

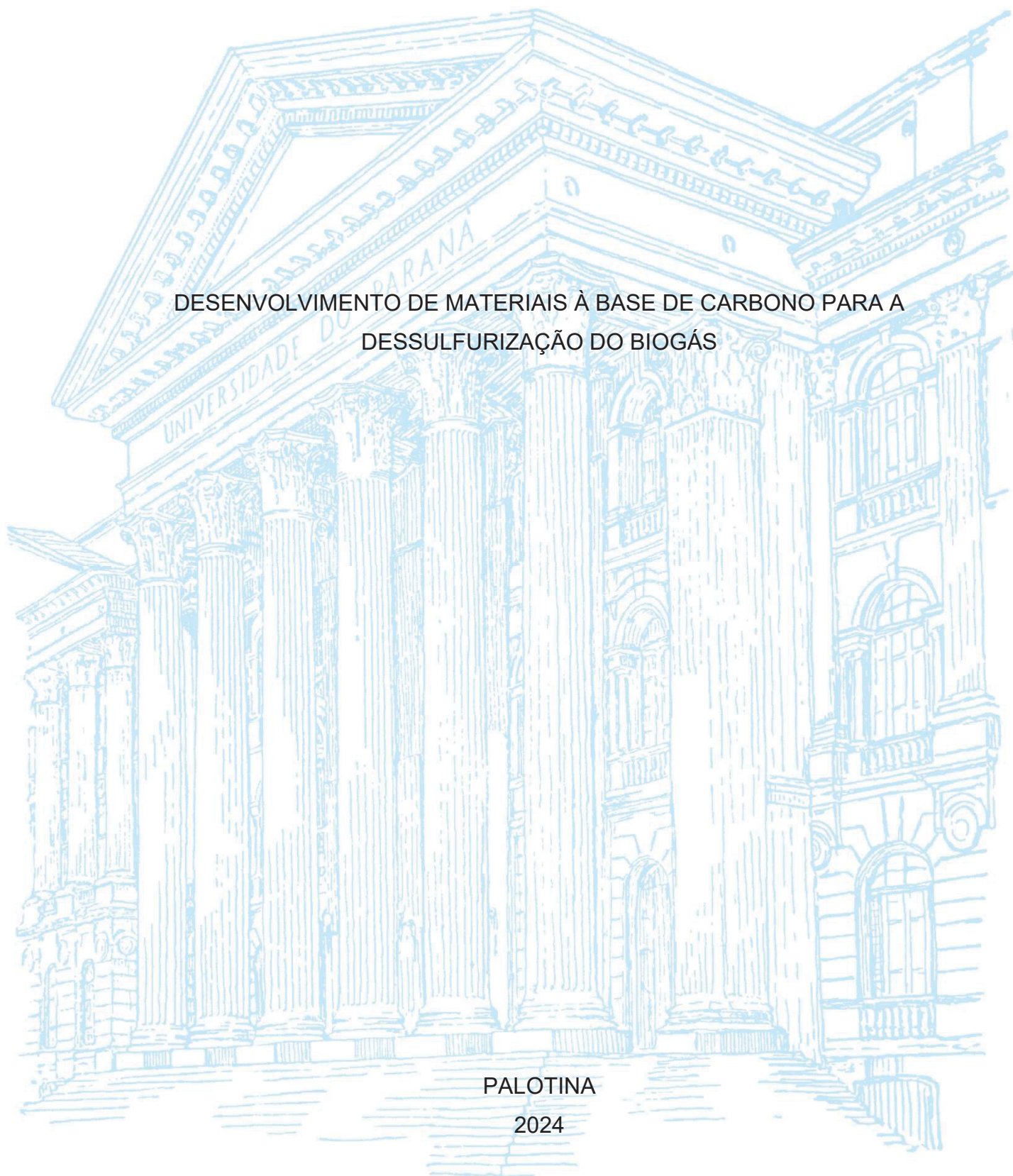
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LÍGIA GOMES OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA A
DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS

PALOTINA

2024



LÍGIA GOMES OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO PARA A
DESSULFURIZAÇÃO DO BIOGÁS

Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental, Setor Palotina, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Helton Jose Alves

Coorientadora: Dr^a Cleuciane Tillvitz do Nascimento

PALOTINA

2024

Universidade Federal do Paraná. Sistemas de Bibliotecas.
Biblioteca UFPR Palotina.

O48 Oliveira, Lígia Gomes

Desenvolvimento de materiais à base de carbono para
a dessulfurização do biogás / Lígia Gomes Oliveira.
– Palotina, PR, 2024.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Helton Jose Alves.

Coorientadora: Dr^a Cleuciane Tillvitz do Nascimento.

1. Ativação química. 2. Biogás. 3. Dessulfurização.
I. Alves, Helton Jose. II. Nascimento, Cleuciane Tillvitz do.
III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 502

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LÍGIA GOMES OLIVEIRA** intitulada: **Desenvolvimento de materiais a base de carbono para a dessulfurização do biogás**, sob orientação do Prof. Dr. HELTON JOSE ALVES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 16 de Dezembro de 2024.

Assinatura Eletrônica

16/12/2024 14:06:50.0

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

16/12/2024 14:12:58.0

RODOLFO DE ANDRADE SCHAFFNER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

16/12/2024 15:29:46.0

CARLOS EDUARDO BORBA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

16/12/2024 14:45:39.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

16/12/2024 15:11:39.0

MAURICIO ROMANI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Deus, que sempre me deu força para suportar os desafios da pesquisa e a distância dos meus amigos e familiares.

Aos meus pais, Marieta e Sisínio, ambos in memoriam, cujas ausências lamento profundamente neste e em tantos outros momentos.

Aos meus irmãos, por toda força, palavras de incentivo e coragem durante todos esses anos de pesquisa

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concedeu a vida, força e equilíbrio para seguir firme nessa jornada.

Aos meus pais Marieta e Sisínio, ambos in memoriam, pelo amor, incentivo, dedicação e apoio durante os anos em que estiveram comigo e me ensinaram o valor do conhecimento.

Aos meus irmãos Sisania, Inajara, Lília, Reinaldo, Moacir e Siomara, pela parceria e amizade.

Ao meu orientador, Professor Dr. Helton José Alves, pela orientação precisa, pelo incentivo constante, pela confiança depositada e pelos ensinamentos inestimáveis que enriqueceram minha jornada.

À minha coorientadora, Dr^a Cleuciane Tillvitz do Nascimento, pelo apoio fundamental, dedicação e contribuições valiosas ao longo de toda a minha pesquisa.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Ambiental, em especial à equipe da coordenação do programa situada em Palotina-PR

Ao Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, apoio e incentivo, que foram essenciais para o meu desenvolvimento acadêmico.

A Central Analítica Multiusuário – CAM/NBQ da UNIOESTE, Campus de Toledo

Ao Carlos de Oliveira e Bruna Machado pela troca de conhecimentos, amizade e parceria na realização alguns experimentos.

Ao Marek Misak, pela amizade, pelos valiosos conselhos e ensinamentos ao longo de todos os anos de minha trajetória na pós-graduação.

Ao técnico de laboratório, Lázaro Jose Gasparrini, por sua dedicação, ensinamentos e conselhos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (Labmater) pela parceria e amizade.

Aos meus amigos de infância e da vida pela amizade e compreensão por minha ausência durante essa jornada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro e bolsa de estudos.

A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para realização deste trabalho. Muito Obrigada!

*“De um lado a poesia, o verbo, a saudade
Do outro a luta, a força e a coragem pra chegar no fim.”*

(O teatro mágico)

RESUMO

O biogás *in natura* é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, além de baixas concentrações de outros gases como sulfeto de hidrogênio, amônia e siloxanos. Mesmo em baixas quantidades, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode causar danos severos a equipamentos e maquinários, além de ser tóxico e prejudicial à saúde humana. A remoção do H_2S do biogás torna-se uma necessidade fundamental, pois não só aumenta a vida útil dos equipamentos, como também amplia as possibilidades de aplicação do biocombustível, tornando o seu uso uma alternativa viável para produção de energia elétrica, térmica ou em sua aplicação na produção de gás de síntese (H_2 e CO). O processo de remoção do H_2S do biogás ocorre usualmente por meio da técnica de adsorção utilizando carvão ativado, que é um material poroso e com elevada capacidade de adsorção. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo a síntese de materiais porosos a base de carbono para aplicação como adsorventes na remoção de H_2S do biogás. A produção dos adsorventes foi realizada por meio de síntese simplificada utilizando sacarose como precursor de carbono, o qual foi misturado com template de sílica pirogênica e água destilada e sequencialmente submetidos a carbonização sob atmosfera inerte (N_2) com rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Posteriormente, os carvões produzidos foram lavados e ativados quimicamente com NaOH , KOH , e FeCl_3 , em que, 7 tipos diferentes de carvões foram obtidos: a) NaOH , b) KOH , c) $\text{NaOH}+\text{KOH}$, d) $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$, e) $\text{KOH}+\text{FeCl}_3$, f) $\text{NaOH}+\text{KOH}+\text{FeCl}_3$ e g) sem nenhum tratamento (SL). Os materiais sintetizados foram caracterizados e testados no processo de adsorção de H_2S . Os experimentos da primeira fase foram realizados em coluna de leito fixo, utilizando 20 g de carvão granulado, com uma concentração inicial de H_2S de 1000 ppm, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, pressão atmosférica e uma vazão de entrada de 30 mL s^{-1} de uma mistura sintética de gás contendo H_2S , em balanço de N_2 . Para a segunda fase, foi selecionado o carvão tratado com KOH , pois este forneceu um maior tempo de ruptura e novas sínteses foram realizadas variando a concentração de KOH (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 M), os testes foram realizados com mistura sintética de biogás (CH_4 e CO_2) e concentrações de H_2S variando entre 50, 500, 1000 e 10.000 ppm, uma variação de massa de 10, 20, 30 e 40 gramas, e também foram testadas quatro temperaturas do sistema (15, 25, 35 e $45\text{ }^\circ\text{C}$), sob pressão atmosférica e com nova vazão de entrada gás de $10\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Os adsorventes da fase 1 e 2 foram caracterizados por Fisissorção por N_2 e CO_2 , e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de fisissorção de N_2 dos materiais produzidos mostraram uma área superficial variando de 211 a $486\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, volume de poros entre 0,30 e $0,71\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, e raio de poros de 18 a 29 Å, enquanto as análises de fisissorção de CO_2 revelaram área superficial de 14 a $33\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, volume de poros de $5,70\cdot 10^{-3}$ a $1,11\cdot 10^{-2}\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, e raio de poros de 2,8 a 3,1 Å. Para análises de MEV, os materiais demonstraram aspectos rugosos na superfície e uma variação não uniforme de poros. Em conclusão, as análises de caracterização, os testes de variação dos tipos de tratamento, da concentração molar do agente ativante, temperatura, concentração inicial do gás e massa do leito forneceram resultados de melhores condições operacionais, o que favorece a aplicação industrial do material para remoção de H_2S em condições reais, uma vez que os testes foram realizados com simulação do biogás.

Palavras-chave: dessulfurização; adsorção; carbonos mesoporosos ordenados; ativação química, biogás.

ABSTRACT

Raw biogas is mainly composed of methane and carbon dioxide, along with low concentrations of other gases such as hydrogen sulfide, ammonia, and siloxanes. Even in small amounts, hydrogen sulfide (H_2S) can cause severe damage to equipment and machinery, in addition to being toxic and harmful to human health. The removal of H_2S from biogas becomes a fundamental necessity, as it not only extends the lifespan of equipment but also expands the application possibilities of biofuel, making its use a viable alternative for electricity and thermal energy production or for its application in the production of synthesis gas (H_2 and CO). The H_2S removal process from biogas is usually carried out through adsorption using activated carbon, which is a porous material with a high adsorption capacity. In this context, the present study aimed to synthesize carbon-based porous materials for application as adsorbents in the removal of H_2S from biogas. The adsorbents were produced through a simplified synthesis using sucrose as a carbon precursor, which was mixed with a pyrogenic silica template and distilled water, and subsequently subjected to carbonization under an inert (N_2) atmosphere with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ up to 700°C for 1 hour. The resulting carbons were then washed and chemically activated with NaOH , KOH , and FeCl_3 , yielding seven different types of carbons: a) NaOH , b) KOH , c) $\text{NaOH}+\text{KOH}$, d) $\text{NaOH}+\text{FeCl}_3$, e) $\text{KOH}+\text{FeCl}_3$, f) $\text{NaOH}+\text{KOH}+\text{FeCl}_3$, and g) untreated (SL). The synthesized materials were characterized and tested in the H_2S adsorption process. The first-phase experiments were conducted in a fixed-bed column using 20 g of granular carbon, with an initial H_2S concentration of 1000 ppm, at 25°C , atmospheric pressure, and an inlet flow rate of 30 mL s^{-1} of a synthetic gas mixture containing H_2S , balanced with N_2 . For the second phase, the carbon treated with KOH was selected, as it provided a longer breakthrough time, and new syntheses were performed varying the KOH concentration (0,5, 1,0, 1,5, and 2,0 M). The tests were carried out using a synthetic biogas mixture (CH_4 and CO_2) and H_2S concentrations ranging from 50, 500, 1000, and 10,000 ppm, with mass variations of 10, 20, 30, and 40 grams. Additionally, four system temperatures (15 , 25 , 35 , and 45°C) were tested, under atmospheric pressure and with a new gas inlet flow rate of 10 mL s^{-1} . The adsorbents from phases 1 and 2 were characterized by N_2 and CO_2 physisorption and scanning electron microscopy (SEM). The N_2 physisorption results of the produced materials showed a surface area ranging from 211 to $486 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pore volume between 0.30 and $0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and pore radius from 18 to 29 Å, while the CO_2 physisorption analysis revealed a surface area of 14 to $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pore volume from 5.70×10^{-3} to $1.11 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and pore radius of 2.8 to 3.1 Å. SEM analysis showed rough surface characteristics and a non-uniform pore distribution. In conclusion, the characterization analyses, variation tests of treatment types, molar concentration of the activating agent, temperature, initial gas concentration, and bed mass provided results of optimal operating conditions, favoring the industrial application of the material for H_2S removal under real conditions, since the tests were conducted simulating biogas.

Keywords: desulfurization; adsorption; ordered mesoporous carbons; chemical activation; biogas.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO E USO DO BIOGÁS.	21
FIGURA 2. DIAGRAMA DE CONVERSÃO DE BIOGÁS EM ENERGIA ELÉTRICA.	24
FIGURA 3. DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS.	27
FIGURA 4. APRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA (a) E TAMANHO DA MOLÉCULA DE H ₂ S (b).	30
FIGURA 5. PARTICIPAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO NO CICLO GLOBAL DO ENXOFRE.	31
FIGURA 6. ESQUEMA DO EFEITO DE ENVENENAMENTO POR ENXOFRE EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL.	34
FIGURA 7. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.	40
FIGURA 8. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO.	40
FIGURA 9. CLASSIFICAÇÃO DAS HISTERESES.	41
FIGURA 10. PERFIL DE SATURAÇÃO DE UM ADSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO.	45
FIGURA 11. ETAPAS DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO: A) FÍSICA E B) QUÍMICA.	47
FIGURA 12. ILUSTRAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS EM UM CARVÃO ATIVADO.	49
FIGURA 13. CLASSIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POROS.	50
FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE CARBONO MESOPOROSO ORDENADO.	51
FIGURA 15. ETAPA DOS PROCESSOS.	57
FIGURA 16. ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.	65
FIGURA 17. IMAGEM DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO ESCALA PILOTO.	66
FIGURA 18. TESTES DE ADSORÇÃO DE H ₂ S UTILIZANDO PADRÃO DE 1000 PPM.	68
FIGURA 19. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES: A) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E SEM TRATAMENTO; B) TRATADOS	

COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E IMPREGNADOS COM FeCl_3 E C) CARVÃO COMERCIAL	71
FIGURA 20. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E SEM TRATAMENTO; B) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E IMPREGNADOS COM FeCl_3 E C) CARVÃO COMERCIAL	73
FIGURA 21. A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO CARVÕES COM ATIVAÇÃO QUÍMICA; B) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS, OBTIDOS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO_2	74
FIGURA 22. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO A) SEM LAVAGEM QUÍMICA, B) NaOH, C) KOH D) NaOH + KOH E) NaOH + KOH + FeCl_3 F) NaOH + FeCl_3 G) KOH + FeCl_3	76
FIGURA 23. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES COM TRATAMENTO COM KOH, OBTIDAS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE N_2 : A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M.	79
FIGURA 24. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M	80
FIGURA 25 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES COM TRATAMENTO COM KOH, OBTIDAS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO_2 : A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M.	82
FIGURA 26. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M	83
FIGURA 27. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO A) SEM LAVAGEM QUÍMICA, B) 0,5M, C) 1,0M D) 1,5M E) 2,0M.....	84
FIGURA 28. PERFIL DE DESSORÇÃO PROGRAMADA POR TEMPERATURA (TPD)	86
FIGURA 29. ESPECTROS RAMAN DOS CARVÕES ANTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE H_2S	87
FIGURA 30. ANÁLISE DE pH _{pcz} DO CARVÃO ATIVADO COM 0,5M de KOH.....	90
FIGURA 31. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 50 ppm de H_2S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	92

FIGURA 32. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 500 ppm de H ₂ S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	93
FIGURA 33. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 1000 ppm DE H ₂ S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	94
FIGURA 34. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 10.000 ppm DE H ₂ S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	96
FIGURA 35. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S E A CONCENTRAÇÃO DE KOH.....	97
FIGURA 36. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR E VOLUME DE CO ₂ ADSORVIDO.....	98
FIGURA 37. TESTES DE VARIAÇÃO DA ALTURA DO LEITO (condições experimentais: 0.5 M de KOH, 1000 ppm de H ₂ S temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	100
FIGURA 38. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA MASSA.....	101
FIGURA 39. TESTES DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (condições experimentais: 0.5 M de KOH, 20g de adsorvente, 1000 ppm de H ₂ S e fluxo de 10 mL s ⁻¹).....	103
FIGURA 40. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS IN NATURA.	28
TABELA 2. EFEITOS DO H ₂ S EM PROCESSOS DE REFORMA DO BIOGÁS/BIOMETANO	33
TABELA 3. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE H ₂ S E SUA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	37
TABELA 4. ETAPAS DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM DIFERENTES TEMPERATURAS.	48
TABELA 5. COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DO H ₂ S	52
TABELA 6. NOMENCLATURA DOS CARVÕES SINTETIZADOS	61
TABELA 7. PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS ADSORVENTES.....	70
TABELA 8. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTES OBTIDOS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO ₂	74
TABELA 9. PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS ADSORVENTES.....	78
TABELA 10. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTES OBTIDOS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO ₂	81
TABELA 11. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR SEMI-QUANTITATIVA DAS SUPERFÍCIES DO CARVÃO ATIVADO COM 0.5 M DE KOH ANTES E APÓS A ADSORÇÃO DE H ₂ S	85
TABELA 12. TABELA COMPARATIVA DE VALORES DE DENSIDADE DE CARVÃO ATIVADO.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

CMO	Carbonos Mesoporosos Ordenados
CMK	Carbon Mesostructured by KAIST
DRX	Difração de Raios X
BET	Barrett- Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTF	Filtro de biotrickling
EDS	Espectrômetro de Raios X
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil Crystalline Materials
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SL	Sem lixiviação
q_{sat}	Capacidade de saturação
ATG	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1	BIOGÁS E AS ROTAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA RENOVÁVEL	21
3.1.1	Uso do biogás como vetor energético para microrredes	23
3.1.2	Uso do biogás para produção de gás de síntese/hidrogênio renovável	24
3.2	PRODUÇÃO DO BIOGÁS, SEUS CONTAMINANTES E A IMPORTÂNCIA DA PURIFICAÇÃO	26
3.3	SULFETO DE HIDROGÊNIO (H ₂ S).....	29
3.3.1	Propriedades físico-químicas do H ₂ S e o ciclo global do enxofre.....	29
3.3.2	Sulfeto de hidrogênio: impactos na saúde humana, ambientais e industriais.....	31
3.3.3	Processos utilizados na remoção do H ₂ S	35
3.4	ADSORÇÃO	38
3.4.1	Equilíbrio de adsorção	39
3.4.2	Sistema de adsorção em regime contínuo.....	44
3.5	MATERIAIS ADSORVENTES A BASE DE CARBONO PARA REMOÇÃO DO H ₂ S	45
3.5.1	Carvão ativado.....	46
3.5.2	Propriedades físico-químicas do carvão ativado	48
3.5.3	Síntese de carvão poroso a partir de <i>template</i> de sílica pirogênica.....	50
3.5.4	Adsorção de gás usando carvão ativado como adsorvente.....	52
3.5.5	Regeneração de carvão usados em processo de adsorção de gás.	54
3.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1	REAGENTES.....	58
4.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS POROSOS	58
4.2.1	Formação do compósito <i>template</i> -precursor (gel)	58
4.2.2	Processo de pirólise e obtenção do carvão em atmosfera controlada (N ₂) ..	59
4.2.3	Remoção do <i>template</i> de sílica com NaOH	59

4.2.4	Remoção do template de sílica com KOH	59
4.2.5	Ativação química	60
4.2.6	Impregnação do carvão com cloreto férrico (FeCl_3)	60
4.2.7	Processo de granulação dos carvões ativados produzidos	61
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES.....	61
4.3.1	Fisissorção de N_2 e CO_2 dos carvões ativados	61
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.3.3	Dessorção Programada por Temperatura (TPD- CO_2).....	62
4.3.4	Espectroscopia Raman.....	63
4.3.5	Picnometria de gás Hélio	63
4.3.6	Ponto de carga zero (pHpcz)	64
4.4	TESTE DE REMOÇÃO DE H_2S POR ADSORÇÃO USANDO CARVAO ATIVADO.....	64
4.4.1	Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE H_2S UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO SINTETIZADO	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES DOS CARVÕES SINTETIZADOS ...	69
5.2.1	Fisissorção de N_2	69
5.2.2	Fisissorção de CO_2	73
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ATIVADOS COM KOH.....	77
5.3.1	Fisissorção de N_2 dos carvões tratados com KOH	78
5.3.2	Fisissorção de CO_2 dos carvões tratados com KOH.....	80
5.3.3	Micrografias eletrônicas de varredura dos carvões tratados com KOH	83
5.3.4	Dessorção Programada por Temperatura CO_2 (TPD- CO_2)	85
5.3.5	Espectroscopia Raman.....	86
5.3.6	Picnometria de gás hélio do carvão ativado com KOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).....	88
5.3.7	Determinação do Ponto de carga zero (pHpcz) do carvão 0.5 M	89
5.4	TESTE DE ADSORÇÃO DE H_2S USANDO CARVÃO ATIVADO COM KOH	91
5.4.1	Relação da variação da concentração molar do KOH e o tempo de ruptura	97
5.4.2	Teste de variação de altura do leito	99
5.4.3	Teste de variação da temperatura	102
5.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	105

6	CONCLUSÃO.....	106
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

O biogás, gás oriundo da decomposição anaeróbica da matéria orgânica em seu estado *in natura*, é composto principalmente por metano (50-75%) e dióxido de carbono (25-50%), além de baixas concentrações de outros gases como sulfeto de hidrogênio (500-4000 ppm), amônia e siloxanos (Alves *et al.*, 2013; Barbera *et al.*, 2019; Muñoz *et al.*, 2015). O sulfeto de hidrogênio (H_2S), contido no biogás, é um composto tóxico com odor desagradável. Sua presença pode danificar equipamentos e tubulações, causar problemas de saúde humana e animal e contribuir para a formação de chuva ácida. Portanto, é crucial a sua remoção, para garantir a segurança, aumentar a vida útil dos equipamentos e evitar impactos ambientais severos.

Existem várias técnicas para a remoção do H_2S do biogás, que podem ser físicas, químicas e/ou biológicas (Ryckebosch *et al.*, 2011). A purificação do biogás não só aumenta a vida útil dos equipamentos (Dewil *et al.*, 2006), mas também amplia consideravelmente as oportunidades de emprego do biocombustível, tornando-o uma opção viável tanto para a geração de energia elétrica e térmica quanto para a sua aplicação na produção de gás de síntese e biometano (Alves *et al.*, 2013; Kabeyi e Olanrewaju, 2022), o qual é uma mistura dos gases hidrogênio e monóxido de carbono, sendo o hidrogênio um produto de destaque uma vez que possui elevado poder calorífico e um alto valor agregado. Essa ampla gama de possibilidades de utilização do biogás aumenta sua atratividade como uma alternativa sustentável e economicamente viável para suprir diferentes demandas energéticas. A remoção do H_2S no biogás, ocorre usualmente a partir da técnica de adsorção por carvão ativado, pois utiliza uma tecnologia simplificada e de fácil implementação.

A adsorção é o processo no qual moléculas de uma fase fluida (adsorbato) se fixam a uma fase sólida (adsorvente). Isso ocorre através de interações como ligações de hidrogênio, forças eletrostáticas e de Van der Waals. Este fenômeno pode ser físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). O carvão ativado, com sua estrutura porosa e grande área superficial, é um dos materiais mais utilizados como adsorvente em aplicações como tratamento de água e purificação de gases. A sua produção envolve a queima controlada de materiais carbonáceos e um processo de ativação que pode ser tanto físico quanto químico, influenciado por agentes ativadores. A eficiência do

carvão ativado na adsorção depende de técnicas que maximizem sua porosidade e minimizem custos de produção, permitindo sua ampla aplicação industrial e redução de impactos ambientais.

A necessidade de se obter um agente ativador que induza a produção de poros e melhore a capacidade de adsorção do carvão é muito importante. Desta forma, a busca por métodos que produza carvão ativado de forma simplificada, baixo custo e fácil reprodução tem sido intensificada. Uma vez que, se esse tipo de síntese torna o processo vantajoso para a produção de materiais porosos como carvão de fácil reprodutibilidade, a aplicação em indústria será mais fácil, além de evitar impactos ambientais como ocorre em processos comuns de obtenção de carvão ativado por queima direta.

Nesse sentido, esta pesquisa teve como objetivo sintetizar carvões eficientes na remoção de H_2S do biogás utilizando uma técnica simples de produção com apenas três reagentes: sílica pirogênica como template/precursor de sílica, açúcar como fonte de carbono e água deionizada. O carvão com a melhor capacidade de adsorção foi ainda melhorado a partir da adição de diferentes concentrações de ativante. As propriedades físico-químicas, texturais e morfológicas dos carvões sintetizados que influenciam no processo de adsorção de H_2S foram investigadas. Estudos com diferentes condições experimentais no processo de adsorção de H_2S foram realizadas buscando avaliar a estabilidade e viabilidade técnica do material.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar o desempenho de carvões ativados quimicamente no processo de remoção de H_2S contido no biogás, utilizando coluna de leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

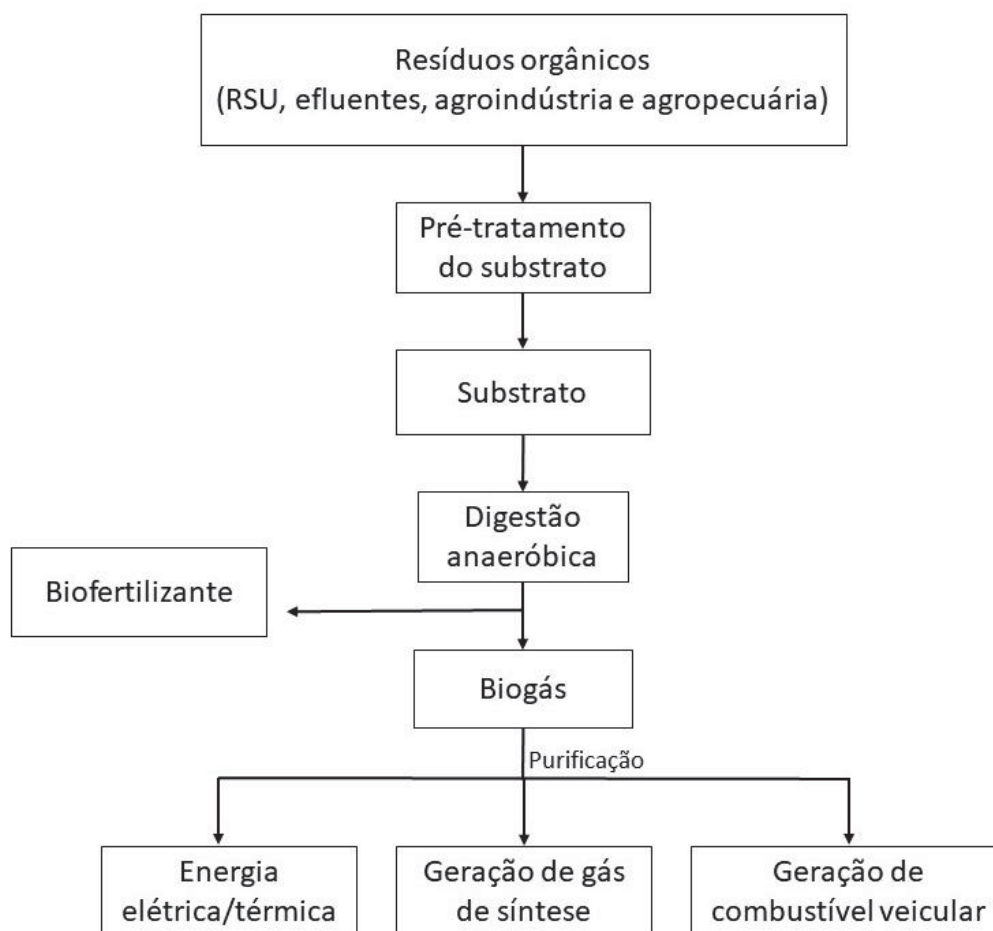
- a) Avaliar a eficiência de carvões ativados quimicamente com NaOH e KOH, e impregnado com FeCl_3 na remoção do H_2S em coluna de leito fixo, selecionando o melhor material para sequência dos experimentos;
- b) Determinar e correlacionar as propriedades físico-químicas, morfológicas e texturais dos adsorventes sintetizados;
- c) Determinar a capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos utilizando diferentes parâmetros operacionais na coluna de leito fixo, tais como, concentração inicial de H_2S , temperatura de adsorção e altura do leito;
- d) Determinar a influência da concentração molar do agente ativante e investigar o desempenho do material, considerando os efeitos do aumento da concentração sobre as propriedades e a eficiência do adsorvente;
- e) Selecionar o melhor material e realizar testes para a obtenção da curva completa de saturação.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIOGÁS E AS ROTAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA RENOVÁVEL

O biogás é um gás oriundo da decomposição de compostos orgânicos constituído principalmente pelos gases metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) e em que, o alto poder calorífico do biogás está associado a composição do biogás. Devido ao alto teor de metano, o biogás pode ser usado na obtenção de energia térmica e elétrica. Para que o biogás seja usado de maneira proveitosa e segura, tanto para equipamentos, quanto para o meio ambiente, é necessário que se aplique processos de purificação, com o objetivo de remoção das impurezas. A FIGURA 1 aponta rotas de produção do biogás e seu uso.

FIGURA 1. FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO E USO DO BIOGÁS.



FONTE: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2022

Pode-se verificar pela figura acima que o biogás é produzido a partir do processo de digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, efluentes domésticos, industriais e agropecuários (Frigo *et al.*, 2015; Kabeyi; Olanrewaju, 2022 e Kafle; Kim, 2013). A biomassa obtida passa por um processo de pré-tratamento e ajuste de parâmetros físico-químicos como temperatura e pH. Posterior aos ajustes e submissão do substrato ao processo de digestão anaeróbica, dois produtos são produzidos: o biogás e o biofertilizante (Jameel *et al.*, 2024). O biogás, produto de maior interesse, passa por processos de purificação com a remoção de impurezas como H_2S , Siloxanos e NH_3 , redução de umidade e outros (Oliveira *et al.*, 2022). Depois do processo de purificação do biogás, o gás é destinado para aplicação energética e industriais: queima direta, energia elétrica e térmica, produção de outros gases como gás de síntese renovável. E por ser proveniente da biomassa, é interessante que se pense na inserção do biogás para diversificação da matriz energética.

A vantagem de introduzir o biogás na matriz energética está relacionada os conceitos: (i) sustentabilidade e redução de emissões de gases de efeito estufa; (ii) valorização de resíduos; (iii) diversificação da matriz energética; (iv) geração distribuída de energia e outros.

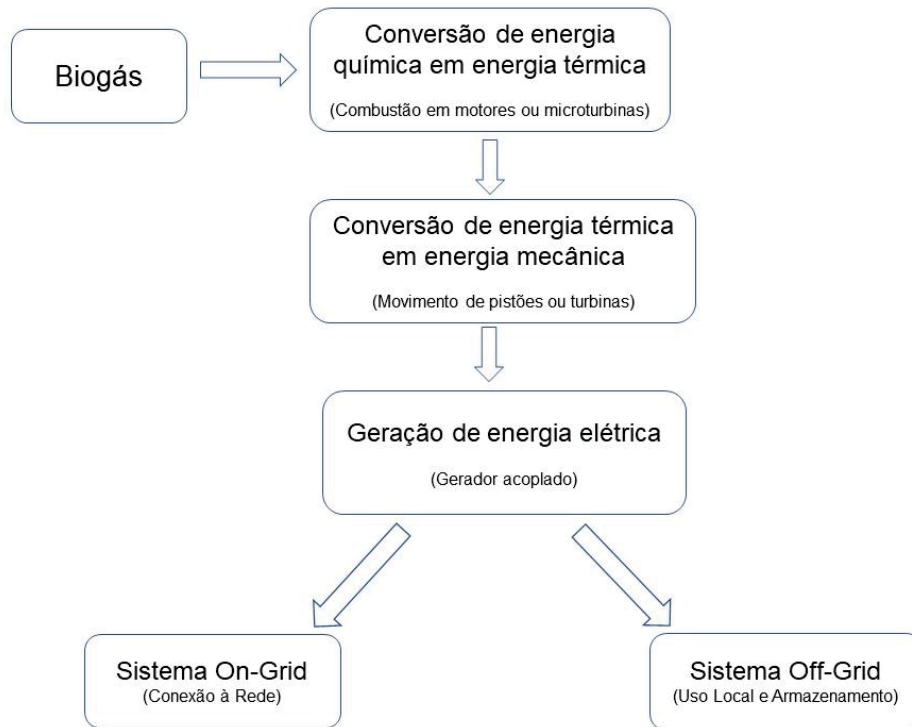
Desta maneira, o biogás se destaca como uma alternativa versátil para destino da biomassa brasileira. Apesar de poder ser utilizado diretamente para geração de calor e eletricidade, há a possibilidade de valorização ainda maior quando se transformado em gás de alto poder calorífico como biometano ou hidrogênio renovável. Mecanismos que visam promover práticas sustentáveis, a exemplo da Certificação de Rastreabilidade do Biometano (CJOB) e do programa RenovaBio, são fundamentais para encorajar a fabricação e o uso de combustíveis biológicos renováveis. O CJOB assegura que o biometano possua uma procedência conhecida e alinhada com a sustentabilidade, enquanto o RenovaBio alavanca a produção interna de biocombustíveis, priorizando as metas de diminuição do carbono. Tais medidas, em conjunto com os compromissos de ESG e dos ODS, favorecem a diminuição das emissões de carbono através de incentivos, benefícios tributários e negociações de créditos de carbono. Além da produção do gás que pode diversificar as rotas energéticas, é possível também obter o substrato do processo de digestão

anaeróbica, rico em nutriente e usado comercialmente como biofertilizante. Outro ponto crucial para favorecer a produção do biogás é a diminuição da necessidade de combustíveis fósseis, fortalecendo a segurança energética do país, tornando o uso de fontes locais de energia como rota promissora de independência energética. Assim sendo, a utilização do biogás pode promover o desenvolvimento regional, gerando destino aos resíduos orgânicos, empregos, valorização do setor agroindustrial e efluentes, bem como o incentivo na captura de carbono.

3.1.1 Uso do biogás como vetor energético para microrredes

O uso de biogás como vetor energético para microrredes pode se tornar fator importante quando se fala de diversificação de energia, promovendo a geração de energia local, sustentável e descentralizada, especialmente em áreas rurais ou isoladas. Loboichenko *et al.* (2024) fizeram um estudo do uso do biogás como vetor energético e a aplicação em microrredes, avaliando recursos e rotas alternativas para implementação do biogás na rede elétrica para promover a descentralização do uso energético. Os autores avaliaram parâmetros técnicos e características de microrredes individuais, suas capacidades de produção de biogás, capacidades de armazenamento de biogás, a relação dessas capacidades com parâmetros gerais, bem como as principais fontes de biomassa somando a isso, os autores apresentaram uma análise de modelos matemáticos para cálculos de capacidade de produção e custos de implantação. Diversas microrredes que utilizam biogás em suas operações foram estudadas pelos autores que detectaram que são consideradas principalmente microrredes com capacidade de produção de biogás de até 5 MWh/dia, e a contribuição do biogás em microrredes varia na faixa de 1 a 67 % da capacidade total de produção. A conexão do biogás para compor a fonte de energia em microrredes pode ser um fator favorável para proporcionar o uso do biogás de forma mais valorizado. Para gerar energia elétrica a partir do biogás (FIGURA 2) e possibilitar sua integração à rede, a combustão do biogás é utilizada para acionar motogeradores. Esses motogeradores convertem a energia química do biogás em energia mecânica, utilizando sistemas de pistões ou turbinas. Os sistemas de integração da energia na rede pode ser on-grid (conectado à rede elétrica) ou off-grid (sistema isolado).

FIGURA 2. DIAGRAMA DE CONVERSÃO DE BIOGÁS EM ENERGIA ELÉTRICA



FONTE: A autora

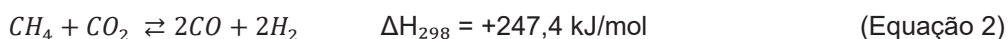
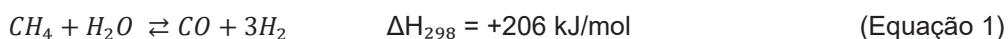
3.1.2 Uso do biogás para produção de gás de síntese/hidrogênio renovável

Outra rota alternativa e promissora é utilização do biogás/biometano para produção de gás de síntese ($H_2 + CO$), uma mistura rica em hidrogênio muito versátil que pode ser usado direto em célula a combustível tipo SOFC (Radenahmad *et al.*, 2020 e Roy *et al.*, 2014) ou produção de hidrocarbonetos renováveis via reação de Fischer-Tropsch (Laan Gerard Pieter, 1999; Sonal *et al.*, 2019). O processo para se obter gás de síntese através do biogás pode ocorrer pelo sistema de reforma. A obtenção de gás de síntese a partir do biogás é um método promissor para reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa, uma vez que o biogás é composto majoritariamente por metano e dióxido de carbono, gases altamente poluentes. Entre as opções para obter gás de síntese por meio de processos de reforma de biogás estão a reforma seco e a reforma a vapor do biometano (processo usa apenas o metano). Todos esses processos ocorrem na presença de um catalisador heterogêneo a temperaturas acima de $700^\circ C$ (Al-Doghachi *et al.*, 2015; Di

Nardo *et al.*, 2024; Ighalo; Amama, 2024; Jung *et al.*, 2021; Nguyen *et al.*, 2024 e Rostrup-Nielsen, 1984).

A rota mais comum para a obtenção de gás de síntese na indústria é a reforma a vapor. Este processo envolve a reação de metano e vapor de água (H₂O) para produzir gás de síntese. Processo bem estabelecido em plantas de gás natural, por exemplo (Oni *et al.*, 2022). A razão molar da mistura (H₂/CO) é de 3:1 (Equação 1), resultando em um maior conteúdo de hidrogênio, o que é vantajoso para uso direto em células a combustível (Van Biert *et al.*, 2020).

Durante o processo de reforma a seco, o metano (CH₄) reage com o dióxido de carbono (CO₂) (Equação 2) em altas temperaturas (700 - 900°C) para produzir gás de síntese (Al-Doghachi *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2022). Esta rota é particularmente interessante porque não requer a remoção do CO₂, aproveitando todo o biogás, evitando custos com tecnologia de refino. Apesar de ser um processo com alta eficiência, os catalisadores usados não são resistentes ao contato com H₂S (Jablonski *et al.* 2015), o que requer pré-tratamento e remoção da impureza assim como nos sistemas de geração de energia por motogeradores.



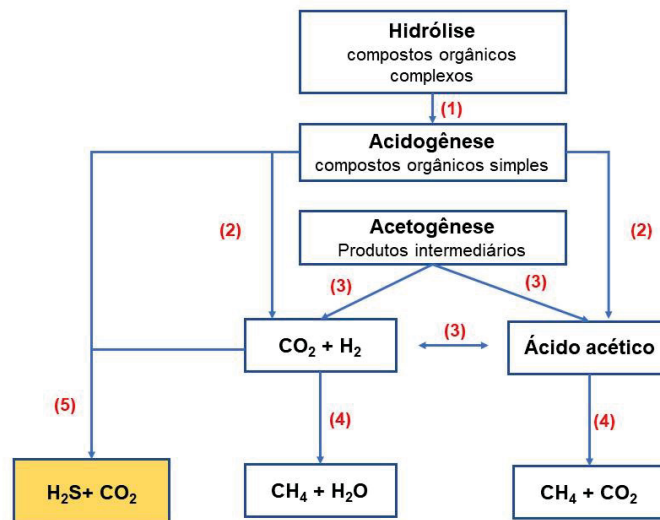
É notável que o uso de biogás para rotas alternativas, como a conversão em eletricidade através de motogeradores e a reforma de biogás/biometano, fornece uma solução otimista quando se trata da busca pela sustentabilidade e mitigação de impactos ambientais e emissões de poluentes, alternativas que favorecem a captura de carbono, tornando o fornecimento de energia ainda mais limpa.

A utilização de biogás em rotas alternativas, como sua conversão em eletricidade por motogeradores e a reforma de biogás/biometano, apresenta uma alternativa relevante para a sustentabilidade. Além de mitigar impactos ambientais e reduzir emissões de poluentes, essas alternativas contribuem para a captura de carbono, tornando o fornecimento de energia ainda mais limpo.

3.2 PRODUÇÃO DO BIOGÁS, SEUS CONTAMINANTES E A IMPORTÂNCIA DA PURIFICAÇÃO

A digestão anaeróbica para produção do biogás ocorre através das seguintes etapas: a hidrólise (1), acidogênese (2), acetogênese (3) e metanogênese (4). A sulfetogênese que ocorre na última (5) etapa produz o H_2S (Ramos Suárez, 2014 e Van *et al.*, 2019). A FIGURA 3 mostra de forma resumida as etapas do processo de produção de biogás. Cada contaminante presente, como sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), siloxanos e compostos orgânicos voláteis (COVs), pode prejudicar o uso do biogás ao comprometer a eficiência dos processos de reforma e uso do biogás na produção direta de energia. Os contaminantes podem afetar também células a combustíveis do tipo SOFC, aumentando custos de produção com reparos de equipamentos e processos de regeneração. O H_2S , por exemplo, é corrosivo e pode causar a corrosão de motores e turbinas, enquanto os siloxanos podem formar depósitos abrasivos que reduzem a vida útil de componentes mecânicos. A purificação do biogás é importante, pois impureza com alto teor de toxicidade como o H_2S pode promover grandes prejuízos durante sua exposição em processos de conversão e uso do biogás. É inevitável a presença de impurezas no biogás, cuja composição varia de acordo com o substrato utilizado no processo de digestão anaeróbica, como resíduos agrícolas, dejetos animais ou lodo de esgoto, o que leva a diferentes proporções de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e contaminantes (Angelidaki *et al.*, 2018; Bak *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2022; Srichat *et al.*, 2017). Portanto, a purificação do biogás, principalmente a remoção do sulfeto de hidrogênio, é crucial para o uso eficiente do biogás, tornando-o mais atrativo na geração de energia e produção de biocombustíveis avançados.

FIGURA 3. DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS



FONTE: Adaptado de Ramos Suárez (2014)

O sulfeto de hidrogênio (H_2S), formado na etapa 5, é um gás que ao entrar em contato com a umidade torna-se altamente corrosivo, além de ser tóxico e prejudicial à saúde, no caso de inalação (Oliveira *et al.*, 2022), mesmo sem umidade o gás ainda é prejudicial, pois pode favorecer a formação de sulfetos metálicos. Alguns problemas relevantes causados por H_2S em equipamentos são, corrosão em compressores, tanques de armazenamento de gás e motores e formação de SO_x que pode ser convertido em ácido sulfúrico e causar chuva ácida (Budzianowski, 2012; Gutiérrez Ortiz *et al.*, 2014; Liu; Wang, 2017 e Scheufele *et al.*, 2021).

Além do metano e dióxido de carbono, há outros compostos contidos no biogás, como: vapor de água, compostos orgânicos voláteis (VOCs), amônia, siloxanos e sulfeto de hidrogênio (H_2S) (Kuo; Dow, 2017 e Nyamukamba *et al.*, 2020). A TABELA 1 abaixo descreve as concentrações dos principais gases contidos no biogás.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS IN NATURA.

Componentes					Autores
CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	NH ₃	Siloxano	
55-65	30-45	<4000	-	-	Srichat <i>et al.</i> (2017)
47-65	30-40%	10,000	-	16 – 400 (mg/cm ³)	Shen <i>et al.</i> (2018)
55-65	30-40	50-10,000	-	10 -140 (mg/cm ³)	Zhang <i>et al.</i> (2021)
~54.9	~39	400-1000	30-53 (mg/cm ³)	-	Calbry-Muzyka <i>et al.</i> (2022)
40-75	15-60	50 - 20000	0 - 100 ppm	200 ppm	Duma <i>et al.</i> (2024)
35-75	25-60	5000	1000 ppm	-	Das <i>et al.</i> (2022)
50-75	25-50	0-3,0×10 ⁴			Goswami <i>et al.</i> (2016)
55-70	30-45	500-4000	100-800 ppm		Alves <i>et al.</i> (2013)
60-80	40-20	1000-3000	100- 800 ppm		Effendi <i>et al.</i> (2005)
49,3-81,3	18,7- 50,7	~ 3300			Kafle; Kim (2013)
55-62	45-38	140,6	5-100 ppm	-	Amon <i>et al.</i> (2007)
50-80	20-50	1000 - 8000	5~100 ppm	-	Roozitalab <i>et al.</i> (2023)

Após a produção do gás, é necessário que ocorra a remoção ou diminuição de alguns contaminantes como H₂S, NH₃ e siloxanos, seguidamente, o combustível pode ser empregado para fornecimento de energia elétrica, térmica e produção de gases com maior valor agregado como o hidrogênio (H₂) (Alves *et al.*, 2013 e Oliveira *et al.*, 2022).

A purificação do biogás além de preservar a vida útil do equipamento, como caldeiras e tubulações, amplia a aplicação do biogás, que na sua forma bruta, possui aplicações limitadas, pois reduzem seu poder calorífico, causam corrosão em equipamentos, geram depósitos abrasivos em motores e diminuem a eficiência da combustão (Abatzoglou; Boivin, 2009; Alves *et al.*, 2023 e Nyamukamba *et al.*, 2020). Deste modo, há diversas alternativas e tecnologias para remoção de impurezas do biogás (Oliveira *et al.*, 2022), proporcionando as indústrias deste setor alternativas

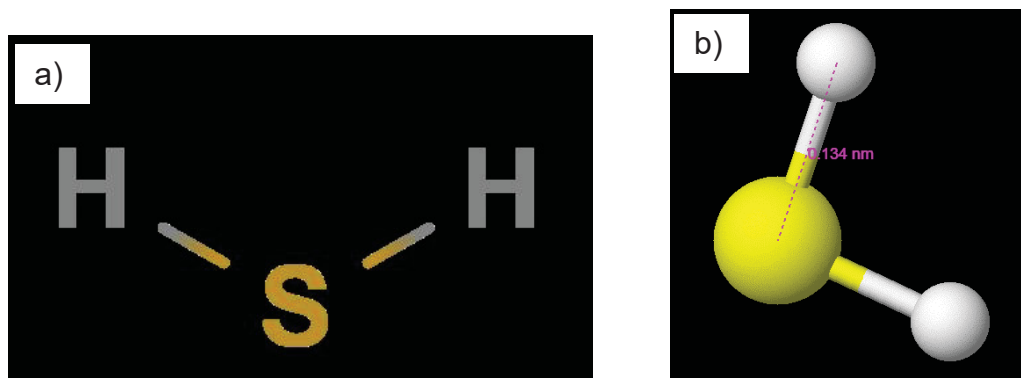
assertivas para purificação do biogás de acordo com destinação do produto. Na maioria das vezes o uso de apenas uma técnica não é suficiente, sendo necessário a combinação de duas ou mais. Algumas dessas possuem elevados custos de implantação, havendo a necessidade de desenvolvimento de metodologias para diminuir os custos de forma significativa, a fim de tornar o uso do biogás purificado viável para o mercado.

O processo de purificação do biogás pode ocorrer por métodos químicos e/ou físicos e biológicos e está relacionado ao composto que será removido (Oliveira, *et al.*, 2022 e Ryckebosch *et al.*, 2011). Algumas técnicas são comumente usadas para purificação do biogás, sendo elas: adsorção com carvão ativado (Castrillon *et al.*, 2016), separação por membranas Cerveira *et al.* (2018), absorção química (Pallavicini *et al.*, 2023), filtros biológicos e outros (Nagendranatha Reddy *et al.*, 2019 e Zhang *et al.*, 2020).

3.3 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

3.3.1 Propriedades físico-químicas do H₂S e o ciclo global do enxofre

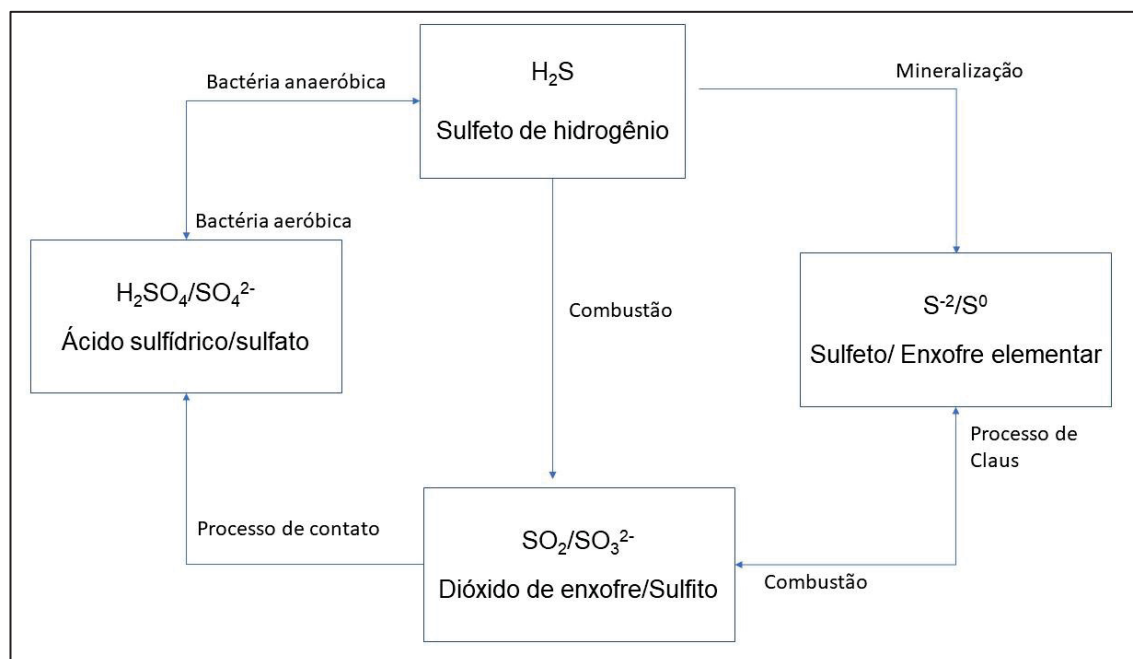
O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás cujo a massa molecular é de 34,08 g/mol, ligeiramente mais denso do que o ar (28,8 g/mol), que pode ser encontrado tanto na natureza como em ambientes industriais e caracteriza-se pelo seu forte odor, corrosividade e toxicidade. Sua produção ocorre através de uma variedade de mecanismos, que podem incluir processos físico-químicos, como reações de troca de energia e alterações na estrutura molecular, bem como processos microbiológicos, envolvendo a atividade de microorganismos que catalisam transformações químicas específicas, como é o caso da digestão anaeróbica. Se tratando da estrutura, o H₂S possui geometria angular (FIGURA 4), um diâmetro cinético de aproximadamente 0,36 nm (Matteucci *et al.*, 2006), comprimento da ligação de 0,134 nm e ângulo de ligação de 92,4° (Tsuji *et al.*, 2002).

FIGURA 4. APRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA (a) E TAMANHO DA MOLÉCULA DE H₂S (b).

FONTE: Adaptado de Legon; Waclawik (1999)

A FIGURA 5 demonstra a participação do sulfeto de hidrogênio no ciclo global do enxofre, atuando como um intermediário importante nesse processo. O ciclo global do H₂S é um processo natural que engloba a produção, distribuição e remoção desse gás tóxico na atmosfera e nos ecossistemas. O enxofre pode ser encontrado de diversas formas como: (SO₄²⁻), sulfeto (S²⁻) e sulfito (SO₃²⁻). A combustão de combustíveis fósseis e biomassa libera dióxido de enxofre (SO₂), que se oxida a sulfato na atmosfera pode ocasionar problemas ambientais graves (Lum *et al.*, 2023) como declínios no pH de corpos de água marinhos e não marinhos, aumentando ligeiramente a acidificação dos oceanos e da água doce (Rubin *et al.*, 2024). No solo e em sedimentos, o sulfato é reduzido a sulfeto por bactérias anaeróbicas (Wang *et al.*, 2024). Em ambientes aeróbicos, o sulfeto é oxidado de volta a sulfato por bactérias (Yurtsever *et al.*, 2016). Desta maneira, o enxofre é um composto que possui importância para equilíbrios dos solos, mas é preciso ter atenção quando se trata de emissões, descarte e liberação sem tratamento prévio. importante destacar que o fluxograma abordado aponta formação simplificada dos compostos e podem envolver etapas intermediárias e condições específicas para ocorrerem de maneira eficiente.

FIGURA 5. PARTICIPAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO NO CICLO GLOBAL DO ENXOFRE.



FONTE: Adaptado de Malone Rubright *et al.* (2017)

3.3.2 Sulfeto de hidrogênio: impactos na saúde humana, ambientais e industriais

O impacto causado por H_2S em dispositivos de conversão térmica ou termo catalítico de biogás é tão intensa que mesmo em concentrações extremamente baixas (10-100 ppm) o gás pode ter um efeito negativo na saúde humana quando presente em espaços confinados (Wang *et al.*, 2022). Pesquisas apontam que a exposição crônica a baixos níveis de H_2S (10 ppm) é uma das principais causas de problemas respiratórios tanto em crianças quanto em adultos (Begi *et al.*, 2024; Duc *et al.*, 2020; Haouzi *et al.*, 2016 e Sonobe *et al.*, 2015). Além disso apresenta grande risco de poluição ambiental, quando liberado na atmosfera (Abatzoglou; Boivin, 2009). O H_2S em contato com a umidade ou caso seja oxidado a dióxido de enxofre (SO_2), pode ser convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) e essa emissão na atmosfera pode provocar a formação de chuva ácida (Koenig; Dehn, 2016).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é conhecido por ser tóxico e pode ter impactos adversos na saúde humana (Lewis; Copley, 2015), na vida aquática e na biodiversidade em geral (Septiariva; Suryawan, 2021). O impacto causado por H_2S

aos seres humanos quando ocorre a exposição aguda pode ser severo (Haouzi *et al.*, 2016), causando irritação nos olhos, nariz e garganta, resultando em sintomas como lacrimejamento, tosse, dificuldade respiratória e até mesmo asfixia em casos extremos (Gorguner; Akgun, 2010), e em alguns casos há a necessidade de intervenção médica (Haouzi *et al.*, 2016)

No ambiente aquático, o sulfeto de hidrogênio possui propriedades tóxicas que afetam várias espécies de peixes e outros organismos aquáticos (Rubin *et al.*, 2024 e Singh *et al.*, 2022). A exposição a altas concentrações de H_2S na água pode ter efeitos adversos sobre a sobrevivência, crescimento e reprodução dessas espécies (Bergstedt; Skov, 2023; Riesch *et al.*, 2015 e Torrans; Clemens, 1982). Além disso, em corpos d'água, pode causar alterações na composição e diversidade da comunidade biológica. Da mesma forma, quando o composto é descartado de maneira inadequada, também podem ocorrer efeitos negativos nos solos e nas plantas (Ausma; De Kok, 2019 e Koutika, 2022).

Quando se trata de processos industriais, o H_2S é igualmente desfavorável, pois impacta diretamente a eficiência dos sistemas operacionais e afeta os custos operacionais. O envenenamento por H_2S em catalisadores acontece quando esse gás fica adsorvido na superfície do material, impedindo sua função e reduzindo sua eficiência. Isso pode levar à perda de desempenho e encurtar a vida útil do catalisador. Para evitar esses danos, é fundamental remover o H_2S antes que ele entre em contato com o catalisador. A TABELA 2 destaca alguns efeitos causados pelo H_2S em processos de reforma do biogás e biometano durante o processo de produção de gás de síntese. A tabela evidencia o impacto negativo causado pela impureza contida no gás de entrada durante processos de reforma. O impacto é direto nos catalisadores, com causas como desativação por envenenamento e sequencialmente formação de coque. Com redução acentuada na conversão de metano, de 93% para 18% com 20 ppm de H_2S . Na reforma a vapor, as concentrações de H_2S diminuíram o tempo de reação em até 10,8% e 4,5%, indicando uma interferência no processo. Na reforma autotérmica, o catalisador foi rapidamente desativado, com uma perda significativa de eficiência nos primeiros minutos. Esses resultados destacam a necessidade de estratégias eficazes para mitigar o impacto corrosivo e desativante do H_2S nos processos catalíticos.

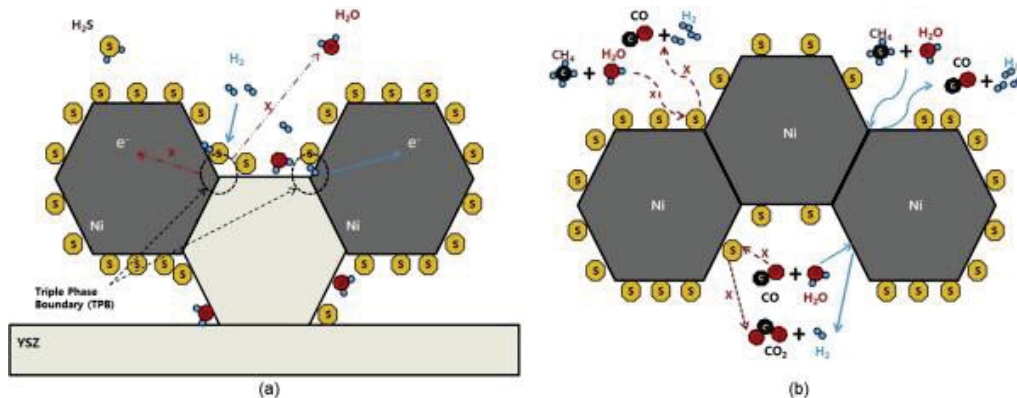
TABELA 2. EFEITOS DO H₂S EM PROCESSOS DE REFORMA DO BIOGÁS/BIOMETANO

Catalisador	Concentração de H ₂ S	Efeito do H ₂ S	Ref.
Reforma a seco	10 ppm	Experimentos foram conduzidos a 700 e 800 °C com 5 e 10 ppm de H ₂ S em um biogás sintético com razões CH ₄ /CO ₂ de 1,5 e 2,0. O envenenamento e a desativação do catalisador aumentaram com a concentração de H ₂ S devido à adsorção de enxofre na superfície metálica. A redução na eficiência foi de cerca de 20%.	Pawar <i>et al.</i> (2017)
	2 and 50 ppm	Os testes dos catalisadores foram realizados em um reator tubular a 750 °C e 1 atm, tanto na ausência quanto na presença de H ₂ S (2 ppm e 50 ppm). Os resultados sugeriram que, a 750 °C, o H ₂ S poderia potencialmente se decompor em H ₂ e enxofre elementar em todos os catalisadores. A desativação do catalisador bimetálico foi principalmente causada pela formação de espécies de sulfato.	Akansu <i>et al.</i> (2022)
	20 ppm	Os catalisadores Ni-MgAl, NiCo-MgAl, Ni-MgAl@CeO ₂ e NiCo-MgAl@CeO ₂ foram testados com 20 ppm de H ₂ S em biogás sintético (CH ₄ /CO ₂ = 1:1). Sem H ₂ S, todos os catalisadores alcançaram cerca de 93% de conversão de CH ₄ . Com H ₂ S, a atividade caiu rapidamente para 80% e, após alguns minutos, para 18% devido ao envenenamento e sinterização. Após a remoção de H ₂ S, a conversão de CH ₄ aumentou ligeiramente, de 18% para 23%, por dessorção/hidrogenação do enxofre.	Das <i>et al.</i> (2023)
Reforma a vapor	150, 350, 500 and 1,000 ppm	Efeito do H ₂ S na reforma a vapor com sorção aprimorada de biogás usando um catalisador Pd/Ni-Co e dolomita como sorvente de CO ₂ . As concentrações de H ₂ S utilizadas foram 150, 350, 500 e 1000 ppm. As concentrações de 500 e 1000 ppm reduziram o tempo de reação em aproximadamente 10,8% e 4,5%, respectivamente, ao longo de um período de 40 minutos.	Capa <i>et al.</i> (2023)
	0 - 200 ppm	O impacto do envenenamento por enxofre foi avaliado nos catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ e Ni/Mayenite. Observou-se que 10 ppm de H ₂ S causam a desativação completa do catalisador e reduzem a conversão de metano.	Hernandez <i>et al.</i> (2019)

Reforma autotérmica	50, 100 and 200 ppm	Um gás sintético contendo $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{O}_2=1:0.66:0.33:0.2$ foi utilizado para avaliar o efeito do H_2S na reforma autotérmica, usando catalisadores de NiO e $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. A atividade dos catalisadores diminuiu de 45 a 51% devido ao envenenamento por compostos de enxofre. Em ambas as condições, a ativação ocorre muito rapidamente, nos primeiros minutos da reação, uma vez que o H_2S é preferencialmente adsorvido nos sítios de níquel mais ativos do catalisador, causando uma redução significativa na atividade catalítica, especialmente no início.	Wachter <i>et al.</i> (2021)
---------------------	---------------------	---	------------------------------

Envenenamento e impactos negativos também podem ser observados em outros processos industriais. Estudos avaliando a influência do sulfeto de hidrogênio em células a combustíveis, principalmente as do tipo SOFC, também são investigadas e autores destacam problemas como desativação e perda de eficiência nas células, reduzindo a condutividade elétrica, degradando o ânodo e comprometendo os materiais de vedação (Sapountzi *et al.*, 2015 e Yoshizumi *et al.*, 2012). A FIGURA 6 destaca o esquema de efeito de envenenamento por enxofre.

FIGURA 6. ESQUEMA DO EFEITO DE ENVENENAMENTO POR ENXOFRE EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL



FONTE: Adaptado de Vahc *et al.* (2014)

De acordo com a FIGURA 6, o H_2S afeta os sistemas SOFC ao impactar a eletroquímica do processo e a reação de reforma interna no ânodo quando o enxofre adsorve na superfície de níquel do ânodo, bloqueando os locais de reação eletroquímica e danificando a microestrutura do ânodo (Maza *et al.*, 2021 e Papurello *et al.*, 2016), interrompendo o fluxo de íons e elétrons, impedindo que o hidrogênio atinja a área de tripla fronteira (TPB) (Tabish *et al.*, 2022) que é a região onde as três fases distintas se encontram (um sólido, um líquido e um gás) (Xu *et al.*, 2022) e

prejudicando a reação eletroquímica. Além disso, o enxofre na superfície do ânodo também bloqueia os locais de reação para a reforma interna direta e a reação de deslocamento de gás-água (Maza *et al.*, 2021).

Diante disso, rotas alternativas para reduzir e controlar a exposição ao sulfeto de hidrogênio devem ser adotadas, com desenvolvimento de tecnologias para a remoção desta impureza, a fim de reduzir os custos operacionais causados por danos e aumentar a eficiência do processo. A adoção de soluções avançadas para o tratamento e controle do sulfeto de hidrogênio não só contribui para a segurança e sustentabilidade ambiental, mas também pode promover avanços significativos nas aplicações de processos industriais, resultando em aumento da vida útil de equipamentos e melhorias operacionais.

3.3.3 Processos utilizados na remoção do H₂S

Quando o objetivo é a valorização do biogás para fornecimento de energia ou formação de biometano, elevados graus de pureza em relação à contaminação de H₂S é exigido, dessa forma, técnicas para remoção completa ou redução significativa do H₂S no biogás são cruciais e é possível descrever algumas tecnologias.

Por rotas biológicas ocorre na maioria das vezes com a utilização de microrganismos, que podem remover o H₂S de forma seletiva e eficiente transformando-o em enxofre elementar (Mehta-Kolte *et al.*, 2017), um importante elemento químico que, em condições adequadas, pode ser facilmente reciclado e destinado a diversas aplicações industriais. Os reatores que são comumente usados para remoção do H₂S, são o filtro de biotrickling (BTF), biofiltro e bioscrubber (Barbusinski *et al.*, 2017 e Rene *et al.*, 2012). O BTF pode tratar com eficiência uma mistura de poluentes (H₂S, compostos de enxofre reduzidos, VOCs) simultaneamente (Nagendranatha Reddy *et al.*, 2019). O BTF possui grande potencial de remoção de H₂S gerando como principal produto da dessulfurização o enxofre elementar (Li *et al.*, 2015 e Valle *et al.*, 2018).

Os processos biológicos possuem custos baixos com relação aos processos físico-químicos, evitando alto consumo de reagentes, emissão e descarte de poluentes gerados durante o processo de tratamento (Cano *et al.*, 2018), porém uma de suas desvantagens são os processos com cinética lenta e desta forma, a eficiência

de remoção do contaminante normalmente é menor em comparação com outros métodos.

Tendo em vista a necessidade de eficiência e rapidez dos processos físico-químicos, algumas indústrias optam por essa versatilidade em que, as principais técnicas são: absorção, adsorção e separação por membranas.

A absorção consiste no contato entre um líquido e o composto que será removido, isto é, o contato entre o líquido e a fase gasosa (Borges; Bastos, 2013). Geralmente a remoção do gás, mais precisamente o H_2S , envolve a formação de ligações entre soluto e solvente, caracterizando um processo reacional. Solventes como NaOH, $FeCl_2$ e $Fe(OH)_3$ são utilizados para remover H_2S . NaOH e $FeCl_2$ reagem com H_2S formando precipitados insolúveis (Na_2S , NaHS, FeS) que não podem ser regenerados, mas podem ser removidos (Kucka *et al.*, 2003 e Schiavon Maia *et al.*, 2017).

A adsorção é um método eficaz que proporciona alta eficiência e envolve a utilização de materiais porosos, como carvão ativado, zeólitas, ou óxidos metálicos, que possuem uma alta área de superfície para capturar e reter moléculas de sulfeto de hidrogênio a partir de uma corrente gasosa (Abatzoglou; Boivin, 2009; Balsamo *et al.*, 2016; Bülow, 2016; Olajire, 2010; Seredych; Bandosz, 2011 e Stawiński *et al.*, 2017). Essa técnica consiste na remoção de um composto em forma gasosa ou líquida (adsorvatos) através da transferência de massa para um material sólido (adsorvente) (Madani *et al.*, 2015).

A TABELA 3, demonstra as principais técnicas de remoção do H_2S e a eficiência de remoção.

TABELA 3. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE H₂S E SUA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Técnicas	Material usado	Eficiência de remoção de H ₂ S (%)	Capacidade de remoção (mg g ⁻¹)	Referência
Adsorção	Zeólita	94		Pourzolfaghar; Ismail (2013)
Adsorção	Carvão ativado	98		Ma <i>et al.</i> (2006)
Adsorção	Carvão ativado impregnado Na(1%), Mg(1%), Ca(1%)		7,67	Bak <i>et al.</i> (2019)
Adsorção	Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)		0,682	Janetaisong <i>et al.</i> (2017)
Adsorção	Lodo de esgoto tratado termicamente (700°C)		7,26	Gutiérrez Ortiz <i>et al.</i> (2014)
Absorção	Solução de Fe-EDTA	98 – 99 (%)		Schiavon Maia <i>et al.</i> (2017)
Absorção	Membrana fluoreto polivinilideno (PVDF)	60,27 (%)		Tantikhajorngosol <i>et al.</i> (2019)
Absorção	Solução aquosa de N-Metildietanolamina	95 (%)		Tian <i>et al.</i> (2019)
Biológica	Filtro biotrickling aeróbico (BTF)	95 a 100 (%)		Zhang <i>et al.</i> (2020)
Biológica	Sistema de filtro biológico (Polietileno PEAD)	> 95 (%)		Vikromvarasiri; Pisutpaisal (2016)
Biológica	Biofiltração	até 1000 ppmv		Jaber <i>et al.</i> (2017)

As técnicas de adsorção mostram uma ampla gama de eficiência, com o carvão ativado atingindo a maior eficiência de 98% (Ma *et al.*, 2006), enquanto o óxido férrico e o carvão ativado impregnado removeram cerca de 0,682 mg g⁻¹ e 7,67 mg g⁻¹, respectivamente (Bak *et al.*, 2019 e Janetaisong *et al.*, 2017). Na absorção, soluções como Fe-EDTA e N-Metildietanolamina demonstram alta eficiência, variando de 95% a 99% (Schiavon Maia *et al.*, 2017 e Tian *et al.*, 2019), enquanto a membrana de PVDF apresenta uma eficiência menor de 60,27% (Tantikhajorngosol *et al.*, 2019). As técnicas biológicas, como o filtro biotrickling aeróbico e o sistema de filtro biológico,

oferecem as maiores eficiências de remoção, com valores superiores a 95% e até 1000 ppmv em biofiltração (Jaber *et al.*, 2017; Vikromvarasiri; Pisutpaisal, 2016 e Zhang *et al.*, 2020). Assim, as técnicas biológicas e de absorção com soluções específicas demonstram ser as mais eficazes na remoção de H₂S, enquanto a eficiência das técnicas de adsorção varia consideravelmente dependendo do material utilizado. Apesar da alta eficiência nos processos biológicos, algumas desvantagens como condições especiais para cultivos das bactérias. Diante o exposto, tecnologias que permitem uso de matérias com sínteses controladas e de fácil reprodução são mais interessantes para processos de remoção de impurezas.

3.4 ADSORÇÃO

Quando um gás (adsorbato) é transferido para a superfície de uma fase sólida, comumente conhecido como adsorvente, denomina-se de adsorção (Ruthven, 1984). A interação entre as moléculas e a fase sólida pode ser descrita por diferentes tipos de interações, sendo elas: ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e forças de Van der Waals (Hosseinpour *et al.*, 2013 e Liu *et al.*, 2005). O processo de adsorção pode ocorrer por dois métodos: físicos e químicos, denominados de fisissorção e quimissorção, respectivamente.

A fisissorção ocorre quando a ligação entre o adsorbato e o adsorvente envolve uma ligação relativamente fraca, como as forças de Van der Waals (Le *et al.*, 2012). E a quimissorção acontece quando as moléculas das duas fases envolvidas, ao se ligarem, compartilham elétrons (Muscat; Newns, 1978). Na quimissorção a interação adsorbato-adsorvente é bem mais intensa em comparação a fisissorção (Calvi *et al.*, 2016).

A seleção do adsorvente é um fator importante em um processo de adsorção, tendo em vista que se faz necessário que o material selecionado apresente um bom desempenho tanto em termos de equilíbrio quanto em relação à cinética de adsorção (Tadini *et al.*, 2016). Algumas propriedades do adsorvente podem afetar diretamente a capacidade e a taxa de adsorção, como área superficial específica, tamanho e volume de poros, densidade, tamanho das partículas, e grupos funcionais presentes na superfície (Jia *et al.*, 2002; Schaffner *et al.*, 2022 e Zhao *et al.*, 2019).

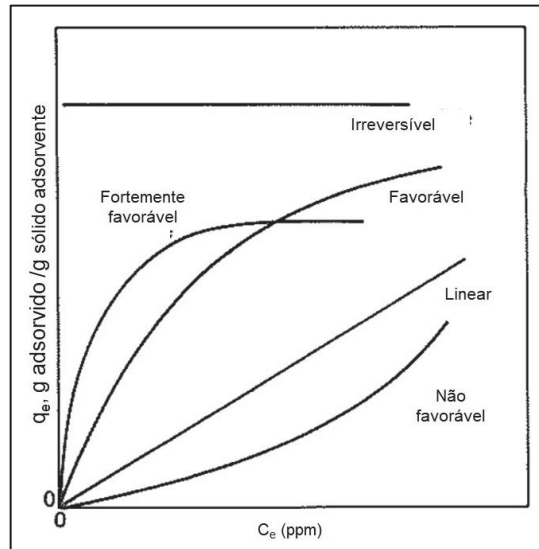
3.4.1 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção refere-se ao estado em que a taxa de adsorção de uma substância na superfície de um adsorvente e corresponde à capacidade máxima de adsorção para uma determinada concentração de adsorvato em uma fase fluida específica, influenciada por fatores como temperatura, pressão e o tipo de material adsorvente. Assim sendo, a quantidade de substância adsorvida permanece constante ao longo do tempo, atingindo um equilíbrio dinâmico.

Para descrever o equilíbrio de adsorção, são utilizados o conceito de isoterma de adsorção, uma relação matemática que expressa a quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente em função da concentração ou pressão da substância na fase líquida ou gasosa, sem variação de temperatura (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). A condição de equilíbrio é afetada por variáveis de processo, como temperatura, concentração no fluido (pressão, no caso de gases), natureza e propriedades do adsorvente, concentração do adsorbato (Tadini *et al.*, 2016). Desta forma, os perfis de isotermas de equilíbrio de adsorção são determinados em função da quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente (q_e) e da quantidade de adsorvato na fase fluida (C_e).

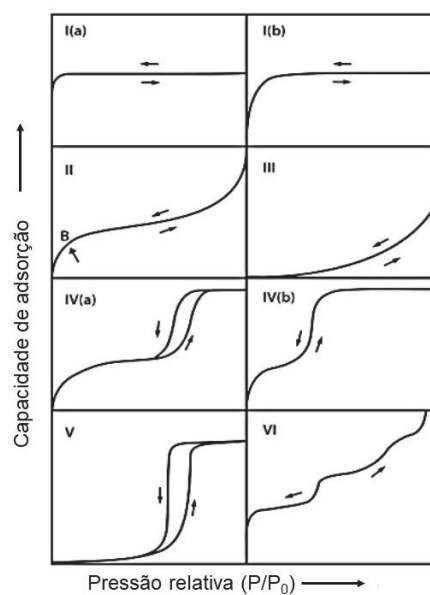
As isotermas são classificadas como fortemente favorável, favorável, linear e não favorável; estas classificações estão representadas na FIGURA 7 (McCabe *et al.*, 1993)). As classificações dos tipos de isotermas são definidas da seguinte maneira: fortemente favorável, onde a quantidade adsorvida tende ao infinito; lineares, onde a massa de adsorvato retida por unidade de massa é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida; favorável, onde a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta em relação à baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida; irreversível, onde a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida; e não favorável, onde a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente é baixa, independentemente da alta concentração de equilíbrio na fase fluida.

FIGURA 7. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

FONTE: Adaptado de McCabe *et al.* (1993)

As isotermas de adsorção podem ser obtidas, de forma experimental, quando o adsorvente é saturado por um gás, observando a variação de pressão ($P/P_0 = 1$), normalmente o gás adsorvido é o nitrogênio (N_2) e posteriormente dessorvido, esse processo é denominado de fisissorção de N_2 . As classificações das isotermas de adsorção/dessorção de gases e das histereses conforme a IUPAC (Thommes *et al.*, 2015) estão representadas nas FIGURAS 8 e 9.

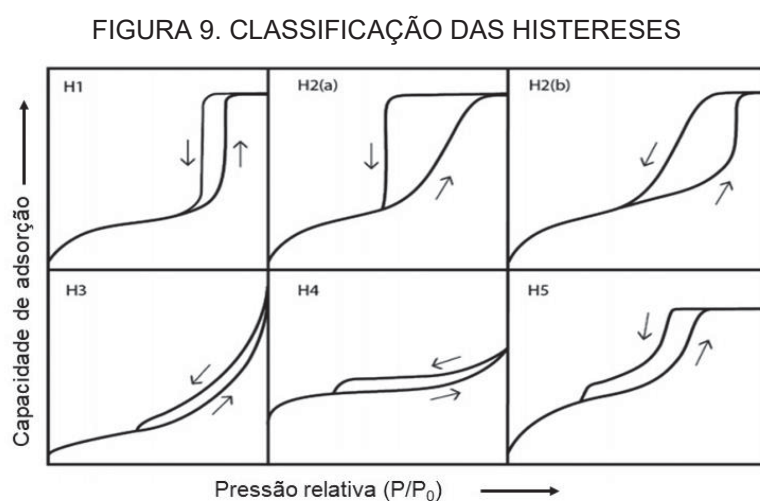
FIGURA 8. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO

FONTE: Thommes *et al.* (2015)

As isotermas do tipo I se aplicam a materiais com características microporosas (Thommes *et al.*, 2006). As do tipo II estão associadas a adsorventes não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo III são atípicas, mas são formadas pela afinidade entre as moléculas de gases diferentes. Isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos; esta isoterma se caracteriza pela baixa variação da pressão relativa e o aumento brusco do volume adsorvido.

As isotermas do tipo IVa apresentam condensação capilar seguida por histerese, o que ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. As isotermas do tipo IVb são encontradas em adsorventes com mesoporos de menor diâmetro, tais como os cônicos e cilíndricos que possuem extremidades fechadas. De modo geral, as isotermas do tipo VI são caracterizadas por uma adsorção gradual da multicamada, que é associada a superfícies não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variação do tipo II (Thommes *et al.*, 2006).

Isotermas do tipo V são pouco comuns e são observadas em adsorção em materiais porosos. Estas isotermas estão relacionadas às isotermas do tipo III, onde a interação adsorbato-adsorvente é fraca, mas a saturação dos poros também é possível, com o aumento da pressão relativa até um certo limite. Isso resulta em um valor máximo de adsorção para altos valores de P/P_0 (Thommes *et al.*, 2015). A FIGURA 9 classifica os tipos de histereses das isotermas.



FONTE: Thommes *et al.* (2015)

Ao caracterizar sólidos porosos usando adsorção gasosa é comum observar fenômenos de histerese (Silvestre-Albero *et al.*, 2012). A histerese de adsorção é descrita pela teoria da condensação capilar, que está normalmente associada à condensação em mesoporos e é observada na faixa de adsorção em multicamadas. Isso significa que a curva de dessorção não é coincidente com a curva de adsorção (Webb; Orr, 1997). As principais histereses estão descritas na figura 9 e estas também são classificadas por tipos. De acordo com a IUPAC (1985) as classificações de histerese são H1, H2 (a), H3 e H4. No entanto, essa classificação foi ampliada devido às descobertas mais recentes, segundo (Thommes *et al.*, 2015).

Em virtude disso, diversos modelos de isotermas foram propostos para representar o equilíbrio em processos de adsorção, como os modelos de Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Barona *et al.*, 2005).

A isoterma de Langmuir é um modelo matemático desenvolvido para descrever a adsorção de moléculas em superfícies sólidas, em sistemas onde ocorre a formação de monocamadas devido a adsorção de moléculas e não há interação entre as partículas adsorvidas. Este modelo considera as seguintes hipóteses: (a) sítios ativos têm a mesma atividade (energeticamente equivalente); (b) não há interações entre as espécies adsorvidas; (c) adsorção ocorre em monocamada sobre superfície homogênea ((Langmuir, 1918). A equação da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3.

$$Q_e = \frac{q_{max}bC_{eq}}{1+C_{eq}} \quad \text{(Equação 3)}$$

em que:

- i. Q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g⁻¹);
- ii. q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);
- iii. b é referente a constante de Langmuir;
- iv. C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase fluida (mg L⁻¹).

O modelo Langmuir pode ser representado de forma linear e não linear, através de várias transformações matemáticas (Kumar; Sivanesan, 2005), cada modelo matemático pode ser estudado conforme a necessidade na análise de dados.

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a estabelecer uma relação matemática entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, utilizando um modelo baseado em observações empíricas (Zhou *et al.*, 2012) e é um modelo alternativo ao proposto por Langmuir. O modelo é baseado nos seguintes aspectos: (a) superfície heterogênea; (b) existe interação entre as moléculas adsorvidas; (c) as camadas são independentes e sem interação entre elas (Freundlich, 1907 e Nascimento *et al.*, 2014).

A equação da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 4

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

- i. K_F é a constante de Freundlich, está relacionada com a capacidade de (mg g^{-1});
- ii. n é um parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que podem afetar o processo, reflete a intensidade ou a favorabilidade da adsorção ($n < 1$: desfavorável; $n > 1$: favorável; $n = 1$: linear).

Assim sendo, se $n < 1$, as energias de ligação aumentam com a densidade superficial; se $n > 1$, as energias de ligação diminuem com a densidade superficial e quando $n = 1$, todos os locais de superfície são equivalentes) (Reed; Matsumoto, 1993) .

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), proposto em 1938 como uma extensão do modelo de Langmuir, sugere que não há limites para o número de camadas que podem se formar na superfície do adsorvente. O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses: (a) a adsorção ocorre em múltiplas camadas; (b) cada camada de adsorvato atinge seu próprio equilíbrio de adsorção e dessorção.; (c) adsorção e a dessorção ocorrem simultaneamente, e o equilíbrio é atingido quando as taxas de adsorção e dessorção são iguais para cada camada (Brunauer *et al.*, 1938). O modelo matemático proposta para isoterma B.E.T é representado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L) C_{eq})} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

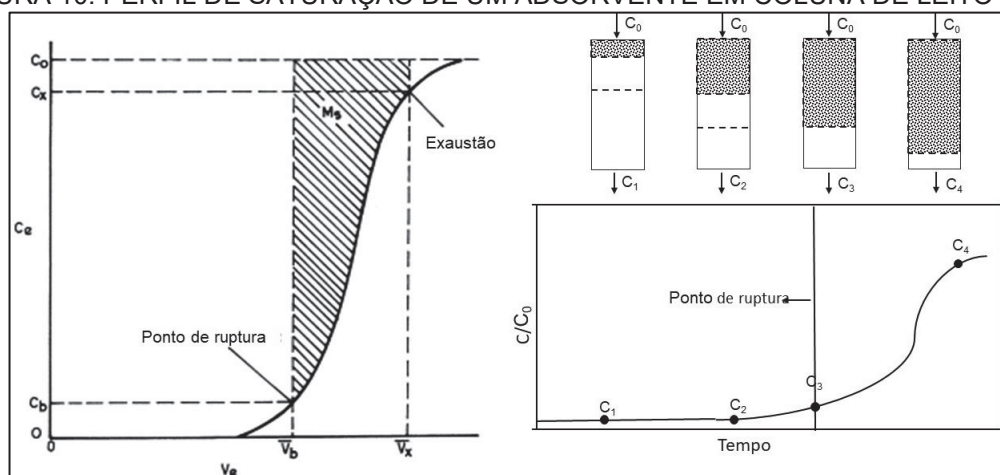
- i. q_m é a quantidade de amostra adsorvida nos sítios ativos e disponíveis da superfície do material (em monocamada) (mg g^{-1});
- ii. K_s é a constante de equilíbrio da monocamada (L mg^{-1});
- iii. K_L é a constante de equilíbrio da multicamada (L mg^{-1}).

3.4.2 Sistema de adsorção em regime contínuo

Os sistemas de adsorção em regime contínuo utilizam colunas de leito fixo que operam por meio de ciclos de regeneração (Borba *et al.*, 2006). O leito de adsorção é composto por uma coluna na qual o adsorvente é empacotado, formando um leito fixo (Do Nascimento, 2019). O gás flui pela coluna, alterando sua concentração à medida em que entra em contato com o adsorvente, caso possua afinidade pelo sólido. Dependentemente do processo de adsorção, o adsorvente pode diminuir sua capacidade de adsorção durante um determinado tempo, e isso pode ser influenciado pela pressão, temperatura, características do gás e do material adsorvente.

A curva de ruptura refere-se ao padrão de adsorção em um leito fixo preenchido com um adsorvente de granulometria específica, inicialmente livre de contaminantes. Essa relação é representada graficamente por C/C_0 em função de t , onde C/C_0 representa a razão entre a concentração na saída da coluna e a concentração inicial, e t representa o tempo de fluxo do fluido através da coluna (De Franco *et al.*, 2017). Ao analisar o tempo de ruptura (FIGURA 10), observa-se o momento em que o adsorvente deixa de adsorver o adsorbato, resultando na liberação gradual do gás em quantidades reduzidas até que a coluna esteja completamente saturada.

FIGURA 10. PERFIL DE SATURAÇÃO DE UM ADSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO.



Fonte: Adaptado de Gupta (2000); Memlak (2021) e Shahalam *et al.* (1997)

Quando o processo de adsorção ocorre de forma ideal, a remoção do adsorbato acontece na primeira etapa (C_1). O contaminante entra em contato com adsorvente, ficando retido no material. A medida em que a coluna começa a saturar, uma quantidade de contaminante é liberado. Quando concentração do adsorbato na saída da coluna for igual ou superior a 5% (C_3), considera-se a ruptura do leito, já a saturação (exaustão) ocorre quando a concentração do adsorbato for maior que 90% (C_4) (Memlak, 2021). No entanto, a fim de cumprir os limites de contaminantes estabelecidos pela legislação ambiental, é recomendável que as colunas de leito fixo não sejam operadas além do ponto de ruptura (Do Nascimento, 2019).

3.5 MATERIAIS ADSORVENTES A BASE DE CARBONO PARA REMOÇÃO DO H_2S

Os materiais adsorventes possuem características texturais, como tamanho e distribuição dos poros, elevada área superficial, que podem proporcionar uma alta capacidade de adsorção. Portanto, a seleção do adsorvente requer um estudo detalhado dessas características para garantir sua eficiência. Além dessas características físicas, alguns adsorventes apresentam afinidade química com o adsorbato, especialmente quando ocorre a adição/dopagem de alguns compostos químicos, desta forma, alguns trabalhos avaliam a impregnação química de outros compostos que favorecem essas interações. Os adsorventes mais comuns em processos de adsorção de gás, podem ser destacados como: zeólitas (Bülow, 2016;

Liu; Wang, 2017; Pourzolfaghar; Ismail, 2013 e Zhu *et al.*, 2024), óxidos metálicos (Orojloju *et al.*, 2018), grafeno (Kanzariya *et al.*, 2024) e carvão ativado (Balsamo *et al.*, 2016; Coppola; Papurello, 2018; Farooq *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022 e Zulkefli *et al.*, 2017).

O carvão ativado é um material versátil e eficaz, quando se trata de adsorção e remoção de impurezas. O carvão ativado é amplamente aplicado em tecnologias de tratamento para garantir a eficácia e a pureza dos processos. Sua obtenção pode se dar a partir de materiais ricos em carbono e oxigênio, através de um processo de pirólise (González *et al.*, 2009).

3.5.1 Carvão ativado

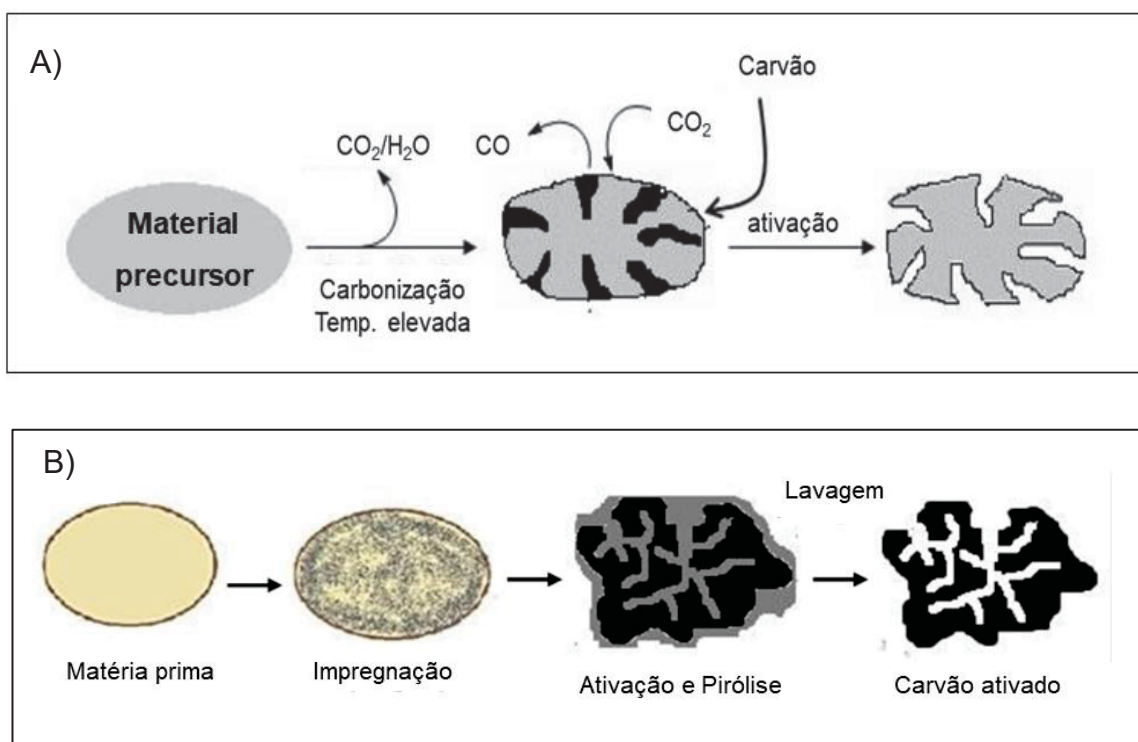
Carvões ativados (CAs) são materiais com uma estrutura porosa, formada por poros de diferentes tamanhos e formas. CAs são amplamente utilizados na indústria para fins de purificação, descolorização e desodorização (Foo; Hameed, 2010; Márquez *et al.*, 2021 e Reza *et al.*, 2020), devido as suas propriedades, que são atribuídas à sua grande área superficial e estrutura microporosa.

A síntese de CA é comumente realizada por meio da decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguida de ativação física com vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas que variam entre 700 e 900°C (Besinella *et al.*, 2021 e Ogungbenro *et al.*, 2018) e ativação química, utilizando compostos ácidos ou básicos. Para que a matéria-prima tenha potencial para síntese de carvão ativado é necessário que possua uma quantidade elevada de carbono em sua composição e baixa quantidade de compostos inorgânicos. Há uma variedade de matéria-prima com grande potencial para produção de carvão ativado, como palha de milho (Do Nascimento *et al.*, 2022), babaçu (Scheufele *et al.*, 2021), resíduos alimentares (Kosheleva *et al.*, 2019), dendê (Wong *et al.*, 2018) entre outros.

O processo de obtenção de carvão ativado pode ocorrer em duas etapas: a carbonização e a ativação que pode ser física ou química. A carbonização, que é a decomposição térmica consiste na remoção de espécies não carbonadas da matéria-prima, ou seja, é um processo de redução volátil que produz carvão com alto teor de carbono, quebrando ligações cruzadas na matéria-prima. A segunda etapa, ativação: química e física.

Na ativação física (FIGURA 11a) utiliza-se de um gás oxidante como CO_2 ou até mesmo vapor de água (Niu *et al.*, 2024) e elevadas temperaturas (700 a 800 °C) (Pallarés *et al.*, 2018), desta forma as espécies carbono mais reativa são removidas, formando poros que atuam de forma eficiente no processo de remoção de impureza e separação de compostos, o que o torna o material altamente eficiente em indústrias. O processo de ativação química (FIGURA 11b) utiliza-se de reações químicas com compostos alcalinos, por exemplo KOH , K_2CO_3 , NaOH e Na_2CO_3 e ácidos, como H_3PO_4 e H_2SO_4 (Oliveira, 2016). A ativação química ocorre em temperaturas mais baixas com relação a ativação física (25 a 100 °C) (Sánchez-Rodríguez *et al.*, 2024), permitindo maior controle sobre a distribuição de tamanho de poros, tornando-o adequado para aplicações que exigem alta eficiência na remoção de contaminantes.

FIGURA 11. ETAPAS DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO: A) FÍSICA E B) QUÍMICA



FONTE: Adaptado de Costa *et al.* (2014) e Oliveira (2016)

A produção eficiente de um carvão ativado com estrutura porosa bem definida é alcançada pela queima usando atmosfera inerte (pirólise), durante esse processo, ocorre a eliminação gradual dos produtos da carbonização, permitindo assim a abertura dos poros (Ruthven, 1984). Estruturas micro, meso e macroporosas podem

ser formadas durante o processo de queima e dependerá do precursor utilizado. A TABELA 4 retrata as fases durante o processo de carbonização do carvão ativado.

TABELA 4. ETAPAS DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Fase	Temperatura °C	Processo
1	Abaixo de 170 - 300	Secagem inicial da matéria-prima; Fase de pré-carbonização, produzindo pequena quantidade de líquidos pirolenhosos e gases não condensáveis.
2	250 - 300	Eliminação de grande proporção de líquidos pirolenhosos e alcatrões produzidos na fase dois, produzindo carvão
3	Maior que 300	Aumenta o teor de carbono do carvão, eliminando qualquer conteúdo de matéria volátil restante.

FONTE: Adaptado de Yahya *et al.* (2018)

Como visto, a síntese do carvão ativado ocorre por meio de queima de uma matéria prima, porém, a carbonização desse material pode impactar negativamente, pois elimina compostos que podem ser tóxicos durante a pirólise. Nesse sentido, a busca por métodos mais ambientalmente corretos, de baixo custo, e eficientes são fundamentais. Schaffner *et al.* (2022) testaram métodos de síntese de adsorventes com baixo impacto ambiental, isto é, síntese verde, e de baixo custo; os autores utilizaram açúcar comercial como fonte de carbono e sílica Aerosil como *template*. Os materiais obtidos apresentaram características texturais respectivas aos carvões utilizados comercialmente, como área superficial de aproximadamente 1158 m²/g e volume de poros de 1,65 cm³/g, além de uma composição variada de meso e microporos.

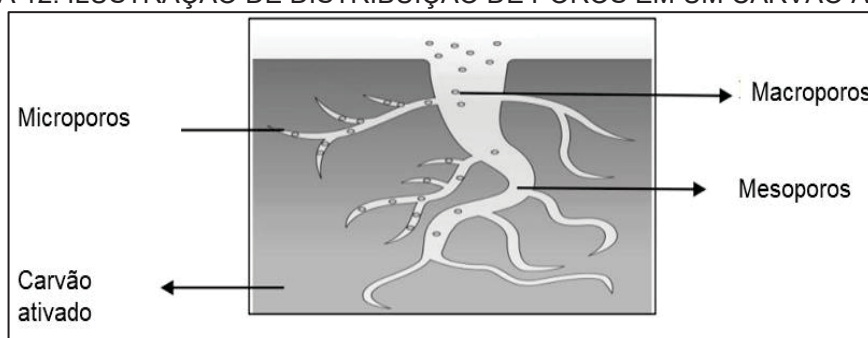
3.5.2 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

O carvão ativado é um material poroso com propriedades físico-químicas que o tornam altamente eficaz na adsorção de contaminantes. Entre suas principais características estão a elevada área superficial, a distribuição e o volume de poros, a densidade aparente, o pH ajustável, a condutividade elétrica e a polaridade superficial, fatores que contribuem para seu desempenho em diversas aplicações industriais e ambientais.

As principais propriedades físicas do carvão ativado são descritas pela área superficial específica, volume e diâmetro dos poros, enquanto as propriedades químicas dependem da presença de grupos ácidos ou básicos em sua superfície (Yahya *et al.*, 2018).

Uma característica determinante do carvão ativado é a sua porosidade, os poros presentes podem ser de forma variada, sendo micro, meso ou macroporos e isso dependerá exclusivamente do tipo de tratamento e/ou da origem do insumo para síntese deste material. Os tamanhos de poros de carvão ativado classificados pela IUPAC em ultramicroporos ($<0,7$ nm) super microporos (1.0–2.0 nm), microporos (< 2 nm), mesoporos (2 nm - 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (Dubinin, 1974; Jiménez *et al.*, 2012 e Yahya *et al.*, 2018), cuja sua representação pode ser vista na FIGURA 12.

FIGURA 12. ILUSTRAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS EM UM CARVÃO ATIVADO

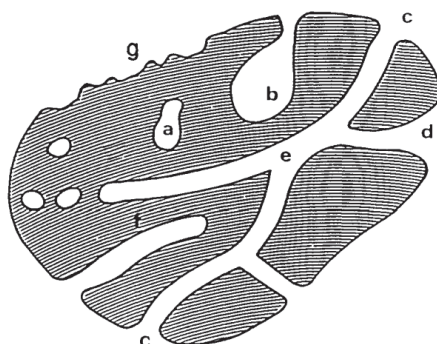


FONTE: Adaptado de Yahya *et al.* (2018)

Os microporosos fornecem uma alta capacidade de adsorção para pequenas moléculas, como gases comuns e solventes (Dias *et al.*, 2007). Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como corantes, e fornecem a maior parte da área específica para carbonos impregnados quimicamente (Beck; Vartuli, 1996). A principal função dos macroporos é permitir que as moléculas de adsorvato se movam rapidamente para poros menores localizados mais profundamente nas partículas de carvão ativado (Tao *et al.*, 2014).

Os poros possuem um canal contínuo de comunicação com a superfície externa do corpo, como a FIGURA 13(b), (c), (d), são descritos como poros abertos. A região (e) pode ser denominado de poro de transporte, a região (a) como poro fechado e a região (g) como sendo a rugosidade da superfície (Rouquerol *et al.*, 1994 e Zdravkov *et al.*, 2007). A esquemática dos poros com relação a sua forma está sendo classificação, segundo a IUPAC, na Figura 12.

FIGURA 13. CLASSIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POROS.

FONTE: Rouquerol *et al.* (1994)

3.5.3 Síntese de carvão poroso a partir de *template* de sílica pirogênica

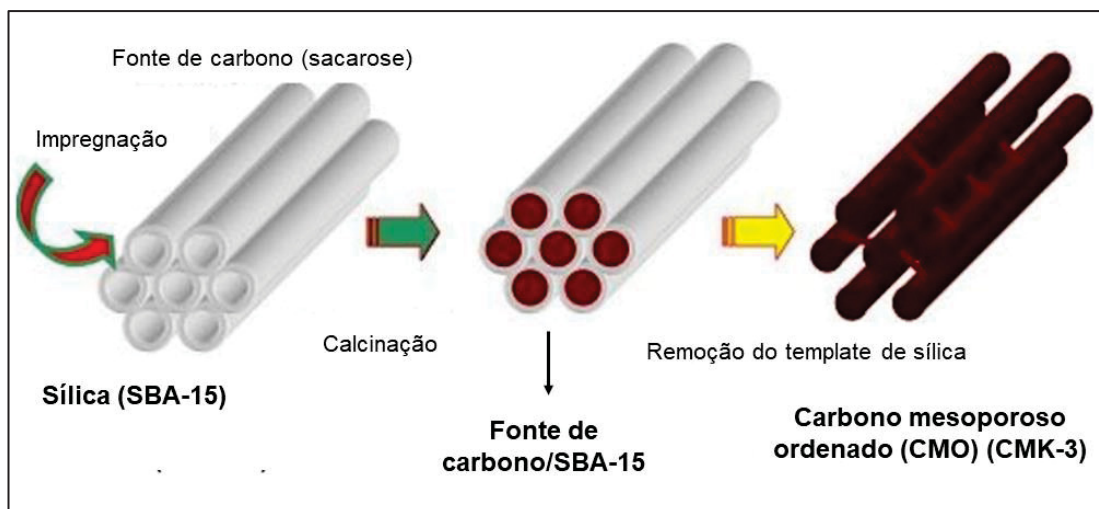
Para um maior controle na síntese de carvão, com a finalidade de se obter poros uniformes, usa-se o método da matriz, que utiliza um agente direcionador de estrutura para determinar o tamanho e formato dos poros do carvão final. Esse método tem sido amplamente utilizado na produção de carbonos mesoporosos ordenados (CMOs), resultando em materiais mais homogêneos (Besinella *et al.*, 2021; Gao *et al.*, 2023 e Schaffner *et al.*, 2022). *Templates* (ou agentes direcionadores de estrutura) são compostos orgânicos ou inorgânicos usados na síntese de CMOs para direcionar a estrutura dos poros no material (Gao *et al.*, 2023 e Grzybek *et al.*, 2019). Os *template* podem ser removidos após a síntese, para deixar os poros vazios ou podem ser mantidos para fornecer grupos funcionais na superfície do CMO. A escolha do modelo dependerá das propriedades desejadas do CMO final, como tamanho de poro, estrutura e área superficial.

Sílica mesoporosa, sílica coloidal, nanopartículas de sílica e zeólitas são materiais inorgânicos com potenciais para serem usados como *templates*, pois a estrutura textural dos materiais de carbono poroso pode ser controlada ((Johnson *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2006 e Wang *et al.*, 2016). Os carvões produzidos são influenciados pelo tipo de sílica microestruturada empregada, o que resulta em variações nas estruturas e tamanhos dos poros, com volume de poro de $>1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, constituído principalmente por microporos com diâmetro em torno de 20 Å. Além disso, possuem uma distribuição homogênea e uma área superficial considerável.

Ryoo *et al.* (1999)) propuseram uma estratégia mais prática para a preparação de CMO, utilizando sacarose como fonte de carbono e a peneira molecular de sílica mesoporosa cúbica (MCM-48), como template em três etapas: a) infiltração do precursor nos mesocanais do template de sílica; b) conversão do precursor nos nanocanais do template de sílica em temperaturas entre 800-1100 °C, sob vácuo ou em atmosfera inerte; c) remoção do template de sílica mesoporosa por dissolução, geralmente em solução aquosa contendo NaOH e etanol. O material resultante foi denominado CMK-1. O material sintetizado por Ryoo, apresentou estrutura com área superficial específica de 1380 m²g⁻¹, contendo microporos com diâmetro entre 0,5 e 0,8 nm e mesoporos com diâmetro de 3,0 nm. O volume microporoso e mesoporoso correspondeu a 0,3 e 1,1 cm³g⁻¹, respectivamente.

Posteriormente, o mesmo grupo sintetizou o CMK-3, o primeiro carbono mesoporoso a apresentar uma réplica inversa fiel do seu molde, utilizando a sílica SBA-15 como template. A estrutura do SBA-15 é composta por uma disposição hexagonal de tubos cilíndricos mesoporosos, com diâmetro de 9 nm. Essa estrutura é semelhante à de uma colmeia presente no MCM-41, porém o SBA-15 apresenta microporos e pequenos mesoporos nas paredes dos canais dos seus grandes poros, permitindo a interconexão entre eles. A síntese de carbono mesoporoso ordenado (CMO), do tipo CMK-3, a partir de template de sílica tipo SBA-15 pode ser observada na FIGURA 14.

FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE CARBONO MESOPOROSO ORDENADO



FONTE: Mera *et al.* (2015)

3.5.4 Adsorção de gás usando carvão ativado como adsorvente

Os CAs vem sendo objeto de estudos para sua aplicação com adsorvente, pois apresentam uma variedade de estruturas porosas e química de superfície que facilitam o processo de purificação por adsorção (Sircar *et al.*, 1996), além de armazenamento e transporte de gases como hidrogênio (Xiao *et al.*, 2010). A modificação dos carbonos com diferentes heteroátomos influencia tanto a força de suas interações com SO₂ e H₂S quanto suas capacidades de adsorção de compostos de enxofre (Michalak *et al.*, 2009). Essa modificação pode ocorrer durante a síntese, incorporando elementos como nitrogênio e oxigênio diretamente na estrutura, ou após a síntese, por meio de tratamentos químicos que funcionalizam a superfície. As duas vertentes ajustam as propriedades do material, tornando-o mais seletivo e eficaz em processos de adsorção para diferentes aplicações. Na TABELA 5 estão listados os tipos de carvão ativado, condições operacionais, parâmetros texturais e as respectivas capacidades de adsorção do adsorvente com relação ao H₂S.

TABELA 5. COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DO H₂S

Adsorvente	Condições Operacionais	B.E.T. (m ² g ⁻¹)	q _{sat} (mg g ⁻¹)	Referência
Cu/AC Resíduo de café	P: 0,1 MPa T: 20 °C	1422	132,22	Wang <i>et al.</i> (2022)
AC/ Fe (NO ₃)	T: 50 °C Q: 100 mL min ⁻¹	382,34	15,69	Zeng <i>et al.</i> (2020)
CAC/ BC/5M-NaOH (resíduo de arroz)	T: 30°C 600 mL min ⁻¹ P: 1- 2 bar	1034	24,41	Seo <i>et al.</i> (2020)
CAC Babaçu	T: 25 – 45 °C Q: 30 mL min ⁻¹	584 e 322	20,20	Scheufele <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado de casca de coco	T: ~25 °C P: 1.5-5 bar; Q: 0,2 L/min	863,04	2,00 3,39	Zulkefli <i>et al.</i> (2017)
Carvão ativado Carvão ativado impregnado (Na _(1%) , Mg _(1%) , Ca _(1%))	T: 25°C P: 1 atm; Q: 0,3 L min ⁻¹	1007 969	8,31 7,67	Bak <i>et al.</i> (2019)
Carvão Ativado Betuminoso e casca de coco	T: 25 °C P: 1 atm Q: 100 mL min ⁻¹	815	8,16	Menezes <i>et al.</i> (2018)

B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller); q_{sat} = Capacidade de adsorção de H₂S; P = Pressão; T = Temperatura, Q = Vazão volumétrica, AC = Carvão ativado.

O processo de tratamento do carvão pode aumentar de maneira relevante a capacidade de adsorção de um gás, pois dependendo do tratamento a superfície do material obtido pode ser vantajosa para a adsorção deste tipo de adsorbato (Zeng *et al.*, 2020). Além disso, as variáveis reacionais também podem influenciar diretamente na remoção do poluente (Georgiadis *et al.*, 2021).

Scheufele *et al.* (2021) avaliaram a capacidade de adsorção do H₂S presente no biogás usando carvão ativado comercial (CAC), oriundo de cascas de coco babaçu, além disso os autores aplicaram o modelo de isoterma de Langmuir para utilizado para descrever o equilíbrio do processo. As propriedades texturais do adsorvente foram de 584 m² g⁻¹ e 322 m² g⁻¹ e volume de poros de 7,8 Å e 5,8 Å. para análises de fisissorção com N₂ e CO₂. O processo ocorreu em coluna de leito fixo utilizando vazão de entrada do gás de 30 mL min⁻¹, em diferentes temperaturas (25 e 45 °C), pressões (1 e 2 bar), altura de leito (8,1 e 9,7 cm), e concentrações de H₂S de 50, 500 e 1000 ppm_{mol}; a modelagem matemática foi aplicada na descrição dos dados experimentais. Os dados de equilíbrio foram adequadamente descritos através da isoterma de Langmuir e confirmaram a alta afinidade adsorbato-adsorvente e capacidade de adsorção ($q_{\max} = 20,61 \text{ mg g}^{-1}$ e $b = 16,84 \text{ L mg}^{-1}$). Além disso, as curvas de ruptura indicaram cinética favorável e eficiências do leito de até 84,5%, dependendo das condições de operação do leito.

Wang *et al.* (2022) testaram a remoção do H₂S em carvão ativado sintetizado a partir de resíduo de café e posteriormente impregnado com cobre (Cu). Os autores também avaliaram o efeito da temperatura na carbonização (450 °C) e na ativação com KOH (750 °C) e verificaram que a adsorção de H₂S utilizando Cu/AC apresentou excelente desempenho (com capacidade máxima de adsorção de 132,22 mg/g⁻¹), sendo capaz de remover completamente o H₂S de uma câmara de 0,1 m³ com uma concentração inicial de 400 ppm em 10 minutos.

A técnica de remoção de gás por meio da adsorção em carvão ativado é considerada eficiente devido à sua ampla utilização ao longo do tempo. Ademais, devido suas propriedades e sua resistência mecânica que facilitam a sua regeneração, remoção do adsorvido pelo processo de dessorção condiciona o seu uso por tempo prolongado e por vários ciclos.

3.5.5 Regeneração de carvão usados em processo de adsorção de gás.

O carvão ativado pode ser reutilizado várias vezes, uma vez que é submetido a ciclos de regeneração. Quando o processo de adsorção ocorre apenas físico, ou seja, quando o H_2S fica retido nos poros, sem interação com outros compostos, é mais fácil a regeneração do material. Por outro lado, na adsorção química, o H_2S pode reagir com os grupos funcionais da superfície do CA, especialmente se o material tiver sido impregnado com metais ou óxidos, formando produtos como enxofre elementar (S) ou sulfetos metálicos (por exemplo, sulfeto de ferro se o CA tiver sido modificado com ferro) e assim a regeneração desse material pode ocorrer de forma mais complexa. A regeneração do carvão ativado utilizados durante o processo de purificação/remoção de gás pode ocorrer através da técnica de dessorção gasosa e desta forma proporciona uma maior durabilidade do material (Mohamad Nor *et al.*, 2016). Além disso, o fato deste material ser hidrofóbico, proporciona maior seletividade das moléculas em caso de umidade (Müller; Gubbins, 1998).

No processo de regeneração do carvão ativado (CA), os métodos mais comumente empregados são o tratamento térmico e a oxidação. No tratamento térmico, o carvão é aquecido, permitindo a liberação do gás adsorvido. Já no processo de oxidação, o composto adsorvido é oxidado utilizando um agente oxidante, como CO , CO_2 ou Ar . Ambos os métodos são amplamente utilizados para restaurar a capacidade de adsorção do carvão ativado, tornando-o novamente disponível para futuras aplicações.

Alguns pesquisadores testaram outros métodos para regeneração *in situ* do carvão, como apresentado na pesquisa de Farooq *et al.* (2018), que avaliaram um sistema de regeneração de carvão ativado, usando dessorção de oscilação de potencial elétrico (EPSD) com potenciais de até 30 V. O sistema EPSD foi comparado com um sistema não potencial padrão usando um reator de leito fixo com um leito de 10 g de carvão ativado tratando uma mistura gasosa com 10000 ppm de H_2S . Para o tratamento térmico, foi aplicado um fluxo de gás N_2 (99%) com uma vazão de 90 mL min^{-1} , variando de zero potencial, durante a dessorção e, em seguida, execuções individuais de 30 V, 20 V, 10 V e, finalmente, uma segunda execução sem potencial para verificação. A análise mostrou que a dessorção de H_2S usando o novo sistema EPSD foi 3 vezes mais rápida em comparação com o sistema sem potencial.

Levando-se em consideração esses aspectos, além da vantagem de se obter o carvão através de uma síntese simples, como estudado por Besinella *et al.* (2021) e Schaffner *et al.* (2022), torna o processo de purificação do biogás ainda mais promissor, uma vez que além da obtenção simples, a regeneração do material prolongará a vida útil do adsorvente.

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O biogás é um combustível de alto teor energético, cujo poder calorífico é influenciado pelas condições operacionais e pelos substratos utilizados em sua produção. Quanto maior o teor de metano presente, maior será o poder calorífico do biogás favorecendo o seu aproveitamento para a geração de eletricidade e calor em sistemas de cogeração, sendo que a eficiência depende do tipo de sistema utilizado. Além disso, é possível purificar e refinar o biogás para produzir biometano, um combustível similar ao gás natural.

Devido ao seu potencial energético significativo, o biogás desempenha um papel importante na diversificação da matriz energética e na redução das emissões de gases de efeito estufa. No entanto, a presença de compostos indesejáveis, como o sulfeto de hidrogênio, pode afetar negativamente o valor agregado do biogás e sua eficiência energética. A contenção desses compostos é essencial para evitar danos a equipamentos e maquinários.

Latosov *et al.* (2017) realizaram estudos sobre efeitos corrosivos do sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3) em sistemas de tubulação de gás natural feitos de aço carbono. Os autores investigaram a sensibilidade à corrosão do biometano, contendo esses gases, em relação à marca principal de aço utilizada nas tubulações de gás da Estônia. Os resultados revelam que as partículas líquidas de água (H_2O) apresentam o maior efeito indutor de corrosão. É fundamental que o gás presente na rede de transmissão esteja seco, pois a presença de água e hidrocarbonetos líquidos não é permitida. Portanto, o único tipo de corrosão que pode ocorrer no gasoduto é a corrosão química gasosa. A condição da tubulação de metal do gasoduto é principalmente afetada pela corrosão na superfície externa, especialmente no caso de tubulações subterrâneas.

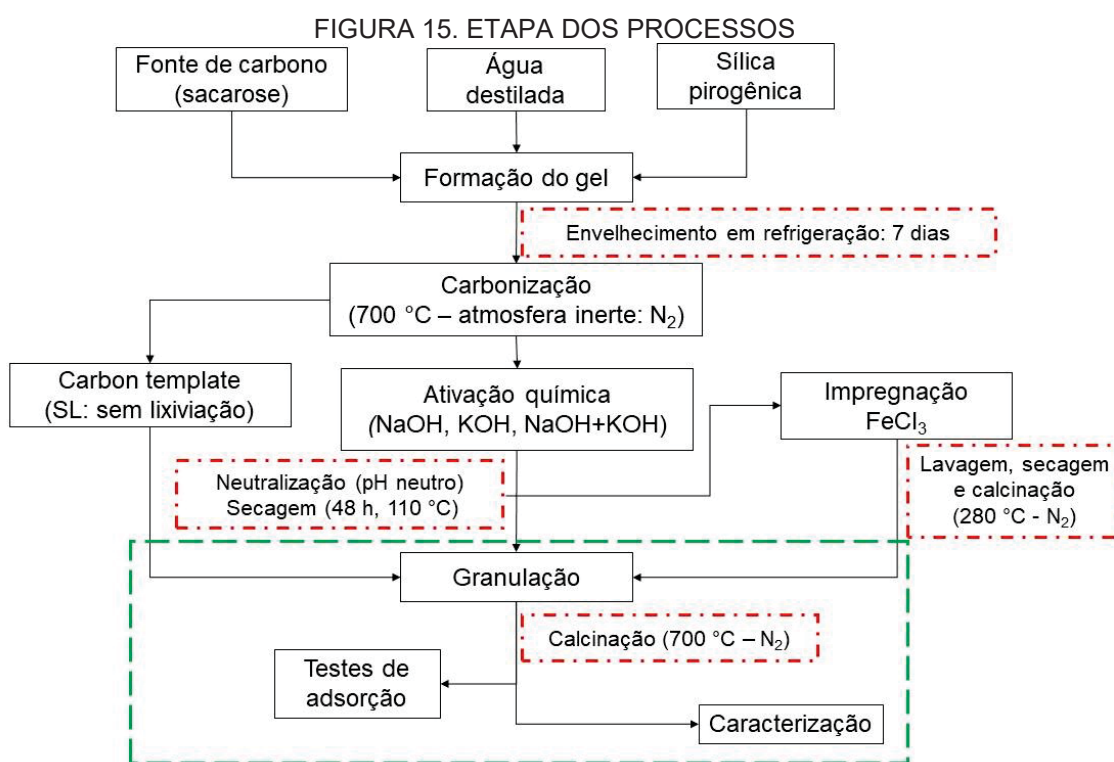
Pawar *et al.* (2017) examinaram o envenenamento simultâneo por enxofre e deposição de coque (carbono causado por entupimento de sítios ativos em catalisadores) como resultado da reforma a seco do biogás e sua influência na desativação do catalisador. Os experimentos foram conduzidos a temperaturas de 700 e 800 °C, utilizando 5 e 10 ppm de H₂S em um biogás modelo com relação CH₄/CO₂ de 1,5 e 2,0. Os resultados mostram que a presença de enxofre influencia de forma negativa no processo de conversão do biogás em gás de síntese, diminuindo desempenho do catalisador.

Além dos efeitos adversos, previamente mencionados, em equipamentos, saúde humana e biodiversidade, o gás sulfídrico (H₂S) pode exercer um impacto negativo na eficiência dos catalisadores empregados no processo de reforma do biogás para a produção de gás de síntese, quando se tem o objetivo de transformar o biogás em um gás com maior valor agregado. Portanto, surge a necessidade de reduzir os impactos ocasionados pelo uso de biogás contendo H₂S, o que implica na purificação e remoção desse contaminante. A fim de alcançar resultados positivos nesse processo de purificação, têm sido realizados estudos sobre técnicas de purificação, destacando-se a adsorção gasosa como uma escolha viável para a remoção do H₂S. Ademais, é essencial selecionar um material adsorvente adequado para esse processo de purificação.

Diante o exposto, este trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho do carvão ativado sintetizado com template de sílica na adsorção do H₂S contido no biogás. O carvão sintetizado passou por processos de ativação química e tem sido aplicado ao processo purificação em coluna de leito fixo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção abordaremos a metodologia empregada para o desenvolvimento deste trabalho, utilizando como base um fluxograma para ilustrar de maneira simplificada as etapas desenvolvidas. O processo iniciou-se com a síntese de um gel a partir de sacarose, água destilada e sílica pirogênica, seguido de envelhecimento por 7 dias sob refrigeração. Após a formação do gel, o material foi carbonizado em atmosfera de N_2 , resultando no “carbon template” (Schaffner *et al.* (2022)). O material foi então submetido a duas rotas: ativação química com NaOH, KOH ou NaOH+KOH, seguida de neutralização e secagem; e impregnação com $FeCl_3$, que incluiu lavagem, secagem e calcinação. Em ambas as rotas, o material foi granulado e calcinado. O produto foi então caracterizado e utilizado em testes de adsorção para avaliar sua capacidade de remoção de H_2S do biogás, conforme esquematizado na FIGURA 15.



Fonte: A autora

4.1 REAGENTES

Para síntese do carvão foi usada a sílica pirogênica Aerosil-380 (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 99,8%) como *template*, água destilada e açúcar cristal como precursor de sacarose. Para o processo de remoção do *template* de sílica, foram usando hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio escamas (KOH) (marca exôdo - PA) e para impregnação com ferro, foi usado FeCl₃ (marca êxodo - PA). Os gases usados nos testes de adsorção preliminares foram N₂ (>99.999% - White Martins) e um padrão de H₂S $\mu\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mol}$, em balanço de N₂. Posteriormente, foram utilizadas diferentes concentrações de H₂S, juntamente com uma mistura gasosa de CH₄ e CO₂, para simular as características do biogás real: 50, 500, 1000 e 10.000 ppm de H₂S, 50%CH₄, em balanço de CO₂.

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS POROSOS

A síntese foi adaptada de estudos realizados por Besinella *et al.* (2021) e Schaffner *et al.* (2022), em que, para a produção dos carvões foi utilizado açúcar como precursor de carbono, sílica e água destilada em um processo de síntese simplificada. Para a ativação química, foram utilizadas soluções de NaOH, KOH e NaOH + KOH e para o teste de impregnação foi utilizado FeCl₃, as etapas dos processos ocorreram conforme FIGURA 15 e serão detalhados nas próximas seções.

4.2.1 Formação do compósito *template*-precursor (gel)

Para a formação do gel, utilizou-se sílica pirogênica Aerosil-380 (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 99,8%) como *template* na formação. O precursor de carbono foi obtido do açúcar comercial (sacarose), tipo cristal. Primeiramente, a sílica pirogênica foi misturada com o açúcar comercial utilizando uma razão mássica de 1,5. Em seguida 100 mL de água destilada foram acrescentados a mistura sílica/açúcar para a produção do gel *template*-precursor, e a mistura permaneceu sob agitação mecânica constante durante 5 horas a temperatura ambiente média de 25°C. O gel obtido após este tempo foi mantido sob refrigeração (8 a 10 °C) durante 7 dias.

4.2.2 Processo de pirólise e obtenção do carvão em atmosfera controlada (N₂)

O gel formado foi distribuído em cadinhos de porcelana (Chiarotti) de 25 mL, onde aproximadamente 5 gramas de gel foi adicionado em cada cadinho, e submetidos à carbonização em forno elétrico tipo mufla AN1222A, com dimensões de 160x190x250mm, volume de 6 Litros, com atmosfera controlada. O gás usado para carbonização do gel foi N₂ (99,999%), com uma vazão de entrada de 100 mL min⁻¹. O aquecimento do forno reator ocorreu em duas etapas com diferentes rampas de aquecimento. Na primeira etapa o sistema foi aquecido a 10 °C min⁻¹, 26°C até 100 °C, permanecendo por 20 minutos e posteriormente foi aquecido novamente até 700 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h em fluxo contínuo de gás. Esses parâmetros foram definidos e adaptados com base no estudo feito por Besinella *et al.* (2021). Após o processo de calcinação, foi obtido o material denominado "*carbon-template*", que corresponde ao material ainda com o *template* de sílica não removido.

4.2.3 Remoção do template de sílica com NaOH

Para remover o *template* de sílica após a etapa de carbonização, 30 gramas do composto "carbon-template" foi colocado em um béquer de 1 L, onde 500 mL de uma solução aquosa de NaOH 2,0 mol L⁻¹ foi adicionada. A mistura foi mantida em repouso por um período de 96 horas para sofrer a degradação química e a remoção da sílica residual. Posteriormente, o material foi lavado com água destilada e filtrado em papel filtro até atingir pH neutro. Sequencialmente, as amostras foram levadas para a estufa para a secagem, onde permaneceram a 110 °C durante 48h (Besinella *et al.*, 2021).

4.2.4 Remoção do template de sílica com KOH

Foi realizado o teste de remoção do *template* com KOH, utilizando uma solução de KOH, seguindo a metodologia adaptada de Balachandran (2004). Para isso, foram utilizados 270 mL de água destilada adicionados em 30 gramas de amostra de CMO, em seguida, a mistura foi mantida sob agitação em chapa de aquecimento até atingir a temperatura de 80°C. Após atingir a temperatura esperada, foram

adicionados 130 mL de uma solução de KOH na concentração de 1 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação de 100 rpm e temperatura (80 °C) por 1 hora, e posteriormente colocada em repouso a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, durante 24 horas. Após as 24 horas, foi realizada a lavagem do mesmo com o intuito de obter o pH neutro na água de lavagem e o material foi filtrado com um sistema de filtração a vácuo que consiste em um funil de porcelana tipo Büchner, papel filtro e bomba a vácuo, e em seguida o material obtido foi seco em estufa por 24 horas a 100°C.

4.2.5 Ativação química

A ativação química foi realizada utilizando o material que teve o template de sílica removido previamente por NaOH, conforme descrito no item 4.2.3. Após a etapa de remoção do template, procedeu-se com a ativação química usando KOH (1,0 mol L⁻¹), adaptando a metodologia já descrita no item 4.2.4.

4.2.6 Impregnação do carvão com cloreto férrico (FeCl₃)

Pelo fato de o H₂S possuir muita afinidade com Fe (Schiavon Maia *et al.*, 2017), uma solução de cloreto férrico foi preparada para impregnação do Fe no carvão obtido.

Para as impregnações foi utilizada uma solução de FeCl₃ na concentração de 1 mol L⁻¹, onde 30 g do carvão obtido e ativado anteriormente conforme descritos nos itens 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5, foi misturado com 160 mL da solução de cloreto férrico. Por 24 h, em repouso. Posteriormente levado à estufa por 12 horas a temperatura de 100 °C para realização da completa secagem, em seguida pirolisado em forno a 280°C durante 3 horas. A temperatura de calcinação a 280 °C foi dentro da faixa de decomposição controlada do FeCl₃, que ocorre entre 200°C e 315°C (Iwase *et al.*, 2023 e Kanungo; Mishra, 1996). Para promover uma maior desobstrução dos poros após a adição do FeCl₃ foi utilizada uma solução de HCl padronizada a 1 mol L⁻¹, adicionando o carvão na solução de HCl, aproximadamente 150 mL da solução para cada 30 g de carvão impregnado seco e calcinado, onde permaneceu em contato por 30 minutos. Os materiais foram lavados até a obtenção de pH neutro (Oliveira *et al.*,

2009) e o material foi filtrado com um sistema de filtração a vácuo que consiste em um funil de porcelana tipo Büchner, papel filtro e bomba a vácuo.

Então, foram obtidos 7 carvões: a) carvão “carbon template” (SL: sem lixiviação), b) NaOH (Na), c) KOH (K), d) NaOH+KOH (Na-K), e) NaOH+FeCl₃ (Na-Fe), f) KOH+FeCl₃ (K-Fe) e g) NaOH+KOH+ FeCl₃ (Na-K-Fe).

4.2.7 Processo de granulação dos carvões ativados produzidos

Todas as amostras de carvão após a realização das respectivas modificações químicas, foram maceradas e pesadas separadamente. Para a granulação foi utilizado uma razão de 2% de carboximetilcelulose (CMC) para cada massa determinada de amostra. O CMC foi misturado com o carvão e umidificado com jatos de água destilada para agregar a mistura, de forma que, para cada amostra foram utilizadas massas diferentes de água utilizando observação visual para determinar o volume necessário. A formação dos grânulos ocorreu diretamente na peneira, por fricção, na faixa entre 1 - 2 µm, sendo que os grânulos obtidos foram levados a estufa a 100 °C por 24 horas para secagem. As amostras dos carvões obtidos foram nomeadas conforme apresentados na TABELA 6.

TABELA 6. NOMENCLATURA DOS CARVÕES SINTETIZADOS	
Agente químico	Nomenclatura do carvão
NaOH	Na
KOH	K
NaOH + KOH	Na-K
NaOH + FeCl ₃	Na-Fe
KOH + FeCl ₃	K-Fe
NaOH + KOH + FeCl ₃	Na-K-Fe
Sem lavagem química	SL

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

4.3.1 Fisissorção de N₂ e CO₂ dos carvões ativados

A caracterização quanto as propriedades texturais foi realizada a partir de análises de fisissorção de N₂ realizadas a 77 K, utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome Instruments. As amostras foram submetidas a pré-tratamento a 200 °C por 4 horas sob vácuo a fim de retirar toda umidade e espécies orgânicas adsorvidas na superfície do material. As áreas específicas foram determinadas pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) ($P/P_0 = 0,05-0,30$), os volumes de poros calculados à pressão relativa de 0,99. O raio médio de poros foi determinado a partir do método BJH (*Barrett-Joyer-Halenda*). Experimentos de fisissorção de CO₂ também foram conduzidos, em que, as isotermas de adsorção/dessorção do CO₂ (fisissorção) foram obtidas a uma temperatura de 0 °C, e o método utilizado para os cálculos foi o modelo da NLDFIT (*Non-Local Discrete Fourier Transform*) (Kim *et al.*, 2016; Benedetti *et al.*, 2018).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos adsorventes sintetizados foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3. As amostra dos carvões foram dispersas em um “*stub*” de alumínio, seguida de secagem e revestimento por “*sputtering*” com uma fina camada de ouro para torná-la condutora de eletricidade. A análise química semiquantitativa dos materiais foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). As análises elementares dos adsorventes foram conduzidas em diferentes regiões na superfície dos materiais, e que a partir dos resultados semiquantitativos obtidos foi possível avaliar a composição dos adsorventes.

4.3.3 Dessorção Programada por Temperatura (TPD-CO₂)

As propriedades básicas dos materiais foram analisadas por meio da técnica de dessorção programada por temperatura (TPD-CO₂), utilizando CO₂ como molécula sonda. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina – PR, utilizando o equipamento Altamira Instruments AMI-300EZ. Para a caracterização, as amostras foram inseridas em um tubo de quartzo e inicialmente tratados com argônio (40 mL min⁻¹) a 500 °C, com o objetivo de remover a umidade do material. Em seguida, a amostra foi submetida a um fluxo de CO₂ por uma mistura

de dióxido de carbono/hélio (10% de CO₂ em He), enquanto a temperatura foi elevada de 50 °C até 1000 °C. As análises foram realizadas utilizando um Detector de Condutividade Térmica (TCD).

4.3.4 Espectroscopia Raman

A utilização da técnica Espectroscopia Raman para caracterização dos materiais carbonáceos fornece os tipos de ligações presentes e informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Os picos G e D são os principais destaques do espectro, representando, respectivamente, a ordem cristalina e a presença de defeitos na rede. A razão I_d/I_g é amplamente utilizada como indicador do nível de desordem, onde valores mais baixos refletem maior ordem estrutural, enquanto valores mais altos indicam um aumento de defeitos, sendo uma métrica essencial para avaliar a qualidade de materiais como grafeno e grafite. Os espectros Raman foram obtidos utilizando em microscópio confocal micro-raman Witec Alpha 300 (laser de 532 nm), utilizando tempo de integração de 1 s, coletando 20 acumulações. As análises foram realizadas no Departamento de Química, laboratório 31, associado ao GMPC - grupo de materiais poliméricos e compósitos da Universidade Estadual de Maringá /PR.

4.3.5 Picnometria de gás Hélio

A densidade real do carvão sintetizado que apresentou o melhor desempenho na remoção de H₂S do biogás em sistema de leito fixo foi determinada pela técnica de picnometria de gás hélio utilizando equipamento Quantachrome Ultrapycnometer 1000. A técnica envolve a determinação do volume verdadeiro dos adsorventes, descontando os espaços vazios dos poros, mediante variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido, conforme descrito na Equação 6:

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right) - 1} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde P₁ é a pressão inicial e P₂ a final (P₁ > P₂), V_a é o volume da câmara da amostra, V_e é o volume da câmara de expansão, e V_s o volume do sólido.

4.3.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado produzido utilizando 0.5M de KOH foi realizado pelo método do “experimento dos 11 pontos” (Robles; Regalbuto, 2004 e Srivastava *et al.*, 2006). Em frascos erlenmeyers foram adicionados 0,1 g do carvão e 50 mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol L⁻¹) com pH inicial conhecido. O experimento consistiu em utilizar 50 mL desta solução mãe e os valores foram ajustados na faixa de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Com o auxílio de um pHmetro (GEHAKA modelo PG1800), previamente calibrado com soluções padrões em pH 4,0 e 7,0, o pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas à temperatura e agitação de 30 °C e 150 rpm, respectivamente, por 48 h. Os experimentos foram realizados em duplicata, e a partir dos resultados, foram medidos os valores de pH de equilíbrio das amostras. Em seguida, foi realizada a plotagem do pH inicial versus o pH final, permitindo a determinação do pH_{pcz}, que corresponde à região onde se observa a menor flutuação nos valores de pH.

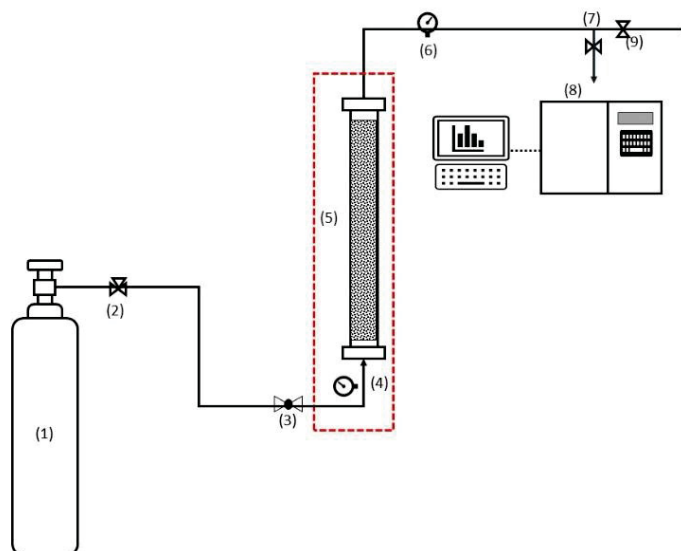
4.4 TESTE DE REMOÇÃO DE H₂S POR ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO

4.4.1 Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção utilizando os adsorventes sintetizados (TABELA 6), foram realizados em unidade piloto (FIGURAS 16 e 17), que se encontra disponível no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR/Setor Palotina.

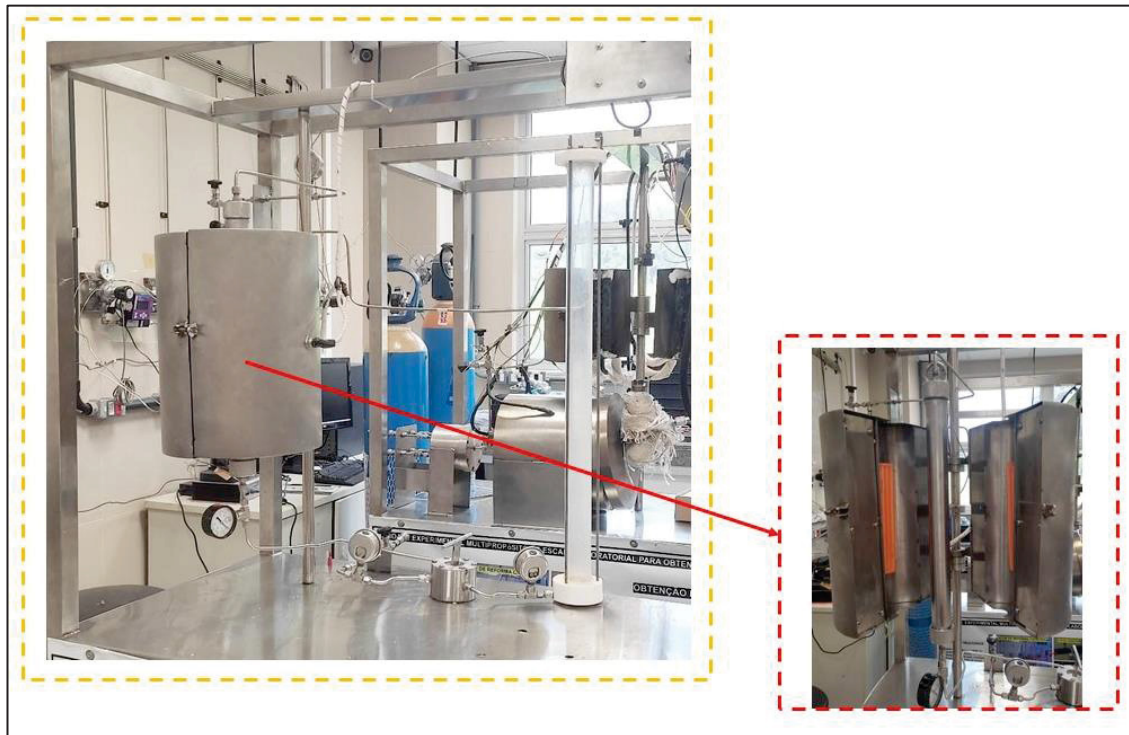
Conforme ilustrado na FIGURA 16, o gás contendo a mistura de biogás sintético não purificado flui do cilindro (item 1), com sua vazão controlada por uma válvula-agulha (item 2), chegando à coluna de adsorção (item 5) equipada com carvão ativado, por meio de tubos de aço inox equipados com engate rápido (item 3). Os manômetros estão posicionados nos pontos 4 e 6, e, em seguida, duas válvulas-agulha direcionam o fluxo do gás. O gás purificado é analisado no cromatógrafo gasoso localizado no ponto 8 e o *off-gás* é canalizado (item 9).

FIGURA 16. ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO PARA PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS



Os ensaios de adsorção de H_2S em coluna de leito fixo para o carvão ativado foram realizados na Unidade Experimental Multipropósito, a qual consiste de um leito de teflon com 2,5 cm de diâmetro interno, revestido por aço inox, e 48,5 cm de altura total, a coluna possui controle de temperatura por meio de uma resistência que envolve o leito dentro de um forno, como pode ser observado na FIGURA 17. A quantificação do H_2S foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás micro GC, DynamiQ, com nano detector TCD e colunas do tipo Plot – MS5A e do tipo Bond- U, aplicando hélio como gás de arraste (99,99%). Durante os testes iniciais de adsorção gasosa foram definidas inicialmente conforme metodologia realizada anteriormente por Scheufele *et al.* (2021) e que utilizados os seguintes parâmetros experimentais: temperatura de 25 °C, pressão atmosférica, vazão de 30 mL/s, massa de 20 g adsorvente no leito e concentração de H_2S de 1000 ppm (para os materiais Na-K-Fe, Na-K, Na-Fe, Na, K, K-Fe- e SL), O padrão de gás, contendo H_2S foi adquirido na concentração $\mu\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{mol}$, em balanço de N_2 .

FIGURA 17. IMAGEM DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO ESCALA PILOTO



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE H_2S UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO SINTETIZADO

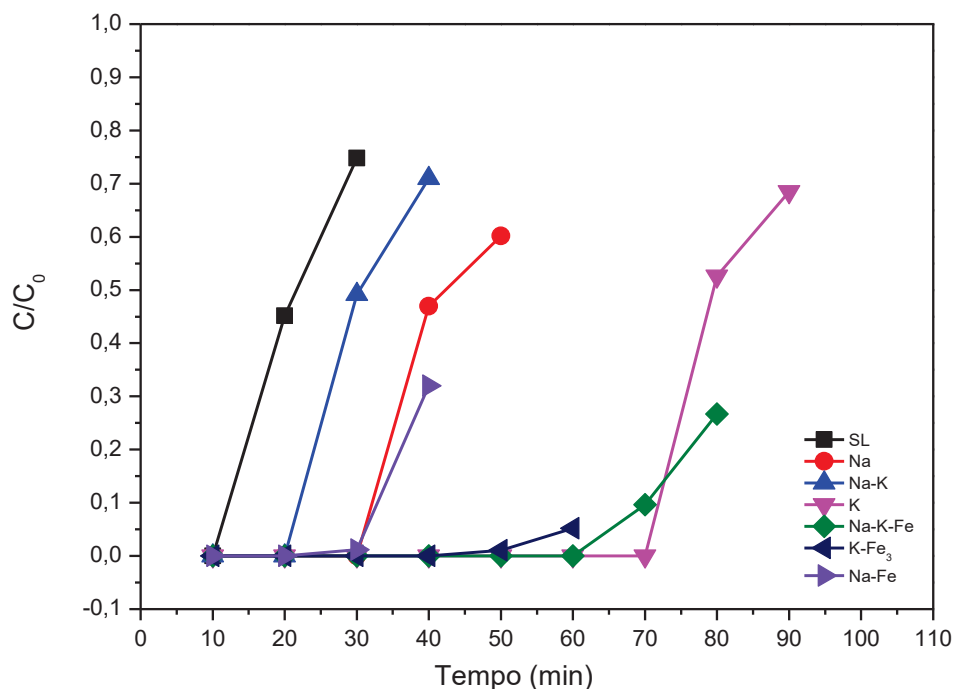
Os carvões produzidos, Na-K-Fe, Na-K, Na-Fe, Na, K, K-Fe- e SL, foram submetidos a processos de adsorção em coluna de leito fixo buscando avaliar a capacidade de remoção de H_2S . As curvas de ruptura dos testes preliminares de adsorção estão apresentadas na FIGURA 18, em que, para esses testes foi usado um padrão de H_2S com 1000 ppm em balanço com N_2 .

O carvão submetido a tratamento com KOH apresentou maior capacidade de remoção para uma concentração inicial de H_2S de 1000 ppm, tendo sido observado em uma faixa de tempo de 60 a 70 minutos, com intervalos de leitura cromatográfica de 10 minutos, com um aumento brusco da concentração de saída do H_2S durante esse tempo, deste modo, o tempo de leitura foi reduzido nas etapas subsequentes buscando determinar adequadamente o tempo de ruptura. Em contraste, o carvão não lixiviado (SL), ou seja, contendo sílica, apresentou tempo de ruptura de cerca de 10 minutos para uma concentração de entrada de H_2S de 1000 ppm. O tempo curto de ruptura (embora não seja possível a observação do tempo exato de ruptura) indica que o adsorvente tem uma tendência rápida de saturação, não sendo indicado o uso desse material sem nenhum tratamento ou ativação química, tornando-o desvantajoso uma vez que o material possui menores valores nos parâmetros texturais, além disso, o material possui poucos sítios ativos para adsorção do H_2S . Apesar de terem apresentado um tempo de rompimento mais curto, os materiais contendo $FeCl_3$ demonstraram uma maior eficiência na remoção de H_2S , como evidenciado pela baixa concentração de H_2S após a o rompimento do leito. Essa eficiência pode estar associada à presença de ferro (Fe) no material, que possui uma alta afinidade pelo sulfeto de hidrogênio (Bagreev; Bandosz, 2005 e Nguyen-Thanh *et al.*, 2005).

Os tempos aproximados de ruptura para os demais materiais foram: 10 minutos para o material SL, 20 minutos para o material Na-K, 30 minutos para os materiais Na e Na-Fe, 50 minutos para o material K-Fe, 60 minutos para o material Na-K-Fe e 70 minutos para o material K. Esses resultados indicam que cada material

tem uma resistência diferente à ruptura, com o material K sendo o mais resistente e o material SL sendo o menos resistente.

FIGURA 18. TESTES DE ADSORÇÃO DE H₂S UTILIZANDO PADRÃO DE 1000 PPM



Menezes *et al.* (2018) analisaram a capacidade de remoção de H₂S de biogás utilizando três amostras de carvão ativado comercial, sendo uma não modificada (Desorex K43) e as outras impregnadas com NaOH (Desorex K43-Na) e Fe₂O₃ (Desorex K43-Fe). As condições experimentais foram de 100 ppm de H₂S com balanço em Hélio, vazão de 100 mL/min e temperatura de 25 °C. Os resultados apontaram que a impregnação com NaOH demonstrou maior eficiência, alcançando uma capacidade de adsorção de 8,16 mg/g, enquanto o material impregnado com Fe₂O₃ reteve 2,38 mg/g do adsorbato, e o carvão sem tratamento reteve apenas 0,34 mg/g. Foi possível observar que a adição de ferro não apresentou vantagem significativa nesse experimento, sugerindo que sua contribuição à retenção de H₂S é limitada.

Estudos realizados por Dou *et al.* (2022) apontaram o desempenho de biocarvões ativados com KOH na remoção de H₂S, utilizando condições experimentais de 200 ppm de H₂S em balanço de N₂, temperatura de 25 °C e vazão de gás de 0,2 L/min. Os resultados evidenciaram que a proporção de KOH/biochar bruto influenciou significativamente o desempenho dos biocarvões para remoção de

H₂S. O aumento dessa proporção de 0 para 2 resultou em um acréscimo expressivo nos tempos de ruptura, passando de 0,2 min para 54 min no biocarvão de *Chlorella* e de 0,3 min para 42 min no biocarvão de *Spirulina*. Essa melhora é atribuída ao aumento da área de superfície específica, do volume de poros e dos grupos funcionais ativo promovido pela ativação com KOH.

Com base nos resultados preliminares de adsorção (FIGURA 18), foi possível selecionar o carvão ativado com KOH para a continuidade dos experimentos de adsorção, visando a obtenção de um carvão eficiente e de baixo custo. A utilização de KOH no processo de ativação foi mais direta, representando menor custo de processo e agilidade na obtenção do material. Além disso, o KOH promove a formação de microporos que são essenciais para processo de adsorção de gases como o H₂S (Dou *et al.*, 2022; Nam *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020). Novos materiais foram sintetizados com diferentes concentrações de KOH, variando entre 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 molL⁻¹, visando otimizar suas propriedades adsorventes e os resultados de caracterização de testes de adsorção são descritos nas próximas seções.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES DOS CARVÕES SINTETIZADOS

5.2.1 Fisissorção de N₂

Os carvões sintetizados foram caracterizados por técnicas de fisissorção de N₂ (área superficial, volume de poros e raio de poros) e os resultados obtidos para os carvões sem lavagem química (SL) e após a ativação química utilizando soluções de: NaOH (Na), KOH (K), NaOH+KOH (Na-K), NaOH+FeCl₃ (Na-Fe) e NaOH+KOH+FeCl₃ (Na-K-Fe) estão demonstrados na TABELA 7. Além disso, a FIGURA 19 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição de volume de poros dos carvões produzidos.

TABELA 7. PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS ADSORVENTES

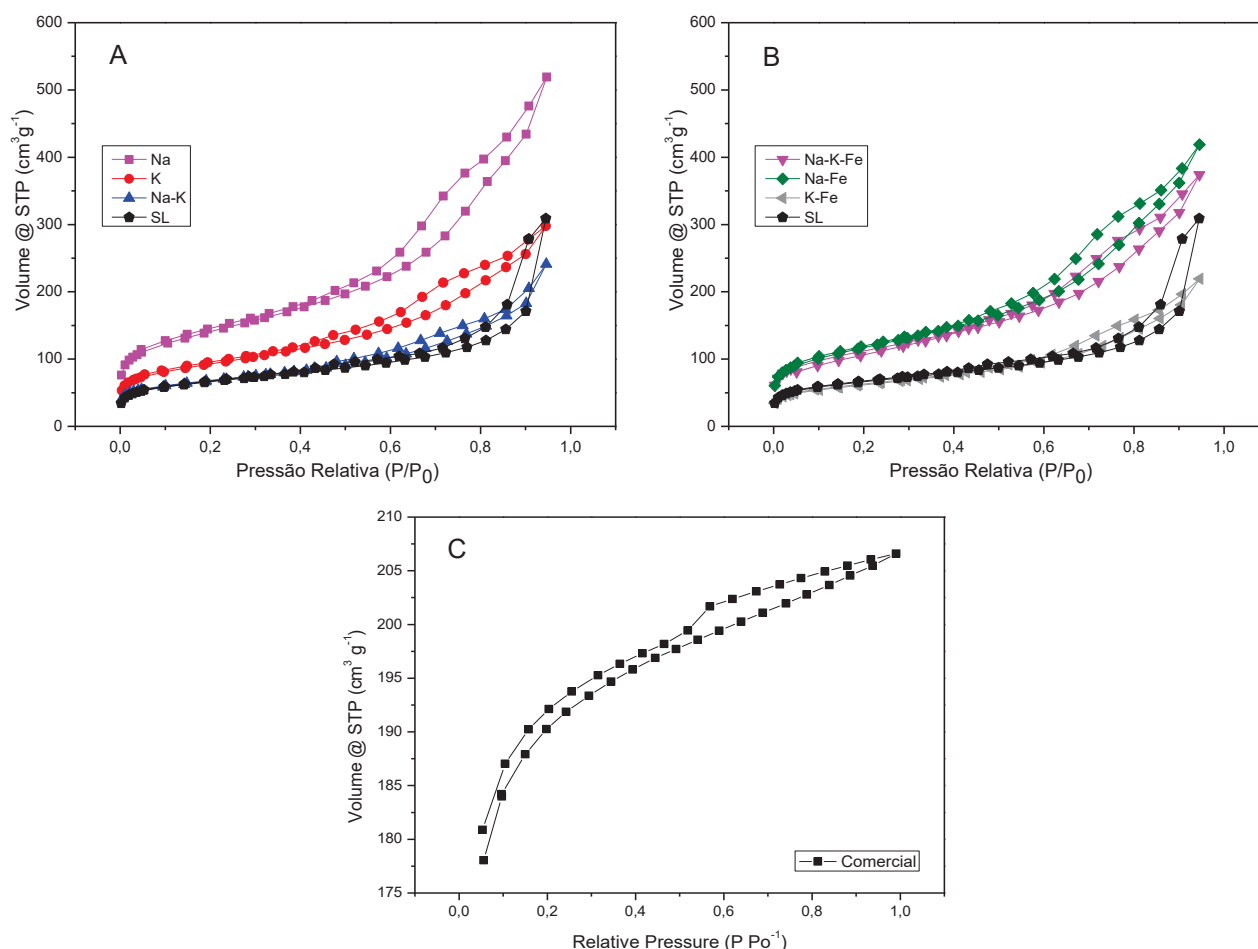
Amostra	Área superficial [BET] (m ² g ⁻¹)	Volume de poros [BJH] (cm ³ g ⁻¹)	Raio de poros [BJH] (Å)
Na	486	0,71	29
K	319	0,39	29
Na-K	230	0,32	18
Na-Fe	406	0,57	29
Na-K-Fe	387	0,50	18
K-Fe	211	0,29	18
SL	225	0,42	18
Comercial*	584	0,025	22

* *Scheufele *et al.* (2021)

Na TABELA 7 é possível observar que os diferentes métodos de lixiviação e ativação química influenciaram as características texturais dos materiais. Os valores da área específica variaram de 211 a 486 m² g⁻¹, o volume de poros variou de 0,29 a 0,71 cm³ g⁻¹ e o raio de poros apresentou uma variação de 18 a 29 Å. É interessante observar que houve um aumento na área específica e volume de poros nos tratamentos com NaOH e NaOH+FeCl₃, quando comparados ao SL. Observando os valores de área superficial dos carvões Na e Na-Fe é possível notar uma diminuição nestes valores, o que pode estar associado a deposição de Fe na superfície do material (Bedia *et al.*, 2020 e Muñiz *et al.*, 2009). Estudos realizados por Muñiz *et al.* (2009) identificaram nas análises de adsorção-dessorção de nitrogênio que a área de superficial, o volume de poros e o diâmetro mesoporoso médio diminuíram com a impregnação de ferro, indicando que alguns poros foram bloqueados. O carvão contendo cloreto férrico pode apresentar bloqueio dos poros por meio de dois mecanismos: adsorção não seletiva e pela troca iônica/complexação durante o processo de impregnação (Muñiz *et al.*, 2009). De maneira geral, os carvões produzidos apresentaram áreas superficiais semelhantes às do carvão comercial, porém com volumes de poros superiores, uma característica vantajosa para aplicações em processos de adsorção. Entretanto, é importante destacar que o raio dos poros dos carvões sintetizados é significativamente maior em comparação ao carvão comercial.

As FIGURAS 19a, b e c trazem as isotermas de adsorção.

FIGURA 19. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES: A) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E SEM TRATAMENTO; B) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E IMPREGNADOS COM FeCl_3 E C) CARVÃO COMERCIAL



De acordo com a classificação da IUPAC, as isothermas obtidas para os materiais sintetizados com e sem ativação química podem ser classificadas como do tipo IVa. Segundo Thommes *et al.* (2015), nas isothermas do tipo IVa, é possível observar a adsorção inicial em monocamada, seguida pela adsorção em multicamadas nas paredes do mesoporos, e posteriormente ocorre a condensação nos poros. No caso de uma isoterma do Tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese, especificamente do tipo H3. Isso acontece quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, e dessa forma, as curvas de dessorção e adsorção não se sobrepõem, excedendo um espaço de 4 nm, sendo típicas de materiais mesoporosos (Landers *et al.*, 2013; Thommes *et al.*, 2015).

Quando comparados os carvões tratados com KOH (K e K+Fe), o perfil das isothermas são bem similares, exceto o volume de poros que diminuiu de 39 para 29 (cm³ g⁻¹), o que pode estar atribuído a adição de cloreto férrico, como já discutido

anteriormente. Apesar dos diferentes agentes lixiviantes, ativação química e impregnação, os perfis de isotermas dos carvões foram semelhantes e seguiram a classificação da IUPAC, estando associada as isotermas do tipo IVa. Somando a isso, os platôs observados nas curvas sugerem que os materiais possuem boa estabilidade estrutural durante os processos de adsorção e dessorção (Landers *et al.*, 2013). Resultados similares foram observados por Schaffner *et al.* (2022).

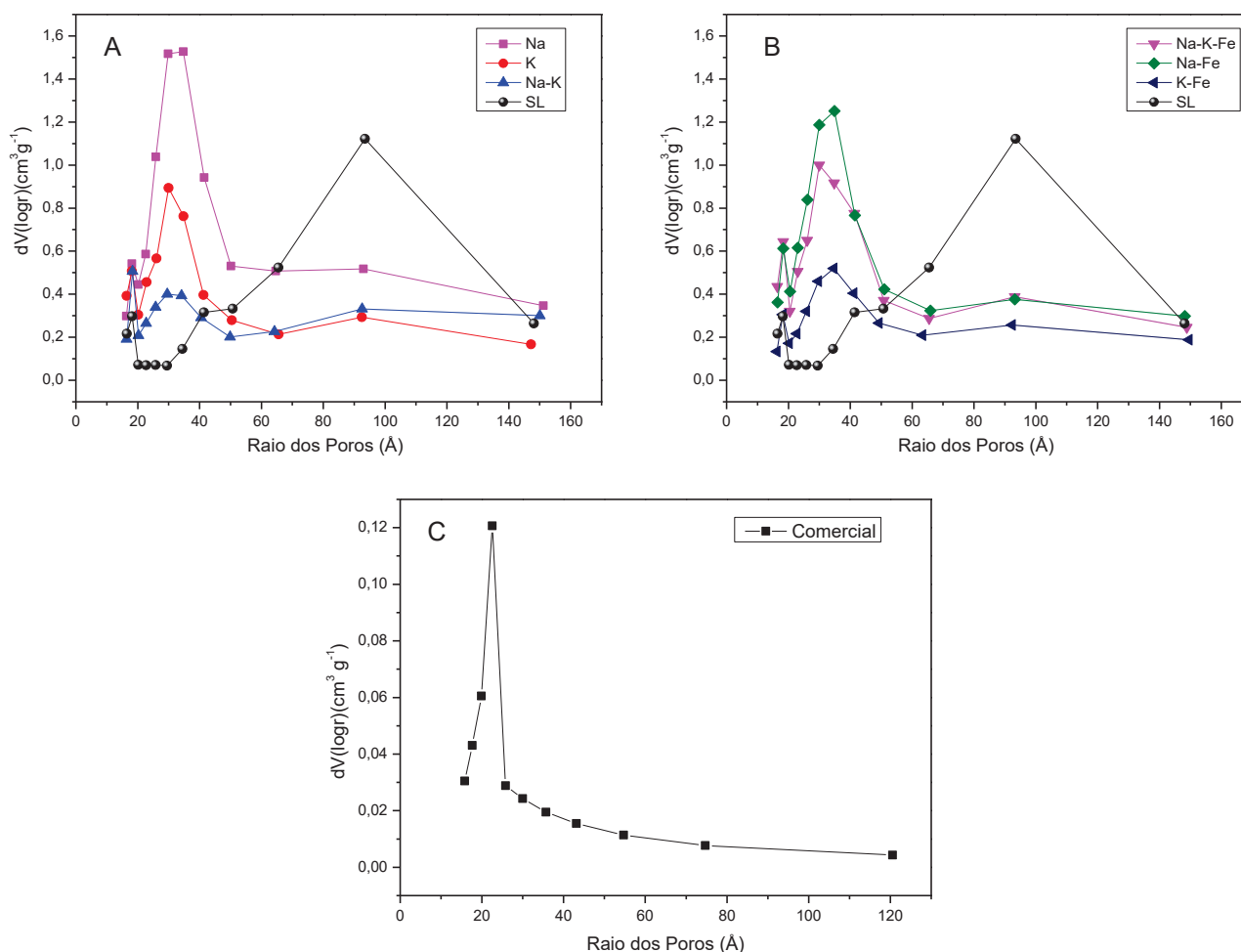
A isoterma do material comercial (FIGURA 19c) apresentou características mais próximas ao tipo I, que são típicas de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como os encontrados em carvões ativados. Ademais, a histerese não fechou completamente, o que pode indicar uma interação química relativamente forte ou um processo de adsorção irreversível das moléculas nos poros do material. Por outro lado, é possível observar que a histerese desse material se assemelha ao tipo H4, essa característica é comum em materiais que possuem poros estreitos, frequentemente encontrados alguns zeólitos mesoporosos e carbonos micro-mesoporosos (Thommes *et al.*, 2006).

Para variação do volume de poros (FIGURA 20), é possível observar maior concentração de distribuição do volume de poros na faixa de 20 a 100 Å de raio, as distribuições do tamanho de nessa faixa indicam que os materiais possuem uma predominância de mesoporos, segundo a IUPAC e corrobora com a classificação das isotermas. Diferente do carvão comercial e o carvão sem lixiviação (SL), o volume de poros obtidos dos materiais sintetizados e tratados foram maiores, principalmente nos materiais tratados com NaOH, KOH e Na-Fe, o aumento do volume de poros foi favorecido utilizando principalmente NaOH. Lim *et al.* (2024) avaliaram a adição de NaOH (0, 1, 2 e 8%) como pré tratamento em carvão ativado obtido da pirólise de cavacos de madeira, os autores observaram que quanto maior a concentração molar de NaOH, maior o volume de poros, chegando a obter volume no valor de $1,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A adição de NaOH pode provocar maior degradação da estrutura do material, conforme observado na tabela 7.

Apesar de o carvão ativado tratado com NaOH apresentar maior área superficial e volume de poros, seu desempenho inferior na adsorção de H_2S , conforme demonstrado na figura 18, sugere que outros fatores foram determinantes. A afinidade química dos grupos funcionais gerados pelo KOH pode ter favorecido interações mais eficientes com o H_2S . Além disso, a porosidade do carvão KOH pode ter sido mais

adequada, garantindo uma melhor conectividade entre meso e macroporos, facilitando a difusão do gás. A adsorção de H_2S pode ter ocorrido predominantemente por um mecanismo químico no carvão KOH, enquanto no carvão NaOH a adsorção física predominante pode não ter sido suficiente para um desempenho superior.

FIGURA 20. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E SEM TRATAMENTO; B) TRATADOS COM NaOH, KOH, NaOH+KOH E IMPREGNADOS COM $FeCl_3$ E C) CARVÃO COMERCIAL



5.2.2 Fisissorção de CO_2

A TABELA 8 apresenta os dados de fisissorção de CO_2 dos carvões sintetizados. Ao analisar as áreas específicas microporosas, volumes e raios dos microporos, a com maior área foi observado no carvão tratado com KOH, fornecendo

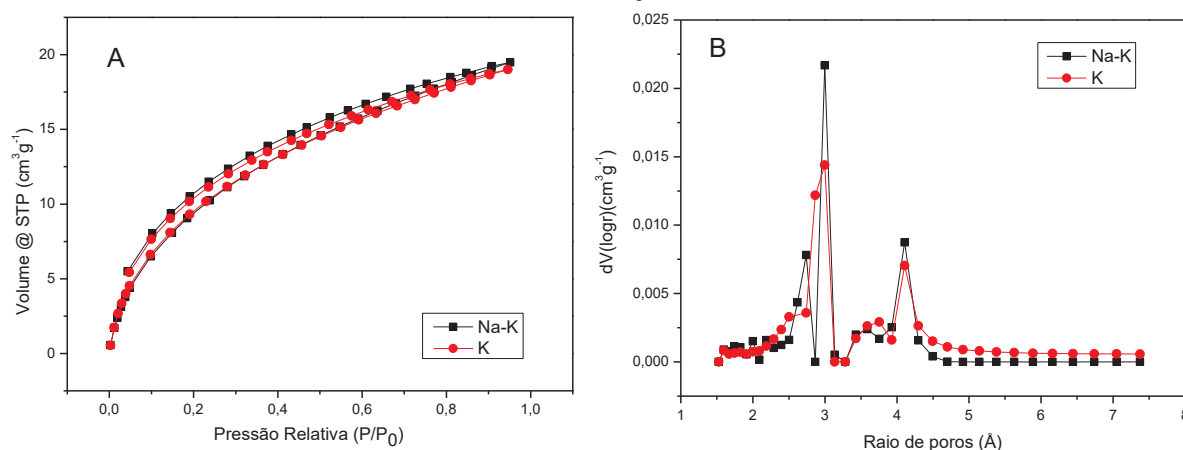
uma área superficial de $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DFT), os materiais tratados com KOH e KOH+Fe também destacaram maior volume de poros.

TABELA 8. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTES OBTIDOS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO_2

Amostra	Área superficial [DFT] ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros [DFT] ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Raio de poros [D.F.T] (Å)
Na	30	$8,99 \cdot 10^{-3}$	2,9
K	33	$1,11 \cdot 10^{-2}$	2,9
Na-K	22	$5,90 \cdot 10^{-3}$	2,9
Na-Fe	26	$7,85 \cdot 10^{-3}$	2,9
Na-K-Fe	23	$9,07 \cdot 10^{-3}$	2,8
K-Fe	30	$1,08 \cdot 10^{-2}$	2,8
SL	14	$5,70 \cdot 10^{-3}$	3,1
Comercial	88	$2,80 \cdot 10^{-2}$	2,9

Para investigar a influência da adição de KOH ao material ativado previamente com NaOH, foram realizadas análises mais detalhadas de fisissorção de CO_2 para estes materiais, em que, a isoterma de CO_2 e a distribuição de tamanhos de poros destes sólidos podem ser visualizadas na FIGURA 21. Foi identificada a presença de microporos com dimensões de 2,5 a 4,5 Å, dos materiais Na-K e K, na técnica de fisissorção com CO_2 , como evidenciado na FIGURA 21. A quantidade de poros é maior nas dimensões de 2,8 e 4 Å, esse comportamento foi observado também por Schaffner *et al.* (2022), que variaram o tempo de envelhecimento do gel, com período de repouso de 5 a 7 dias.

FIGURA 21. A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO CARVÕES COM ATIVAÇÃO QUÍMICA; B) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS, OBTIDOS POR MEIO DA FISISSORÇÃO DE CO_2 .



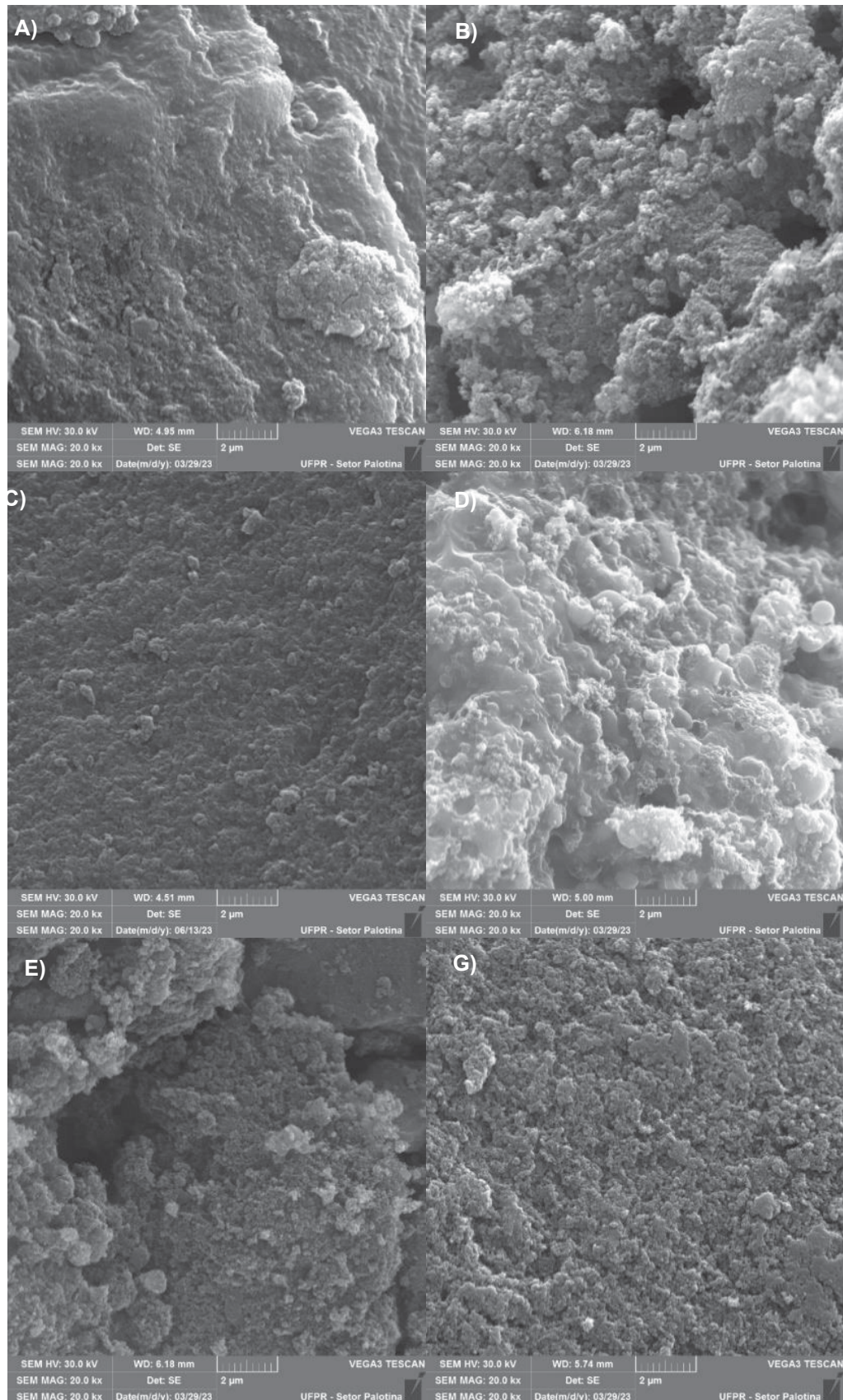
A distribuição de tamanho de poros (FIGURA 21b) não foi afetada de forma significativa, a principal mudança observada foi uma faixa mais ampla na distribuição de tamanho de poros, principalmente na adsorção com CO₂ onde pode se observar a formação de picos mais intensos no raio de 2,5 a 4,5 Å, que condiz com o aumento de CO₂ adsorvido observado na isoterma (Besinella *et al.*, 2021; Sigmund *et al.*, 2017 e Thommes *et al.*, 2015). Essa característica de ampliação na distribuição de poros também é vantajosa para processos de remoção de H₂S, pois poros com esse raio favorecem a difusão e adsorção de moléculas de H₂S, melhorando a capacidade do material de capturar esse gás, especialmente quando combinado com modificações químicas, como impregnação com metais, que aumentam a reatividade dos sítios adsorventes Tabarkhoon *et al.* (2023) .

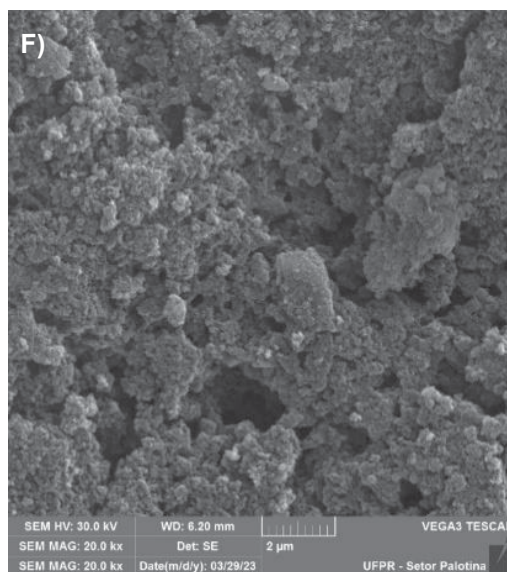
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A FIGURA 22 exibe as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras dos carvões produzidos. É perceptível que todas as amostras apresentam uma estrutura morfológica rugosa e alguns poros não uniformes em sua superfície usando 20 kx. Como observados nas análises de Fisissorção de N₂ e CO₂, o processo de tratamento e remoção do template pode modificar o material conforme é observado nas micrografias.

Comparando os resultados, pode-se observar que os carvões ativados (FIGURAS 22b e c) possuem uma superfície mais rugosa em comparação com o material sem ativação (FIGURA 22a). Isso ocorre devido ao processo de remoção do template, utilizando diferentes tipos de base como NaOH e KOH. As amostras de modo geral apresentam superfícies heterogêneas em todos os materiais. Ademais, pode-se notar a presença de pequenos grânulos nas imagens, os quais são resíduos da síntese e podem estar associados ao template de sílica utilizado na síntese e que possivelmente não foi totalmente removido.

FIGURA 22. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO A) SEM LAVAGEM QUÍMICA, B) NaOH, C) KOH D) NaOH + KOH E) NaOH + KOH + FeCl₃ F) NaOH + FeCl₃ G) KOH + FeCl₃





Baseado nos testes preliminares e nas análises texturais dos materiais, fez-se necessário a escolha de um material para seguimentos nos testes de adsorção. Desta forma, o carvão tratado com KOH foi escolhido, pois demonstrou bom desempenho no teste de adsorção, na formação de área superficial e volume de poros, tanto para N_2 , quanto para CO_2 .

Partindo deste pressuposto, também surge a necessidade de variação nas concentrações de KOH. A concentração de KOH usada nos testes preliminares foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a partir disso, foi escolhido concentrações inferiores e superiores a esse ponto: 0,5, 1,0, 1,5 e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. A exploração dessas concentrações, indicará a influência da concentração molar nas características estruturais e químicas dos materiais sintetizados. Essa abordagem busca identificar a concentração ideal para o desempenho nos testes de adsorção.

Os resultados dessa investigação são apresentados nas próximas seções, detalhando as correlações entre as concentrações molares e sua influência as propriedades dos materiais e o desempenho nos testes de adsorção.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ATIVADOS COM KOH

Após a seleção do agente ativador, KOH, novos materiais foram sintetizados e caracterizados para investigação da estrutura dos materiais uma vez que a variação da concentração molar do agente pode ser significativa na formação e estruturação do material.

5.3.1 Fisissorção de N₂ dos carvões tratados com KOH

A TABELA 9 destaca as características texturais do carvão tratado quimicamente com diferentes concentrações de KOH (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mol L⁻¹).

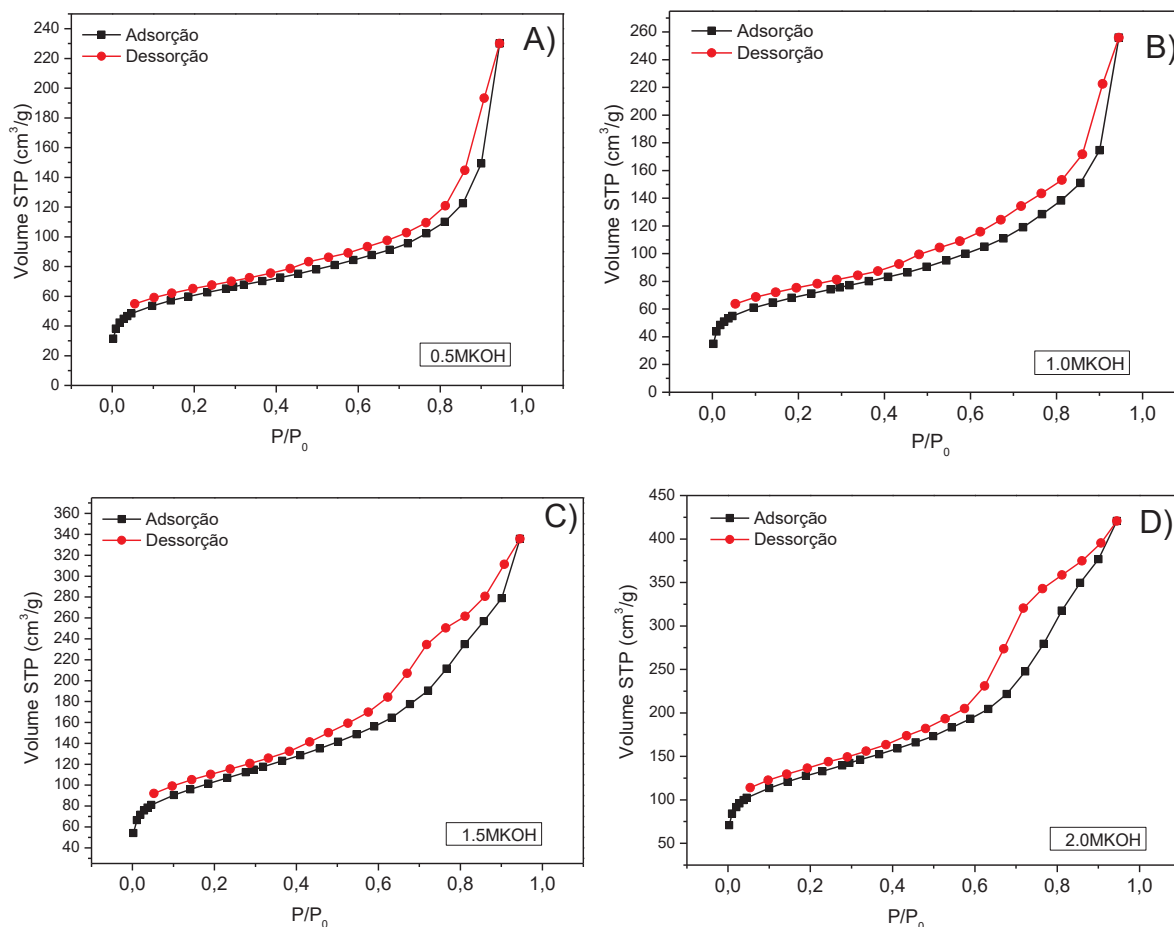
TABELA 9. PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS ADSORVENTES

Amostra	Área superficial [BET] (m ² g ⁻¹)	Volume de poros [BJH] (cm ³ g ⁻¹)	Raio de poros [BJH] (Å)
KOH-0,5	204	0,28	18
KOH-1,0	233	0,32	18
KOH-1,5	354	0,43	29
KOH-2,0	439	0,56	29

A análise de fisissorção de N₂ mostra que o aumento da concentração de KOH promove um desenvolvimento significativo da estrutura porosa do carvão ativado. A área superficial determinada pelo método BET aumentou de 204 m²/g (KOH-0,5) para 439 m²/g (KOH-2,0), refletindo maior formação de microporos e mesoporos. O volume de poros (BJH) seguiu a mesma tendência, passando de 0,28 cm³/g para 0,56 cm³/g, indicando uma expansão da rede porosa. Além disso, o raio de poros se mantém em 18 Å nas amostras KOH-0,5 e KOH-1,0, mas aumenta para 29 Å nas concentrações de 1,5 e 2,0 mol L⁻¹, sugerindo a formação de mesoporos maiores, ideais para a difusão de moléculas maiores em processos de adsorção.

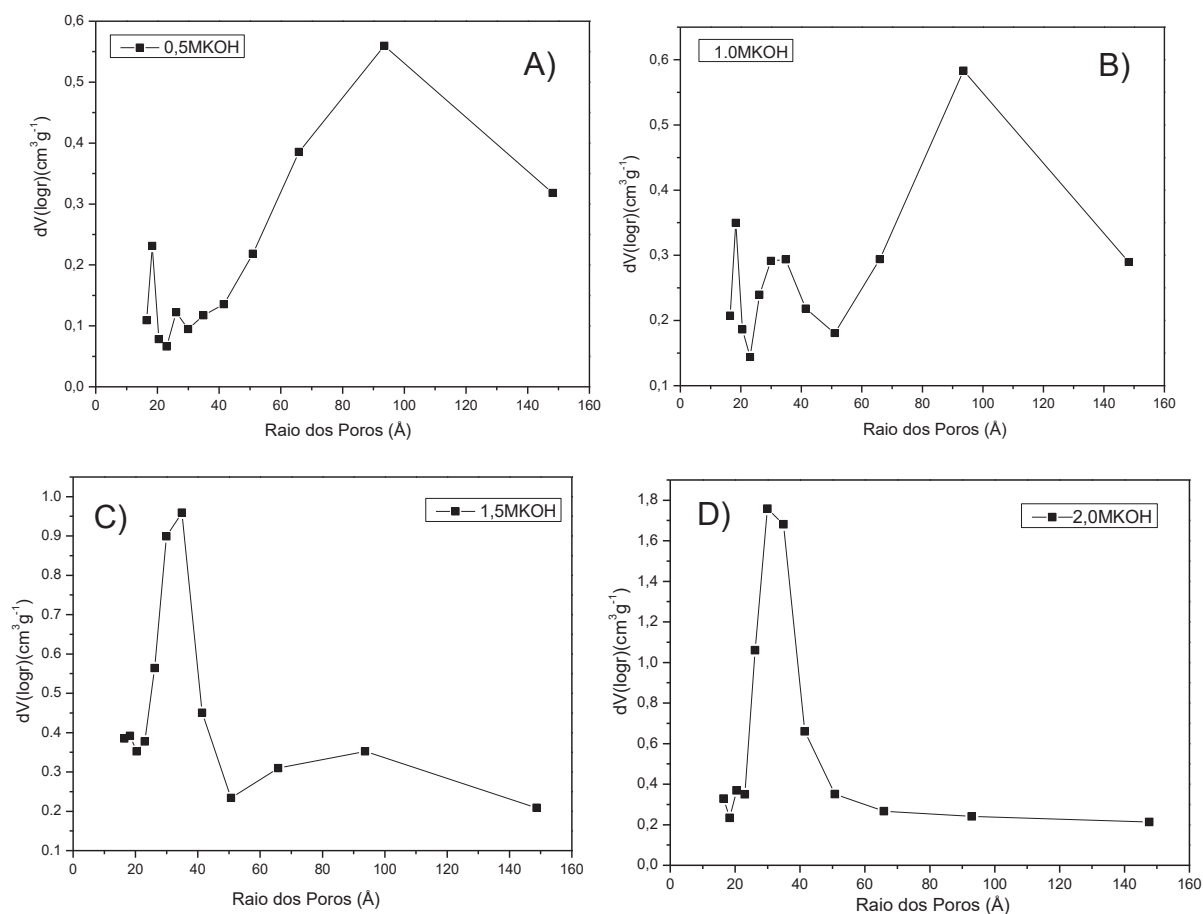
As isotermas obtidas para os materiais sintetizados variando a concentração de KOH, mantiveram o perfil da classificação e caracterização anterior e podem ser classificadas como do tipo IVa (FIGURA 23). É possível observar que com o aumento da concentração molar do agente químico, a histerese identificada nesses materiais é descrita pela IUPAC como H3, isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, fazendo com que as curvas de dessorção e adsorção não se sobreponham, sendo típicas de materiais mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). Além disso, no presente estudo, verificou-se que o aumento da concentração de KOH na ativação química está diretamente relacionado ao aumento do volume de poros.

FIGURA 23. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES COM TRATAMENTO COM KOH, OBTIDAS POR MEIO DA FISSORÇÃO DE N_2 : A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M.



A distribuição de poros de um material desempenha um papel crucial para definir o tipo de material desenvolvido. Como discutidos anteriormente, os poros de um material podem ser classificados em três categorias principais: microporos (diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). As FIGURAS 24a e b possuem distribuição de poros trimodal, pois é possível observar picos em regiões diferentes nos gráficos (10 a 20, 20 a 30 e 60 a 140, aproximadamente) e desta maneira possuem variedade de micro e meso, com mais intensidades na região de mesoporos. As FIGURAS 24c e d destacam um pico de maior intensidade na região de mesoporos, e é determinado com um sistema unimodal, a mudança na distribuição de poros e variação da modalidade dos gráficos está relacionado ao aumento da concentração molar de KOH, que pode influenciar na degradação mais acentuada do material.

FIGURA 24. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M



5.3.2 Fisissorção de CO₂ dos carvões tratados com KOH

A TABELA 10 apresenta as propriedades texturais das amostras de adsorventes obtidos por meio da fisissorção de CO₂. Esses dados indicam que, à medida que a concentração de KOH aumentou (0.5 a 2.0 mol L⁻¹), tanto a área superficial (26 a 65 m² g⁻¹) quanto o volume de poros cresceram (2,1x10⁻³ a 7,70x10⁻³ cm³ g⁻¹), enquanto o raio de poros permanece relativamente constante.

TABELA 10. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTES OBTIDOS POR MEIO DA FISSORÇÃO DE CO₂

Amostra	Área superficial [BET] (m ² g ⁻¹)	Volume de poros [BJH] (cm ³ g ⁻¹)	Raio de poros [BJH] (Å)
KOH-0,5	26	7,70.10 ⁻³	2,9
KOH-1,0	40	1.30.10 ⁻²	2,8
KOH-1,5	46	1.6.10 ⁻²	2,8
KOH-2,0	65	2.1.10 ⁻²	2,9

A FIGURA 25 mostram que todas as amostras apresentaram perfis de isoterma semelhantes, classificada como o tipo 1, característico de materiais microporosos (Thommes *et al.*, 2015). As isotermas indicaram uma capacidade maior de adsorção no carvão tratado com 2,0 mol L⁻¹, com aproximadamente 40 cm³ g⁻¹ de volume de CO₂ adsorvido. Os resultados de distribuição de volume de poros (FIGURA 26) também foram semelhantes, com picos de maior intensidade nas regiões de 2,5 a 4,5 Å para todos os carvões. Também é possível observar um pico maior entre 4,0 e 4,5 Å que pode estar associado ao aumento de volume de CO₂ adsorvido (Jiménez *et al.*, 2012; Sigmund *et al.*, 2017; Thommes *et al.*, 2015).

FIGURA 25 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CARVÕES COM TRATAMENTO COM KOH, OBTIDAS POR MEIO DA FISSORÇÃO DE CO_2 : A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M.

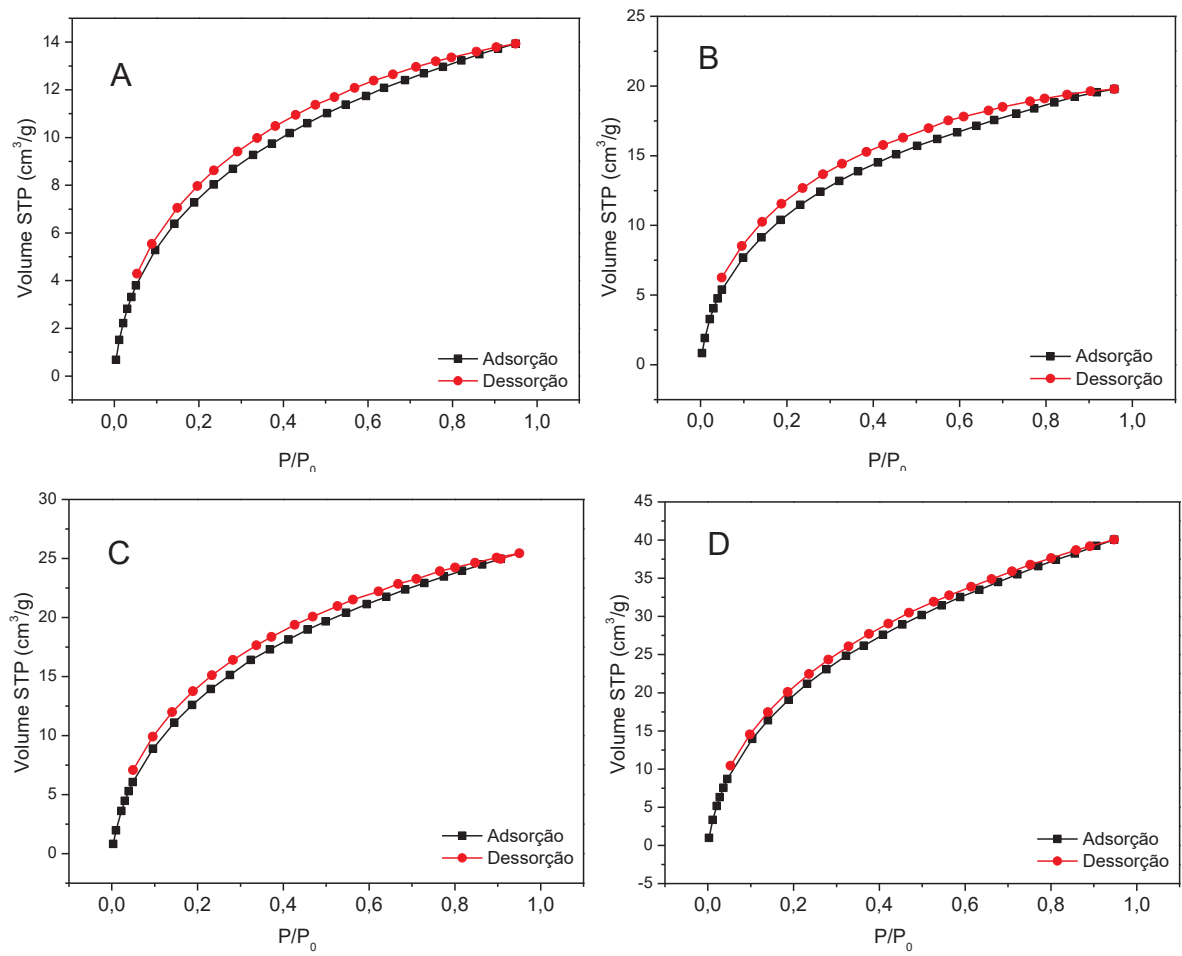
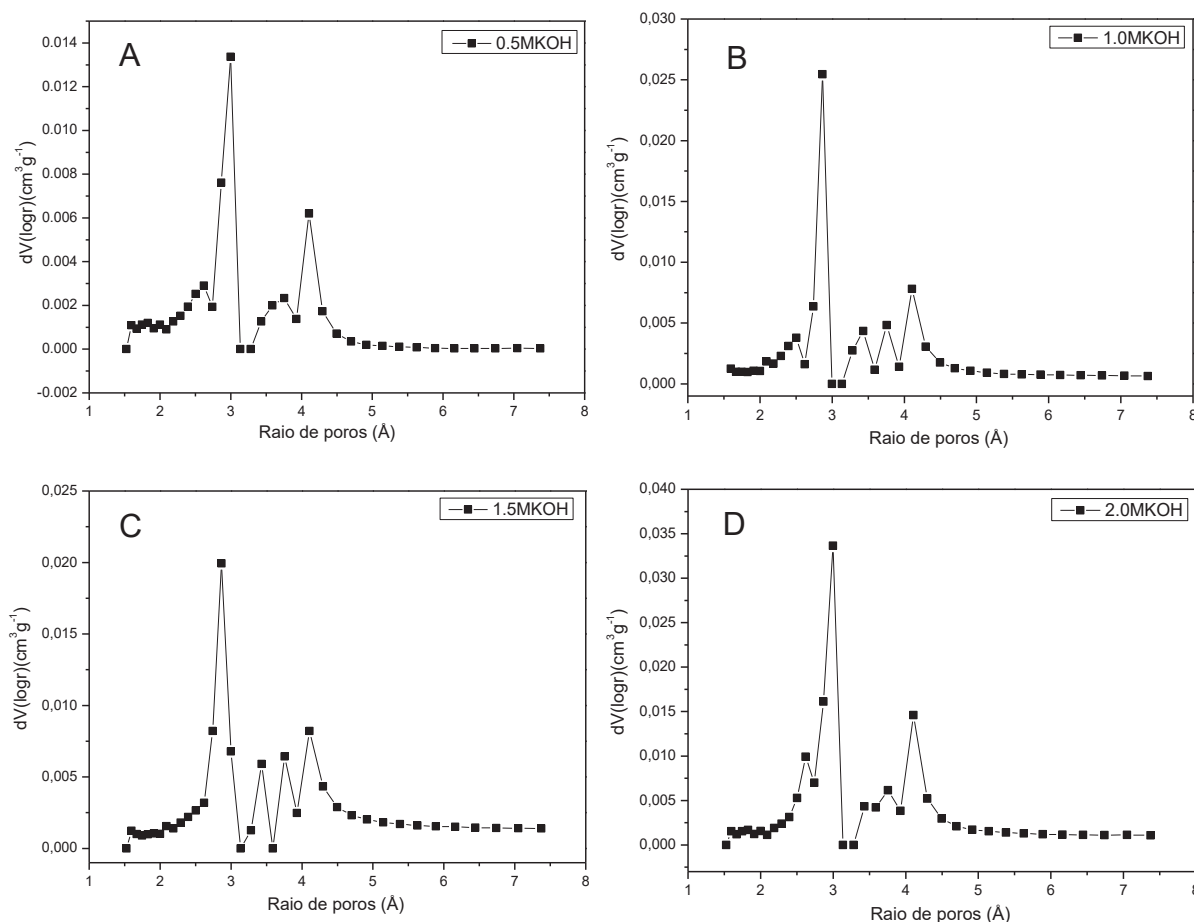


FIGURA 26. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS POROS PARA AS AMOSTRAS: A) 0,5M, B) 1,0M, C) 1,5M E D) 2,0M

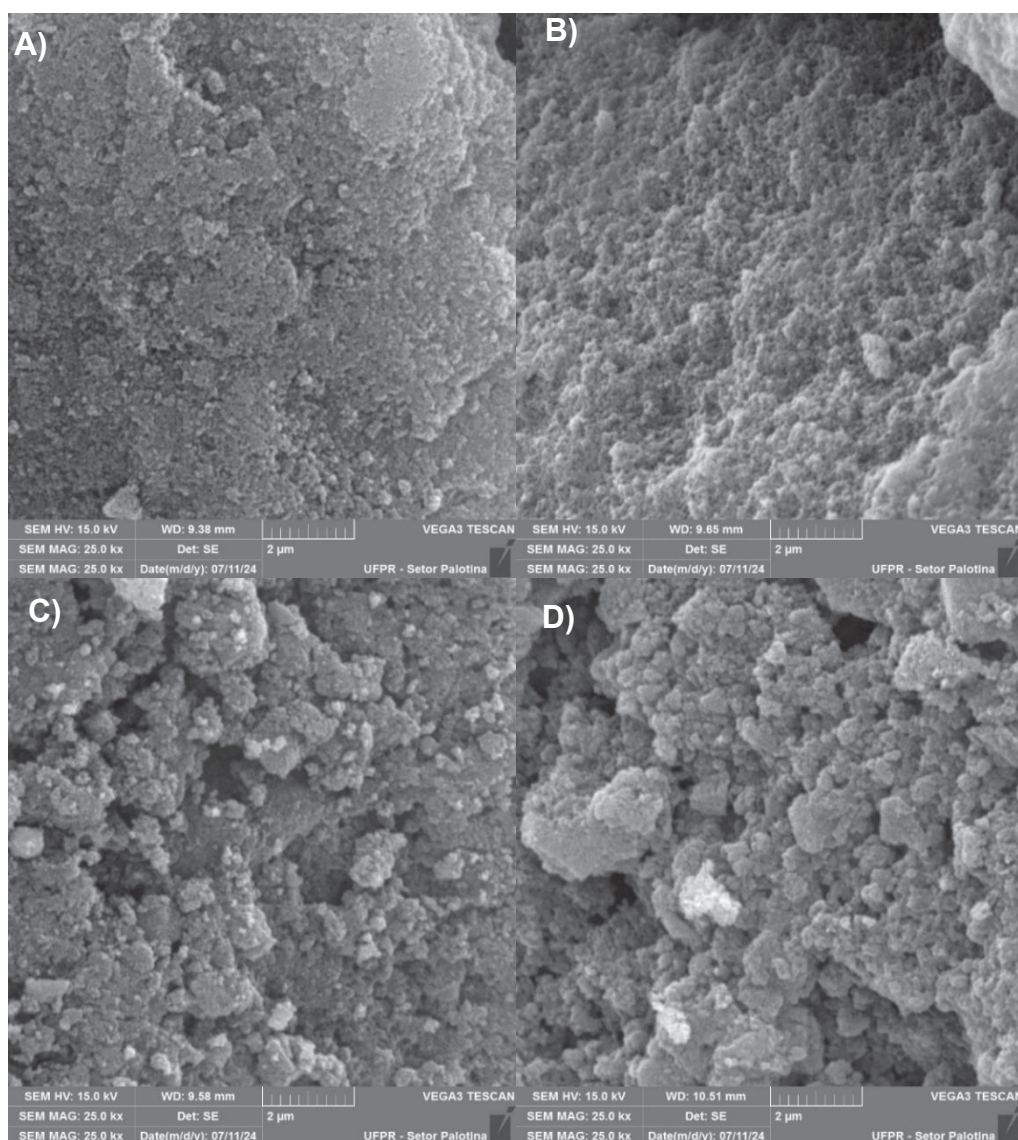


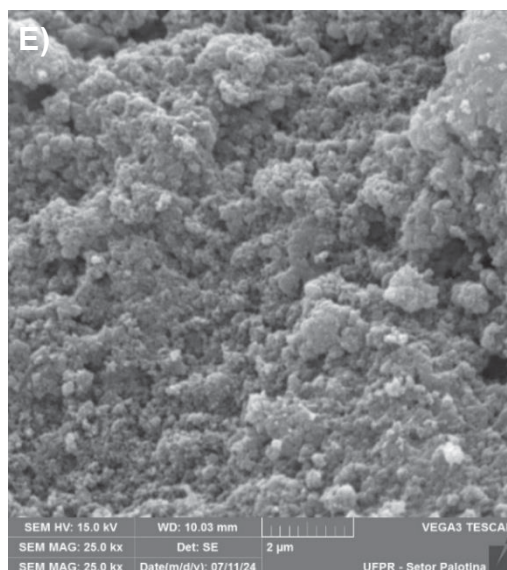
Conforme apontados nos resultados de fisissorção com dióxido de carbono, a capacidade de adsorção de aproximadamente 40 cm³/g de CO₂ e os picos de porosidade entre 2,5 e 4,5 Å, destacam a eficiência do carvão tratado para captura de gases. As isotermas de adsorção apontam que a variação na concentração de KOH pode aumentar o volume de microporos e tornar o material mais atrativos para remoção de componentes e separação de gases em processo de adsorção. Esses resultados podem ser um indicativo de que um tratamento simplificado pode tornar promissor sua reprodutibilidade e aplicação. Pesquisas desenvolvidas por Besinella *et al.* (2021) e Schaffner *et al.* (2022) também obtiveram resultados similares nas análises de fisissorção de CO₂, ambos avaliaram a síntese de carbono mesoporosos ordenados e diferentes tipos de ativação.

5.3.3 Micrografias eletrônicas de varredura dos carvões tratados com KOH

As microscopias dos carvões ativado com diferentes concentrações de KOH também demonstraram algumas diferenças. Nas FIGURAS 27-A (sem lixiviação) e 27-B (0.5 mol L^{-1}) as superfícies dos materiais demonstram porosidade, mas com características mais uniformes, enquanto nas demais figuras é possível observar mais cavidades nas superfícies, isso pode estar relacionado com a degradação da estrutura do material com o aumento da concentração molar de KOH. Adicionalmente, essa degradação pode influenciar diretamente a área superficial e a capacidade de adsorção dos carvões ativados.

FIGURA 27. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO A) SEM LAVAGEM QUÍMICA, B) 0,5M, C) 1,0M D) 1,5M E) 2,0M





Os resultados da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) do carvão ativado com 0.5 M de KOH pode ser visualizado na TABELA 11. As análises foram conduzidas antes e após os testes de adsorção. Os dados indicam a composição percentual dos elementos carbono (C), potássio (K), silício (Si), que está associado a sílica usada como template para síntese do carvão, e enxofre (S) antes e depois da adsorção utilizando uma solução de H_2S de 1000 ppm. Observa-se uma pequena variação no teor de C, K e Si após a adsorção. O enxofre, ausente antes da adsorção, aparece em uma concentração de 0,031% após o processo de adsorção. Isto sugere que o processo de adsorção resultou na captura de enxofre pelo carvão, uma vez que a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás sintético, 1000 ppm, equivale a 0,01% deste composto.

TABELA 11. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR SEMI-QUANTITATIVA DAS SUPERFÍCIES DO CARVÃO ATIVADO COM 0.5 M DE KOH ANTES E APÓS A ADSORÇÃO DE H_2S

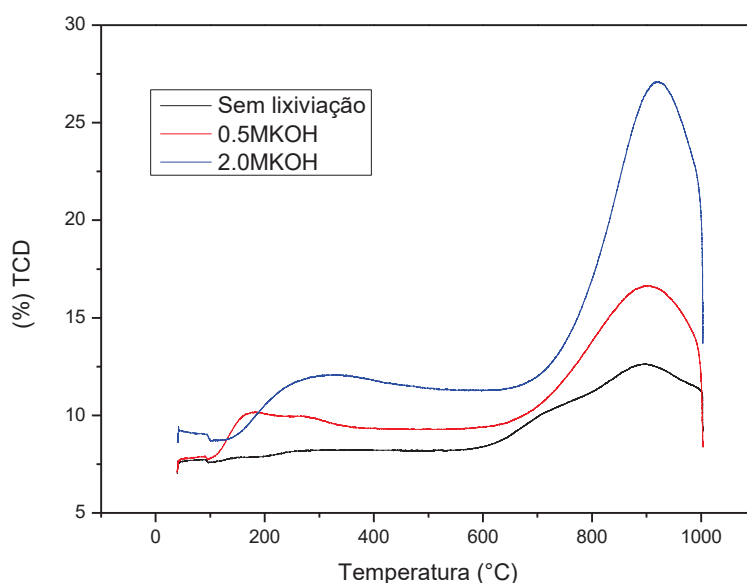
Amostra	Elemento (%)			
	C	K	Si	S
0,5 M	92,452	0,537	7,011	-
0,5 M*	91,867	0,574	7,520	0,031

* pós adsorção com 1000 ppm de H_2S

5.3.4 Dessorção Programada por Temperatura CO_2 (TPD- CO_2)

No presente trabalho, como o adsorvato (H_2S) é um gás ácido, a análise CO_2 -TPD dos adsorventes (SL, 0,5 e 2,0 M KOH) é necessária para avaliar o efeito da do tratamento com KOH sobre os sítios básicos na superfície, conforme FIGURA 28. Os resultados mostram que a presença de KOH altera o perfil de dessorção do carvão, evidenciado pelo aumento da intensidade do pico e pelo deslocamento para temperaturas mais altas à medida que a concentração de KOH aumenta. Enquanto o material sem lixiviação apresenta um pico de dessorção menos definido. A introdução de KOH nas concentrações de 0,5 M e 2,0 M favorece a formação de sítios ativos mais fortes, resultando em uma maior retenção do adsorvente e em um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas. Esses resultados indicam que a lixiviação com KOH modifica a estrutura do material e que o aumento de KOH favorece essa modificação. Wang e colaboradores (2022) analisaram a basicidade do carvão tratado com KOH (razão de massa de KOH-AC:KOH = 1:1), ambas as amostras analisadas, KOH-AC e DKOH-AC, exibiram basicidade média a forte.

FIGURA 28. PERFIL DE DESSORÇÃO PROGRAMADA POR TEMPERATURA (TPD)

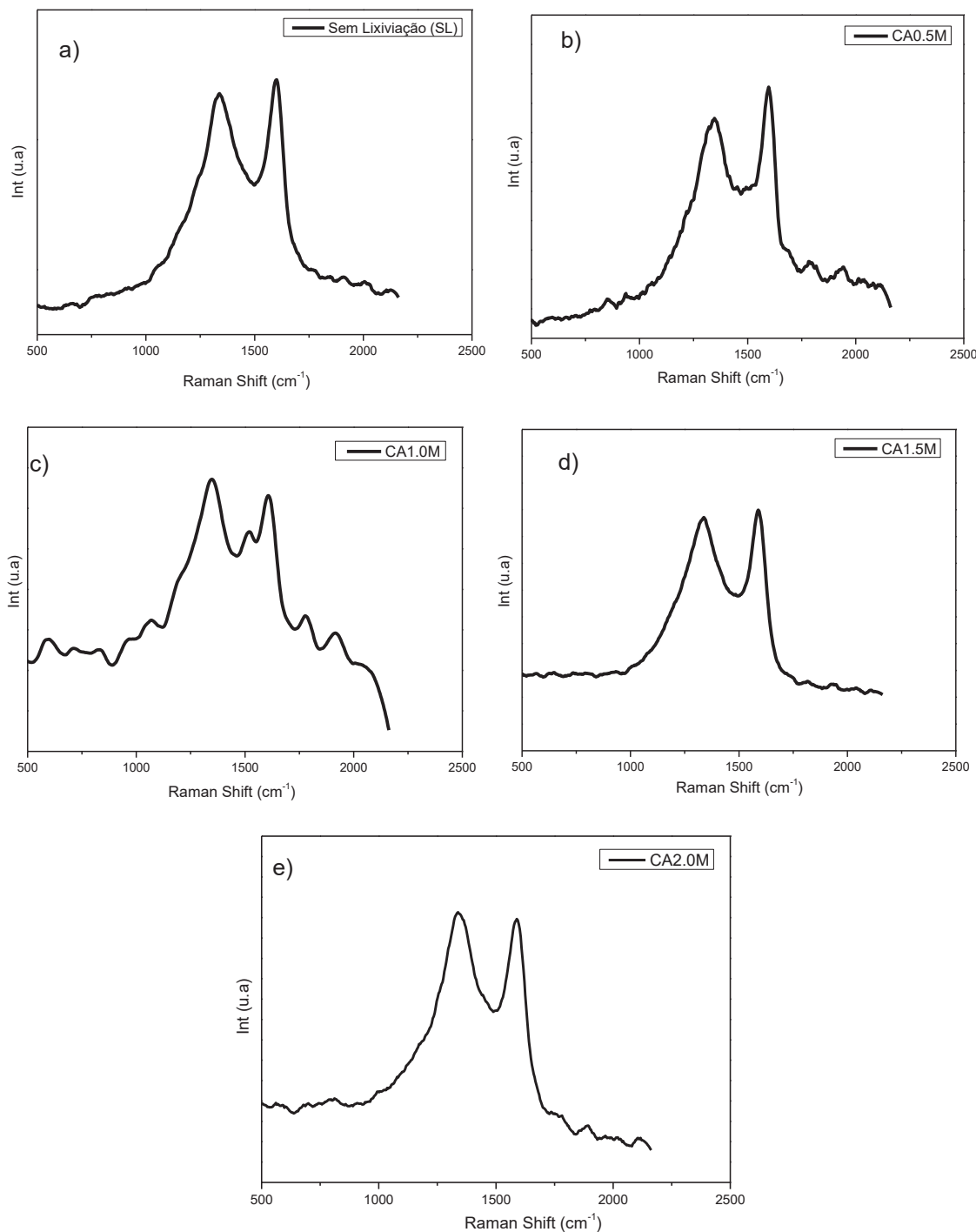


5.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é reconhecida por caracterizar materiais carbonáceos e possui especificações adequada para identificar os tipos de ligações presentes, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina da cadeia

carbonácea. A FIGURA 29 mostra os espectros Raman dos carvões ativados com KOH e do carvão sem lixiviação, ou seja, remoção do template (SL).

FIGURA 29. ESPECTROS RAMAN DOS CARVÕES ANTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE H_2S



Os espectros Raman são decompostos em dois picos utilizando funções de linha gaussianas, conhecidos como banda G e banda D. Os materiais obtiveram

espectros semelhantes entre si, exibindo bandas características de materiais carbonosos, na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} . As posições e larguras dos picos variaram de acordo com a composição da camada de carbono. A banda localizada em 1250 cm^{-1} , chamada de pico "D", é associada aos modos de respiração dos átomos de carbono sp^2 em anéis, enquanto a banda "G" (1500 a 1750 cm^{-1}) corresponde ao alongamento das ligações entre pares de átomos sp^2 em anéis e cadeias (Gedeon *et al.*, 2023 e McMillan, 1984); resultados similares foram observados por Schaffner *et al.* (2022), que estudou a síntese de carbonos mesoporosos ordenados e sua ativação química, usando NaOH em duas concentrações e CO_2 para ativação física. O pico G é observado tanto no grafeno quanto no grafite, enquanto o pico D aumenta com o grau de desordem na estrutura. Assim, a razão I_d/I_g é um indicador do nível de desordem no material (Gedeon *et al.*, 2023).

Os carvões analisados apresentaram uma razão de intensidade relativa da banda D para a banda G, I_d/I_g próximos de 1, sugerindo uma quantidade equilibrada entre defeitos e estruturas ordenadas de carbono sp^2 (Gedeon *et al.*, 2023 e Shimodaira; Masui, 2002). O processo de ativação química promoveu a criação de porosidade e defeitos, aumentando a reatividade e introduzindo desordem na estrutura, mesmo com o aumento da concentração de KOH, o valor constante de I_d/I_g indica que os tratamentos não foram suficientes para gerar uma estrutura altamente gráfica, mantendo uma mistura de domínios ordenados e desordenados.

5.3.6 Picnometria de gás hélio do carvão ativado com KOH (0,5 mol L^{-1})

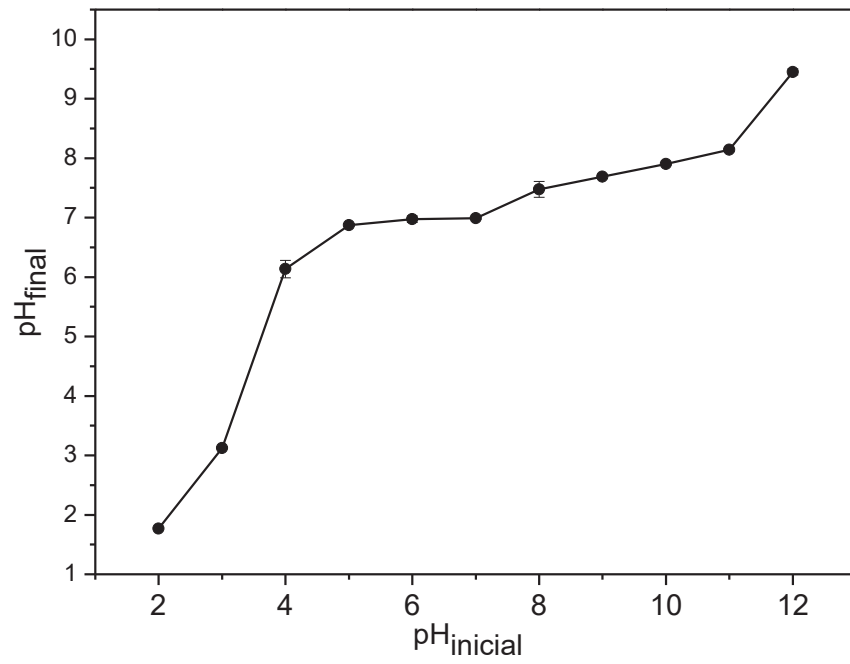
A densidade da partícula (ρ_s) do carvão ativado quimicamente com KOH (0,5 mol L^{-1}) foi de $2,00 \pm 0,0018 \text{ g/cm}^3$. Resultados similares foram encontrados por (Fröhlich *et al.*, 2018 e Gil *et al.*, 2014) e podem ser observados na TABELA 12. A densidade do carvão ativado desempenha um papel crucial na sua aplicação em colunas de leito fixo, uma vez que influencia diretamente a eficiência do empacotamento e a distribuição do fluxo no sistema.

TABELA 12. TABELA COMPARATIVA DE VALORES DE DENSIDADE DE CARVÃO ATIVADO

Material	Densidade (g/cm ³)	Ref.
CA-KOH 0.5M	2,00	Este trabalho
Biocarvão BCTP	2.05	Gil <i>et al.</i> (2014)
Comercial BBC	2,70	Scheufele <i>et al.</i> (2021)
Carvão vegetal	2,11	Fröhlich <i>et al.</i> (2018)
Carvão ativado G210	2,12	Adams (1993)

5.3.7 Determinação do Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão 0.5 M

Para a determinação da carga residual superficial do adsorvente realizou-se “o experimento dos 11 pontos” (Nascimento *et al.*, 2022; Schaffner *et al.*, 2022) para obtenção do ponto de carga zero do carvão ativado 0.5 mol L⁻¹. O perfil de pH_{pcz} deste carvão pode ser visto na FIGURA 30. Os resultados obtidos nos ensaios de pH_{pcz} para carvão foram calculados pela média aritmética dos valores de pH constantes (Brito *et al.*, 2018). A determinação do pH_{pcz} é crucial, pois permite prever a carga residual superficial do adsorvente em função do pH do meio, possibilitando avaliar o impacto do pH da solução no processo de adsorção (Barbosa *et al.*, 2014). Para condições experimentais, onde pH_{inicial} < pH_{pcz} a carga residual na superfície do adsorvente é positiva. Por outro lado, quando pH_{inicial} > pH_{pcz}, a superfície é negativamente carregada. Neste sentido, o carvão ativado com KOH 0,5 M apresenta carga superficial residual próxima de zero, com valor de 6,9, o que favorece a adsorção de compostos como H₂S e NH₃, devido à interação destas espécies iônicas com superfícies ligeiramente negativas ou neutras. Além disso, sua capacidade de adsorver CO₂ também é significativa, considerando a maior polaridade desse gás. No entanto, a adsorção de CH₄ será limitada, uma vez que esse composto não polar apresenta menor afinidade com a superfície do carvão ativado. Dessa forma, esse material pode ser estratégico para a purificação de biogás, promovendo a remoção seletiva de contaminantes e contribuindo para a melhoria da qualidade do gás.

FIGURA 30. ANÁLISE DE pH_{pcz} DO CARVÃO ATIVADO COM 0,5M de KOH

5.4 TESTE DE ADSORÇÃO DE H₂S USANDO CARVÃO ATIVADO COM KOH

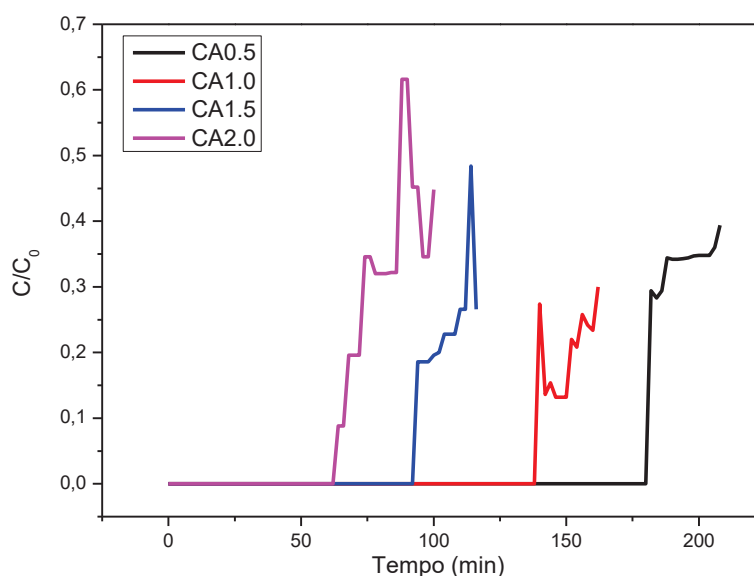
Para os testes de adsorção foram utilizados carvões tratados quimicamente com KOH, nas concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol L⁻¹. O gás usado foi uma simulação de biogás real, com uma mistura de 50% de CH₄, com 50, 500 e 1000 ppm de H₂S em balanço com dióxido de carbono. Os parâmetros experimentais foram: vazão fixada em 10 mL s⁻¹, altura de leito (5,50; 10,59; 16,3 e 21,19 cm), temperatura (15, 25, 35 e 45 °C). Foi utilizado a unidade experimental de adsorção e uma coluna de leito fixo já descrita anteriormente na metodologia (item 4.4.1).

A FIGURA 31 apresenta as curvas de ruptura dos carvões tratados quimicamente com diferentes concentrações de KOH. Conforme observado, o maior tempo de ruptura foi observado no carvão tratado com 0,5 M, com aproximadamente 180 minutos, e o menor para o carvão de 2,0 M, com cerca de 60 minutos. É notável que o aumento da concentração favoreceu a diminuição do tempo de ruptura do leito. Ao ajustar as concentrações de KOH, diferentes graus de ativação são induzidos, resultando em variações na distribuição de tamanho de poros, capacidade de adsorção e afinidade pelos gases. A menor concentração de KOH favoreceu uma quantidade maior de adsorção de H₂S e pode estar relacionado a quantidade de microporos destas regiões conforme picos identificados nas análises de fisissorção de CO₂ (2,5 a 4,5 Å) (Nam *et al.*, 2018). Os carvões ativados com KOH de 1,5 e 2,0 M apresentaram maior formação de microporos nessa faixa, o que pode ter influenciado a adsorção de H₂S. Além disso, considerando que os primeiros testes de adsorção foram realizados em atmosfera de N₂ e os testes mais recentes envolveram H₂S em CO₂ e CH₄, é possível que o aumento da concentração de KOH tenha levado a uma maior interação com CO₂, conforme indicado pela análise de fisissorção de CO₂ e também como previsto nas análises de ponto de carga zero.

Aslam *et al.* (2019) estudaram o efeito do KOH em carvão obtido de cinzas volantes de óleo residual (OFA), em que, após a síntese do carvão, o material foi submetido a tratamento com hidróxido de potássio (KOH) a 2 M, visando melhorar a afinidade superficial e aumentar a área de superfície do carvão ativado. Os autores avaliaram o desempenho do carvão tratado na remoção de H₂S, utilizando uma vazão de 0,2 L/min, temperatura de 20 °C e concentração de 50 ppm de H₂S. O material apresentou um tempo de ruptura de 60 minutos. O aumento da capacidade está

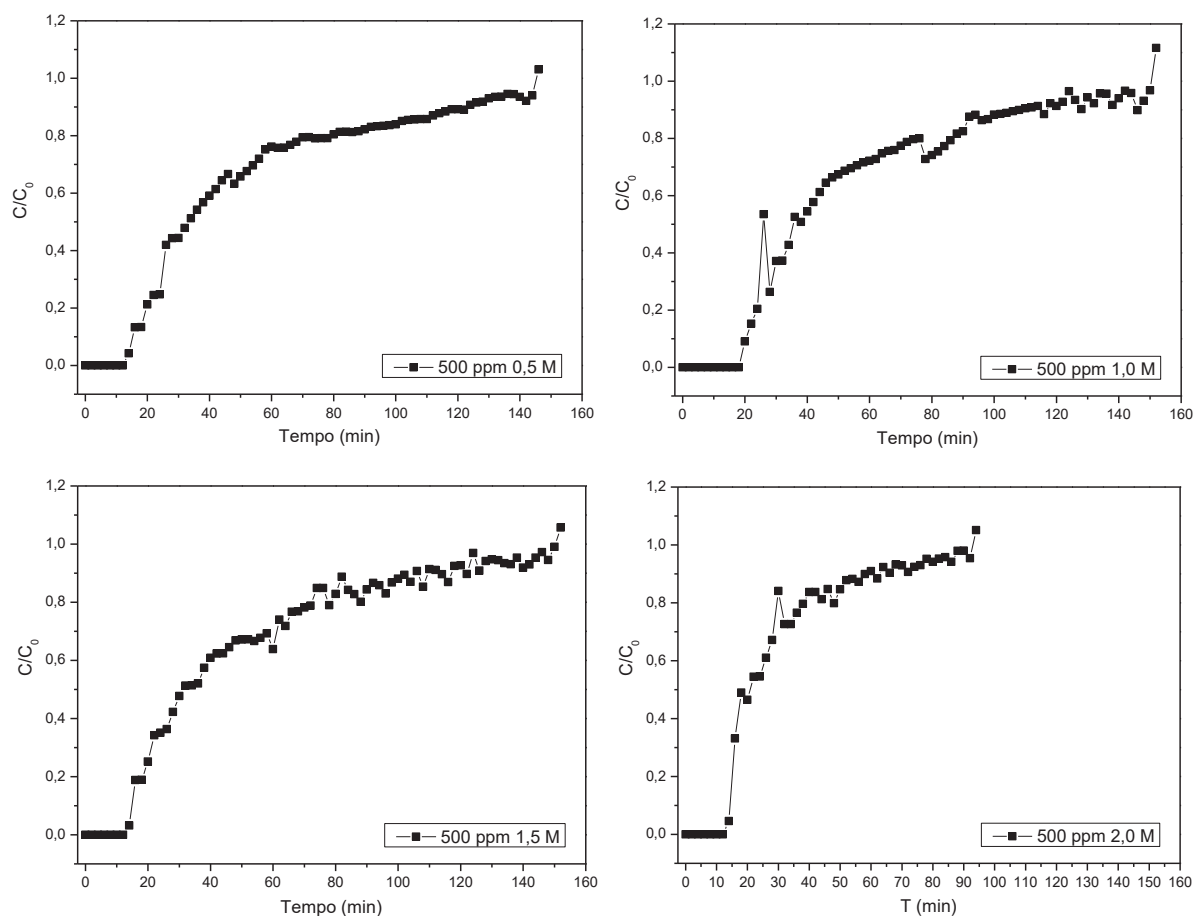
relacionado à basicidade proporcionada pela funcionalização com KOH que favorece a formação de microporos e ultramicroporos, onde a adsorção do H_2S é mais eficiente (De Oliveira *et al.*, 2020 e Sitthikhankaew *et al.*, 2014).

FIGURA 31. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 50 ppm de H_2S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C , e fluxo de 10 mL s^{-1})



O desempenho dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de KOH também foi testado usando concentração de H_2S de 500 ppm (FIGURA 32). Os resultados obtidos indicaram um tempo de ruptura para a maioria das concentrações de ativante de aproximadamente 14 minutos, exceto para a concentração de KOH 1,0 M, que forneceu um tempo de ruptura de 20 minutos. A saturação completa dos materiais durou aproximadamente 150 minutos para os carvões com concentração molar de 0,5, 1,0 e 1,5 M. O carvão ativado com concentração 2,0 M de KOH saturou em aproximadamente 95 minutos. Como já observado no teste utilizando 50 ppm, o carvão tratado com menor concentração de KOH demonstrou melhor desempenho na retenção de H_2S , isso posso estar associado as propriedades texturais do material (De Oliveira *et al.*, 2020) e modificações estruturais e de superfície.

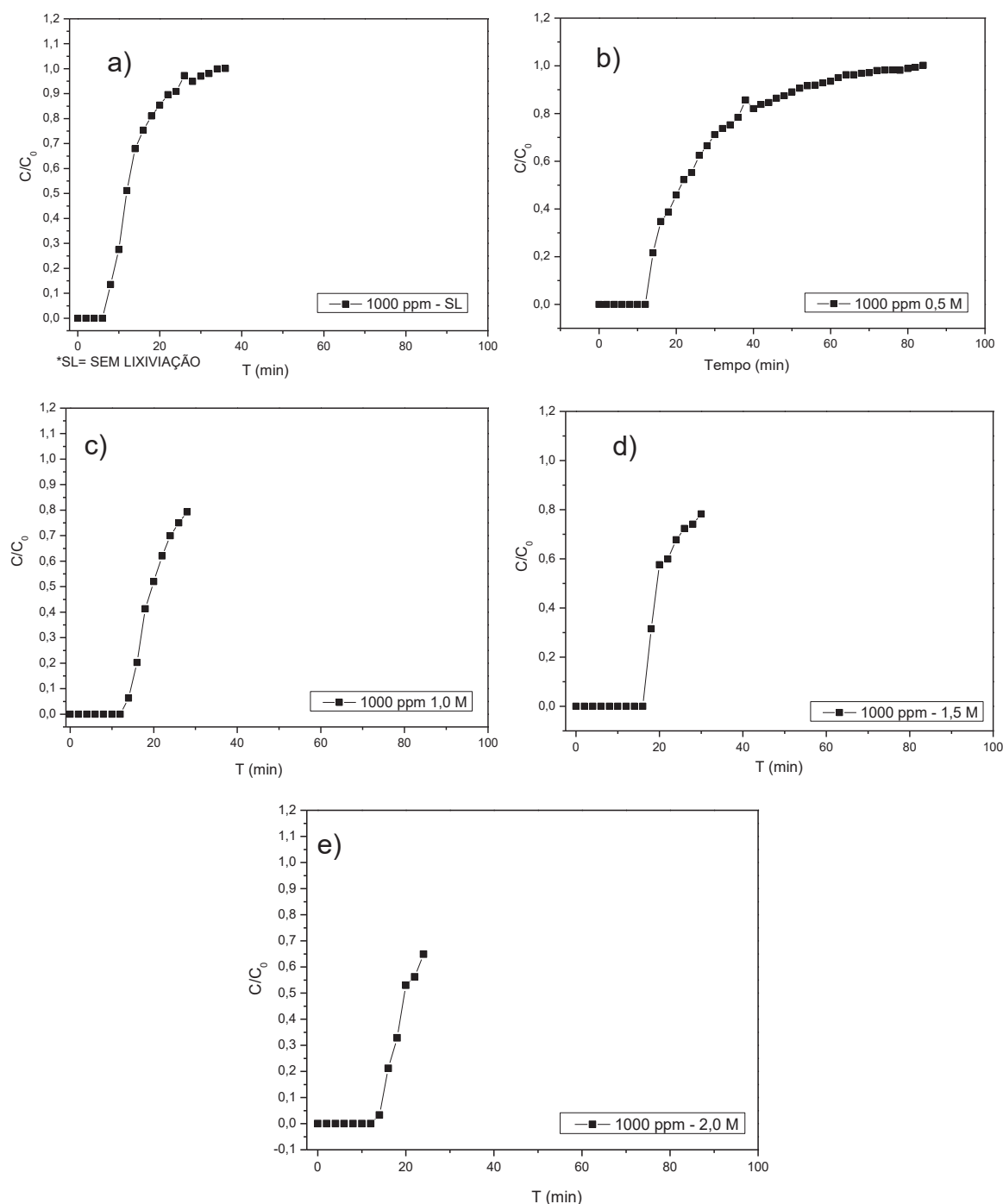
FIGURA 32. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 500 ppm de H₂S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s⁻¹)



Com base nos resultados obtidos, foram investigadas altas concentrações de H₂S para avaliar as diferenças no desempenho dos materiais tratados.

Com o teste de adsorção usando gás com 1000 ppm de H₂S (FIGURA 33), o tempo de ruptura permaneceu com 14 minutos para as concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0, enquanto o carvão com 1,5 M rompeu com 16 minutos. O carvão sem lixiviação também foi avaliado no teste de adsorção buscando evidenciar a importância de tratamento com KOH, especialmente considerando os bons resultados obtidos para baixa concentração de KOH, o que é muito importante na obtenção de um adsorvente eficiente e com baixo custo de produção. Neste sentido, foi testado o carvão sem remoção do template (SL) e a FIGURA 32-a apresenta a curva de ruptura deste material, utilizando gás contendo 1000 ppm de H₂S, em que, os mesmos parâmetros de adsorção dos testes anteriores foram aplicados, e o tempo de ruptura diminuiu para 6 minutos, demonstrando a importância da remoção do template de sílica.

FIGURA 33. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 1000 ppm DE H_2S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s⁻¹)



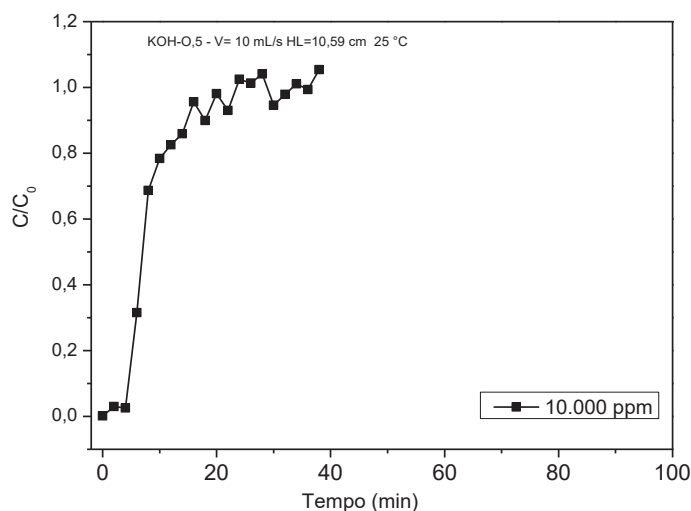
O material desenvolvido apresentou um desempenho promissor na remoção de H_2S , em que, mesmo com baixa concentração de agente ativante KOH, o material demonstrou bom comportamento na adsorção de H_2S , incluindo com gás com elevada concentração de sulfeto de hidrogênio. Isso sugere que, apesar de não maximizar a eficiência em comparação com concentrações mais altas, o carvão tratado com

menores quantidades de KOH apresenta vantagens estratégicas e econômicas para aplicação em larga escala. A síntese simplificada do carvão é um ponto forte, pois possibilita a redução de custos operacionais e facilita a implementação de novos métodos de remoção de H_2S . O aumento da concentração de agente ativante (KOH) favoreceu a obtenção de maior volume de poros, como avaliado nas análises de fisissorção de CO_2 , onde ocorreu uma maior adsorção de CO_2 nas amostras tratadas com maior concentração de KOH, indicando uma possível competição de adsorção dos gases.

Sitthikhankaew *et al.* (2014) investigaram a competição entre CO_2 e H_2S durante o processo de adsorção de H_2S em misturas contendo CO_2 , utilizando carvão impregnado com KOH. Os resultados indicaram que a presença de CO_2 inibiu significativamente a adsorção de H_2S , devido à adsorção competitiva e às reações entre esses dois gases. Outros estudos apontam que o processo de remoção do H_2S misturados em outros gases que não são inertes podem favorecer a competição durante a adsorção, principalmente CH_4 e CO_2 (Gonçalves *et al.*, 2018 e Plennevaux *et al.*, 2013).

Após os testes com diferentes concentrações de KOH e a constatação de que o carvão tratado com menor concentração molar de KOH apresentou o melhor desempenho, foi realizado um experimento adicional utilizando uma carga de gás com 10.000 ppm de H_2S (FIGURA 34). Esse teste teve como objetivo avaliar o tempo de saturação do material em condições mais desafiadoras, simulando cenários de alta concentração de poluentes, a fim de confirmar sua eficiência e capacidade de adsorção em aplicações práticas.

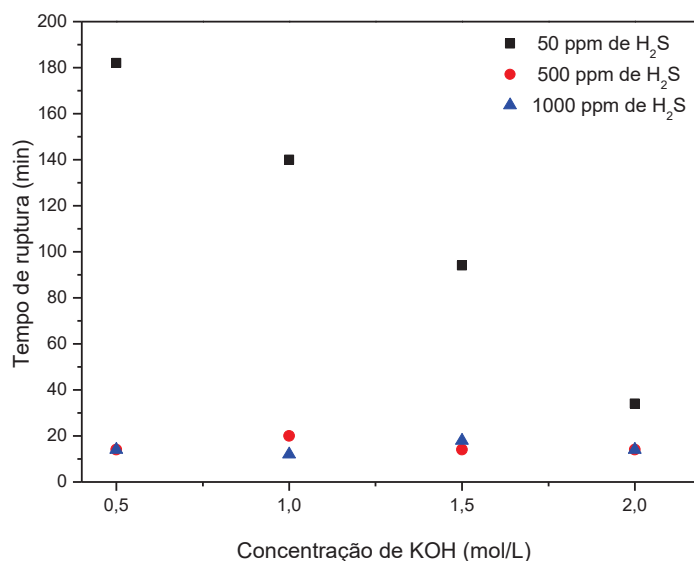
FIGURA 34. CURVAS DE RUPTURA DOS TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO 10.000 ppm DE H_2S (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s⁻¹)



O resultado da curva de saturação desse teste de adsorção pode ser observado na FIGURA 34. Devido à alta concentração de H_2S de entrada (10 vezes maior que o teste com 1000 ppm), o experimento já iniciou com a ruptura e o valor de C/C_0 foi de 0,00171, ainda assim com valor inferior a curva de ruptura de um sistema de adsorção típico ($C/C_0=0.05$) (Choo *et al.*, 2013).

Para avaliar de forma amplificada o comportamento dos carvões com diferentes concentrações de KOH com relação a concentração de H_2S , um gráfico de correlação foi elaborado e pode ser visto na FIGURA 35. Ao analisar o gráfico comparando a variação de KOH no tratamento do carvão ativado e a concentração de H_2S em relação ao tempo de ruptura, podemos identificar o carvão mais eficiente com base no tempo prolongado de remoção de H_2S . Para uma concentração de 50 ppm de H_2S , o carvão ativado com 0,5 M de KOH se destaca como o mais eficiente, com um tempo de ruptura de aproximadamente 180 minutos. Esse comportamento sugere que essa concentração de KOH proporciona um melhor desempenho na remoção do H_2S , mesmo com baixa área superficial. Por outro lado, para a concentração de 1000 ppm de H_2S , todos os carvões testados mostraram tempos de ruptura significativamente mais curtos, sendo que em concentrações mais elevadas de H_2S , não há uma diferença significativa para o tempo de ruptura, no entanto, a diferença pode ser observada durante a curva de saturação, indicando ainda que concentrações menores de KOH são mais favoráveis a remoção de H_2S .

FIGURA 35. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2S E A CONCENTRAÇÃO DE KOH

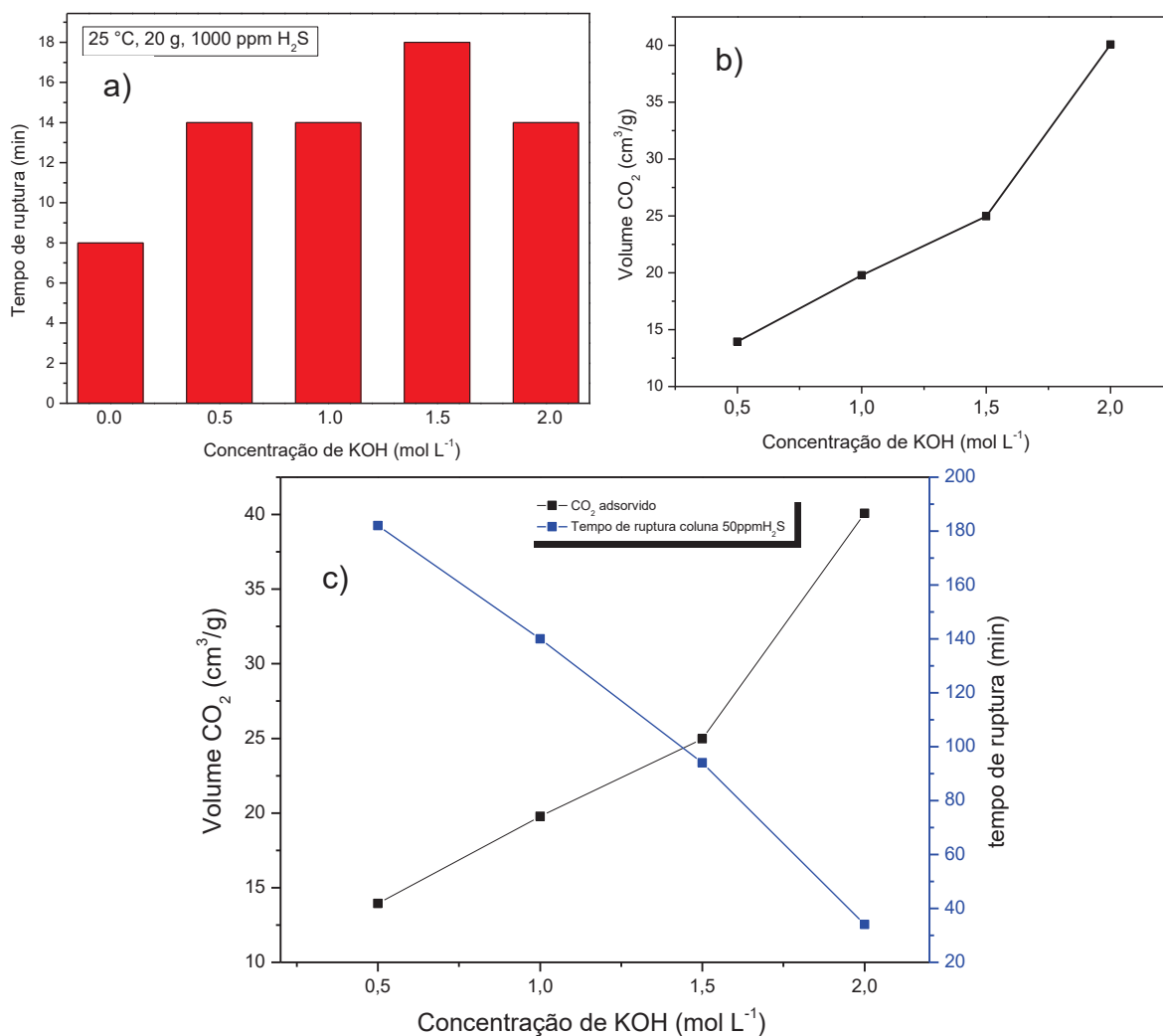


A adsorção eficiente em baixas concentrações reflete um melhor ajuste dos microporos e da área superficial para a captação de moléculas menores, como H_2S em 50 ppm, enquanto em concentrações mais altas existe o rompimento rápido de todos os carvões. Portanto, o carvão ativado com 0,5 M de KOH se mostra o mais eficaz para a adsorção de H_2S em baixas concentrações, destacando-se como uma escolha preferível quando o objetivo é maximizar o tempo de ruptura em processos de purificação de gases com menores concentrações desse contaminante.

5.4.1 Relação da variação da concentração molar do KOH e o tempo de ruptura

Com a finalidade de explicar a interação do CO_2 contido no biogás sintético, foram elaborados gráficos (FIGURA 36) de correlação da concentração de KOH, tempo de ruptura com o volume de CO_2 adsorvido na análise de fisissorção com dióxido de carbono.

FIGURA 36. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR E VOLUME DE CO₂ ADSORVIDO (condições experimentais: 20 g de adsorvente, temperatura de 25°C e fluxo de 10 mL s⁻¹)



A análise do gráfico revela a relação entre a concentração de KOH utilizada na ativação do carvão e a performance de adsorção de gases presentes no biogás. O aumento da concentração de KOH promove uma diminuição no tempo de ruptura durante o processo de adsorção do H₂S, pois os poros podem ter sido parcialmente preenchidos com CO₂ (Gonçalves *et al.*, 2018), resultando em uma competição pelos sítios ativos entre CO₂ e H₂S, o que é evidenciado pela diminuição do tempo de ruptura para H₂S à medida que a concentração de KOH aumenta nos testes realizados com 50 ppm (Gonçalves *et al.*, 2018 e Plennevaux *et al.*, 2013). Esse comportamento reflete a necessidade de um balanceamento entre as concentrações de KOH para otimizar a captura seletiva de diferentes gases no biogás, dependendo das condições e necessidades do processo.

Sitthikhankaew *et al.* (2014) avaliaram a competição entre os compostos CO_2 e H_2S utilizando carvão ativado. Identificaram que a presença de CO_2 inibe a adsorção de H_2S em carvões tratados quimicamente com KOH. Além disso, destacaram que a umidificação do sistema pode mitigar essa competição, melhorando o desempenho do processo e favorecendo a adsorção de H_2S .

Ao observar que o carvão tratado com menores concentrações de KOH pode ser uma base promissora para estudos futuros, é possível propor pesquisas mais detalhadas para investigar o comportamento do material em outras condições operacionais. Deste modo, amplia-se a possibilidade de pesquisas de baixo custo, agregando valor ao produto por meio da substituição da sílica por resíduos industriais ou biomassa residual, o que representa um avanço importante para a sustentabilidade, tornando o material mais acessível e ambientalmente atrativo. Estudos adicionais, focados na avaliação de agentes formadores de poros e nos métodos de impregnação com materiais que possuam maior afinidade por H_2S , podem aprimorar a capacidade de remoção do H_2S do biogás. Assim, mesmo com as limitações observadas no tempo de ruptura, o desenvolvimento desse material oferece uma base para o aprimoramento do processo, tornando-o mais acessível e sustentável, sem a necessidade de ativação química, o que simplifica o processo.

Depois dos testes de adsorção utilizando carvão ativado com diferentes concentrações de KOH foi possível determinar o comportamento positivo do material com concentração de 0.5 M para ambas as concentrações de H_2S , assim, foi escolhido o carvão 0.5 M de KOH para variação dos demais parâmetros experimentais de adsorção como, altura do leito e temperatura.

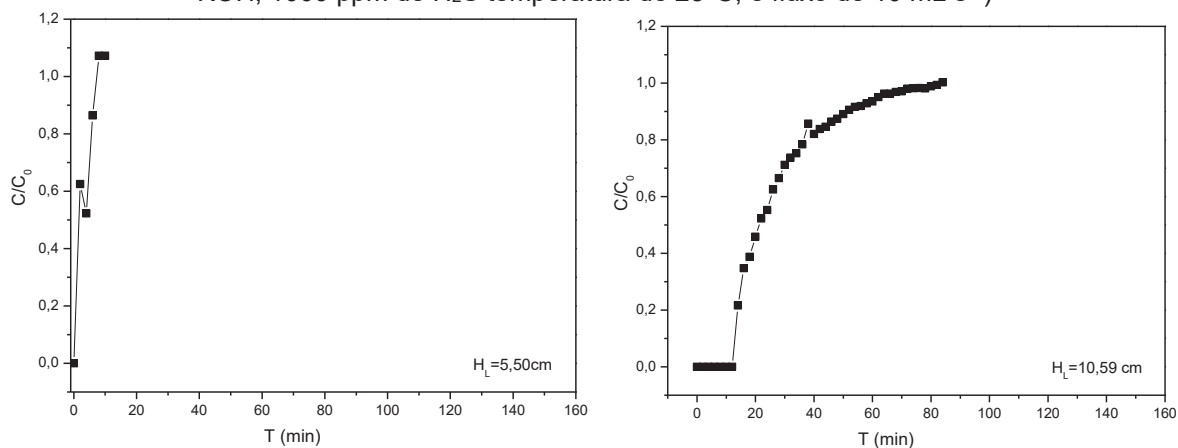
Apesar dos bons resultados encontrados com 50 ppm, os experimentos com variação dos parâmetros como altura de leito e temperatura foram realizados com 1000 ppm, buscando avaliar o comportamento do carvão ativado em condições mais severas, o que é comum em aplicações industriais. Isso é crucial para entender a vida útil e a resistência do material em situações extremas.

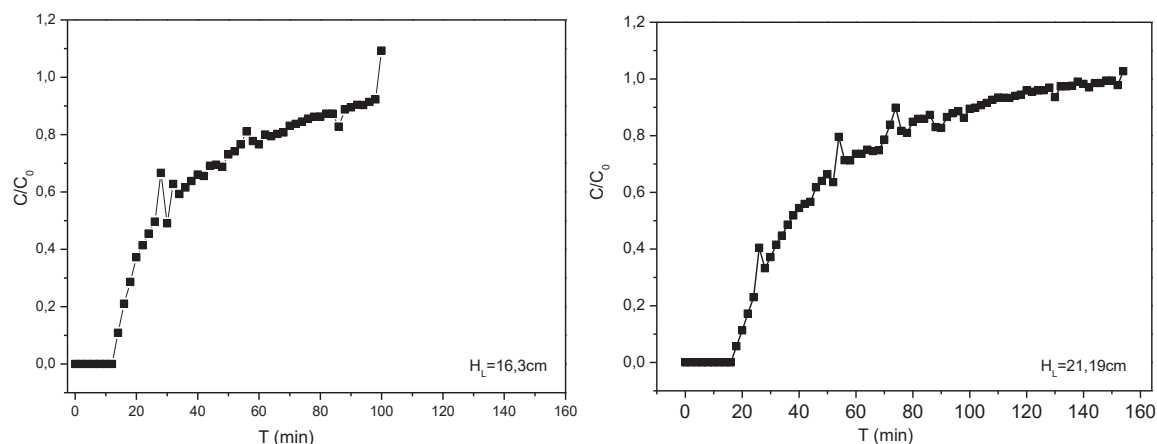
5.4.2 Teste de variação de altura do leito

O carvão ativado com 0,5 M de KOH apresentou o melhor desempenho na adsorção de H_2S em coluna de leito fixo e foi selecionado para avaliação da influência

de diferentes alturas de leito na eficiência do material. Foram testadas 4 alturas de leito (H_L) utilizando o carvão com 0.5 M e os resultados podem ser vistos na FIGURA 37. A altura do leito foi calculada com base no volume de carvão e o diâmetro interno da unidade experimental. Como pode ser observado nas figuras, a menor altura favoreceu um rompimento mais rápido da coluna de adsorção. A H_L de 5,50 cm (FIGURA 37a) forneceu uma saturação completa dentro de 10 minutos de teste e pode estar relacionado a baixa massa de carvão no leito (10 g), metade da massa usual. Além disso, pode observar que a curva de ruptura não foi correspondente as demais alturas, o que pode ser justificado pela formação de caminhos preferenciais devido a menor altura de leito. O melhor desempenho foi observado na maior altura de leito (21,19 cm), conforme FIGURA 37d, essa altura corresponde a uma massa equivalente a 40 g, o dobro da usual e o tempo de ruptura para essa altura foi de 20 minutos e a saturação completa ocorreu com cerca de 80 minutos. Isso pode estar associado a relação massa de adsorvato/adsorvente, sendo que quanto maior a massa, maior a capacidade de remoção de impurezas.

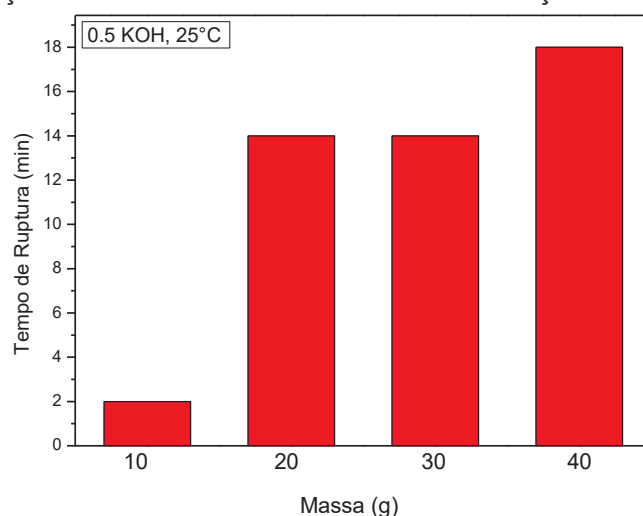
FIGURA 37. TESTES DE VARIAÇÃO DA ALTURA DO LEITO (condições experimentais: 0.5 M de KOH, 1000 ppm de H_2S temperatura de 25°C, e fluxo de 10 mL s⁻¹)





Após avaliar a variação da altura do leito, foi realizado uma análise comparativa da altura do leito com o tempo de ruptura da coluna (FIGURA 38). O gráfico mostra a relação entre a massa do carvão ativado (altura do leito) e o tempo de ruptura para a adsorção de H_2S , indicando que o aumento da massa de carvão resulta em um maior tempo de ruptura. À medida que a massa do material aumenta de 10 g para 40 g, o tempo de ruptura cresce de forma significativa, refletindo que um leito mais espesso oferece mais sítios ativos disponíveis para adsorção, retardando o ponto de saturação do material, o que aumenta o tempo necessário para o gás H_2S atravessar a coluna e atingir a ruptura. Porém, é importante considerar que, embora o aumento na altura do leito de carvão possa, teoricamente, prolongar o tempo de utilização do adsorvente, o ganho observado em termos de tempo de ruptura ao dobrar a quantidade de carvão não foi tão expressivo.

FIGURA 38. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA MASSA



5.4.3 Teste de variação da temperatura

Foram conduzidos testes com variação de temperatura (FIGURA 39) no leito de adsorção para obter um resultado de melhor condição de operação para este tipo de carvão (0.5 M de KOH). A FIGURA 40 demonstra a relação entre a temperatura e o tempo de ruptura do carvão ativado na adsorção de H_2S . É notório que à medida que a temperatura aumenta, o tempo de ruptura diminui drasticamente e a temperatura mais baixa ($15^{\circ}C$) o tempo de ruptura é significativamente maior, em torno de 50 minutos, sugerindo que o carvão ativado mantém sua capacidade de adsorção por mais tempo em temperaturas menores. Em contrapartida, quando o teste é realizado a $45^{\circ}C$, o tempo de ruptura cai para 2 minutos, desta forma, esse comportamento pode ser explicado pelo favorecimento da dessorção do H_2S a temperaturas mais elevadas.

Scheufele *et al.* (2021) avaliaram a variação da temperatura de 25 e $45^{\circ}C$, onde o tempo de ruptura com teste usando $45^{\circ}C$ caiu de 157 minutos para 130, utilizando um carvão comercial obtido da casca do babaçu. Portanto, a temperatura é um fator determinante na eficiência de adsorção do carvão ativado, mesmo quando se trata de um carvão comercial.

Para evidenciar o efeito da variação de temperatura e uma compreensão profunda da natureza do processo (quimissorção ou fisissorção), bem como da termodinâmica (ou seja, viabilidade e caráter exotérmico ou endotérmico) só pode ser determinada por meio de dados adequados de equilíbrio e cinética sob diferentes condições de temperatura Scheufele *et al.* (2021).

FIGURA 39. TESTES DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (condições experimentais: 0.5 M de KOH, 20g de adsorvente, 1000 ppm de H₂S e fluxo de 10 mL s⁻¹)

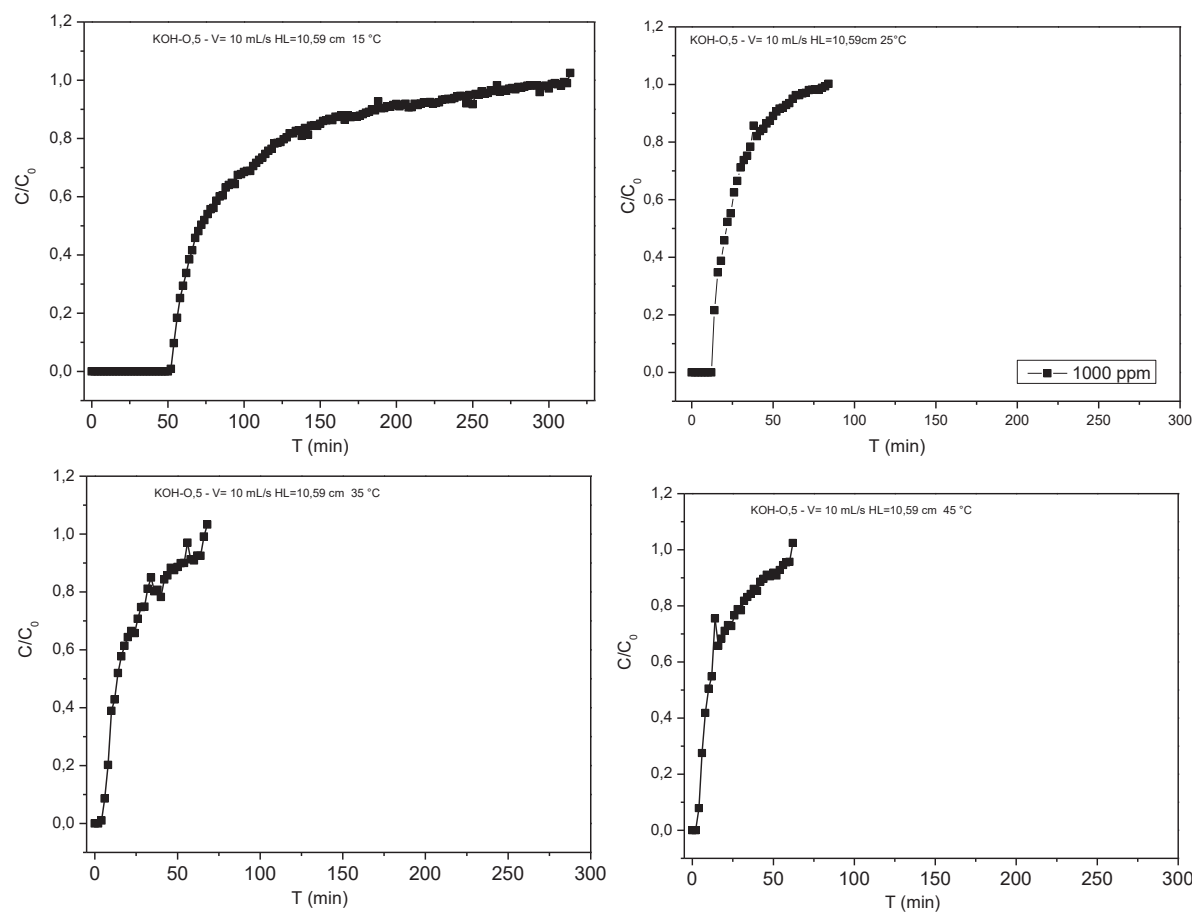
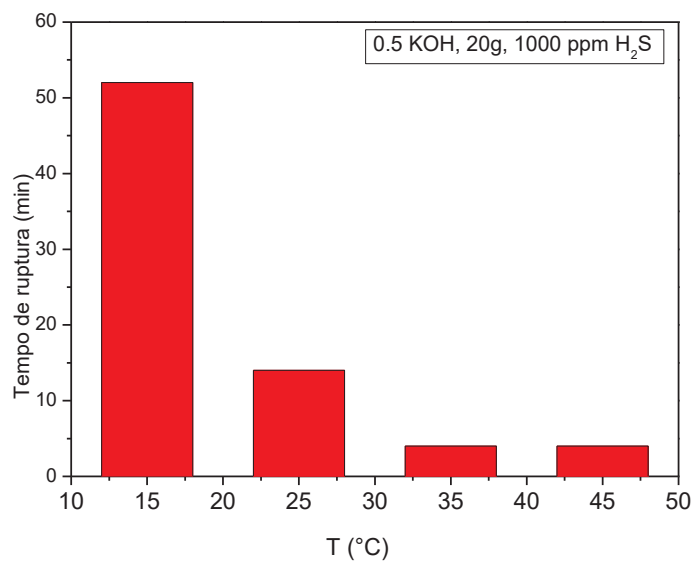


FIGURA 40. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RUPTURA COM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA



A FIGURA 40 mostra a relação entre temperatura e tempo de ruptura do carvão ativado tratado com 0,5 KOH durante a adsorção de H₂S, evidenciando o caráter exotérmico do processo (Scheufele *et al.*, 2021). Em temperaturas baixas, como 15 °C, o tempo de ruptura é superior a 50 minutos, indicando maior eficiência na remoção do gás. Já em temperaturas mais altas, como 30 °C e 45 °C, o tempo de ruptura cai para menos de 10 minutos, o que reflete que o aumento da temperatura favorece a dessorção das moléculas.

5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa pesquisa teve por objetivo sintetizar carvão utilizando um template de sílica pirogênica, a síntese possui fácil reprodução e necessita apenas 3 reagentes iniciais: sílica, açúcar e água. O processo de agitação se dessa mistura se deu por 5 horas e tempo de envelhecimento foi de 7 dias. O gel foi calcinado a uma temperatura de 700 °C em uma atmosfera controlada de N₂, o “*carbon-template*” passou por estágios de ativação química com KOH e NaOH separadamente, e também uma junção de NaOH e KOH, após a obtenção desses três carvões iniciais, estes também foram impregnados com FeCl₃, obtendo assim mais três materiais, totalizando 6 materiais com tratamentos diferentes. Depois das caracterizações e testes de adsorção, o carvão tratado com KOH foi selecionado e dentro dessa escolha, mas foram selecionadas 4 concentrações molares diferente (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 M).

Não foram encontrados na literatura essa variação de material e sua aplicação na remoção de H₂S.

A relevância da pesquisa relacionando os tipos de ativação do carbono de síntese simplificada, a impregnação com ferro e a variação da concentração de KOH fornecesse uma variedade de componentes para dar seguimento em desenvolvimento de materiais eficientes e de fácil reprodução para remoção de H₂S, composto altamente corrosivo e tóxico. Portanto, adsorventes eficientes para a captura de H₂S é de extrema importância para diversas indústrias, especialmente aquelas relacionadas ao tratamento biogás. Embora existam métodos tradicionais de remoção de H₂S, como o uso de filtros de carvão ativado comercial ou processos de absorção química, há uma demanda crescente por soluções mais eficientes e de baixo custo.

A escolha da sílica pirogênica como template e o uso de reagentes simples como açúcar e água refletem a busca por uma síntese simplificada e acessível. Além disso estudos posteriores podem ser realizados para substituição ainda mais sustentável como a do agente precursor de carbono e a sílica, podendo ser substituída por sílica residual, e o açúcar por compostos como glicerina e outros.

De modo geral, a pesquisa demonstrou a viabilidade da síntese de carvão ativado e a ausência de estudos semelhantes na literatura reforça a relevância da abordagem, que combina simplicidade e eficácia. O estudo abre caminho para o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo e bom desempenho.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, foi possível obter compostos carbonáceos porosos com propriedades promissoras para remoção de H_2S do biogás. A análise dos carvões ativados revelou diferenças nas propriedades estruturais e nas capacidades de remoção do contaminante. A área superficial variou de $211 \text{ m}^2/\text{g}$ no carvão impregnado com FeCl_3 e tratado com KOH (K-Fe) a $486 \text{ m}^2/\text{g}$ no carvão ativado apenas com NaOH . Nas análises com CO_2 , o carvão tratado com KOH teve a maior área superficial ($33 \text{ m}^2/\text{g}$).

As imagens de microscopia eletrônica mostraram que todos os carvões possuem superfícies rugosas e poros não uniformemente distribuídos. Nos testes de remoção de H_2S , os carvões ativados com KOH se destacaram pela maior eficiência, superando os demais carvões, incluindo aqueles com maior área superficial. Isso indica que a química de superfície e a presença de grupos funcionais desempenham um papel crucial na capacidade de remoção de H_2S .

Após a seleção do agente ativador, variou-se a concentração de KOH , e as análises de fisissorção indicaram que o aumento da concentração de KOH favoreceu o aumento da área superficial e volume de poros. Contudo, o carvão com menor área superficial e volume de poros obteve melhor desempenho nos testes de adsorção de H_2S , possivelmente devido à competição entre CO_2 e H_2S nos poros.

O processo de granulação contribuiu para a resistência do material, evitando a formação de caminhos preferenciais durante os testes. Após os testes com carvão ativado com $0,5 \text{ M}$ de KOH , a análise de picnometria de gás hélio indicou uma densidade de $2,00 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Os resultados indicam que os materiais produzidos têm bom potencial para serem usados como adsorventes de H_2S , além disso, a síntese simplificada e a granulação do carvão oferecem uma alternativa de baixo custo e fácil aplicação em processos industriais, tornando o material promissor para melhorar a eficiência e sustentabilidade na purificação do biogás.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- a) Investigar a utilização de sílica residual para síntese dos carvões, uma vez que a substituição pode trazer vantagens ambientais e econômicas;
- b) Substituir a fonte de carbono e testar outros agentes formadores de poros;
- c) Testar o material na remoção de outros contaminantes como dióxido de carbono, focando na captura e armazenamento de carbono;
- d) Realizar experimentos de adsorção com variação de pressão;
- e) Aplicar modelagem matemática nos resultados dos testes de adsorção buscando determinar parâmetros importantes da adsorção de H_2S no carvão 0.5 M.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 1, p. 42–71, 2009.
- ABDELJAOUED, A.; QUEREJETA, N.; DURÁN, I.; et al. Preparation and Evaluation of a Coconut Shell-Based Activated Carbon for CO₂/CH₄ Separation. **Energies**, v. 11, n. 7, p. 1748, 2018.
- ADAMS, M. D. Models for activated carbon: extraction of aurocyanide by polyxanthenes, polyquinones and graphite. **Reactive Polymers**, v. 21, n. 3, p. 159–170, 1993.
- AKANSU, H.; ARBAG, H.; TASDEMIR, H. M.; et al. Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation. **Catalysis Today**, v. 397–399, p. 37–49, 2022.
- AL-DOGHACHI, F. J.; ZAINAL, Z.; SAIMAN, M. I.; EMBONG, Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg_{1-x}Ni_xO Catalysts. **Energy Procedia**, v. 79, p. 18–25, 2015.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALVES, C. M. A. C.; ABREU, F. O. M. S.; ARAÚJO, R. S.; OLIVEIRA, M. L. M. Recent advances in siloxanes removal from biogas and their efficiency: a short review. **Chemical Papers**, v. 77, n. 1, p. 1–9, 2023.
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.

AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; et al. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 118, n. 1–4, p. 173–182, 2007.

ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018.

ASLAM, Z.; HUSSEIN, I. A.; SHAWABKEH, R. A.; et al. Adsorption kinetics and modeling of H_2S by treated waste oil fly ash. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 69, n. 2, p. 246–257, 2019.

AUSMA, T.; DE KOK, L. J. Atmospheric H_2S : Impact on Plant Functioning. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, 2019.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 3, p. 530–538, 2005.

BAK, C.; LIM, C.-J.; KIM, Y.-D.; KIM, W.-S. Multi-stage adsorptive purification process for improving desulfurization performance of biogas. **Separation and Purification Technology**, v. 227, p. 115702, 2019.

BALACHANDRAN, M. **Studies on magnetic iron oxide loaded activated carbon.**, 2004. Cochin: Cochin University of Science and Technology.

BALSAMO, M.; CIMINO, S.; DE FALCO, G.; ERTO, A.; LISI, L. ZnO-CuO supported on activated carbon for H_2S removal at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 399–407, 2016.

BARBERA, E.; MENEGON, S.; BANZATO, D.; D'ALPAOS, C.; BERTUCCO, A. From biogas to biomethane: A process simulation-based techno-economic comparison of

different upgrading technologies in the Italian context. **Renewable Energy**, v. 135, p. 663–673, 2019.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. DOS S. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using activated carbon prepared from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): kinetic and thermodynamic equilibrium studies. **Química Nova**, v. 37, n. 3, 2014.

BARBUSINSKI, K.; KALEMBA, K.; KASPERCZYK, D.; URBANIEC, K.; KOZIK, V. Biological methods for odor treatment – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 223–241, 2017.

BARONA, A.; ELÍAS, A.; AMURRIO, A.; CANO, I.; ARIAS, R. Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used in bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 24, n. 1, p. 79–86, 2005.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 76–87, 1996.

BEDIA, J.; PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; RODRIGUEZ, J. J.; BELVER, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. **C — Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 2, p. 21, 2020.

BEGI, A. N.; HUSSAIN, S.; AMU-DARKO, J. N. O.; et al. Low-concentration H₂S gas sensors based on MOF-derived Co₃O₄ nanomaterials. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 378, p. 115776, 2024.

BERGSTEDT, J. H.; SKOV, P. V. Acute hydrogen sulfide exposure in post-smolt Atlantic salmon (*Salmo salar*): Critical levels and recovery. **Aquaculture**, v. 570, p. 739405, 2023.

BESINELLA, G. B.; PADILHA, J. E.; SCHEUFELE, F. B.; et al. Green synthesis of templated carbon porous materials from simple raw materials. **Materials Advances**, v. 2, n. 1, p. 403–412, 2021. Royal Society of Chemistry.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.

VAN BIERT, L.; VISSER, K.; ARAVIND, P. V. A comparison of steam reforming concepts in solid oxide fuel cell systems. **Applied Energy**, v. 264, p. 114748, 2020.

BLANCHARD, R.; MEKONNEN, T. H. Valorization of plastic waste *via* chemical activation and carbonization into activated carbon for functional material applications. **RSC Applied Polymers**, v. 2, n. 4, p. 557–582, 2024.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006.

BORGES DA SILVA, A.; BASTOS DE FREITAS RACHID, F. Modeling of release and absorption of gas in liquid–gas flows within a consistent thermodynamic framework. **International Journal of Engineering Science**, v. 66–67, p. 21–43, 2013.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. DA C. I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 339, p. 334–343, 2018.

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

BUDZIANOWSKI, W. M. Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 342–349, 2012.

BÜLOW, M. Comments on the publication “Use of zeolites for the removal of H₂S: A mini-review” by Mehtap Ozekmekci, Gozde Salkic and Mehmet Ferdi Fellah, Fuel Processing Technology, 139, 49–60, November 2015. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 396, 2016.

CALBRY-MUZYKA, A.; MADI, H.; RÜSCH-PFUND, F.; GANDIGLIO, M.; BIOLLAZ, S. Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste. **Renewable Energy**, v. 181, p. 1000–1007, 2022.

CALVI, A.; FERRARI, A.; SBUELZ, L.; GOLDONI, A.; MODESTI, S. Recognizing Physisorption and Chemisorption in Carbon Nanotubes Gas Sensors by Double Exponential Fitting of the Response. **Sensors**, v. 16, n. 5, p. 731, 2016.

CANO, P. I.; COLÓN, J.; RAMÍREZ, M.; et al. Life cycle assessment of different physical-chemical and biological technologies for biogas desulfurization in sewage treatment plants. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 663–674, 2018.

CAPA, A.; GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, M. P.; CHEN, D.; et al. Effect of H₂S on biogas sorption enhanced steam reforming using a Pd/Ni-Co catalyst and dolomite as a sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 476, p. 146803, 2023.

CASTRILLON, M. C.; MOURA, K. O.; ALVES, C. A.; et al. CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH, or Fe₂O₃. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9596–9604, 2016.

CATURLA, F.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. **Carbon**, v. 29, n. 7, p. 999–1007, 1991.

ČEROVIĆ, L. J. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODOROVIĆ, M. B.; et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1–3, p. 1–6, 2007.

CERVEIRA, G. S.; BORGES, C. P.; KRONEMBERGER, F. DE A. Gas permeation applied to biogas upgrading using cellulose acetate and polydimethylsiloxane membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 830–838, 2018.

CHOO, H. S.; LAU, L. C.; MOHAMED, A. R.; LEE, K. T. Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 741–753, 2013.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421–428, 2012.

COPPOLA, G.; PAPURELLO, D. Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H₂S Removal. **Clean Technologies**, v. 1, n. 1, p. 40–57, 2018.

COSTA, T. G.; BIANCHI, M. L.; PROTÁSIO, T. DE P.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **CERNE**, v. 20, n. 1, p. 37–46, 2014.

DAS, J.; NOLAN, S.; LENS, P. N. L. Simultaneous removal of H₂S and NH₃ from raw biogas in hollow fibre membrane bioreactors. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102777, 2022.

DAS, S.; LIM, K. H.; GANI, T. Z. H.; AKSARI, S.; KAWI, S. Bi-functional CeO₂ coated NiCo-MgAl core-shell catalyst with high activity and resistance to coke and H₂S poisoning in methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 323, p. 122141, 2023.

DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 13–14, p. 1711–1722, 2006.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007.

DOU, Z.; CHEN, H.; LIU, Y.; HUANG, R.; PAN, J. Removal of gaseous H₂S using microalgae porous carbons synthesized by thermal/microwave KOH activation. **Journal of the Energy Institute**, v. 101, p. 45–55, 2022.

DUBININ, M. M. On physical feasibility of Brunauer's micropore analysis method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 46, n. 3, p. 351–356, 1974.

DUC, C.; BOUKHENANE, M.-L.; WOJKIEWICZ, J.-L.; REDON, N. Hydrogen Sulfide Detection by Sensors Based on Conductive Polymers: A Review. **Frontiers in Materials**, v. 7, 2020.

DUMA, Z.; MAKGWANE, P. R.; MASUKUME, M.; et al. A comprehensive review of metal-organic frameworks sorbents and their mixed-matrix membranes composites for biogas cleaning and CO₂/CH₄ separation. **Materials Today Sustainability**, v. 27, p. 100812, 2024.

EFFENDI, A.; HELLGARDT, K.; ZHANG, Z.; YOSHIDA, T. Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. **Fuel**, v. 84, n. 7–8, p. 869–874, 2005.

FAROOQ, M.; ALMUSTAPHA, M. N.; IMRAN, M.; SAEED, M. A.; ANDRESEN, J. M. In-situ regeneration of activated carbon with electric potential swing desorption (EPSD) for the H₂S removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 125–131, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. **Desalination and Water Treatment**, v. 19, n. 1–3, p. 255–274, 2010.

DE FRANCO, M. A. E.; DE CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. DE P.; FÉRIS, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947–956, 2017.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907.

FRIGO, E. P.; ALVES, H. J.; FRIGO, M. S.; ARAÚJO, C. H. C.; BASTOS, R. K. BIOMASSAS RESIDUAIS RURAIS – MATÉRIAS-PRIMAS ENERGÉTICAS. **ENERGIA NA AGRICULTURA**, v. 30, n. 1, p. 20, 2015.

FRÖHLICH, A. C.; DOS REIS, G. S.; PAVAN, F. A.; et al. Improvement of activated carbon characteristics by sonication and its application for pharmaceutical contaminant adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 25, p. 24713–24725, 2018.

GAO, M.; WANG, L.; YANG, Y.; et al. Metal and Metal Oxide Supported on Ordered Mesoporous Carbon as Heterogeneous Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 7, p. 4060–4090, 2023.

GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141094, 2020.

GEDEON, O.; GAVENDA, T.; MISHRA, V. Contamination band in Raman spectra of glass recorded under vacuum conditions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 124, p. 103491, 2023.

GEORGIADIS, A. G.; CHARISIOU, N. D.; GABER, S.; et al. Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study. **ACS Omega**, v. 6, n. 23, p. 14774–14787, 2021.

GIL, R. R.; RUIZ, B.; LOZANO, M. S.; FUENTE, E. Influence of the pyrolysis step and the tanning process on KOH-activated carbons from biocollagenic wastes. Prospects as adsorbent for CO₂ capture. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 194–204, 2014.

GONÇALVES, D. V.; PAIVA, M. A. G.; OLIVEIRA, J. C. A.; BASTOS-NETO, M.; LUCENA, S. M. P. Prediction of the monocomponent adsorption of H₂S and mixtures with CO₂ and CH₄ on activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 559, p. 342–350, 2018.

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCINAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 134–141, 2009.

GORGUNER, M.; AKGUN, M. Acute inhalation injury. **The Eurasian journal of medicine**, v. 42, n. 1, p. 28–35, 2010.

GOSWAMI, R.; CHATTOPADHYAY, P.; SHOME, A.; et al. An overview of physico-chemical mechanisms of biogas production by microbial communities: A step towards sustainable waste management. **3 Biotech**, 1. jun. 2016. Springer Verlag.

GRZYBEK, J.; ROTH, W. J.; GIL, B.; et al. A new layered MWW zeolite synthesized with the bifunctional surfactant template and the updated classification of layered zeolite forms obtained by direct synthesis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 13, p. 7701–7709, 2019.

GUPTA, V. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1543–1550, 2000.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 305–315, 2014.

HAOUZI, P.; SONOBE, T.; JUDENHERC-HAOUZI, A. Developing effective countermeasures against acute hydrogen sulfide intoxication: challenges and limitations. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1374, n. 1, p. 29–40, 2016.

HERNANDEZ, A. D.; KAISALO, N.; SIMELL, P.; SCARSELLA, M. Effect of H₂S and thiophene on the steam reforming activity of nickel and rhodium catalysts in a simulated coke oven gas stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 258, p. 117977, 2019.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Development of biogas combustion in combined heat and power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 868–875, 2014.

HOSSEINPOUR, N.; KHODADADI, A. A.; BAHRAMIAN, A.; MORTAZAVI, Y. Asphaltene Adsorption onto Acidic/Basic Metal Oxide Nanoparticles toward in Situ Upgrading of Reservoir Oils by Nanotechnology. **Langmuir**, v. 29, n. 46, p. 14135–14146, 2013.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; NI, Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 877–886, 2001.

HUI, T. S.; ZAINI, M. A. A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. **Carbon letters**, v. 16, n. 4, p. 275–280, 2015.

IGHALO, J. O.; AMAMA, P. B. Recent advances in the catalysis of steam reforming of methane (SRM). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 688–700, 2024.

IWASE, K.; HIKITA, Y.; YOKOI, T. Development of thermally stable carbon nanotube tapes by incorporating FeCl₃. **Materials Science and Engineering: B**, v. 291, p. 116361, 2023.

JABER, M. BEN; COUVERT, A.; AMRANE, A.; LE CLOIREC, P.; DUMONT, E. Hydrogen sulfide removal from a biogas mimic by biofiltration under anoxic conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5617–5623, 2017.

JABLONSKI, W. S.; VILLANO, S. M.; DEAN, A. M. A comparison of H₂S, SO₂, and COS poisoning on Ni/YSZ and Ni/K₂O-CaAl₂O₄ during methane steam and dry reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 399–409, 2015.

JAMEEL, M. K.; MUSTAFA, M. A.; AHMED, H. S.; et al. Biogas: Production, properties, applications, economic and challenges: A review. **Results in Chemistry**, v. 7, p. 101549, 2024.

JANETAISONG, P.; LAILUCK, V.; SUPASITMONGKOL, S. Pelletization of Iron Oxide Based Sorbents for Hydrogen Sulfide Removal. **Key Engineering Materials**, v. 751, p. 449–454, 2017.

JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons. **Langmuir**, v. 18, n. 2, p. 470–478, 2002.

JIMÉNEZ, V.; RAMÍREZ-LUCAS, A.; DÍAZ, J. A.; SÁNCHEZ, P.; ROMERO, A. CO₂ Capture in Different Carbon Materials. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 13, p. 7407–7414, 2012.

JOHNSON, S. A.; OLLIVIER, P. J.; MALLOW, T. E. Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates. **Science**, v. 283, n. 5404, p. 963–965, 1999.

JUNG, S.; LEE, J.; MOON, D. H.; KIM, K.-H.; KWON, E. E. Upgrading biogas into syngas through dry reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110949, 2021.

KABEYI, M. J. B.; OLANREWAJU, O. A. Biogas Production and Applications in the Sustainable Energy Transition. **Journal of Energy**, v. 2022, p. 1–43, 2022. Hindawi Limited.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. **Applied Energy**, v. 103, p. 61–72, 2013.

KANUNGO, S. B.; MISHRA, S. K. Thermal dehydration and decomposition of $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, n. 5, p. 1487–1500, 1996.

KANZARIYA, A.; VADALKAR, S.; JANA, S. K.; SAINI, L. K.; JHA, P. K. An ab-initio investigation of transition metal-doped graphene quantum dots for the adsorption of hazardous CO_2 , H_2S , HCN , and CNCl molecules. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 186, p. 111799, 2024.

KOENIG, A.; DEHN, F. Biogenic acid attack on concretes in biogas plants. **Biosystems Engineering**, v. 147, p. 226–237, 2016.

KOSHELEVA, R. I.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Synthesis of activated carbon from food waste. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 429–438, 2019.

KOUTIKA, L.-S. How hydrogen sulfide deposition from oil exploitation may affect bacterial communities and the health of forest soils in Congolese coastal plains? **Frontiers in Soil Science**, v. 2, 2022.

KUCKA, L.; MÜLLER, I.; KENIG, E. Y.; GÓRAK, A. On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 16, p. 3571–3578, 2003.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1–3, p. 198–201, 2005.

KUO, J.; DOW, J. Biogas production from anaerobic digestion of food waste and relevant air quality implications. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 67, n. 9, p. 1000–1011, 2017.

LAAN GERARD PIETER, VAN DER. Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis. , 1999.

LANDERS, J.; GOR, G. YU.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LATOSOV, E.; LOORITS, M.; MAATEN, B.; VOLKOVA, A.; SOOSAAR, S. Corrosive effects of H₂S and NH₃ on natural gas piping systems manufactured of carbon steel. **Energy Procedia**, v. 128, p. 316–323, 2017.

LE, D.; KARA, A.; SCHRÖDER, E.; HYLDGAARD, P.; RAHMAN, T. S. Physisorption of nucleobases on graphene: a comparative van der Waals study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424210, 2012.

LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 16, p. 2073–2094, 2006.

LEGON, A. C.; WACLAWIK, E. R. Angular geometry, binding strength and charge transfer for the complex $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{ICl}$ determined by rotational spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 312, n. 5–6, p. 385–393, 1999.

LEWIS, R. J.; COPLEY, G. B. Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 45, n. 2, p. 93–123, 2015.

LI, L.; ZHANG, J.; LIN, J.; LIU, J. Biological technologies for the removal of sulfur containing compounds from waste streams: bioreactors and microbial characteristics. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 31, n. 10, p. 1501–1515, 2015.

LIU, J.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Interaction forces in bitumen extraction from oil sands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 2, p. 507–520, 2005.

LIU, X.; WANG, R. Effective removal of hydrogen sulfide using 4A molecular sieve zeolite synthesized from attapulgite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 157–164, 2017.

LOBOICHENKO, V.; IRANZO, A.; CASADO-MANZANO, M.; et al. Study of the use of biogas as an energy vector for microgrids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 200, p. 114574, 2024.

LUM, M. M. X.; NG, K. H.; LAI, S. Y.; et al. Sulfur dioxide catalytic reduction for environmental sustainability and circular economy: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 176, p. 580–604, 2023.

MA, Y.; ZHAO, J.; YANG, B. Removal of H_2S in waste gases by an activated carbon bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 57, n. 2, p. 93–98, 2006.

MADANI, S. H.; SEDGHI, S.; BIGGS, M. J.; PENDLETON, P. Inside Cover: Analysis of Adsorbate-Adsorbate and Adsorbate-Adsorbent Interactions to Decode Isothermic Heats of Gas Adsorption (ChemPhysChem 18/2015). **ChemPhysChem**, v. 16, n. 18, p. 3740–3740, 2015.

MALONE RUBRIGHT, S. L.; PEARCE, L. L.; PETERSON, J. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. **Nitric oxide : biology and chemistry**, v. 71, p. 1–13, 2017.

MÁRQUEZ, P.; BENÍTEZ, A.; CABALLERO, Á.; SILES, J. A.; MARTÍN, M. A. Integral evaluation of granular activated carbon at four stages of a full-scale WWTP deodorization system. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142237, 2021.

MATTEUCCI, S.; YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**. p.1–47, 2006. Wiley.

MAZA, W. A.; POMEROY, E. D.; STEINHURST, D. A.; WALKER, R. A.; OWRUTSKY, J. C. Operando optical studies of sulfur contamination in syngas operation of solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 510, p. 230398, 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, PETER. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw-hill ed. New York, 1993.

MCMILLAN, P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 69, n. 7–8, p. 622–644, 1984.

MEHTA-KOLTE, M. G.; LOUTEY, D.; WANG, O.; et al. Mechanism of H₂S Oxidation by the Dissimilatory Perchlorate-Reducing Microorganism *Azospira suillum* PS. **mBio**, v. 8, n. 1, 2017.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente**

alternativo, 2021. Pinhalzinho: Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC Centro de Educação Superior do Oeste

MENEZES, R. L. C. B.; MOURA, K. O.; DE LUCENA, S. M. P.; AZEVEDO, D. C. S.; BASTOS-NETO, M. Insights on the Mechanisms of H₂S Retention at Low Concentration on Impregnated Carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 2248–2257, 2018.

MERA, G.; GALLEI, M.; BERNARD, S.; IONESCU, E. Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Preceramic Polymers. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 468–540, 2015.

MICHALAK, W.; BROITMAN, E.; ALVIN, M. A.; GELLMAN, A. J.; MILLER, J. B. Interactions of SO₂ and H₂S with amorphous carbon films. **Applied Catalysis A: General**, v. 362, n. 1–2, p. 8–13, 2009.

MOHAMAD NOR, N.; SUKRI, M. F. F.; MOHAMED, A. R. Development of high porosity structures of activated carbon via microwave-assisted regeneration for H₂S removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4839–4845, 2016.

MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. **Carbon**, v. 36, n. 10, p. 1433–1438, 1998.

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

MUÑIZ, G.; FIERRO, V.; CELZARD, A.; et al. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 893–902, 2009.

MUÑOZ, R.; MEIER, L.; DIAZ, I.; JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 4, p. 727–759, 2015.

MUSCAT, J. P.; NEWNS, D. M. Chemisorption on metals. **Progress in Surface Science**, v. 9, n. 1, p. 1–43, 1978.

NAGENDRANATHA REDDY, C.; BAE, S.; MIN, B. Biological removal of H₂S gas in a semi-pilot scale biotrickling filter: Optimization of various parameters for efficient removal at high loading rates and low pH conditions. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121328, 2019.

NAM, H.; WANG, S.; JEONG, H.-R. TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification. **Fuel**, v. 213, p. 186–194, 2018.

DI NARDO, A.; PORTARAPILLO, M.; RUSSO, D.; DI BENEDETTO, A. Hydrogen production via steam reforming of different fuels: thermodynamic comparison. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 55, p. 1143–1160, 2024.

DO NASCIMENTO, C. T. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM EM BIOCARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE MILHO.**, 2019. Toledo: UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE.

DO NASCIMENTO, C. T.; VIEIRA, M. G. A.; SCHEUFELE, F. B.; et al. Adsorption of atrazine from aqueous systems on chemically activated biochar produced from corn straw. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107039, 2022.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. UFC ed. Fortaleza, 2014.

NGUYEN, D. L. T.; VY TRAN, A.; VO, D.-V. N.; et al. Methane dry reforming: A catalyst challenge awaits. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2024.

NGUYEN-THANH, D.; BLOCK, K.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 343–353, 2005.

NIU, J.; SHEN, Y.; ZHANG, H.; LI, L.; GUO, S. Preparation of highly microporous activated carbon by utilizing inherent iron in coal through CO₂ and steam co-activation for improving CO₂ capture and methylene blue removal. **Fuel**, v. 371, p. 132069, 2024.

NYAMUKAMBA, P.; MUKUMBA, P.; CHIKUKWA, E. S.; MAKAKA, G. Biogas Upgrading Approaches with Special Focus on Siloxane Removal—A Review. **Energies**, v. 13, n. 22, p. 6088, 2020.

OGUNGBENRO, A. E.; QUANG, D. V.; AL-ALI, K. A.; VEGA, L. F.; ABU-ZAHRA, M. R. M. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4245–4252, 2018.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010.

OLIVEIRA, G. F. DE. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu.**, 2016. Dourados, MS: Universidade Federal da Grande Dourados.

DE OLIVEIRA, J. L. B.; NASCIMENTO, B. O.; GONÇALVES, D. V.; et al. Effect of ultramicropores on the mechanisms of H₂S retention from biogas. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 241–249, 2020.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 87–94, 2009.

OLIVEIRA, L. G.; CREMONEZ, P. A.; MACHADO, B.; DA SILVA, E. S.; et al. Updates on biogas enrichment and purification methods: A review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 5, p. 2361–2390, 2022.

OLIVEIRA, L. G.; CREMONEZ, P. A.; MACHADO, B.; SOARES DA SILVA, E.; et al. Updates on biogas enrichment and purification methods: A review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2022.

ONGANER, Y.; TEMUR (IŞIK), Ç. Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, n. 2, p. 241–244, 1998.

ONI, A. O.; ANAYA, K.; GIWA, T.; DI LULLO, G.; KUMAR, A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. **Energy Conversion and Management**, v. 254, p. 115245, 2022.

OROJLOU, S. H.; ZARGAR, B.; RASTEGARZADEH, S. Metal oxide/TiO₂ nanocomposites as efficient adsorbents for relatively high temperature H₂S removal. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 59, p. 363–373, 2018.

PAKUŁA, M.; BINIAK, S.; ŚWIĄTKOWSKI, A. Chemical and Electrochemical Studies of Interactions between Iron(III) Ions and an Activated Carbon Surface. **Langmuir**, v. 14, n. 11, p. 3082–3089, 1998.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 2018.

PALLAVICINI, J.; FEDELI, M.; SCOLIERI, G. D.; et al. Digital twin-based optimization and demo-scale validation of absorption columns using sodium hydroxide/water mixtures for the purification of biogas streams subject to impurity fluctuations. **Renewable Energy**, v. 219, p. 119466, 2023.

PAPURELLO, D.; LANZINI, A.; FIORILLI, S.; et al. Sulfur poisoning in Ni-anode solid oxide fuel cells (SOFCs): Deactivation in single cells and a stack. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1224–1233, 2016.

PAWAR, V.; APPARI, S.; MONDER, D. S.; JANARDHANAN, V. M. Study of the Combined Deactivation Due to Sulfur Poisoning and Carbon Deposition during Biogas Dry Reforming on Supported Ni Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 30, p. 8448–8455, 2017.

PEREDO-MANCILLA, D.; GHIMBEU, C. M.; HO, B.-N.; et al. Comparative study of the CH₄/CO₂ adsorption selectivity of activated carbons for biogas upgrading. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103368, 2019.

PLENNEVAUX, C.; KITTEL, J.; FRÉGONÈSE, M.; et al. Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment. **Electrochemistry Communications**, v. 26, p. 17–20, 2013.

POURZOLFAGHAR, H.; ISMAIL, M. H. S. Study of H₂S Removal Efficiency of Virgin Zeolite in POME Biogas Desulfurization at Ambient Temperature and Pressure. **Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology**. p.295–301, 2013. Boston, MA: Springer US.

RADENAHMAD, N.; AZAD, A. T.; SAGHIR, M.; et al. A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109560, 2020.

RAMOS SUÁREZ, J. L. **Producción de biogás a partir de biomasa de la microalga *scenedesmus* sp. procedente de diferentes procesos**, 2014. Universidad Politécnica de Madrid.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. **Separation Science and Technology**, v. 28, n. 13–14, p. 2179–2195, 1993.

RENE, E. R.; MONTES, M.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Novel Bioreactors for Waste Gas Treatment. . p.121–170, 2012.

REZA, M. S.; YUN, C. S.; AFROZE, S.; et al. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 27, n. 1, p. 208–238, 2020.

RIESCH, R.; TOBLER, M.; PLATH, M. Hydrogen Sulfide-Toxic Habitats. **Extremophile Fishes**. p.137–159, 2015. Cham: Springer International Publishing.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM) By: , 2004. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:46982313>>. .

ROOZITALAB, A.; HAMIDAVI, F.; KARGARI, A. A review of membrane material for biogas and natural gas upgrading. **Gas Science and Engineering**, v. 114, p. 204969, 2023.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic Steam Reforming. . p.1–117, 1984.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

ROY, P. S.; PARK, N.-K.; KIM, K. Metal foam-supported Pd–Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4299–4310, 2014.

RUBIN, H. J.; YANG, C.-E.; HOFFMAN, F. M.; FU, J. S. Projected global sulfur deposition with climate intervention. **Global Environmental Change Advances**, v. 3, p. 100011, 2024.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons., 1984.

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

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7743–7746, 1999.

SÁNCHEZ-RODRIGUEZ, C. E.; ELISEA-ESPINOZA, J. J.; PORTILLO-RODRÍGUEZ, B.; LÓPEZ-SANDOVAL, R. Effect of temperature on the chemical activation of carbon nanospheres and their efficiency in supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, v. 146, p. 111213, 2024.

SAPOUNTZI, F. M.; TSAMPAS, M. N.; ZHAO, C.; et al. Triode operation for enhancing the performance of H₂S-poisoned SOFCs operated under CH₄–H₂O mixtures. **Solid State Ionics**, v. 277, p. 65–71, 2015.

SCHAFFNER, R.; BORBA, C. E.; TAVARES, F.; et al. Green synthesis of templated porous carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2022.

SCHEUFELE, F. B.; DA SILVA, E. S.; CAZULA, B. B.; et al. Mathematical modeling of low-pressure H₂S adsorption by babassu biochar in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105042, 2021.

SCHIAVON MAIA, D. C.; NIKLEVICZ, R. R.; ARIOLI, R.; et al. Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**, v. 109, p. 188–194, 2017.

SEO, D.-C.; GUO, R.; LEE, D.-H. Performance of alkaline impregnated biochar derived from rice hull for hydrogen sulfide removal from gas. **Environmental Engineering Research**, v. 26, n. 6, p. 200452–0, 2020.

SEPTIARIVA, I. Y.; SURYAWAN, I. W. K. DEVELOPMENT OF THE WATER QUALITY INDEX (WQI) AND HYDROGEN SULFIDE (H₂S) FOR ASSESSMENTS AROUND THE SUWUNG LANDFILL, BALI ISLAND. **JOURNAL OF SUSTAINABILITY SCIENCE AND MANAGEMENT**, v. 16, n. 4, p. 137–148, 2021.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Reactive adsorption of hydrogen sulfide on graphite oxide/Zr(OH)₄ composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1032–1038, 2011.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143–151, 2010.

SHAHALAM, A. B.; BIOUSS, A.; AYOUB, G. M.; ACRA, A. Competitive adsorption phenomena adsorption phenomena of petrochemicals — benzene, toluene, and xylene in hexane in fixed-beds of sands. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, n. 1–4, p. 221–235, 1997.

SHEN, M.; ZHANG, Y.; HU, D.; FAN, J.; ZENG, G. A review on removal of siloxanes from biogas: with a special focus on volatile methylsiloxanes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 30847–30862, 2018.

SHIMODAIRA, N.; MASUI, A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 902–909, 2002.

SIGMUND, G.; HÜFFER, T.; HOFMANN, T.; KAH, M. Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature. **Science of The Total Environment**, v. 580, p. 770–775, 2017.

SILVESTRE-ALBERO, A. M.; JUÁREZ-GALÁN, J. M.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact? **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 31, p. 16652–16655, 2012.

SINGH, A. K.; KUMAR, A.; CHANDRA, R. Environmental pollutants of paper industry wastewater and their toxic effects on human health and ecosystem. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, p. 101250, 2022.

SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C.; RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. **Carbon**, v. 34, n. 1, p. 1–12, 1996.

SITTHIKHANKAEW, R.; CHADWICK, D.; ASSABUMRUNGRAT, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 249–257, 2014.

SONAL; AHMAD, E.; UPADHYAYULA, S.; PANT, K. K. Biomass-derived CO₂ rich syngas conversion to higher hydrocarbon via Fischer-Tropsch process over Fe–Co bimetallic catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 51, p. 27741–27748, 2019.

SONOBE, T.; CHENUUEL, B.; COOPER, T. K.; HAOUZI, P. Immediate and Long-Term Outcome of Acute H₂S Intoxication Induced Coma in Unanesthetized Rats: Effects of Methylene Blue. **PLOS ONE**, v. 10, n. 6, p. e0131340, 2015.

SRICHAT, A.; SUNTIVARAKORN, R.; KAMWILAISAK, K. A Development of Biogas Purification System Using Calcium Hydroxide and Amine Solution. **Energy Procedia**, v. 138, p. 441–445, 2017.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 257–267, 2006.

STAWIŃSKI, W.; WĘGRZYN, A.; DAŃKO, T.; et al. Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies. **Chemosphere**, v. 173, p. 107–115, 2017.

SUZUKI, M. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. **Carbon**, v. 32, n. 4, p. 577–586, 1994.

TABARKHOON, FARNAZ; ABOLGHASEMI, H.; RASHIDI, A.; et al. Synthesis of novel and tunable Micro-Mesoporous carbon nitrides for Ultra-High CO₂ and H₂S capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 456, p. 140973, 2023.

TABISH, A. N.; PATEL, H. C.; MANI, A.; SCHOONMAN, J.; ARAVIND, P. V. Effect of H₂S and HCl contaminants on nickel and ceria pattern anode solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 423, p. 140592, 2022.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; DE ALMEIDA MEIRELLES, A. J. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. Grupo Gen-LTC ed. 2016.

TANTIKHAJORNOSOL, P.; LAOSIRIPOJANA, N.; JIRARATANANON, R.; ASSABUMRUNGRAT, S. Physical absorption of CO₂ and H₂S from synthetic biogas at elevated pressures using hollow fiber membrane contactors: The effects of Henry's constants and gas diffusivities. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 128, p. 1136–1148, 2019.

TAO, Y.; KONG, D.; ZHANG, C.; et al. Monolithic carbons with spheroidal and hierarchical pores produced by the linkage of functionalized graphene sheets. **Carbon**, v. 69, p. 169–177, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOMMES, M.; SMARSLY, B.; GROENEWOLT, M.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas. **Langmuir**, v. 22, n. 2, p. 756–764, 2006.

TIAN, X.; WANG, L.; FU, D.; LI, C. Absorption and Removal Efficiency of Low-Partial-Pressure H_2S in a Monoethanolamine-Activated *N*-Methyldiethanolamine Aqueous Solution. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 1, p. 629–635, 2019.

TORRANS, E. L.; CLEMENS, H. P. Physiological and biochemical effects of acute exposure of fish to hydrogen sulfide. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology**, v. 71, n. 2, p. 183–190, 1982.

TSUJII, H.; TAKIZAWA, K.; KODA, S. IR spectra of hydrogen bonding of H_2S doped in Kr solids. **Chemical Physics**, v. 285, n. 2–3, p. 319–326, 2002.

VAHC, Z. Y.; JUNG, C.-Y.; YI, S. C. Performance degradation of solid oxide fuel cells due to sulfur poisoning of the electrochemical reaction and internal reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 17275–17283, 2014.

VALLE, A.; FERNÁNDEZ, M.; RAMÍREZ, M.; et al. A comparative study of eubacterial communities by PCR-DGGE fingerprints in anoxic and aerobic biotrickling filters used for biogas desulfurization. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 8, p. 1165–1175, 2018.

VAN, D. P.; FUJIWARA, T.; LEU THO, B.; SONG TOAN, P. P.; HOANG MINH, G. A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends. **Environmental Engineering Research**, v. 25, n. 1, p. 1–17, 2019.

VIKROMVARASIRI, N.; PISUTPAISAL, N. Hydrogen sulfide removal in biotrickling filter system by *Halothiobacillus neapolitanus*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 35, p. 15682–15687, 2016.

WACHTER, P.; GABER, C.; RAIC, J.; DEMUTH, M.; HOCHENAUER, C. Experimental investigation on H₂S and SO₂ sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 5, p. 3437–3452, 2021.

WANG, H.; ZHANG, M.; DONG, P.; XUE, J.; LIU, L. Bioremediation of acid mine drainage using sulfate-reducing wetland bioreactor: Filling substrates influence, sulfide oxidation and microbial community. **Chemosphere**, v. 349, p. 140789, 2024.

WANG, J.; ZHAO, D.; YANG, P.; et al. Confined space synthesis of mesoporous silica nanoparticles with a three dimensionally ordered close-packing structure. **Materials & Design**, v. 98, p. 41–46, 2016.

WANG, S., LEE, Y. R., WON, Y., KIM, H., JEONG, S. E., HWANG, B. W., ... & JO, S. H. Development of high-performance adsorbent using KOH-impregnated rice husk-based activated carbon for indoor CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135378, 2022.

WANG, S.; NAM, HOSEOK; LEE, D.; NAM, HYUNGSEOK. H₂S gas adsorption study using copper impregnated on KOH activated carbon from coffee residue for indoor air purification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108797, 2022.

WANG, S.; NAM, HOSEOK; NAM, HYUNGSEOK. Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H₂S adsorption in confined space. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103683, 2020.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1997.

WONG, S.; LIM, Y.; NGADI, N.; et al. Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. **Powder Technology**, v. 338, p. 878–886, 2018.

XIAO, J.; TONG, L.; DENG, C.; BÉNARD, P.; CHAHINE, R. Simulation of heat and mass transfer in activated carbon tank for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 8106–8116, 2010.

XU, K.; CHEN, Y.; LIU, M. Triple-Phase Boundaries (TPBs) in Fuel Cells and Electrolyzers. **Encyclopedia of Energy Storage**. p.299–328, 2022. Elsevier.

YAHYA, M. A.; MANSOR, M. H.; ZOLKARNAINI, W. A. A. W.; et al. A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product. . p.030023, 2018.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1943–1945, 2000.

YOSHIZUMI, T.; TANIGUCHI, S.; SHIRATORI, Y.; SASAKI, K. Sulfur Poisoning of SOFCs: Voltage Oscillation and Ni Oxidation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 11, p. F693–F701, 2012.

YURTSEVER, A.; ÇINAR, Ö.; SAHINKAYA, E. Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 228–237, 2016.

ZDRAVKOV, B.; ČERMÁK, J.; ŠEFARA, M.; JANKŮ, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

ZENG, F.; LIAO, X.; LU, J.; et al. Effect of iron salt modification on the adsorption of hydrogen sulfide by sludge-based activated carbon. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 202, p. 61–70, 2020.

ZHANG, Y.; KAWASAKI, Y.; OSHITA, K.; et al. Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H₂S and siloxane from biogas. **Renewable Energy**, v. 168, p. 119–130, 2021.

ZHANG, Y.; OSHITA, K.; KUSAKABE, T.; et al. Simultaneous removal of siloxanes and H₂S from biogas using an aerobic biotrickling filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122187, 2020.

ZHAO, Y.; LI, X.; JIA, X.; GAO, S. Why and how to tailor the vertical coordinate of pore size distribution to construct ORR-active carbon materials? **Nano Energy**, v. 58, p. 384–391, 2019.

ZHOU, J.; LUO, A.; ZHAO, Y. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 68, n. 12, p. 1269–1277, 2018.

ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 399–404, 2012.

ZHU, C.; ZHANG, S.; ZHU, W.; et al. Bench and pilot scale assessment of 5A molecular sieves for tail gas treatment applications. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 205, p. 529–537, 2024.

ZULKEFLI, N. N.; MASDAR, M. S.; ISAHAK, W. R. W.; et al. Mathematical modelling and simulation on the adsorption of Hydrogen Sulfide (H₂S) gas. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 206, n. 1, p. 012069, 2017.