C

Volume da célula = 11.9683 cm³

Taxa de equilíbrio = 0,0050 psig/min

Expansão de volume = 9,1663 cm³

Teste	Volume (cm ³)	Desvio (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Desvio (g/cm ³)	Tempo decorrido (h:m:s)
1	0,7112	-0,4732	5,4569	1,9275	0:27:05
2	1,0245	-0,1600	3,7885	0,2591	0:36:54
3	1,2487	0,0643	3,1081	-0,4213	0:44:36
4	1,4075	0,2230	2,7576	-0,7718	0:52:32
5	1,5305	0,3460	2,5360	-0,9934	0:59:19
Média	1,1845		3,5294		

Material = lodo tratado LT-1

Peso da amostra = 3,4568 g

Temperatura = 28,9 °C

Volume da célula = 11.9683 cm³

Taxa de equilíbrio = 0,0050 psig/min

Expansão de volume = 9,1663 cm³

Teste	Volume (cm ³)	Desvio (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Desvio (g/cm ³)	Tempo decorrido (h:m:s)
1	2,2645	-0,0055	1,5265	0,0037	0:18:46
2	2,2654	-0,0046	1,5259	0,0031	0:22:59
3	2,2730	0,0029	1,5208	-0,0020	0:27:11
4	2,2756	0,0056	1,5191	-0,0037	0:31:11
5	2,2717	0,0017	1,5217	-0,0011	0:35:30
Média	2,2700		1,5228		

Material = lodo tratado LT-2

Peso da amostra = 3,6097 g

Temperatura = 27,2 °C

Volume da célula = 11.9683 cm³

Taxa de equilíbrio = 0,0050 psig/min

Expansão de volume = 9,1663 cm³

Teste	Volume (cm³)	Desvio (cm³)	Densidade (g/cm³)	Desvio (g/cm³)	Tempo decorrido (h:m:s)
1	2,2811	-0,0129	1,5824	0,0089	0:15:09
2	2,2927	-0,0014	1,5745	0,0009	0:17:55
3	2,2945	0,0004	1,5732	-0,0003	0:21:16
4	2,2998	0,0058	1,5696	-0,0040	0:24:12
5	2,3021	0,0080	1,5680	-0,0055	0:26:56
Média	2,2940		1,5735		