

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HÍDRICA MESTRADO
PROFISSIONAL

ELLEN DE FÁTIMA FERREIRA

SINTESE DE MATERIAL ADSORVENTE DE GÁS SULFÍDRICO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Janeiro de 2021

Itajubá (MG)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HÍDRICA MESTRADO
PROFISSIONAL

ELLEN DE FÁTIMA FERREIRA

SINTESE DE MATERIAL ADSORVENTE DE GÁS SULFÍDRICO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Engenharia Hídrica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Mestrado Profissional em Engenharia Hídrica.

Área de Concentração: Gestão de Recursos Hídricos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Herlane Costa Calheiros

Janeiro de 2021

Itajubá (MG)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HÍDRICA MESTRADO
PROFISSIONAL

ELLEN DE FÁTIMA FERREIRA

SINTESE DE MATERIAL ADSORVENTE DE GÁS SULFÍDRICO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Dissertação aprovada por banca examinadora em 12 de janeiro de 2020, conferindo ao autor o título **de Mestre em Ciências em Engenharia Hídrica.**

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Herlane Costa Calheiros

Prof. Dr. Flávio Soares Silva

Prof. Dr. Matheus Ribeiro Augusto

Janeiro de 2021

Itajubá (MG)

DEDICATÓRIA

Ao meu querido avô Paulo Caetano Ferreira
(In Memoriam)

AGRADECIMENTOS

À Deus pela constante presença e por ter me permitido chegar até esta etapa.

Aos meus pais Regina e Alvimar pelo amor incondicional, paciência, esforços, conselhos, incentivos, suporte, confiança, apoio ao longo de minha vida e por vibrarem a cada conquista.

Aos meus irmãos que sempre me apoiaram e pelo amor que recebo deles, em especial ao meu irmão Gláucio.

Aos meus avós Alvina e Paulo (*In memoriam*) por serem uma base de exemplo, força e sabedoria.

À minha orientadora Herlane, pela oportunidade que me foi dada em poder trabalhar juntamente à ela, pela competência, pelo conhecimento compartilhado, pelas valiosas sugestões ao longo deste tempo, pela paciência e carinho despendidos em todos os momentos e por me inspirar a ser uma profissional cada vez melhor.

A todos os amigos do LSAN, pela companhia, conselhos e momentos de descontração e em especial ao meu amigo Athos por toda ajuda e disponibilidade técnica para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos que mesmo a quilômetros de distância sempre acreditaram em mim, me mandavam boas energias e se orgulhavam de quem eu sou, em especial ao German. Sou muito grata por sentirem tanto orgulho de mim.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes e que sempre me incentivaram a dar o meu melhor.

À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), por disponibilizar toda a infraestrutura e informações necessárias para a realização deste trabalho.

Gratidão a todos que passaram por mim e que mostraram a importância de ser resiliente, humilde, batalhador e acima de tudo, a nunca desistir.

Depois da tempestade vem a bonança Mt 10,16-23.

EPÍGRAFE

“Só é digno da liberdade, como da vida,
aquele que se empenha em conquista-la”.

Johann Goethe

RESUMO

O gás sulfídrico (H_2S) é incolor e possui odor de ovo podre, elevado teor de toxicidade e alto potencial de corrosividade. A degradação da matéria orgânica de águas residuárias por bactérias anaeróbias tem como um dos subprodutos o H_2S . Desta forma, em sistemas de esgotamento sanitário há a produção de H_2S , cuja emissão precisa ser controlada. Materiais adsorventes são muito empregadas para este fim. Visando obter produto adsorvente de custo módico comparado com os produtos comerciais, teve-se como objetivo sintetizar um material sólido granular a partir de resíduos sólidos industriais. Esses novos materiais foram caracterizados físico-quimicamente e avaliou-se o seu uso na adsorção de H_2S de biogás de esgoto sanitário. A produção do novo adsorvente foi realizada através de geopolimerização. A avaliação das características específicas do material adsorvente foi realizada através de análises físico-químicas como pH, grupos básicos, densidade aparente, teor de umidade, teor de cinzas, número de iodo, análise da curva granulométrica, índice de resistência ao impacto, análise da resistência a compressão mecânica (tensão x deformação) e área superficial específica ao azul de metileno. Foi feita a avaliação da cinética de adsorção aplicadas a remoção de H_2S , por meio de testes dinâmicos feitos em coluna de volume total igual a 70 cm^3 submetido a uma taxa de aplicação superficial de cerca de $500 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, sendo a concentração de H_2S no biogás de $1868,80 \text{ ppm} \pm 153,28 \text{ ppm}$. Os volumes de material adsorvente testados variaram de 2 cm^3 a 20 cm^3 (massa de $6,60 \text{ g}$ a $24,86 \text{ g}$). A partir dos resultados dos testes dinâmicos em coluna, obteve-se isotermas de adsorção a partir dos métodos de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Sips, Toth, Redlich-Peterson e BET aplicadas à remoção de H_2S . Também, analisaram-se as isotermas em relação a classificação de Gilles onde a mesma se comportou como tipo H3 e a classificação obtida por Brunauer foi tipo I. Conclui-se que o novo material desenvolvido é granular (diâmetro médio dos grãos = $4,045 \text{ mm} \pm 1,153 \text{ mm}$, diâmetro efetivo = $0,954 \text{ mm} \pm 0,210 \text{ mm}$), mediantemente uniforme ($\text{CU} = 8,08 \pm 3,00$), bem graduado ($\text{CC} = 1,9 \pm 0,6$) e alcalino ($\text{pH} = 12,005 \pm 0,740$ e grupos básicos = $4,163 \text{ mEq g}^{-1} \pm 0,085 \text{ mEq g}^{-1}$), tem baixo teor de umidade ($0,129\% \pm 0,096\%$), média densidade aparente ($1,476 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,162 \text{ kg m}^{-3}$), elevada quantidade de microporos (número de iodo = $1075,069 \text{ mg g}^{-1} \pm 118,343 \text{ mg g}^{-1}$, representando 77% do volume total de poros), elevada área superficial (variou de $139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1075 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), elevada resistência ao impacto (com mediana de 167), material rígido de elevada resistência mecânica (módulo de elasticidade: $16904,200 \text{ t mm}^{-3} \pm 1087,902 \text{ t mm}^{-3}$, limite de resistência: $27,692 \text{ MPa} \pm 4,792 \text{ MPa}$, limite de ruptura: $0,630 \text{ MPa} \pm 0,519$

MPa) e elevada condutividade hidráulica ($1,24 \text{ cm s}^{-1} \pm 0,51 \text{ cm s}^{-1}$). A análise das isotermas revelaram que o material sintetizado tem elevada afinidade com o H_2S , sendo o modelo de Sips (combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir) é o que melhor representou os resultados experimentais. Analisando os resultados dos testes cinéticos por meio do método das velocidades iniciais, verificou-se que a ordem da reação variou de 1,6 a 21,0 e concluiu-se que quanto maior a massa do material usada, maior é a velocidade de adsorção. Portanto, o adsorvente granular de caráter básico, com distribuição mediantemente uniforme, de baixo custo é um produto sustentável de elevada capacidade de adsorção de H_2S em microporos, podendo contribuir para a purificação de biogás e, conseqüente, aproveitamento energético renovável no Brasil.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio. Adsorvente granular. Adsorção. Rejeito de minério de ferro. Controle de odores. Purificação de biogás.

ABSTRACT

The hydrogen sulfide gas (H_2S) is colorless, characteristic rotten egg odor, high toxicity content and corrosive potential. The degradation of organic substrate in wastewater by anaerobic bacteria has as one of the by-products the H_2S . Thus, in sewage systems there is generation of H_2S , whose emission needs to be controlled. Adsorbent materials are widely used for this purpose and the objective of this study was to synthesize a granular solid material from industrial solid waste to obtain a cost-effective adsorbent product, compared to commercial ones. These new materials were characterized physic-chemically and their use in the adsorption of H_2S from sanitary sewage biogas was evaluated. The production of the new adsorbent was carried out through a geopolymerization process. The evaluation of the specific characteristics of the adsorbent material was carried out through physical-chemical analyzes such as pH, basic groups, apparent density, moisture content, ash content, iodine number, analysis of the particle size curve, impact resistance index, analysis of the resistance to mechanical compression (stress x deformation), specific surface area to methylene blue. The evaluation of the adsorption kinetics applied to the removal of H_2S was done by means of dynamic tests carried out on a column with a total volume equal to 70 cm^3 submitted to a surface application rate of about $500 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, with H_2S concentration in biogas of $1868.80 \text{ ppm} \pm 153.28 \text{ ppm}$. The volumes of adsorbent material tested ranged from 2 cm^3 to 20 cm^3 (mass from 6.60 g to 24.86 g). From the results of dynamic column tests, adsorption isotherms were obtained using the methods of Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Sips, Toth, Redlich-Peterson and BET applied to the removal of H_2S . It also analyzed the isotherms in relation to the Gilles classification where it behaved as type H3 and the classification obtained by Brunauer was type I. It was concluded that: the developed material is granular (average grain diameter = $4.045 \text{ mm} \pm 1.153 \text{ mm}$, effective diameter = $0.954 \text{ mm} \pm 0.210 \text{ mm}$), medium uniform ($\text{CU} = 8.08 \pm 3.00$), well graded ($\text{CC} = 1.9 \pm 0.6$) and alkaline ($\text{pH} = 12.005 \pm 0.740$ and basic groups = $4.163 \text{ mEq g}^{-1} \pm 0.085 \text{ mEq g}^{-1}$), has a low moisture content ($0.129\% \pm 0.096\%$), medium density apparent weight ($1,476 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,162 \text{ kg m}^{-3}$), high amount of micropores (number of iodine = $1075,069 \text{ mg g}^{-1} \pm 118,343 \text{ mg g}^{-1}$, representing 77% of the total pore volume), high area surface (varied from $139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $1075 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), high impact resistance (with a median of 167), rigid material with high mechanical resistance (modulus of elasticity: $16904,200 \text{ t mm}^{-3} \pm 1087.902 \text{ t mm}^{-3}$, resistance limit: $27,692 \text{ MPa} \pm 4,792 \text{ MPa}$, breaking limit: $0.630 \text{ MPa} \pm 0.519 \text{ MPa}$) and high hydraulic conductivity ($1.24 \text{ cm s}^{-1} \pm 0.51 \text{ cm s}^{-1}$). The analysis of the isotherms

revealed that the synthesized material has high affinity with H₂S, and the Sips model (combination of the Freundlich and Langmuir models) is the one that best represented the experimental results. Analyzing the results of the kinetic tests using the initial velocity method, it was found that the reaction order varied from 1.6 to 21.0 and it was concluded that the greater the mass of the material used, the greater the adsorption speed. Therefore, the basic granular adsorbent, with medium uniform distribution, low cost is a sustainable product with high capacity for adsorption of H₂S in micropores, and can contribute to the purification of biogas and, consequently, renewable energy use in Brazil.

Keywords: Hydrogen sulfide. Granular adsorbent. Adsorption. Iron mining wastes. Odor control. Purification of biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema da digestão anaeróbica	6
Figura 2.2 - Geometria molecular do H ₂ S.....	7
Figura 2.3- Diagrama de distribuição da concentração de equilíbrio das espécies H ₂ S, HS ⁻ , S ⁼ (T= 25 °C).....	8
Figura 2.4- Diagrama esquemático descrevendo a relação entre os componentes do sistema de adsorção. Fonte: Furuya et al. (1997).....	20
Figura 2.5- Processo de adsorção de um gás em um sólido adsorvente.	22
Figura 2.6 - Diferentes comportamentos dos isoterma de adsorção.	26
Figura 2.7 - Isoterma de adsorção em relação a classificação de BRUNAUER e PIERCE (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970).	27
Figura 2.8 - Sistema de classificação da isoterma.	28
Figura 2.9- Curva de breakthrough.....	37
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento desta pesquisa.	38
Figura 3.2 - a) Localização do município de Itabira no Estado de Minas Gerais (Wikipédia, 2019), b) Ponto de coleta à jusante da Barragem de Conceição (Silva, 2019), c) Resíduo de óxido de ferro após processo granulométrico (O Autor, 2020).....	41
Figura 3.3 - Difratograma da amostra com identificação dos picos	43
Figura 3.4 - Grãos de clínquer.....	45
Figura 3.5 - Agitador eletromagnético de peneiras.....	47
Figura 3.6 – Material adsorvente sintetizado	48
Figura 3.7 - Coleta do efluente na ETE.....	50
Figura 3.8 – Instalação experimental para realização dos testes em coluna de leito fixo....	51
Figura 4.1 – Curva granulométrica do material sintetizante	56
Figura 4.2 - Isoterma de Freundlich.....	61
Figura 4.3 - Linearização do modelo de Freundlich	61
Figura 4.4 - Isoterma do modelo de Langmuir	62
Figura 4.5 - Linearização do modelo de Langmuir	63
Figura 4.6 - Isoterma do modelo de Dubinin-Radushlevich	64
Figura 4.7 - Isoterma linearizada do modelo de Dubinin-Radushlevich	64
Figura 4.8 - Isoterma do modelo Linear.....	65
Figura 4.9 - Isoterma linearizada do modelo Linear.....	66
Figura 4.10 - Isoterma do modelo Sips	67
Figura 4.11 - Isoterma linearizada do modelo Sips	67
Figura 4.12 - Isoterma Toth.....	68
Figura 4.13 - Isoterma linearizada do modelo de Toth	69
Figura 4.14 - Isoterma BET.....	70
Figura 4.15 - Isoterma linearizada do modelo BET.....	70
Figura 4.16 – Isoterma de Redlich-Peterson	71
Figura 4.17 - Isoterma linearizada do modelo de Redlich-Peterson.....	72
Figura 4.18 - Método diferencial das velocidades iniciais com 6,6g	73
Figura 4.19 - Método das velocidades iniciais 14,8g.....	74
Figura 4.20 - Método diferencial das velocidades iniciais com 15,75g.....	74
Figura 4.21 - Método diferencial das velocidades iniciais com 24,86g.....	75
Figura 4.22 - Método diferencial das velocidades iniciais com 24,28g.....	75
Figura 4.23 - Curva de carregamento	77
Figura A.1 - Escala granulométrica para determinação da granulometria das partículas....	95

Figura A.2- a) Amostra (1g) no Erlenmeyer; b) Amostra com Hcl; c) Titulados com solução de tiosulfato de sódio; d) Coloração incolor.	100
Figura A.3 - a) Confeção dos <i>pellets</i> ; b) Formação do corpo de prova; c) Compressão do corpo de prova e; d) Corpo de prova.	105
Figura A.4 - a) Agitador de Azul de Metileno (12 h); b) Sequência de cores pós adsorção de azul de metileno.	107
Figura A.5 - a) Jarro de moagem; b) Meio de moagem (esferas); c) Rolos; d) Motor; e) Correia e; f) Polia.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do H ₂ S.	9
Tabela 2.2 - Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos.	13
Tabela 2.3- Tipos de processos para remoção de H ₂ S.	15
Tabela 2.4 - Características físico-químicas de alguns carvões ativados comerciais.	17
Tabela 2.5- Características físicas do óxido de ferro.	18
Tabela 2.6 - Materiais orgânicos para a remoção de H ₂ S.	20
Tabela 2.7 - Características da adsorção física e química.	24
Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados para a realização dos testes laboratoriais.	39
Tabela 3.2- Reagentes utilizados para a caracterização do material adsorvente.	40
Tabela 3.3 - Características físico-químicas do RMF.	42
Tabela 3.4 – Composição química do RMF.	42
Tabela 3.5- Propriedades e Características da Cal Hidratada Monte Branco CH-III.	44
Tabela 3.6 - Proporções dos materiais selecionados para a realização dos testes.	46
Tabela 3.7 - Caracterização físico-química do produto adsorvente.	49
Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas de adsorção.	55
Tabela 4.2 - Constantes de adsorção de Freundlich.	62
Tabela 4.3 - Constantes de adsorção de Langmuir.	63
Tabela 4.4 - Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich.	65
Tabela 4.5 - Constantes da adsorção da isoterma linear.	66
Tabela 4.6 - Constantes da isoterma Sips.	68
Tabela 4.7 - Constantes da isoterma Toth.	69
Tabela 4.8 - Constantes da isoterma BET.	71
Tabela 4.9 - Constantes da isoterma de Redlich-Peterson.	72
Tabela 4.10 - Ordem da reação para o material adsorvente.	76
Tabela 4.11 - Constante da velocidade de reação (K).	76
Tabela A.1- Fator de correção.	102
Tabela A.2 – Classificação da amostra.	105
Tabela A.3 - Concentração de Azul de Metileno.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
AM	Azul de metileno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BaSO ₄	Sulfato de Bário
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CAG	Carvão Ativado Granular
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CH ₄	Gás metano
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Fe ₃ O ₂	Óxido de ferro III
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
IRN	Instituto de Recursos Naturais
LMSolos	Laboratório de Mecânica dos solos
LSAN	Laboratório de Saneamento
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
MG	Minas Gerais
N ₂	Nitrogênio
ppm	Partes por milhão
RMF	Rejeito de mineração de ferro
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₄ ⁻²	Sulfato solúvel
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
ZTM	Zona de transferência de massa

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	5
2.2	SULFETO DE HIDROGÊNIO E SUAS PROPRIEDADES	7
2.3	MÉTODOS PARA CONTROLE E REMOÇÃO DO H ₂ S	14
2.4	ADSORÇÃO	19
2.5	TIPOS DE ADSORÇÃO	23
2.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
2.7	CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS	34
2.8	MÉTODO DAS VELOCIDADES INICIAIS	35
2.9	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	EQUIPAMENTOS E REAGENTES QUÍMICOS	39
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS PARA A CONFECÇÃO DO PRODUTO ADSORVENTE	40
3.3	PREPARO DO ADSORVENTE	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO ADSORVENTE	48
3.5	SISTEMA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA COM A PASSAGEM DE GÁS SULFÍDRICO PELO PRODUTO ADSORVENTE .	48
3.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO H ₂ S	53
3.7	ESTUDO CINÉTICO	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	COMPOSIÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL ADSORVENTE	54
4.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	60

4.4 ESTUDO CINÉTICO	73
5 CONCLUSÃO	79
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A – ANÁLISES LABORATORIAIS	95
ANEXO	108

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população mundial trás consigo um elevado volume de esgotos sanitários, sendo muitas vezes despejados diretamente nos recursos hídricos e no solo sem nenhum tratamento, contribuindo assim para a degradação do meio ambiente (SCOTTÁ, 2015). Tendo em vista este problema, é crescente a conscientização em cuidados com o meio ambiente e com a saúde pública e entre os cuidados encontra-se a preocupação em tratar os gases odorantes provenientes de estações de tratamento de esgoto e, dentre os métodos para o tratamento de esgoto pode-se destacar o tratamento anaeróbio. No Brasil, ainda é necessário um avanço a fim de se controlar os odores causados pelo biogás (CARNEIRO et al., 2009).

O biogás é uma mistura gasosa que se resulta da biodegradação da matéria orgânica em ambiente úmido, na ausência de oxigênio e em meio de micro-organismos anaeróbios, sendo como composto principal o gás metano (CH_4). Dentre os gases que compõem o biogás, os principais contaminantes são o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o dióxido de carbono (CO_2) (MENEZES, 2017).

O H_2S é um gás incolor com odor de ovo podre, possui um elevado teor de toxicidade, tem alto potencial de corrosividade e quando em contato com a atmosfera se oxida rapidamente em dióxido de enxofre (SO_2). Esse gás é um grande poluente atmosférico e, caso o SO_2 se converta em ácido sulfúrico, gera a chuva ácida, conforme a reação a Equação (1.1) (SAMPAIO, 2015).



Para o homem a sua exposição ao H_2S pode ser muito nociva, pois este gás pode causar irritações nos olhos e comprometer a respiração. Se a exposição for leve a pessoa pode apresentar sintomas como tontura, náuseas, diarreia, perda de apetite, irritação na pele, dor no nariz e peito, dor de cabeças e danos neurológicos e em caso de exposição severa este gás pode levar a óbito (PRICE; CHEREMISINOFF, 1995).

Uma das alternativas para se neutralizar o sulfeto de hidrogênio é fazer o uso do óxido de ferro III ou óxido férrico ou hematita (Fe_3O_2), que pode ser encontrado em diversos resíduos de indústrias de ácido sulfúrico, siderurgia e da construção civil. Estes resíduos são poluentes que podem gerar danos significativos ao meio ambiente; como por exemplo os resíduos gerados pelas minerações de ferro em Mariana e Brumadinho, em Minas Gerais, que ao romper a

barragem que o continha devastou distritos de Mariana e Brumadinho, além de contaminar os rios da região, produzindo os maiores desastres ambientais da história brasileira até o momento.

É comum a remoção de um composto de uma mistura gasosa ao fazer com que o mesmo passe por uma coluna contendo um determinado material filtrante e que consiga reter o composto desejado, podendo destacar os métodos mais comuns a adsorção, a biofiltração e a absorção (YASYERLI et al., 2007).

O método que será pesquisado neste trabalho é a adsorção por ser o mais utilizado no controle de odores de sistemas de esgotamento sanitário. A adsorção consiste em reter líquidos ou gases por meio da superfície de um material sólido adsorvente e como vantagens pode-se atribuir o fato de ser um processo simples, eficiente, exige uma área pequena de instalação e é um mecanismo rápido (LI, 2008).

Dentre os materiais adsorventes, o carvão ativado comercial é um dos mais empregado no controle de odores emitidos em estações elevatórias e de tratamento de esgotos sanitários (ESTRADA et al., 2012). No entanto, é um produto relativamente caro, devido ao alto consumo de energia em sua fabricação (NASCIMENTO, 2014).

Logo, a pesquisa proposta visa desenvolver e sintetizar produto alternativo ao carvão ativado para controlar odores provenientes de sistemas de esgotamento sanitário com o uso destes resíduos ricos em óxido férrico, evitando que se tornem rejeitos a serem depositados em barragens de grandes dimensões.

A presente pesquisa foi concluída nas dependências da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, onde foi sintetizado um material adsorvente a partir de clínquer, cal e óxido de ferro, formando um produto granular. O resíduo de ferro que será usado é proveniente da mineração na cidade de Itabira - MG. A remoção do H₂S de biogás de águas residuárias faz parte da linha de pesquisa da professora Dra. Herlane Costa Calheiros do Instituto de Recursos Naturais (IRN) da Universidade Federal de Itajubá.

1.1 Objetivo

Este estudo teve como objetivo geral sintetizar um material adsorvente de sulfeto de hidrogênio a partir de resíduos sólidos provenientes de mineração.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar o material e avaliar a melhor proporção da matéria prima que comporá o material adsorvente;
- Caracterizar o material adsorvente físico-quimicamente e estruturalmente;
- Determinar a capacidade de adsorção de H₂S por meio da construção de isotermas de adsorção;
- Avaliar a sua cinética aplicadas a remoção de H₂S em coluna de leito fixo.

1.2 Justificativa

O aumento da exploração dos recursos naturais é comprometedor quando se visa as sociedades futuras (PORTELLA, 2015). A preocupação pela redução de gases de efeito estufa no planeta, juntamente com as limitações de reservas de combustíveis fósseis tem impulsionado o uso de fontes renováveis (MERCADO, 2010).

Define-se o biogás como um efluente gasoso resultante da decomposição anaeróbia de matéria orgânica. O interesse em se fazer o aproveitamento energético do biogás se deve ao seu principal constituinte, o metano (CH_4), que possui um elevado poder calorífico. O biogás é constituído por impurezas e dentre elas destaca-se o H_2S . A fim de se obter um melhor aproveitamento energético é necessário que se faça a remoção do H_2S (BECKER, 2013).

Diferentes técnicas são empregadas para a remoção do H_2S do biogás e tem-se como desvantagens o seu elevado custo e a alta produção de resíduos. Visando uma melhor viabilidade técnica, econômica e ambiental, novas pesquisas com materiais de baixo custo ou de reaproveitamento vêm sendo realizados para a remoção do H_2S (CRISTIANO, 2015).

Para Cristiano (2015), o método da adsorção é o mais utilizado quando há baixos níveis de H_2S no biogás. O carvão ativado é o material mais empregado devido ao seu elevado potencial de adsorção, mas o seu custo elevado leva a busca por outros materiais mais acessíveis. Dentre a busca por materiais mais acessíveis pode-se destacar o reaproveitamento de rejeitos de minério de ferro (SANTOS, 2018).

A remoção de H_2S é uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Saneamento - LSAN, da Universidade Federal de Itajubá. Este trabalho dará ênfase a elaboração de um material adsorvente partindo de materiais residuais como os óxidos de ferro coletado em uma mineradora localizada em Itabira - MG.

A escolha dos materiais utilizados para o experimento é válida como uma das justificativas ambientais deste trabalho, visto que o óxido de ferro possui propriedades em reter o sulfeto de hidrogênio. A principal finalidade do trabalho foi avaliar o potencial do óxido de ferro em adsorver o sulfeto de hidrogênio quando combinado com outros materiais e analisar se este se comporta como um bom material adsorvente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fim de auxiliar para a melhor compreensão os seguintes princípios e definições dos processos são apresentados como fundamentos teóricos relevantes para o entendimento e desenvolvimento do presente trabalho.

2.1 Fundamentos da digestão anaeróbia

Na natureza, a decomposição da matéria orgânica pode ser aeróbia ou anaeróbia (AMARAL, 2004). Novaes (1980), define a digestão anaeróbia sendo um processo fermentativo no qual as bactérias anaeróbias são responsáveis em produzir metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

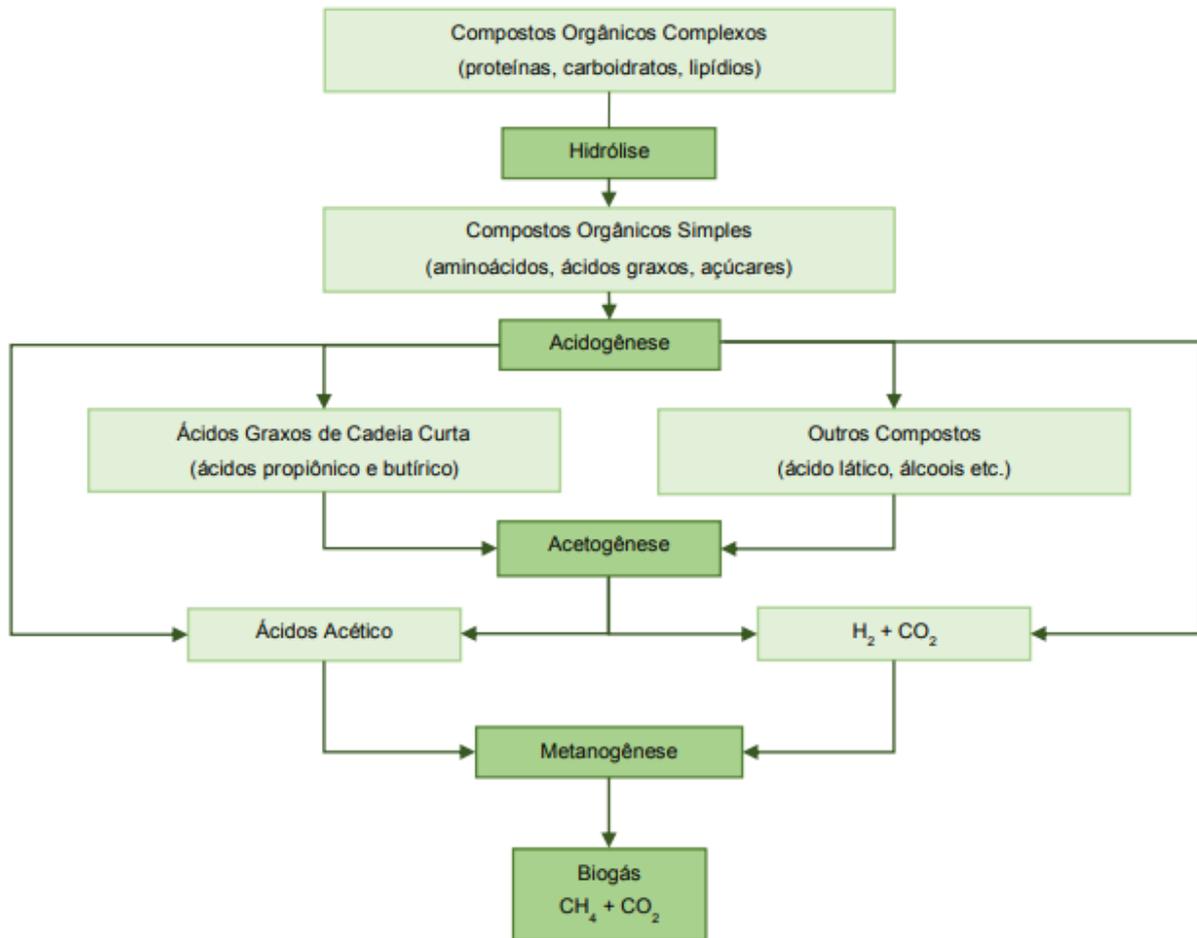
O processo de digestão anaeróbica da matéria orgânica é segmentado a partir de uma série de etapas diferentes de degradação e dependem de pelo menos três grupos fisiológicos de organismos. Neste grupo estão presentes as bactérias acidogênicas, acetogênicas e as arqueas metanogênicas (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Segundo Karlsson (2014), todo o processo de digestão anaeróbia da conversão da matéria orgânica em gases ocorre em quatro fases principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, conforme a Figura 2.1.

Hidrólise: O início do processo é dado a partir da hidrólise, partindo da presença de moléculas complexas como carboidratos, proteínas e lipídios (DEUBLEIN, 2011). A partir disso, ocorre a conversão destes materiais em compostos dissolvidos de menor peso molecular, possibilitando com que os mesmos atravessam as paredes celulares das bactérias fermentativas e convertam as proteínas em aminoácidos, os lipídios em ácidos graxos e os carboidratos são transformados em açúcares (FARIA, 2012; SALOMON, 2007)

Acidogênese: A segunda etapa é a acidogênese, neste processo as bactérias acidogênicas efetuam a absorção dos compostos que foram gerados durante o processo de hidrólise e as transformam em ácidos orgânicos, álcoois, gás carbônico, hidrogênio, amônia e ácido sulfídrico (ABREU, 2007; BOHRZ, 2010). De acordo com Carneiro (2009), as concentrações dos produtos que são gerados durante este processo podem variar de acordo com os tipos de bactérias, temperatura e pH. Para Souza e Peres (2019), esta etapa é importante para sistemas de tratamento anaeróbio, pois se o oxigênio dissolvido não fosse removido através das acetogênicas, o mesmo se tornaria uma substância altamente tóxica para as metanogênicas.

Figura 2.1 - Esquema da digestão anaeróbia



Fonte: adaptado de SENAI - PR (2016)

Acetogênese: A terceira fase da digestão anaeróbia é a acetogênese, onde a mesma ocorre através da fermentação de hidratos de carbono resultando em combinações como ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio (SALOMON, 2007).

Metanogênese: A metagênese é o último estágio de decomposição anaeróbia e nesta etapa as arqueas metagênicas são responsáveis pela conversão do ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono em CH_4 e CO_2 . Estes tipos de arqueas naturalmente vivem em ambientes anaeróbios e são elas as responsáveis em gerar a remoção excessiva de hidrogênio e os produtos da fermentação das etapas anteriores (PINHEIRO, 2006).

Conjuntamente à metagênese ocorre a sulfetogênese, onde os compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, esse processo ocorre durante a oxidação de compostos orgânicos. Nesta fase, o sulfato, sulfito e outros componentes sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de bactérias redutoras de sulfato, denominadas de bactérias sulforedutoras. Este processo de metabolismo tem com resultado final o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (SALOMON, 2007).

2.2 Sulfeto de hidrogênio e suas propriedades

O sulfeto de hidrogênio apresenta como sendo sua fórmula estrutural o H_2S , do qual o mesmo é um ácido da família inorgânica (PINHEIRO, 2018). A molécula de sulfeto de hidrogênio é formada por um átomo de enxofre e por dois átomos de hidrogênio e a sua geometria molecular é composta por oito elétrons de valência, sendo quatro deles utilizados pelas ligações sigmas e outros dois pares ficam ao redor do átomo de enxofre (CABRAL, 2015). O comprimento de ligação entre os núcleos dos átomos é de 134 pm e o ângulo de formação entre eles é de $92,1^\circ$ (SOUZA, 2017). A estrutura do composto pode ser observada conforme a Figura 2.2, onde a molécula pode formar dipolo, fazendo com que o enxofre assuma uma carga negativa e os hidrogênios ficam positivos (CABRAL, 2015).

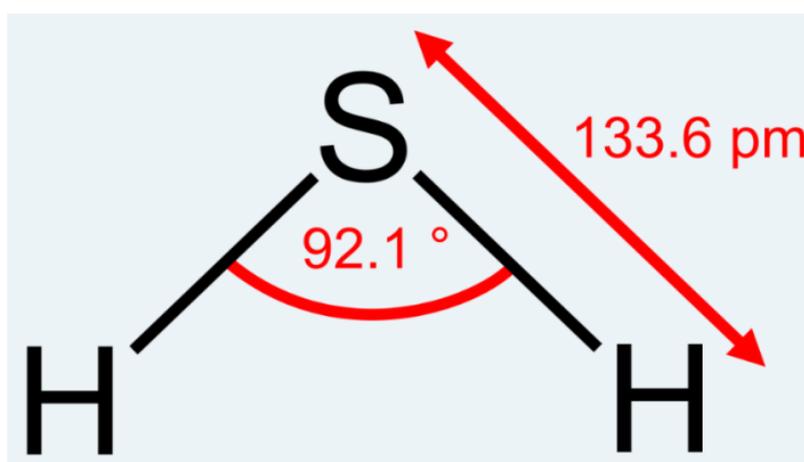


Figura 2.2 - Geometria molecular do H_2S .
Fonte: Schriver e Atkins (2006).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser denominado como gás sulfídrico, ácido hidro sulfúrico ou hidrogênio sulfurado (MENEZES, 2017). De acordo com Silva (2008), o sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, extremamente tóxico e possui um cheiro desagradável. O H_2S em meio a uma solução aquosa é considerado um ácido fraco, pois ele se ioniza bem pouco (SILVA, 2009). Para Rocha (2017), o seu equilíbrio é dado em meio aquoso pelas Equações (2.1) e (2.2).



As espécies sulfeto ácido ou hidronossulfeto (HS^-) e íon sulfeto (S^{2-}) são altamente solúveis em água e a sua dissociação está relacionada com o pH do meio e a sua temperatura. A Figura 2.3 apresenta a distribuição da concentração de equilíbrio das espécies H_2S , HS^- , S^{2-} , desenvolvido sob a temperatura de $25^\circ C$, onde o H_2S pode ser encontrado na fase gasosa ou dissolvido na forma menos tóxica (SILVA, 2008). Chernicharo (1997), complementa que em sistemas anaeróbios os valores do pH são operados próximos a sua neutralização, do qual 50% do sulfeto se encontra de forma dissociada, com menor índice de toxidez, e os outros 50% se encontra de forma não dissociada, com maior índice de toxidez.

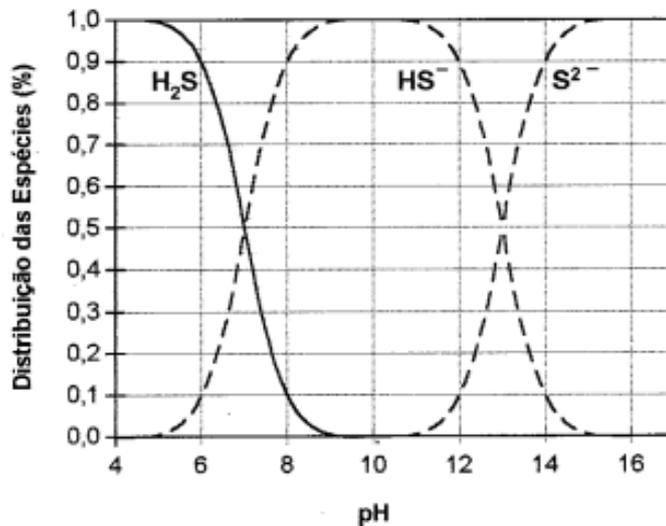


Figura 2.3- Diagrama de distribuição da concentração de equilíbrio das espécies H_2S , HS^- , S^{2-} ($T= 25^\circ C$) em função do pH.

Fonte: EPA (1985).

Analisando o diagrama tem-se que a forma não dissociada (H_2S) é predominante em solução quando o seu pH é inferior que 7; o hidrogenossulfeto (HS^-) é obtido quando o pH varia na faixa de 7 a 13, e o íon sulfeto (S^{2-}) predomina quando o pH é maior que 14 (ROCHA, 2017).

A distinção entre diferentes espécies de sulfetos se faz importante, isso devido ao fato de o sulfureto de hidrogênio ser volátil, o tornando com a capacidade de se desprender da massa líquida e criar na atmosfera dos sistemas de esgotamentos sanitários e de tratamentos de águas residuárias efeitos indesejáveis, como os odores. Quando o mesmo se apresenta em forma gasosa, passa a designar o H_2S como gás sulfídrico. A Tabela 2.1 ilustra as propriedades físico-químicas do H_2S (MATOS, 2012).

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas do H₂S.

Propriedades	Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)
Massa molecular (g mol ⁻¹)	34,081
Cor	Incolor
Sabor	Adocicado
Estado físico	Gás
Ponto de fusão (°C)	-85,49
Ponto de ebulição (°C)	-60,33
Densidade relativa	1,189 (ar = 1,00)
Densidade a 0 °C, 1 atm (g L ⁻¹)	1,5392
Odor	Ofensivo
Pressão de vapor a 20 °C (mmHg)	13.600
Temperatura de autoignição (°C)	260
Limites de explosividade	Acima de 46%; abaixo de 4,3 % (por volume de ar)

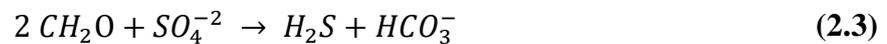
Fonte: Adaptado de ATSDR (2014).

2.2.1 A origem

O H₂S pode ser originado de fontes naturais e industriais (MENEZES, 2017). Na natureza pode ser gerado a partir de campos de petróleo e gás natural, em águas subterrâneas, em áreas de pântanos, em jazidas de sal, de carvão, a partir de minérios sulfetados e de emissões vulcânicas, ou seja, é formado a partir de processos geológicos baseados em mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. A formação de sulfeto de hidrogênio a partir de segmentos industriais é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, a partir de fermentações, entre outros meios (ARAÚJO, 2013).

Dentre os mecanismos descritos na literatura para a geração de H₂S envolvendo os campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o mecanismo termoquímico quando o mesmo é associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico

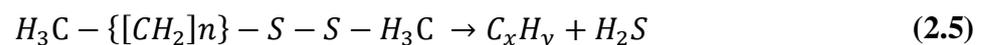
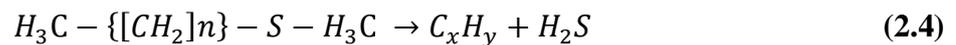
que está relacionado ao craqueamento térmico da matéria orgânica rica em compostos sulfurados (SOUZA, 2012). Os mecanismos de produção de H_2S necessitam de uma fonte de enxofre, tal como: sulfato solúvel (SO_4^{-2}) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio ($CaSO_4$) ou sulfato de bário ($BaSO_4$) (ROCHA, 2017). Necessitam ainda de uma fonte mediadora, que neste caso podem ser as bactérias redutoras de enxofre ou elevadas temperaturas que podem estar relacionadas aos vulcões (BATISTA, 2012). O mesmo autor ainda afirma que, no caso de bactérias redutoras de sulfato (BRS), parâmetros como o pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e a ausência de oxigênio são fundamentais para o desenvolvimento do processo de H_2S , conforme a Equação (2.3).



Mat. Orgânica BRS

Os volumes gerados a partir destes mecanismos dependem da fonte e de suas condições geológicas, indicando que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias e, caso haja falha geológica, provavelmente poderão ocorrer liberações para a atmosfera, no qual suas consequências são imprevisíveis (SOUZA, 2012). Levando em consideração estes mecanismos de produção de sulfeto de hidrogênio, pode-se concluir que dependendo do meio em que o mesmo esteja ocorrendo, a quantidade de H_2S produzido pode variar de 10 ppm a 100.000 ppm (BATISTA, 2012).

A decomposição térmica de sulfatos e dissulfetos orgânicos de elevado peso molecular entrepostas nas rochas matrizes acarretam na geração de H_2S , como mostram as Equação (2.4) e (2.5) (ROCHA, 2017):



A partir de segmentos industriais, diversos processos podem contribuir para a produção de sulfeto de hidrogênio, como por exemplo, processos de remoção química e/ou lavagens de gases ácidos, tratamento de efluentes, entre outros (BATISTA, 2012).

Em sistemas de esgotamento sanitário, a principal origem da formação de sulfatos e a sua exalação de odores é decorrente da redução bacteriana do íon de sulfato, levando a formação de gases, sendo estes derivados ou não de sulfetos. O sulfato quando encontrado na ausência de oxigênio e nitratos, passa a se comportar como uma fonte de oxigênio, sendo o mesmo responsável pela oxidação bioquímica produzidas por bactérias anaeróbias (SAWYER et al., 1994 apud Tsutiya e Sobrinho, 2000).

Os processos anaeróbios tem sido utilizados com grande frequência para o tratamento de efluentes, pois os mesmos são responsáveis pela degradação de compostos orgânicos na ausência de oxigênio e produzem como coproduto o metano (CH_4) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (HORIKAWA et al., 2004).

Têm-se como principal representante da tecnologia de tratamento anaeróbio os reatores UASB, sendo estes sistemas baseados na rota natural de mineralização, e com o decorrer do tempo se tornarão soluções de desenvolvimento sustentável, podendo fazer o uso do metano como um potencial energético. Em um reator do tipo UASB a formação do sulfeto de hidrogênio é dada pela redução do sulfato (sulfetogênese) na presença de matéria orgânica e algumas condições específicas (CHERNICHARO et al., 2010).

2.2.2 Impacto ambiental causado pelo sulfeto de hidrogênio

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 01/1986 considera-se impacto ambiental quaisquer alterações no meio ambiente que possam alterar suas propriedades físicas, químicas e biológicas, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de ações humanas que, de forma direta ou indireta, afetam a saúde e o bem estar da população, suas atividades sociais e econômicas, à biota, as condições estéticas e sanitárias e a qualidade dos recursos humanos.

Glória (2009) diz que é fundamental o tratamento de esgotos antes de serem lançados nos cursos d'água, visto que quando lançado "in natura" é considerado negativamente como um impacto ambiental. Uma das alternativas utilizadas para o tratamento de esgotos é fazendo-se o uso de reatores UASB mas que apesar de suas vantagens, o uso desses reatores apresenta limitações, sendo uma delas o controle de emissões gasosas onde destaca-se o sulfeto de hidrogênio (CHERNICHARO & STUETZ, 2008).

As emissões gasosas provenientes das estações de tratamento de esgotos (ETE's) não recebem a mesma atenção de emissões de efluentes líquidos e do lodo, isso devido ao fato de que, aparentemente, as emissões gasosas provocarem um risco baixo à saúde humana e ao meio ambiente, mas esta questão vem sendo alterada visto que os odores procedentes das ETE's podem causar impacto à população que vive em suas proximidades (GRASEL, 2014).

Muitas estações de tratamento de esgotos vêm gastando grandes quantidades de produtos químicos afim de minimizar a dispersão de H_2S no estorno das estações, e não há uma indicação clara da origem dessa emissão. As emissões geradas podem estar relacionadas a fatores como o desempenho do reator, características do esgoto, entre outros (GLÓRIA, 2009).

Ao se fazer o uso do processo anaeróbio para o tratamento de esgoto, as matérias orgânicas são convertidas em subprodutos gasosos, sendo eles o CO_2 e o CH_4 . O metano gerado pode ser utilizado como fonte energética, mas antes de fazer o seu uso deve-se remover o H_2S , que é um gás contaminante. O H_2S formado nas estações é devido a redução de sulfatos no efluente em conjunto com às condições de anaerobiose. Considera o H_2S como o principal causador de odores nas estações de tratamento de esgoto (GLÓRIA, 2009).

No Brasil, ainda não existe uma regulamentação específica voltada para a emissão de odores geradas pelas ETE's (SILVA et al, 2017). A Resolução CONAMA nº 491/2018 é a responsável por estabelecer os padrões de qualidades do ar, porém, não determina nenhum padrão para o sulfeto de hidrogênio e outros gases odorantes para a melhoria na qualidade do ar.

2.2.3 Problemas causados pelo H_2S para a saúde humana

Quando o ser humano entra em contato com o H_2S pode sofrer inúmeras consequências (BARBOSA et al, 2005). O elevado teor de toxicidade do H_2S pode irritar os olhos ou até mesmo causar dificuldades respiratórias e do sistema nervoso e caso a pessoa entre em contato com o gás que tenha uma elevada concentração o mesmo pode vir a óbito em um curto intervalo de tempo (MAINIER; VIOLA, 2005). Por meio da respiração o H_2S penetra pelo corpo humano pelos pulmões até introduzir na corrente sanguínea e, em pouco tempo ocorre a oxidação do H_2S pelo sistema de proteção, transformando-o em um produto inócuo na corrente sanguínea. Porém, pode reagir com enzimas que contêm certos elementos metálicos (cobre, zinco e ferro), ocasionando a formação de sulfetos metálicos, e, por conseguinte, acarreta a perda de sensibilidade na vida humana. Contudo, o rápido aumento da concentração de H_2S , faz com que o organismo não consiga oxidá-lo totalmente, e este excesso de H_2S interfere no centro

nervoso do cérebro em uma região que comanda a respiração, resultando em sua paralisação (MAINIER; VIOLA, 2005).

A Tabela 2.2 apresenta os efeitos causados para a saúde humana em caso de exposição a este gás (MENEZES, 2017).

Tabela 2.2 - Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos.

CONCENTRAÇÃO H ₂ S (PPM)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EFEITO NOS SERES HUMANOS
0,05 – 5	1 min	Detecção do odor característico
10 – 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50- 100	30 min - 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 – 200	2 - 15 min	Perda de olfato
50 – 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 – 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: Mainier e Viola (2005).

A portaria 104/2002 da ANP informa que os elementos compostos por enxofre quando entram em contato com a água geram uma ação corrosiva e que dentro desses compostos pode-se obter o H₂S com o seu elevado potencial de corrosividade. Em redes de saneamento os danos do concreto ocorrem por natureza química, isso devido às reações diretas de águas sulfetadas com a pasta de cimento hidratada, dando origem a compostos expansivos deletérios, resultantes de atividades microbiológicas sendo conhecidas na literatura como corrosão microbiologicamente induzida (CMI) e suas principais manifestações são em caixas de ligação ou inspeção, coletores e galerias de esgoto, bueiros, poços de visita, estações elevatórias ou estações de tratamento de efluentes e isso devido a condição do ambiente para a produção do H₂S e a proliferação de inúmeras espécies de bactérias (JOORABCHIAN, 2010).

A presença do H₂S depende da origem e da forma de purificação do biogás, e o mesmo pode causar problemas nas tubulações e aplicações finais do processo, e quando o mesmo é

submetido a presença de oxigênio pode ocorrer uma corrosão sob tensão, principalmente em materiais oriundos do cobre (KUNZ et al, 2019).

Considerando os aspectos tóxicos do H₂S, é importante que as pessoas que venham a ter o contato com este tipo de gás usem corretamente os equipamentos de proteção individual, como máscaras que possuem filtros especial para o H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (equipamento de gás oxigênio) (SOUZA, 2012).

2.3 Métodos para controle e remoção do H₂S

O H₂S pode ser controlado ou removido através de três tipos de processos, sendo eles, físico, químico ou biológico, conforme a Tabela 2.3 (BECKER, 2013).

A remoção por via seca é utilizada quando a produção de sulfeto de hidrogênio é inferior a 200 kg/dia e, usualmente, utilizado em locais onde a produção de gases é causada pelo homem como em fazendas de animais, aterros sanitários, tratamento de efluentes entre outros (IWT,2006).

2.3.1 Adsorventes para a remoção de H₂S

Menezes (2017), se faz necessário o uso de adsorventes durante o processo de adsorção de um material desejado e para isso, todos os materiais considerados porosos podem serem utilizados durante o processo de purificação e separação de gases, portanto normalmente são comercializados no mercado partículas com pequenos diâmetros. Os processos de adsorção normalmente são realizados em colunas de leito fixo e as partículas cujo diâmetros são pequenos não são usuais, devido a problemas relacionados de empacotamento ou perda de carga. Assim, passa a ser comercializado os produtos adsorventes em formato de aglomerados macroporosos, conhecidos como *pelletes*.

No século XVIII, na Suécia, começou a se observar a adsorção de gases por meio do carvão ativado, sendo este o primeiro material adsorvente a ser utilizado, e a partir do mesmo, foi possível a descoberta de novos materiais adsorventes (RIBAS, 2016). O uso de materiais a fim de se obter a dessulfurização por adsorção tem sido cada vez mais estudado com o objetivo de identificar um material que possua uma melhor capacidade de retenção desse gás (MENEZES, 2017).

Tabela 2.3- Tipos de processos para remoção de H₂S

Processo		Princípio físico/químico	Processo típico	Produto Final
Processo úmido	Lavagem física	Absorção em líquido de lavagem apropriado: Desorção através de troca de pressão/temperatura	Rescito	Gás rico em sulfeto de hidrogênio
	Lavagem física - químico	Ligação do sulfeto de hidrogênio por meio de reação com solução lavadora alcalina. Desorção térmica	sulfinol	Gás rico em sulfeto de hidrogênio
	Lavagem química neutralizadora	Remoção do sulfeto de hidrogênio por neutralização (sulfeto, sulfeto de hidrogênio), com uso de lavagem em solução alcalina. Regeneração por meio de aquecimento e arraste com ar	Carbonato de potássio	Gás rico em sulfeto de hidrogênio
	Lavagem química oxidativa	Remoção de sulfeto de hidrogênio por meio de oxidação para enxofre elementar, em presença de transportadores de oxigênio adequados	Processo de Stretford	Enxofre
Processo seco	Adsorção	Adsorção de sulfeto de hidrogênio a partir de gases sem presença de oxigênio, em carvão ativado ou peneira molecular	Peneira Molecular	Gás rico em sulfeto de hidrogênio
	Adsorção com reação química	Conversão química por meio de óxido de zinco	Dessulfurização com óxido de zinco (ZnO)	Sulfeto de Zinco (ZnS)
	Adsorção com reação química e oxidação	Conversão de sulfeto de hidrogênio em sulfeto de ferro por meio de massas contendo ferro. Regeneração do sulfeto de ferro por meio de oxidação em óxido de ferro e enxofre elementar	Material contendo ferro	Enxofre e Sulfato de Ferro
Processo de membrana	Processo de separação por membrana	Passagem de gás através de membrana com diferentes taxas de difusão		Gás rico em sulfeto de hidrogênio
	Absorção por membrana a baixa pressão	Combinação de processos de difusão e absorção em membranas		Gás rico em sulfeto de hidrogênio
Processos de biológicos	Dessulfurização biológica	Conversão do sulfeto de hidrogênio em enxofre por meio de microrganismos	BIO- Sulfex	Enxofre

Fonte: IWT (2006)

Diversos adsorventes são empregados na remoção de H_2S como, peneiras moleculares, materiais carbonáceos e óxidos metálicos (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009). No entanto, os principais métodos por via seca para a redução de H_2S são o carvão ativado e os óxidos de ferro (IWT, 2006).

Comercialmente, os materiais adsorventes mais utilizados devido a sua elevada capacidade de adsorção são o carvão ativado, a sílica, a alumina e o óxido de ferro (CALDART, 2018). Antes de se fazer o uso do material adsorvente deve-se conhecer as suas características e o potencial do material em reter substâncias de espécies orgânicas e/ou inorgânicas, e dentre as características destacam-se a seletividade, a porosidade, a resistência mecânica, a sua estabilidade térmica, a capacidade em se regenerar, entre outras (RIBAS, 2016). Nos últimos anos estudos têm sido realizados afim se se utilizar os matérias bioadsorventes oriundos de matéria orgânicas para a remoção impurezas da água (PEREIRA, 2017).

Carvão ativado

O carvão ativado possui uma estrutura porosa e uma boa capacidade em adsorver gases, líquidos e vapores (MORAIS, 2014). Jabit (2007), define o carvão ativado como materiais amorfos, com elevada área superficial interna e grande número de poros.

Foi avaliado por Bandosz (1999) o comportamento de diferentes carbonos ativados levando em consideração suas diferentes áreas superficiais, a distribuição de seus poros e a química da superfície relacionado a adsorção do H_2S sem que os mesmos tivessem passado pelo processo de modificações. Dentre os resultados, um dos carbonos obteve um melhor desempenho devido a sua estrutura porosa e a retenção de H_2S , devido a presença de microporos e mesoporos. Os microporos contribuíram para a adsorção física de H_2S , pois a capacidade de retenção é maior nestes poros, visto que o tamanho das partículas de H_2S com o tamanho dos microporos são compatíveis e os mesoporos ajudaram a contribuir com a oxidação catalítica de H_2S , pois a presença de poros maiores auxilia na formação de uma película de água e estes mesmos poros levam à formação e a deposição de enxofre. Além de sua estrutura ser porosa, deve levar em consideração a sua química da superfície, por meio de grupos polares que contém oxigênio e fósforo, que é contribuinte para a redução e oxidação de H_2S em meio a enxofre e ao ácido sulfúrico.

O carvão ativado é muito empregado em estações de tratamento de efluentes líquidos e gasosos, onde o processo acontece na parte interna dos reatores de leito fixo. Quando se

emprega o carvão ativado a fim de remover o H_2S , o tipo mais usual é o carvão ativado impregnado com iodeto de potássio ou impregnado com o ácido sulfúrico (CRISTIANO, 2015).

Os fornecedores CENTAUR HSV, CARBON BPL, MIDAS e CARBON STI X apresentam as propriedades de alguns carvões utilizados para a remoção de odores em ETE's e suas respectivas eficiências a partir de suas características como observado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Características físico-químicas de alguns carvões ativados comerciais

CARACTERÍSTICAS	PROPRIEDADES			
	CENTAUR HSV	CARBON BPL	MIDAS	CARBON STI X
Capacidade de retenção de H_2S , g H_2S por cc carbono	0,09	-	0,3	0,14
Atividade de butano, peso %	15,6	23,3	26	-
Número de iodo ($mg\ g^{-1}$)	800	-	-	-
Teor de cinza (%)	7	-	-	12
Teor de umidade (%)	4	2	-	15
Densidade aparente ($g\ cc^{-1}$)	0,56	0,43	0,43 – 0,46	0,43
Dureza ($mg\ L^{-1}$)	97	95	95	95
Granulometria (mm)	3,7	3,7	3,9 – 4,1	4

Fonte: Adaptado CENTAUR HSV, CARBON BLP, MIDAS E CARBON STI X

Óxido de ferro

A prática da remoção de H_2S fazendo-se a utilização de óxidos de ferro é um dos métodos mais antigos que ainda se encontra em uso devido a formação de sulfetos insolúveis (BATISTA, 2012). Este método é conhecido como "esponja de ferro", pois os materiais como a palha de aço, cavacos e limalhas são empregados como leito de reação. O autor explica que a aplicação de material sólido granular produzidos a partir de óxidos de ferro tem sido muito utilizada na prática de adsorção, e é composto por hematita (Fe_2O_3), o qual é responsável em

captar o sulfeto de hidrogênio em sua superfície e gerar precipitados como sulfeto de ferro e água, como mostra a Equação (2.6) .



Os óxidos de ferro apresentam alta capacidade de adsorção e elevada área superficial e normalmente este produto é encontrado na forma de pó, deixando-o limitado em quesitos de precisão de larga escala. Quando o mesmo é encontrado em forma de *pellets* e sólidos porosos o seu uso se torna mais viável para a aplicação em larga escala, facilitando o seu uso em colunas de leito fixo (BERNAL, 2012). A Tabela 2.5 apresenta as características físicas dos principais óxidos de ferro.

Tabela 2.5- Características físicas do óxido de ferro.

Características	Ferridrita (Fe₅HO₈.4H₂)	Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe₂O₃)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Fórmula da partícula	Esfera	Agulha	Laminar
Cor da partícula	Marrom avermelhado	Marrom amarelado	Vermelho
Massa específica (g cm ⁻³)	3,89	4,26	5,11
pH	8,9	7,5	5,4
Área específica (m ² g ⁻¹)	190,33	39,52	9,15

Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

Rejeito da mineração de ferro

Severo (2019) destaca que o rejeito está vinculado a parte do minério de ferro que não possui valor econômico. Até pouco tempo, não se ouvia muito a respeito do reaproveitamento de rejeitos de mineração, mas devido à preocupação com o meio ambiente têm se buscado um melhor conhecimento a respeito das propriedades deste material e estimular o seu reuso (SANTOS, 2018).

Durante a pesquisa bibliográfica, não foi encontrado estudos sobre o uso de produto adsorvente partindo de resíduos de mineração. Com base em estudos realizados por Silva¹ (2019), permitiu-se desenvolver uma pesquisa fazendo-se o uso de RMF a partir de seus dados coletados, no qual utilizou-se do mesmo RMF para a confecção do produto adsorvente.

Bioadsorventes

O uso de outros materiais adsorventes similares ao carvão ativado vem sendo aplicados no mercado com a intenção de substituir os adsorventes que ainda possuem alto custo e, dentre estes se destacam os materiais naturais, os produtos oriundos da indústria ou os materiais sintéticos de baixo custo (CALDART, 2018).

Para a utilização do material adsorvente pode-se fazer o seu uso quando o mesmo se apresenta em sua forma natural ou após passar por um processo físico-químico, aumentando a sua superfície (gerando outros poros) ou formando pontos que serão necessários para a fixação de substâncias desejadas (RIBAS, 2016). A Tabela 2.6 seguinte apresenta diferentes materiais adsorventes que possuem baixo custo e sua respectiva capacidade de adsorção máxima (Q_{max}).

2.4 Adsorção

Em 1881 foi empregado por Kayser o termo chamado de adsorção pela primeira vez, no qual consistia em descrever a captação de gases através de carvões. O interesse pela adsorção no processo de purificação iniciou-se a partir do século XIX, podendo-se dizer que esta técnica é a mais efetiva para o tratamento de águas e águas residuárias (OLIVEIRA, 2014).

O mesmo autor afirma que o processo de adsorção pode ser utilizado nas indústrias a fim de reduzir e purificar gases gerados durante o processo de fabricação e que muitas vezes são prejudiciais ao meio ambiente.

Almeida (2010) explica que, a adsorção envolve o acúmulo de moléculas de um adsorvato sobre a superfície de um adsorvente e que este fenômeno de manifestação consiste na interação de três componentes, sendo eles o adsorvente, o adsorvato e o solvente, conforme apresentado na Figura 2.4. A afinidade existente entre adsorvato e o adsorvente é responsável por conduzir a adsorção, porém a interação entre o solvente (solubilidade) e o adsorvato também apresenta um papel importante na adsorção. Um exemplo disto, é que em soluções aquosas, os compostos hidrofóbicos possuem uma baixa solubilidade tendendo com que estes compostos fiquem retidos com maior facilidade na superfície do adsorvente.

Tabela 2.6 - Materiais orgânicos de baixo custo e sua capacidade adsortiva.

Biodsorventes	Metais adsorvidos	Q máx (mg/g)	Autores
Casca de banana	Cd; Cr	35,52; 131,56	Behling (2017)
Bagaço do pedúnculo do caju	Pb; Cu; Ni; Cd; Zn	16,05; 33,11; 11,59; 7,70; 26,95	Moreira (2008)
Polpa de beterraba	Pb; Cu; Ni; Cd; Zn	43,50; –; –; 46,10; –	Pehlivan et al., 2008
Casca de arroz	Pb; Cu; Ni; Cd; Zn	54,00; 10,80; 5,40; 14,40; 7,47	Krishnani et al. (2008)
Pó da casca de coco verde tratado	Pb; Cu; Ni; Cd; Zn	32; 10,45; 6,71; 17,51; 11,78	Sousa (2007)
Carvão derivado de cana-de-açúcar	Pb; Cu; Ni; Cd; Zn	–; –; –; 29,77; 19,02	Mohan e singh (2002)
Cinza de carvão	Cu; Mn; Pb; Zn; Cd	-	Mohan e Gandhimathi (2009)
<i>Hibiscus Cannabinus</i>	Cr (VI)	0,582	Borna et al. (2016)
Casca de amendoim	Cu	14,13	Ali et al. (2016)
Vagem Moringa	Cu; Ni; Cr	6,07; 5,53; 5,50	Matouq et al. (2015)

Fonte: Caldart (2018).

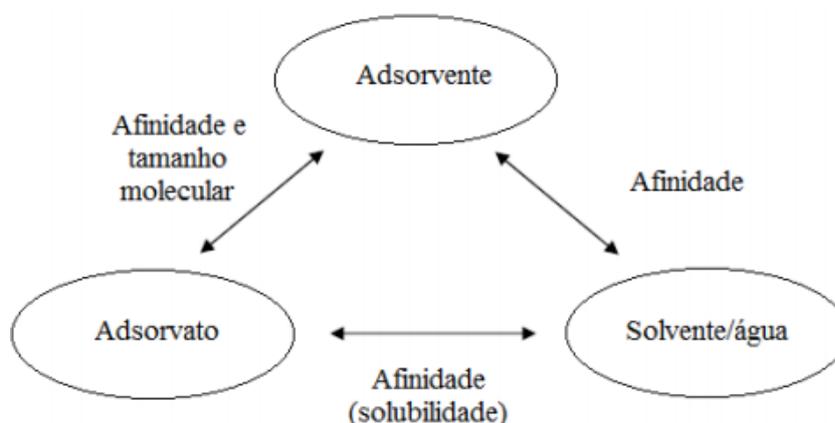
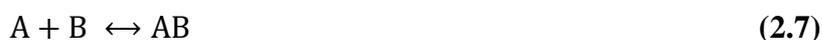


Figura 2.4- Diagrama esquemático descrevendo a relação entre os componentes do sistema de adsorção. Fonte: Furuya et al. (1997).

A adsorção é um fenômeno do qual a sua principal característica é a adesão de uma espécie química em contato com a superfície de um sólido. O mecanismo de adsorção consiste na separação de componentes de uma mistura através do fenômeno físico-químico ocorrendo uma transferência de massa entre um sólido (adsorvente) e um fluido (adsorvato), em que as partículas do fluido se aderem em poros na superfície do sólido (MENEZES, 2017).

Quando há o contato entre as duas fases, ocorre a diluição do componente na mistura e assim ocorre a transferência da fase fluida para a superfície do adsorvente, a partir disso pode ser dada a força motriz desta difusão no qual consiste entre a diferença de concentração no seio da solução e a superfície do material sólido (OLIVEIRA, 2016). Normalmente, o adsorvente é formado por partículas que são empacotadas em um leito fixo onde passa a fase fluida de forma contínua até o momento em que não há mais a transferência de massa (OLIVEIRA, 2014).

Devido ao fato de a adsorção ocorrer na superfície adsorvente, em geral, pode-se dizer que quanto maior a área da superfície porosa disponível por unidade de peso, mais elevado será a sua adsorção (SAMPAIO, 2015). De acordo com Becker (2013), a adsorção de molécula pode ser representada com uma reação química, conforme a (2.7).



Sendo:

- A é o adsorvato;
- B é o adsorvente;
- AB é o composto adsorvido.

As principais forças correlacionadas no processo de adsorção são as forças de Van de Waals, as forças eletrostáticas e as forças sorbato-solvente, e que, a primeira delas está sempre presente nas adsorções enquanto as outras podem variar com o sistema adsorvente-adsorvato. A Figura 2.5 apresenta um processo de adsorção em que as moléculas de um gás foram aderidas juntamente a superfície de um material sólido adsorvente por difusão (SAMPAIO, 2015)

As forças que mantêm as moléculas adsorvidas presas à superfície podem ser fracas ou fortes (BECKER, 2013) e, isso depende das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas entre o adsorvente e o adsorvato, permitindo-se diferenciar dois tipos de adsorção: física e química (MENEZES, 2017).

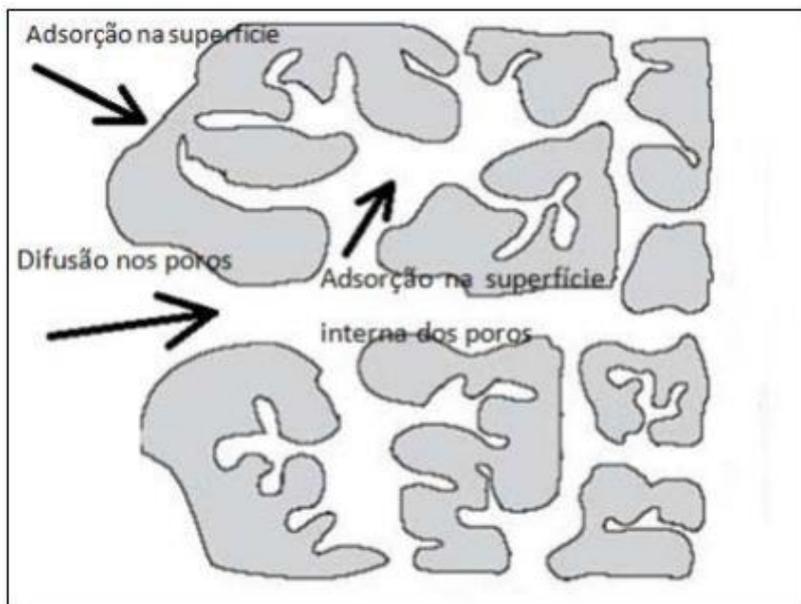


Figura 2.5- Processo de adsorção de um gás em um sólido adsorvente.
Adaptado de Nieldsenberg (2012).

2.4.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

De acordo com Nascimento et al. (2014), inúmeros são os fatores que podem influenciar no processo de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa como: área superficial, velocidade de adsorção, propriedades do adsorvente e adsorvato, temperatura e o seu pH. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é muito importante para se definir o grau de adsorção e deve-se levar em consideração o diâmetro molecular do adsorbato, pois o mesmo também pode influenciar no processo adsorptivo. Compostos que possuem diâmetros moleculares menores têm maior facilidade em se difundir para o interior dos sólidos e a adsorção é maior (OLIVEIRA, 2016).

O fenômeno da adsorção acontece quando há a interação de um fluido e uma superfície particularmente específica, que é a superfície total da partícula por unidade de massa densa (CURBELO, 2012). Em processos de adsorção nos quais as partículas são maiores, grande parte da área superficial interna se torna inacessível, isso ocorre devido à resistência à difusão ser menor e grande parte da superfície interna das partículas não estarem disponíveis para a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A temperatura atua nas relações de equilíbrio, provocando uma maior agitação das moléculas do processo e isso afeta as forças de atração e repulsão das moléculas encontradas na fase fluida e entre o adsorvente e o adsorvato (ALFREDO, 2013). A temperatura tem grande influência no processo de adsorção, visto que é capaz de interferir na velocidade de adsorção

(NASCIMENTO et al. 2014). Segundo Curbelo (2002), quando se têm uma elevação da temperatura, há uma redução no processo de adsorção, e isso é decorrente das moléculas adsorvidas terem energias vibratórias maiores e, conseqüentemente, são dissolvidas da superfície.

O pH é o parâmetro fundamental no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com Alfredo (2013), o pH é responsável por afetar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização e os tipos de adsorvatos. O pH é responsável por exercer uma forte influência sobre o grau de adsorção, pois os íons hidrogênio e hidróxido são adsorvidos rapidamente pelos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2014). Devido a variação do pH, conseqüentemente ocorre uma variação da molécula adsortiva e também nas propriedades da superfície do material adsorvente (LESSA, 2018).

A adsorção física de gases ou vapores sobre os adsorventes sólidos sempre ocorre de maneira rápida, mas quanto a velocidade da adsorção é analisada na sua fase líquida pode-se dizer que o processo é bem devagar (CURBELO, 2002). A solução quando viscosa influencia na velocidade de adsorção e uma maneira de se reduzir a viscosidade da mesma é através do aquecimento, o que ocasionará o aumento da velocidade, porém deve-se analisar se o aquecimento não causará danos as propriedades da solução (ALFREDO, 2013).

As propriedades físico-químicas do adsorvente é de extrema importância. A sua capacidade e taxa de absorção dependem da área superficial, de sua porosidade, volume específico dos poros, a distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais da superfície do adsorvente e do material precursor (NASCIMENTO et al. 2014).

Tendo em vista que o tamanho da espécie é sempre importante, a taxa de adsorção depende do transporte intrapartícula por difusão. Deve-se ressaltar que outra característica importante se deve a polaridade do adsorvato, pois a natureza polar permite uma melhor correlação para o solvente ou para o adsorvente (CURBELO, 2002).

2.5 Tipos de adsorção

Para Ribas (2016), podem ocorrer fenômenos diferentes quando há uma colisão de moléculas em uma determinada superfície e, caso a mesma venha a sofrer perdas de energia durante o processo a molécula da qual sofreu a colisão pode sofrer interações à outras superfícies com intensidade e natureza variáveis, porém isso depende dos tipos de átomos envolvidos. Segundo Sampaio (2015), dependendo do tipo de interação que ocorre entre as

moléculas do fluido e adsorvente, pode-se classificar a adsorção de duas formas: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é um processo reversível, ou seja, há possibilidade em se recuperar o adsorvente (SAMPAIO, 2015). A adsorção física ou fisissorção é o resultado de interações de Van de Waals entre o adsorvato e o adsorvente (Becker, 2013). O mesmo autor reforça que a força de interação molecular entre o fluido e o adsorvente são fracas e caracterizadas por uma pequena mudança em sua entalpia, a qual é insuficiente para romper suas ligações e que neste tipo de adsorção não há compartilhamento ou transferência de elétrons, o que mantém as respectivas identidades das espécies.

Na adsorção química, tem-se a quimissorção, que estabelece ligações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente. As forças das ligações químicas são maiores do que as forças encontradas na adsorção física, com um elevado potencial de adsorção (MENEZES, 2017). Os tipos de ligações químicas que podem ser formadas são: iônicas, covalentes ou a combinação de ambas (SAMPAIO, 2015). Segundo Menezes (2017), o processo de adsorção química é irreversível, fazendo com que na dessorção a substância inicialmente adsorvida sofra alterações em sua estrutura. As principais características que distinguem os tipos de adsorção podem ser observadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Características da adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (menor que 1,0 a 1,5 vezes o calor latente de evaporação)	Elevado calor de adsorção (mais de 1,5 vezes maior que o calor latente de evaporação)
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Rápida, pouco ativa, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, conduzindo à formação de ligação entre o adsorvato e a superfície

Fonte: Ruthven (1984).

O processo de adsorção é muito utilizado industrialmente devido ao seu potencial elevado em remover componentes indesejáveis, seguem exemplos de adsorção aplicados nas indústrias: desumidificação de gases; recuperação de vapores de solventes; remoção de contaminantes provenientes de efluentes industriais, entre outros (MENEZES, 2017). Pode-se estudar o processo de adsorção através de gráficos, chamados de isotermas de adsorção (BECKER, 2013).

2.6 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é responsável pela análise do processo de adsorção e é uma parte essencial da modelagem cinética da adsorção. Por meio da isoterma, pode-se obter o grau de purificação que pode ser alcançado, a quantidade ideal de adsorvente para atingir o grau de pureza e a sensibilidade de purificação para a determinação do soluto (CARVALHO, 2013). Segundo Coelho et al. (2014), as isotermas de adsorção são utilizadas como indicadores de como o adsorvente adsorverá o soluto, permitindo analisar se ocorrerá a purificação desejada.

As isotermas de adsorção são curvas que, a uma determinada temperatura, expressam a relação dada entre a quantidade de substância que foi adsorvida com uma solução em equilíbrio (COELHO et al., 2014). De acordo com Carvalho et al. (2013), as isotermas apresentam a relação entre a quantidade molar de um gás que vêm sendo adsorvida ou dissolvida por um componente sólido em uma temperatura constante, e isso ocorre em função da pressão gerada pelo gás.

A partir da relação encontrada entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato em fase fluída pode-se obter o equilíbrio de adsorção, este processo ocorre quando há um contato entre o adsorvente sólido e um adsorvato (ROCHA, 2017). A Figura 2.6 a seguir, apresenta as formas mais comuns de isotermas.

A isoterma é dada como linear quando a curva passa pela origem e se a quantidade que foi adsorvida for proporcional à concentração em equilíbrio, não apresentando um limite máximo para a capacidade do adsorvente (DUARTE et al., 2014). Denomina-se de isoterma extremamente favorável, quando grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas em condições baixas de concentração de solutos e as suas curvas são côncavas para baixo (ROCHA, 2017). As isotermas convexas, que apresentam a concavidade para cima, são dadas como desfavoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. A isoterma irreversível apresenta um comportamento constante e não depende da concentração, pode-se dizer que é um caso limite das isotermas favoráveis pois, mesmo quando se apresentam

em baixas concentrações conseguem obter um bom resultado para a capacidade de remoção (DUARTE et al., 2014).

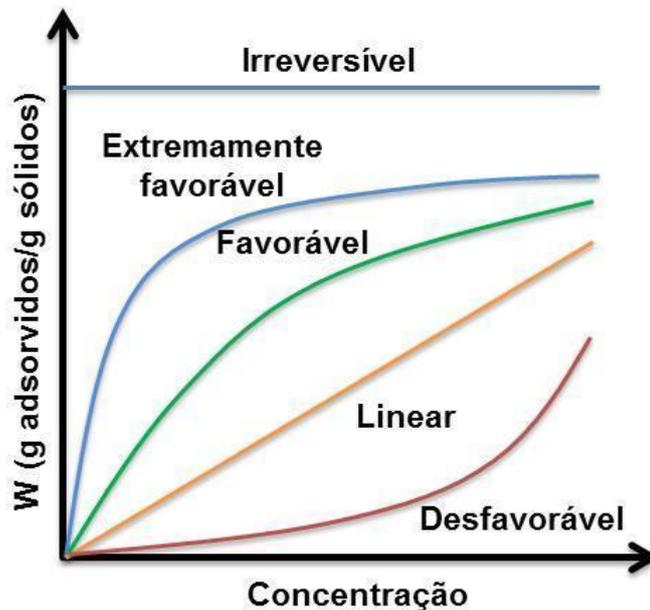


Figura 2.6 - Diferentes comportamentos dos isoterma de adsorção.
Fonte: McCabe et al. (1993).

De acordo com Duarte et al. (2014), as isoterma de adsorção são baseadas em equações cinéticas e de equilíbrio de adsorção. A fim de desenvolver um sistema de adsorção para a remoção de um adsorvato, pode-se aplicar os dados de equilíbrio a modelos matemáticos na forma linearizada ou por simples equações que relacionam o volume adsorvido em função da quantidade de adsorvato.

Podem ser analisados diferentes tipos de isoterma, no qual grande parte destas isoterma podem ser agrupadas em seis classes e enquadradas entre os tipos que variam de I a V, em relação a classificação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (GREGG; SING, 1982) e pode se enquadrar ao tipo VI quando analisado por Pierce (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970), como mostra a Figura 2.7.

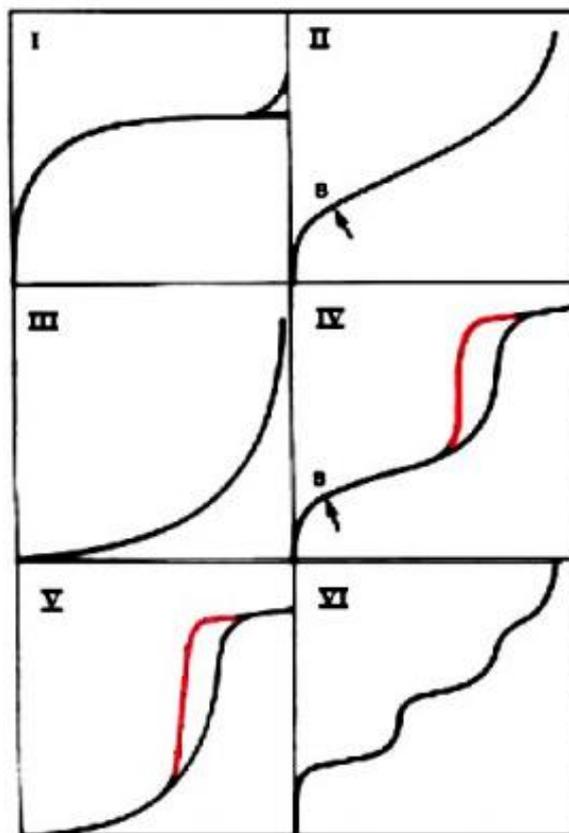


Figura 2.7 - Isothermas de adsorção em relação a classificação de BRUNAUER e PIERCE (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970).

Para Porpino (2009), na isoterma do tipo I, os poros excedem o diâmetro molecular na camada do material adsorvente e acabam resultando na limitação de suas camadas. As isothermas do tipo II e IV são as mais encontradas, incidindo sistemas não porosos ou em sistemas porosos em intervalos de mesoporos ou macroporos. Por fim, as isothermas do tipo III e V possuem fracas interações em sistemas contendo macro e mesoporos.

Giles et al., em 1960, apresentou uma classificação mais detalhada das isothermas de adsorção, dividindo as isothermas em quatro classes (S, L, H e C), em relação a sua inclinação inicial e as descreveu em subgrupos (1,2,3 e 4), como mostrada na Figura 2.8.

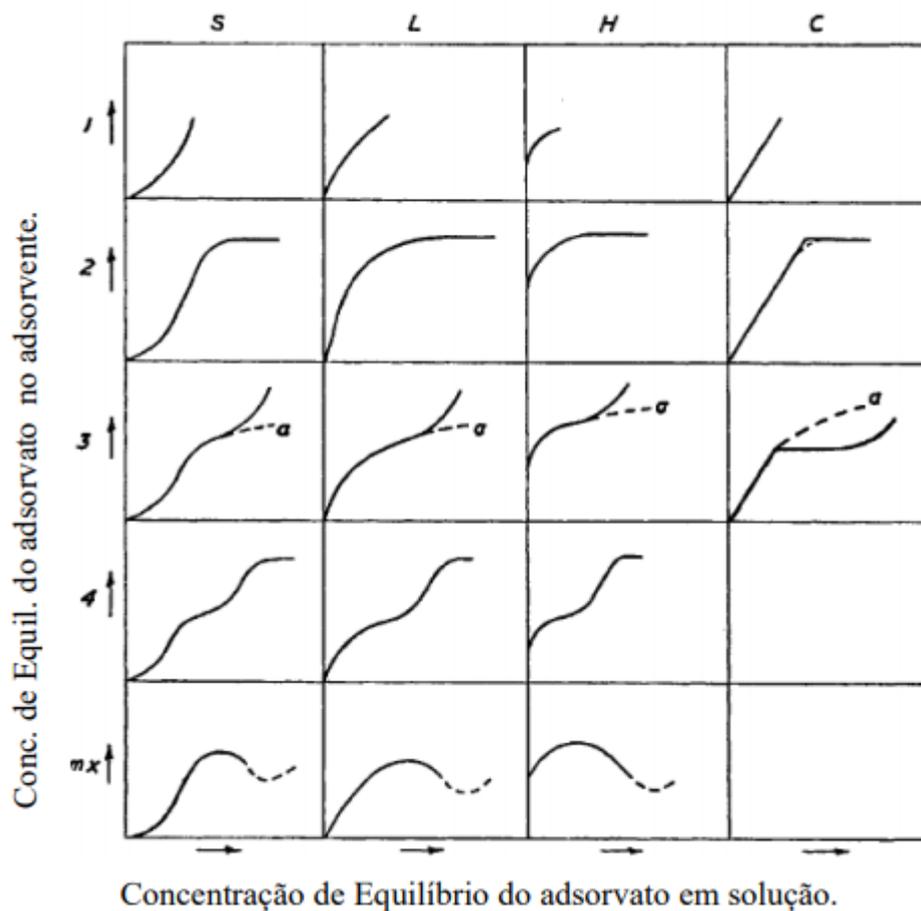


Figura 2.8 - Sistema de classificação da isoterma.

Fonte: Giles (1960)

As isotermas deste sistema são denominadas de S (sigmoidal), e normalmente este tipo de isoterma apresenta a sua curvatura inicial voltada para cima e as interações ocorrentes entre o adsorvente – adsorbato são mais fracas de que as interações adsorbato-adsorbato e solvente – adsorvente; as isotermas tipo L (Langmuir), apresenta a sua curvatura inicial voltada para baixo em consequência da redução da disponibilidade dos sítios ativos; já as isotermas do tipo H (“high affinity”) tendem a ter uma grande afinidade adsorbato – adsorvente, podendo notar uma alta quantidade inicial de adsorção e sem seguida atinge o equilíbrio; nas isotermas do tipo C (“constant partition”), têm de forma linear o seu início representando que é constante o número de sítios ativos (OLIVEIRA, 2013).

Em relação aos subgrupos, o subgrupo 1 permite o agrupamento das isotermas com sistemas de adsorção em monocamadas incompletas. No subgrupo 2, são encontradas as isotermas com a saturação da superfície, onde o adsorbato possui mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas que foram adsorvidas. O subgrupo 3 é caracterizado por ser representado por uma subida após um ponto de inflexão. O subgrupo 4 indica a formação de

camadas múltiplas de adsorbato. O subgrupo mx, ocorre raramente, representando isotermas que podem chegar a elevadas concentrações de adsorbato, caso as interações entre o adsorbato-adsorbato aumentam de forma mais rápida do que as interações entre adsorbato-adsorvente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

2.6.1 Modelos de equilíbrio de adsorção

Os modelos de isotermas frequentemente utilizados para descrever os processos de adsorção no tratamento de águas e efluentes são os de Langmuir e Freundlich (BERTOLINI, 2014).

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

Segundo Coelho et al. (2014), em 1918 foi desenvolvido por Langmuir um modelo simples afim de conhecer a concentração de adsorção de um determinado gás sobre uma superfície uniforme e não porosa, isso em função da pressão do fluido. De acordo com Oliveira (2016), este modelo de isoterma pode ser muito utilizado nos processos de adsorção. Para Schneider (2008), este modelo de isoterma foi o primeiro a assumir que era possível a formação de uma monocamada sobre um adsorvente.

Este modelo apesar de sua simplicidade nos permite que a adsorção possa ser representada em monocamada em meios gasosos ou líquidos (ARVELOS, 2019). A partir da formação da monocamada há o encerramento do processo de adsorção e o modelo representa o equilíbrio de adsorbato entre as fases sólida e líquida (ROCHA, 2017). Schneider (2008), pode-se basear este modelo através de hipóteses: (i) As moléculas adsorvem sobre os sítios específicos homogêneos já definidos no adsorvente; (ii) Cada molécula só pode ocupar um sítio e não ocorrerá adsorção caso o sítio esteja ocupado; (iii) A energia de adsorção é igual para todos os sítios; (iv) Quando as moléculas ocupam sítios vizinhos, não há a interação entre as moléculas adsorvidas.

De acordo com Franguelli (2018), a Equação (2.8) representa o modelo de **isoterma de Langmuir** em sua forma não linearizada, sendo Q_e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do material adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_m é a capacidade máxima que consegue adsorver na monocamada (mg g^{-1}); K_L é a constante de adsorção da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}); e C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.8)$$

Pode-se escrever o modelo de forma linearizada por meio da Equação (2.9), onde C_e é a concentração do adsorvato final na solução (mg L^{-1}), Q_e a quantidade de adsorvato que ficou retido no material adsorvente (mg g^{-1}) e Q_m é a capacidade de adsorção máxima (mg/g). K_L é a constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}) e está relacionada com a energia livre de adsorção, do qual corresponde entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (YANEVA, 2012).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} \cdot C_e \quad (2.9)$$

Através do fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio RL , em função da concentração inicial do adsorvato C_0 , pode-se determinar as características da isoterma de Langmuir, como na Equação (2.10) (SANTOS, 2017).

$$RL = \frac{1}{K_L \cdot C_0} \quad (2.10)$$

Se o valor de RL for maior do que 0 e inferior a 1 ($0 < RL < 1$) indica que a adsorção é favorável, caso o valor venha a ser superior do que 1 ($RL > 1$) a adsorção é desfavorável e se $RL = 1$ o processo é linear e se $RL < 0$ tem-se um processo irreversível.

2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo teórico da **isoterma de Freundlich** foi uma das primeiras equações propostas que nos permite estabelecer a relação existente entre a quantidade do soluto incorporado ao material adsorvente e a concentração do material da solução ao atingir o seu ponto de equilíbrio no sistema (CURBELO, 2002). Pode-se interpretar este modelo em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas (FERNANDES, 2008). Esse modelo não prevê a saturação do adsorvente e considera que a adsorção ocorra em multicamadas, como na Equação (2.11) (FRANGUELLI, 2018). Além disso, considera-se o sólido heterogêneo, permitindo que uma aplicação de distribuição exponencial possa ser aplicada com o intuito de caracterizar os tipos de sítios de adsorção a partir de diferentes energias adsorptivas (COELHO et al. 2016). A Equação (2.12) apresenta a sua forma linearizada (FRANGUELLI, 2018).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (2.11)$$

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n_f} \cdot \text{Log } C_e \quad (2.12)$$

Onde, Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_f representa a constante de adsorção (mg g^{-1}); C_e é a concentração final de adsorvato na solução (mg L^{-1}); e $1/n_f$ é o fator de heterogeneidade.

Pode-se obter as constantes K_f e $1/n_f$ por meio da intercepção e inclinação do gráfico $\log Q_e$ em função do $\log C_e$. O parâmetro n_f quando encontrado entre os intervalos de $1 < n_f < 10$ é indicado como favorável para o processo de adsorção. O fator exponencial ($1/n_f$) varia entre 0 e 1, e a partir que o valor se aproxima de zero pode descrever o processo como heterogêneo. Caso $1/n_f < 1$, pode-se dizer que há uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato, caracterizando uma adsorção química e se $1/n_f > 1$, a uma interação baixa entre o adsorvente e adsorbato, podendo caracterizar o mesmo como uma adsorção física.

2.6.1.3 Isoterma Linear

Segundo Vistuba (2010), o modelo de **isoterma linear** propõe que o acúmulo do metal analisado no sorvente é diretamente proporcional à concentração do mesmo em solução e são relacionados pelos mecanismos físico e de quimiossorção, podendo ser determinado pela Equação (2.13).

$$q_e = k_d \cdot C_e \quad (2.13)$$

Onde k_d representa a constante do sorvente (L g^{-1});

2.6.1.4 Isoterma de Sips

O modelo de **isoterma de Sips** é dado a partir da combinação entre os modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo quando analisado em concentrações baixas do adsorvato se comporta como à isoterma de Freundlich e em elevadas concentrações do adsorvato o modelo prediz uma capacidade de adsorção em monocamadas, apresentando características à isoterma de Langmuir. O modelo pode ser expresso pela, e os parâmetros da Equação (2.14) são dados

a partir de suas condições operacionais como o pH, temperatura e a concentração de adsorvato (SILVA², 2019).

$$q_e = \frac{Q_{max} k c_e^n}{1 + k c_e^n} \quad (2.14)$$

Onde K representa a constante de equilíbrio da reação de adsorção e n a constante do modelo de Sips.

O valor de n pode variar entre 0 a 1, e é um indicativo de heterogeneidade da superfície, e quando o valor de n é mais próximo de zero maior é a sua heterogeneidade, e quando o valor de n=1 o sistema é determinado como homogêneo, e segue o modelo de Langmuir; se o valor de n < 1 o sistema é heterogêneo e se n > 1 significa que ocorre uma formação de camada de adsorvato sobre o material adsorvente (SILVA², 2019). A Equação (2.15) mostra a sua forma linearizada.

$$m \ln(c_e) = -\ln\left(\frac{k}{q_e}\right) + \ln(k) \quad (2.15)$$

2.6.1.5 Isoterma de Dubinin-Radusklevich

A **isoterma de Dubinin-Radusklevich** é usada para identificar a natureza de sorção, sendo mais similar a isoterma de Langmuir, já que a mesma não assume superfície homogênea e tem-se como característica a dependência da temperatura (BALICKI, 2018). Pode-se obter a isoterma através da Equação (2.16).

$$q_e = q_m \exp(-k_{ads} \cdot \varepsilon^\alpha) \quad (2.16)$$

Onde: q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e; ε é o potencial Polanyi, que pode ser obtido por $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)$, sendo R uma constante universal dos gases ($\text{Kj mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura (k). A sua forma linearizada pode ser obtida através da Equação (2.17).

$$\ln q_e = \ln(q_m) - k_{ads} \varepsilon \quad (2.17)$$

2.6.1.6 Isoterma de Toth

A **isoterma de Toth** é dada a partir de uma modificação feita na equação de Langmuir com a intenção de melhorar os dados experimentais. Os seus resultados a partir da Equação (2.18) são melhores quando a adsorção é aplicada em multicamadas.

$$qe = \frac{k_T Ce}{(\alpha T + Ce)^{1/t}} \quad (2.18)$$

Sendo k_T a constante de Toth ($L \text{ mg}^{-1}$); t é o expoente Toth e; αT a constante (mg g^{-1}).

A isoterma ainda pode ser encontrada em sua forma linearizada e expressada por meio da Equação (2.19).

$$\ln\left(\frac{qe}{k_T}\right) = \ln(ce) - \frac{1}{t} \ln(\alpha T + ce) \quad (2.19)$$

2.6.1.7 Isoterma de Redlich-Peterson

A **isoterma de Redlich-Peterson** engloba os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich e é semelhante a equação de Sips e pode ser dada através da Equação (2.20) (PAIVA, 2011).

$$qe = \frac{k_{RP} Ce}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (2.20)$$

Onde K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson ($L \text{ g}^{-1}$); a_{RP} é a constante de Redlich-Peterson ($L \text{ mg}^{-1}$); β_{RP} é o expoente do modelo de Redlich-Peterson e; C_e a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}).

De acordo com Choy et al. (1999), o valor do expoente se encontra na faixa entre 0 a 1 e possui um comportamento limite, ou seja, quando $\beta = 1$, o mesmo se resulta a isoterma de Langmuir e quando $\beta = 0$, se resulta na Equação (2.21) da lei de Henry.

$$qe = \frac{R_{RP} Ce}{1 + a_{RP}} \quad (2.21)$$

Pode-se ainda analisar a sua forma linearizada através da Equação (2.22).

$$\ln = \left(\frac{k_{RP} Ce}{Q_e - 1}\right) = \lim + \beta \ln Ce \quad (2.22)$$

2.6.1.8 Isoterma BET

A **isoterma BET** desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller foi desenvolvida com o objetivo de quantificar a adsorção física de vapores sobre sólidos, em multicamadas, assumindo que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, onde cada camada adsorve em conformidade com o modelo de Langmuir e pode ser obtida através da Equação (2.23) (GOMES, 2011).

$$q_e = \frac{k_b c_e}{(c_s - c_e) [1 + (k - 1) c_e / c_s]} \quad (2.23)$$

Onde q_e e k ambos significam Langmuir; b está relacionado com a saturação dada em todas as camadas; C_e é a concentração em seu equilíbrio e C_s é a concentração do soluto na saturação em todas as camadas.

2.7 Cinética de reações químicas

Silveira (1996), define como cinética química o estudo das velocidades das reações químicas. Para Leal (2016), a cinética química diz respeito ao estudo das reações químicas que não são encontradas em seu estado de equilíbrio, ou seja, a sua composição química pode sofrer alterações com o tempo. Muitas vezes a equação cinética não é conhecida, bem como a equação estequiométrica da reação, o que se faz necessário determinar os parâmetros cinéticos como a constante específica de velocidade e a sua ordem de reação por meio de experimentos (SILVEIRA, 1996).

Tem como principal objetivo estudar a velocidade das reações químicas e também os fatores que podem provocar alterações nas velocidades (ROZENBERG, 2002). Entre os fatores que interferem a velocidade de uma reação química estão a temperatura, a concentração dos reagentes, a superfície de contato, a pressão, as propriedades do catalisador e a luz (LOPES, 2010).

Existem diferentes métodos que permitem calcular os parâmetros, tendo-se os dados experimentais, porém o método que trará relevância para o trabalho será o método das velocidades iniciais.

De acordo com Silveira (1996), justifica-se o uso deste método devido a sua precisão em analisar o início de adsorção do material adsorvente sintetizado notando-se uma grande afinidade do H_2S com o material. Em consequência de algumas limitações de equipamentos

encontrados no laboratório tem-se que a quantidade de H₂S na entrada da coluna deve ser mais baixa para que o equipamento medidor de gases consiga detectar o gás e a quantidade de produto adsorvente usada nas colunas é pequena devido a afinidade entre eles. Diante destas limitações de baixas concentrações de H₂S e de material este método é mais eficaz e trará melhor previsão nos resultados.

2.8 Método das Velocidades Iniciais

Conforme Oliveira et al. (2016), o método das Velocidades Iniciais é um tipo de método diferencial que permite fazer a análise de seus dados com uma boa precisão, a partir do qual pode-se obter a expressão de velocidade de reação a partir de sua velocidade inicial. A velocidade inicial de reação pode ser obtida por meio da diferenciação dos dados experimentais de concentração em função do tempo e também pela extrapolação do coeficiente angular para um tempo igual a zero. Considerando a expressão da velocidade de reação como mostra a Equação (2.24).

$$-r_{0,i} = kC_{0,i}^{\alpha} \quad (2.24)$$

Onde $r_{0,i}$ é a velocidade de reação; K representa a constante da velocidade; $C_{0,i}$ é a concentração inicial com ordem α .

A ordem de reação é obtida por meio do cálculo da inclinação da reta do gráfico, como mostra a Equação (2.25), e é dada por através do logaritmo $\ln(-r_{0,i})$ em função de $\ln(C_{0,i})$.

$$\ln(-r_{0,i}) = \ln k + \alpha \ln C_{0,i} \quad (2.25)$$

2.9 Adsorção em coluna de leito fixo

O processo de adsorção em uma coluna de leito fixo ocorre de uma maneira não estacionário, pois os parâmetros como a velocidade e o tempo de residência devem serem levados em consideração durante o processo a fim de se obter uma boa eficiência (McCabe et al., 1983).

Em sistemas dinâmicos o comportamento real do processo de adsorção pode ser melhor compreendido visto que permite analisar o fluxo contínuo do líquido e a sua transferência de massa (MOREIRA, 2008). Nos experimentos em batelada há uma variação no processo em relação ao tempo e os experimentos realizados por meio de colunas sofrem variações com o comprimento da coluna adsortiva, espaço e tempo (CALDART, 2018).

A coluna de leito fixo é um sistema convencional usada para que as partículas sólidas adsorventes dispostas em uma coluna possam interagir com uma solução contaminante a ser tratada (CALDART, 2018). Inicialmente uma coluna desejada é preenchida pelo material adsorvente desejado e sem a presença de contaminantes. O processo é iniciado a partir do momento em que uma corrente de gás ou líquido contaminados começam a interagir com a coluna, deve-se ressaltar que o adsorvente desejado tenha uma seletividade com o tipo de contaminante que deseja reter. Durante o processo o material adsorvente se tornará saturado quando atingir o potencial máximo de retenção dos contaminantes provenientes dos gases ou líquidos (MENEZES, 2017).

A curva de ruptura ou curva de *breakthrough* ou curva de carregamento é dada através do comportamento da adsorção sobre o adsorvente na coluna em função do tempo e da transferência de massa até atingir o seu equilíbrio. A partir da curva de ruptura pode-se analisar a eficiência em coluna de leito fixo. A fim de se obter a forma da curva de carregamento é importante verificar certos fatores como: vazão de alimentação, a quantidade inicial do soluto, altura do leito e o equilíbrio de adsorção (RIBAS, 2016).

O processo para a obtenção da curva de carregamento está descrito na Figura 2.9. A região verde da etapa representada na coluna se refere a zona de transferência de massa (ZTM), região está em que ocorre o processo de adsorção. A representação da curva é fornecida através da razão entre a concentração de saída da coluna e a sua concentração inicial (C/C_0) versus o tempo de fluxo do fluido (t) (MENEZES, 2017).

A curva de carregamento apresenta um caso de um fluxo de escoamento descendente vertical. Inicialmente as partículas sólidas do adsorvente se encontram estão livres de adsorvato, mas a partir do momento em que a corrente passa pela coluna o material adsorve rapidamente o adsorvato. Neste momento, a concentração do efluente está isenta de adsorvato como apresentado no ponto (CA1) (MENEZES, 2017). No decorrer do processo, a ZTM começa a se deslocar para as regiões inferiores do leito e, conseqüentemente, esta região diminuirá com o tempo (MOREIRA, 2008). O ponto (CA2) permite observar que em um determinado tempo, praticamente grande parte do leito se encontra saturada com o adsorbato, porém a concentração do efluente na saída da coluna é ainda praticamente zero. A partir do momento em que a ZTM alcançar a parte inferior do leito e a concentração do adsorvato na saída da coluna aumentar, pode-se dizer que o sistema iniciou a ruptura, representando o *breakpoint* como apresentado no ponto (CA3). O ponto de ruptura normalmente corresponde a 5 ou 10% da concentração inicial do adsorvato. Partindo deste ponto, a concentração do adsorvido no efluente sofre rapidamente

um aumento, pois a ZTM chegou no fundo da coluna, e no ponto (CA4), atinge praticamente a mesma concentração da alimentação, estando a coluna praticamente saturada. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior através da coluna, atingindo assim o seu ponto de equilíbrio (MENEZES, 2018).

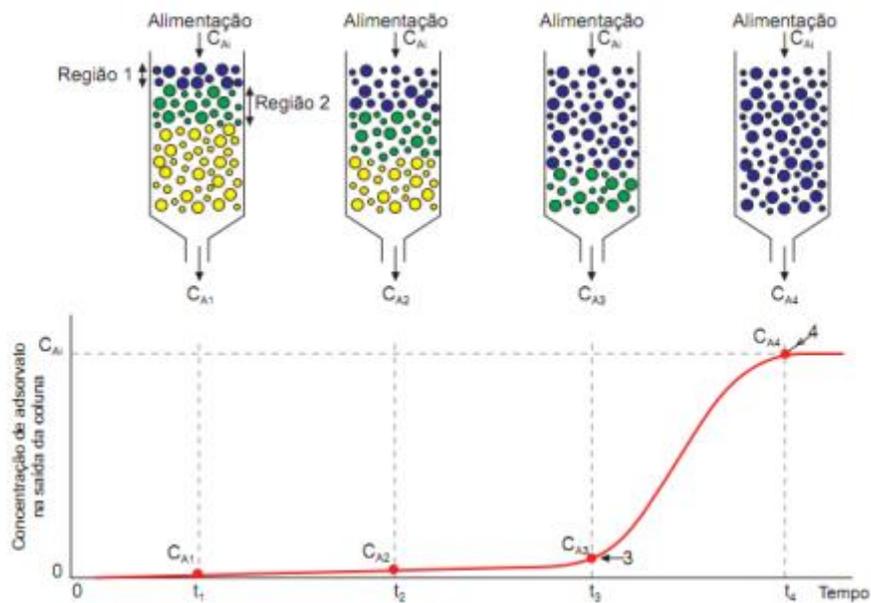


Figura 2.9- Curva de carregamento.

Fonte: Nakajima (2013).

Ressalta-se que a curva de carregamento determinada no trabalho ocorrerá de maneira contrária ao da Figura 2.9, pois o fluxo de escoamento das partículas sólidas do adsorvente é dado de maneira ascendente vertical, o volume da quantidade de gás na entrada do processo é variável e a quantidade final de adsorção obtida durante o processo é determinado pela diferença entre a quantidade inicial de gás pela quantidade final de gás.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados para a realização do trabalho.

A fim de contemplar os objetivos propostos, esta pesquisa foi desenvolvida em etapas. Com a finalidade de se determinar as condições experimentais, a primeira etapa consistiu na escolha da matéria prima para a confecção do produto adsorvente e em seguida foram realizados testes preliminares para estabelecer a melhor proporção dos materiais que comporiam o material granular sólido. Após a determinação da melhor composição, a segunda etapa consistiu na sintetização do material adsorvente. Depois de sintetizar o material, a terceira etapa foi fazer a caracterização físico-química do material. Durante a quarta etapa, foram realizados testes em coluna de leito fixo no qual permitia-se a passagem de H_2S pelo produto adsorvente e por meio deste teste foi determinado a construção de isotermas de adsorção e a cinética do material adsorvente. A parte experimental da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento (LSAN) na Universidade Federal de Itajubá, localizado na cidade de Itajubá - MG.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das etapas realizadas para a sintetização do material adsorvente e sua caracterização.

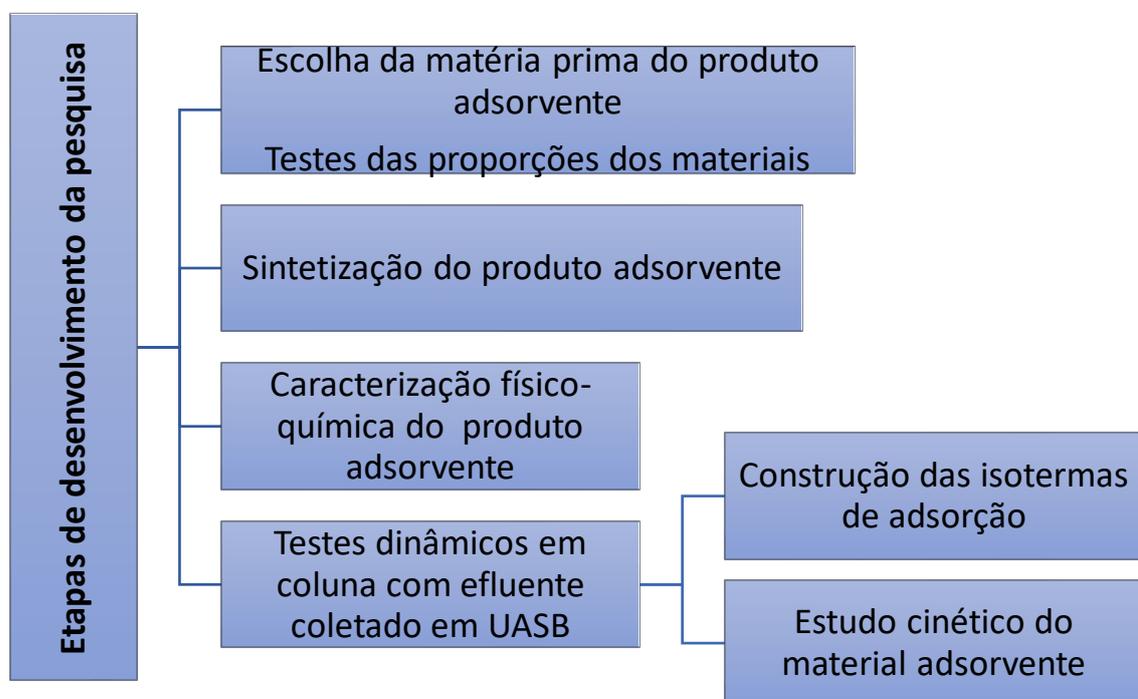


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento desta pesquisa.

Fonte: o autor (2020).

3.1 Equipamentos e reagentes químicos

A Tabela 3.1 apresenta os equipamentos que foram utilizados para a realização do experimento, juntamente com a sua marca e modelo.

Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados para a realização dos testes laboratoriais

Equipamento	Marca	Modelo
Peneira granulométrica	BRONZINOX	-
Balança analítica	KNWAAGEN	KN 8800 DR
Estufa	SOLIDSTEEL	SSD 40L
Mufla	QUIMIS	SP2707-21
Peagâmetro de bancada	DIGIMED	DM - 20
Aquecedor e agitador	ARSEC	AGM20AQ
Centrífuga	SISLAB	TWISTER
Moinho de bola	SI	SI
Agitador de peneiras eletromagnético	-	-
Mesa agitadora	SHAKER	2540
Espetrofômetro	HACHUV-VIS	DR 5000

SI: Sem informações

Fonte: o autor (2020).

A Tabela 3.2 apresenta os reagentes que foram utilizados nos experimentos, apresentando a sua marca e concentração.

Tabela 3.2- Reagentes utilizados para a caracterização do material adsorvente

Reagentes	Marca	Concentração
Ácido clorídrico (HCl)	VETEC	0,1 mol L ⁻¹
Hidróxido de sódio (NaOH)	SYNTH	0,1 mol L ⁻²
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	SYNTH	98%
Iodo	SYNTH	0,1 N
Tiosulfato de sódio	SYNTH	0,1 N
Fenolftaleína	ACX	1% (m/v)
Bicarbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	SYNTH	100%
Amido	SYNTH	0,5% (m/v)
Azul de metileno (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S)	LAFTAN	0,5 ml

Fonte: o autor (2020).

3.2 Materiais utilizados para a confecção do produto adsorvente

Para a realização da pesquisa e desenvolvimento experimental do produto adsorvente, foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Rejeito de óxido de ferro;
- b) Cal hidratada;
- c) Clínquer.

3.2.1 Rejeito de óxido de ferro

As amostras do rejeito de óxido de ferro que foram usadas na pesquisa foram coletadas em uma barragem de contenção localizada no município de Itabira, localizado a 100 Km da capital do Estado de Minas Gerais. Encontra-se inserido na extremidade nordeste da unidade geológica, sendo denominada como Quadrilátero Ferrífero, onde a mesma possui uma área aproximadamente 7.160 Km², e possui uma grande importância econômica e ambiental, cujas reservas de ferro são avaliadas em 29 bilhões de toneladas, tratando-se de uma das mais importantes províncias mineradoras do país (COSTA; GUMIERI; BRANDÃO, 2014).

Conforme critérios estabelecidos pela Lei 12.334/2010 e a Portaria DNPM N° 70.389/2017, no município de Itabira a mineradora mantém quatro sistemas de decomposição

do rejeito em barragens, sendo elas: Sistema de Conceição, Sistema de Conceição II, Sistema Pontal e Sistema Itabiruçu (SILVA¹, 2019).

Conforme Silva¹ (2019), para a realização da pesquisa foram coletadas as amostras de rejeito no ponto a jusante do sistema de contenção da Conceição II, localizada na Mina de Conceição sobre as coordenadas geográficas 19°39'55.9"S 43°14'40.6"W como mostrado na Figura 3.2.

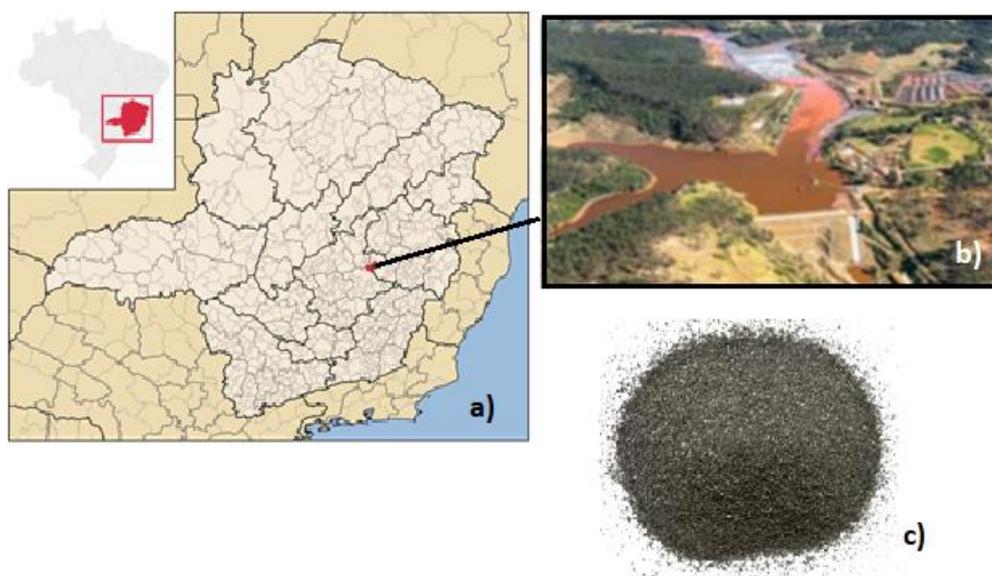


Figura 3.2 - a) Localização do município de Itabira no Estado de Minas Gerais (Wikipédia, 2019), b) Ponto de coleta à jusante da Barragem de Conceição II (Silva¹, 2019), c) Resíduo de óxido de ferro após processo granulométrico (O Autor, 2020).

De acordo com Silva¹ (2019), o RMF possui as características apresentadas na Tabela 3.3 físico-químicas.

Os ensaios granulométricos do RMF realizados por Silva¹ (2019) através da curva de distribuição granulométrica permitiram classificar as amostras do rejeito como um material de diâmetro fino.

As características químicas das amostras de RMF foram obtidas a partir do MEV – EDS e possuem as seguintes composições químicas, conforme a Tabela 3.4 (SILVA¹, 2019).

Tabela 3.3 - Características físico-químicas do RMF.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão Amostral
pH	7,43	0,06
Porosidade (%)	33,92	0,06
Teor de umidade (%)	12,3	0,01
Massa específica aparente (g/cm ³)	4,451	0,16
Massa específica do meio (g/cm ³)	2,942	0,02

Fonte: Adaptado de Silva¹ (2019).

Tabela 3.4 – Composição química do RMF.

Elemento	Média
Fe (%)	54,75
O (%)	29,39
C (%)	11,3
Si (%)	3,47
Al (%)	1,24
Mg (%)	0,019
Na (%)	0,02
Ca (%)	0,07

Fonte: Adaptado de Silva¹ (2019).

O difratograma de raio-X da amostra de rejeito de mineração de ferro foi identificado através da comparação do difratograma experimental com os padrões simulados a partir do software PowderCell. Partindo desta análise experimental, pode-se obter os registros gráficos dos sinais originados nos detectores eletrônicos de radiação através das reflexões, permitindo a análise de alguns picos de difração da radiação pela estrutura do rejeito de mineração de ferro.

Procedendo da interpretação do software pode-se determinar o perfil de difração dos minerais que melhor se encaixavam no difratograma obtido para a amostra, e este valor foi dado através de um arquivo numérico contendo os valores das intensidades relativas (cps) para cada posição 2θ que foram inseridos no software, como mostrado na Figura 3.3, pode-se observar que o óxido de ferro predominante é a hematita (α Fe_2O_3), como analisado no pico 6, na posição $2-\theta$ de $33,075^\circ$. Outros elementos que vieram a apresentar com maior intensidade foram: fosfoferrita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) no pico 3 e ângulo $2-\theta$ de $53,875^\circ$, Wolfeita ($\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$) no pico 12 e ângulo $2-\theta$ de $49,525^\circ$ e também foram encontrados possíveis outros compostos como: cal (CaO), corundum ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), geothita ($\text{FeO}(\text{OH})$), groutita ($\alpha - \text{MnO}(\text{OH})$), magnetita (Fe_3O_4), manganosita (MnO), hausmannita (Mn_3O_4), pirolusita ($\beta - \text{MnO}_2$) e quartzo (SiO_2).

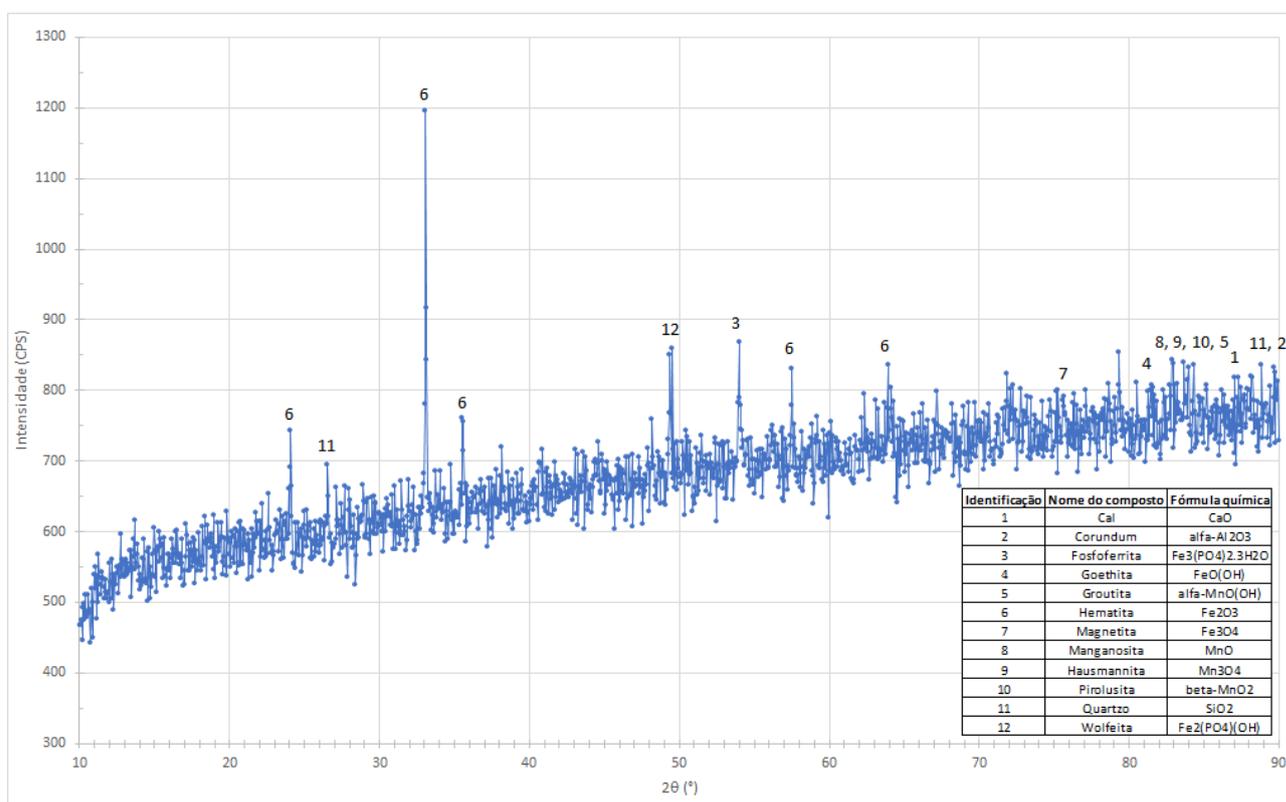


Figura 3.3 - Difratograma da amostra com identificação dos picos

Fonte: O Autor (2020)

3.2.2 Cal hidratada

A cal hidratada pode ser classificada em três tipos - CH I, CH II e CH III (FORTI, 2017). A cal hidratada aditivada CH-III Monte Branco fabricada pela Calcinação Monte Branco LTDA foi a escolhida para ser utilizada experimentalmente. Segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003) a melhor forma de se utilizar a cal é ela se disponibilizando em forma hidratada. Ela é construída

por meio da hidratação de cal virgem, e uma mistura composta de hidróxido de cálcio e magnésio, ou ainda o óxido de magnésio. Foi disponibilizado pelo fabricante as propriedades e características desta matéria-prima conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Propriedades e Características da Cal Hidratada Monte Branco CH-III

Parâmetros para cal hidratada (CH)		Tipo de cal
		Cal Hidratada Aditivada CH-III
Parâmetros químicos		
Anidrico carbônico (CO ₂)	Fábrica	≤ 13%
	Depósito ou obra	≤ 15%
Hidróxido de Cálcio – Ca (OH) ₂ , Hidróxido de Magnésio – Mg(OH) ₂ , Óxido de Magnésio – MgO		≤ 15%
pH a 25°C		
Parâmetros físicos		
Finura (%retida acumulada)	Peneira 0,600 mm	≤ 0,5%
	Peneira 0,0750 mm	≤ 15%
Retenção de água		≥ 70%
Cor		Branca
Estabilidade		Ausência de cavidades
Plasticidade		≥ 110
Aspecto físico		Pó seco

Fonte: Calcinação Monte Branco (2018).

3.2.3 Clínquer

Costa et al. (2013), descreve o clínquer como um dos principais compostos para a formação de cimentos Portland. O clínquer é obtido a partir da queima de matérias-primas como o CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃, entre outros componentes. A rocha calcária é o

componente principal para a formação do clínquer, e quando a mesma é submetida a sua calcinação para a produção de cimento Portland é responsável por produzir gases de efeito estufa, como o CO₂.

As amostras de clínquer utilizadas na pesquisa foram coletadas em uma indústria cimenteira Intercement Brazil S/A, localizada na cidade de Ijaci, Minas Gerais. O material coletado foi apresentado em forma de grãos e, após a sua coleta, o mesmo foi levado ao LSAN da Universidade Federal de Itajubá, como apresentado na Figura 3.4. Logo após o material foi encaminhado para um moinho de bolas onde passou por um processo de moagem conforme apresentado no ANEXO.



Figura 3.4 - Grãos de clínquer.
Fonte: O Autor (2020).

3.3 Preparo do adsorvente

Para obter um produto sólido, utilizou-se a técnica de aglomeração denominada de pelletização, teoria esta criada em 1940. Deve-se levar em consideração as funções do desempenho do processo de pelletização, como (CARVALHO, 2004):

- das características físico-químicas do material a ser pelletizado;
- do teor médio de umidade e,
- dos parâmetros mecânicos.

Produziu-se um material adsorvente a base de diferentes resíduos sólidos, sendo estes o clínquer, a cal e o rejeito da mineração de ferro. Inicialmente foram realizados alguns testes preliminares em laboratório com proporções variáveis a fim de se obter qual seria a melhor proporção da composição do produto adsorvente, como apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Proporções dos materiais selecionados para a realização dos testes.

Resíduos	Proporções testadas (%)
Rejeito da mineração de ferro	30 - 45
Clínquer	30 - 50
Cal	20 - 25

Fonte: O Autor (2019)

Primeiramente, foi decidido que seria confeccionado uma quantidade de 500 g de material adsorvente para cada teste realizado em estudo e a partir de cada teste realizado obtive-se a proporção necessária de clínquer, cal e rejeito da mineração de ferro.

Em seguida foi preparada uma solução contendo água destilada e cal hidratada III, no qual mediu-se 200 ml de água destilada em uma proveta e em seguida acrescentou-se para cada teste realizado a proporção desejada de cal, obtendo uma solução aquosa em g/L em relação a quantidade de adsorvente desejada. Após este processo, pegou-se três amostras da solução aquosa de cada teste realizado e as mesmas foram colocadas em béqueres de 40 mL e levados até o pHmetro onde foi verificado o pH da solução de cada frasco, para analisar se a solução encontrava bem homogênea. Após análise do pH a mistura em solução foi colocada novamente em uma proveta e prosseguia com o experimento. A solução aquosa para cada teste foi pesada em uma balança analítica, sendo que anteriormente a proveta se encontrava tarada.

Em um cadinho foi pesado as massas secas que compõem o produto adsorvente (clínquer e o rejeito de mineração de ferro) de acordo com as diferentes proporções previamente selecionadas, e em seguida juntou-se estes materiais em um recipiente (fundo das peneiras de TYLER).

A fim de padronizar a mistura, uma das opções testadas foi o agitador de bancada no LSAN, mas o mesmo não conseguiu a aglutinação desejada do produto confeccionado, sendo assim optou-se em fazer o uso do agitador eletromagnético de peneiras encontrado no LMSolos, em que o fundo com o material foi colocado na parte superior do conjunto de peneiras e em seguida ligou-se o agitador e foi possível obter a mistura desejada além de padronizar o material em relação ao tempo de 15 min e a frequência de rotação de agitação do material foi de 30 Hz. Ressalta-se que o agitador de peneiras foi usado apenas como um agitador eletromagnético, onde levou em consideração somente a sua parte inferior desse agitador e que as peneiras usadas

no processo foram colocadas somente para atingir uma determinada altura para auxiliar no processo de montagem do material, visto na Figura 3.5.

Durante o processo de agitação do material começou a umedecer as massas secas fazendo-se o uso de uma pipeta contendo a solução de cal, e em seguida começou a misturar manualmente o material com a solução fazendo-se o uso de uma espátula.



Figura 3.5 - Agitador eletromagnético de peneiras

Fonte: O Autor (2020).

O mesmo processo foi realizado por diferentes vezes até atingir a quantidade de material adsorvente desejada, 500 g. Após o processo do preparo do adsorvente o material foi colocado em dessecador, dentro de uma embalagem de papel, evitando contato com a umidade, exposição à luz e outros fatores que pudessem vir a alterar as propriedades do produto.

Determinou-se após os testes preliminares que a composição ideal para a confecção do material adsorvente teria que apresentar uma boa consistência e que quando apertasse os mesmos com os dedos não se desmanchasse, apresentado na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Material adsorvente sintetizado

Fonte: O Autor (2020).

Após a sintetização do produto com a composição ideal, o material adsorvente foi caracterizado físico-quimicamente quanto a sua densidade aparente, pH, número de iodo, grupos básicos e ácidos, teor de umidade, teor de cinzas, granulometria, índice de resistência ao impacto, análise de resistência a compressão mecânica e área superficial ao azul de metileno.

Deve-se frisar que o mesmo processo foi feito para cada proporção utilizada durante a confecção do material.

3.4 Caracterização físico-química do produto adsorvente

Os parâmetros determinados para se caracterizar o produto adsorvente estão listados na Tabela 3.7 bem como os principais equipamentos e os métodos analíticos com suas respectivas referências utilizados para a obtenção de cada parâmetro.

3.5 Sistema de adsorção em uma coluna com a passagem de gás sulfídrico pelo produto adsorvente

Durante os ensaios, as amostras de esgoto foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto operada pela COPASA - localizada na cidade de Itajubá - MG. O esgoto coletado havia passado apenas pelos tratamentos preliminares como o gradeamento e o desarenador. Estas amostras foram recolhidas antes da digestão anaeróbia, sendo na entrada de um dos 8 reatores UASB da unidade e com o auxílio de um técnico de operação da ETE recolheu-se 4 galões de 5 L da amostra desse esgoto.

Tabela 3.7 - Caracterização físico-química do produto adsorvente.

Parâmetros	Unidade	Método ¹	Equipamento	Referência
Granulometria	mm	gravimétrico	Peneiras TYLER, Agitador de peneiras	NBR NM 248 (2003)
pH	-	potenciométrico	pH-metro Digimed modelo DM-20	ASTM D 3838-80 (1999)
Cinzas	%	gravimétrico	Mufla Fornitec modelo 3058 e estufa Biopar modelo 51505 ^a	ASTM D 2866-94 (1999)
Densidade Aparente	g mL ⁻¹	volumétrico	Balança analítica Shimadzu modelo IUY220	ABNT NBR 12076:1991
Número de Iodo		iodométrico	Agitador magnético Fisatom e chapa aquecedora Tecnal modelo TE0852	ABNT MB 3410:1991
Superfície Química	mL	boehm	Agitador magnético Fisatom e chapa aquecedora Tecnal modelo TE0852	GUIMARÃES (2006)
Teor de Umidade	%	gravimétrico	Estufa Biopar modelo 51505 ^a	ASTM D2867-04 (1999)
Índice de Resistência ao impacto		queda livre	Trena e vassoura	ABNT NBR 8341:2011
Resistência mecânica à ruptura sob carga	MPa x mm	compressões axial e diametral	Base cilíndrica; Equipamento de compressão	ASTM E9 (2017); NBR 14432 (ABNT, 2001)
Área superficial com azul de metileno		espectrofotométrico	Corante AM; pH-metro Digimed modelo DM-20; Equipamento Biospecto	ABNT NBR 10738:1989

Fonte: O Autor (2020)

¹ Mais detalhes sobre os métodos se encontram no Apêndice A

A fim de se fazer a coleta do efluente, foi feito o uso de equipamentos por parte do coletor do esgoto para que o mesmo não tivesse contato com o mesmo, como a Figura 3.7. Posteriormente, estas amostras de esgoto foram encaminhadas até o LSAN, onde se deu início aos testes em coluna de leito fixo. Deve-se frisar que o esgoto coletado foi utilizado para gerar o biogás que têm como contaminante o H_2S .



Figura 3.7 - Coleta do efluente na ETE

Fonte: O Autor (2020).

O sistema de adsorção implantado na presente pesquisa teve por objetivo verificar a interação entre o gás contaminante (H_2S) com o material adsorvente em processo dinâmico de leito fixo.

Para que se tenha uma noção mais clara dos equipamentos constituintes da unidade de bancada, os itens da figura 3.8 estão descritos da seguinte forma:

- 1) coluna 1 – teste em branco;
- 2) coluna 2 – testes com o material adsorvente;
- 3) agitador mecânico;
- 4) amostra do efluente;
- 5) palheta do agitador;

- 6) bomba vácuo;
- 7) válvula (abertura/trancamento) para o teste em branco;
- 8) válvula (abertura/trancamento) para o teste em branco;
- 9) aparelho medidor de gases;
- 10) coluna com carvão ativado
- 11) válvula (abertura/trancamento) para testes com material adsorvente;
- 12) válvula (abertura/trancamento) para testes com material adsorvente.

A Figura 3.8 mostra o percurso pelo gás contaminante (H_2S), onde o mesmo passa pelas colunas de adsorção, como representado pela numeração de 1 a 12.

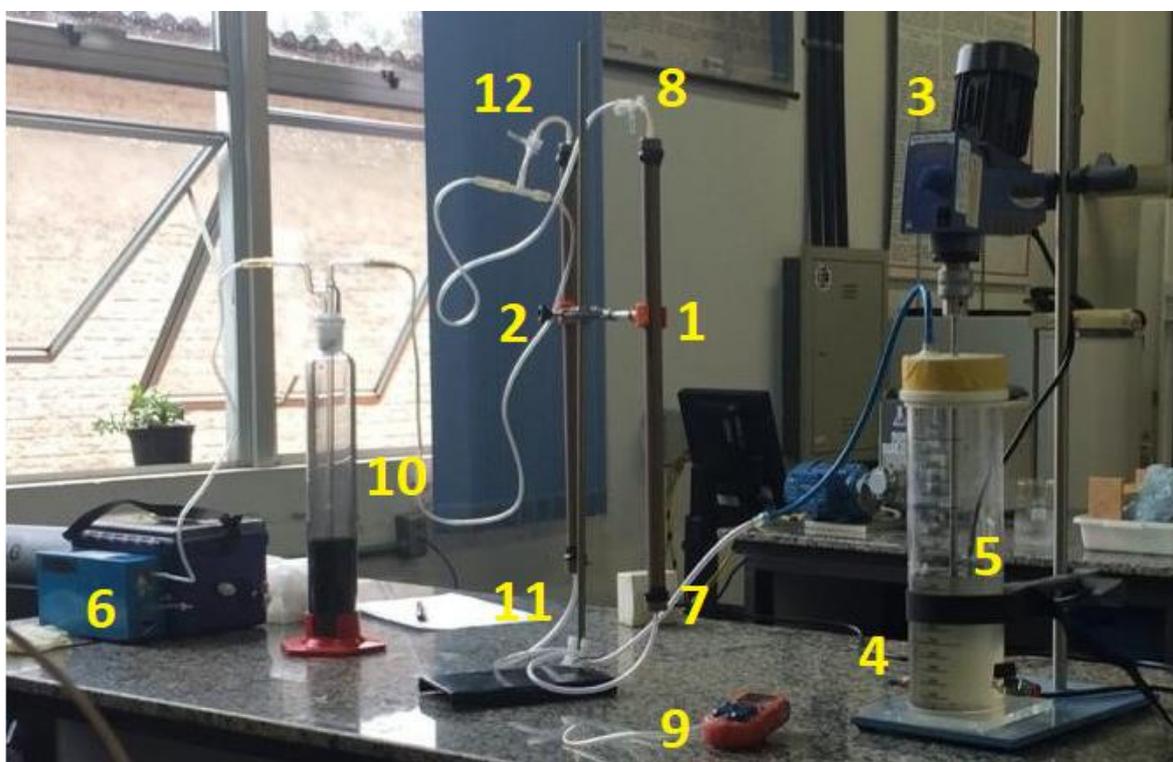


Figura 3.8 – Instalação experimental para realização dos testes em coluna de leito fixo.

Fonte: O Autor (2020).

A instalação da coluna de leito fixo foi formada a partir de dois tubos marrons de PVC de 3/4 de polegada (20 mm) de diâmetro e que tinham uma altura de 50 cm. A coluna (1) de leito fixo foi utilizada para a realização do teste em branco e a coluna (2) de leito fixo foi preenchido pelo material adsorvente em formato granular com massas diferentes, a saber: 6,60, 19,90, 15,75, 24,28 e 24,86 g.

Além das massas de 6,6 g a 24,86 g, foram testadas as massas de material adsorvente iguais a 29,80 g e 30,10 g. Contudo, passados 60 minutos, o material adsorvente ainda continuava a adsorver H_2S , não emitindo concentração residual.

A bancada foi constituída por um agitador mecânico (3) que foi utilizado para o desprendimento do gás da amostra do efluente. A amostra do efluente (4) tinha um volume de 1,5 L e se encontrava totalmente vedada dentro do cilindro e a mesma foi agitada a 1500 rpm durante 1 minuto, fazendo o uso de uma palheta do agitador (5). Após este tempo de 1 minuto, a bomba a vácuo foi ligada (6) bombeando o biogás, porém antes de mover o biogás para dentro da coluna (1) foi fechada a válvula (7) e mediu-se qual era a concentração de gás inicial (C_0), através do medidor de gases. Em seguida foi aberta a válvula (7) permitindo a passagem do gás pelo tubo sem nenhum meio filtrante na coluna (1) (experimento em branco) e trancou-se a válvula (8), onde se pode obter o tempo de esgotamento total do gás ao se passar pela coluna (C_f), que foi determinado pelo medidor de gases (9). Ressalta-se que o experimento em branco foi realizado para verificar qual seria o tempo de esgotamento total do gás das amostras e que não foi utilizado nenhum meio filtrante de forma que o H_2S pudesse a vir sofrer quaisquer alterações durante a sua remoção. Durante todo o processo uma proveta contendo carvão ativado foi colocado na entrada da bomba a vácuo (10), a fim de proteger a bomba dos gases do esgoto.

Para os demais ensaios na coluna (2) foram utilizadas as quantidades de meio filtrante (produto adsorvente) pré-definidas mensuradas por meio de balança. Repetiu-se o mesmo processo do experimento em branco, porém fez-se o uso dos diferentes volumes do produto adsorvente, onde antes do gás passar pela coluna trancou-se a válvula (11) e obteve-se a concentração de gás inicial (C_0), através do medidor de gases e sem seguida abriu-se a válvula (11) e com a válvula (12) fechada pode-se obter a concentração final (C_f) do gás, medida pelo detector de gases. Deve-se ressaltar que para cada experimento realizado, o esgoto encontrado no agitador mecânico era trocado para a realização de um novo experimento e que ao todo foram realizados cinco ensaios.

Os ensaios para a determinação das isotermas e estudos cinéticos foram conduzidos através da instalação experimental da coluna de leito fixo com a alimentação de biogás com concentração de H_2S igual a $1868,80 \text{ ppm} \pm 153,28 \text{ ppm}$ a temperatura ambiente ($24,4^\circ\text{C} \pm 1,0^\circ\text{C}$).

3.6 Isoterma de adsorção do H₂S

A fim de obter a capacidade de adsorção do material adsorvente foram construídas isotermas de adsorção pelos métodos de Freundlich, Langmuir, Linear, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips, Toth e BET. Em seguida analisaram-se as isotermas pelos modelos de Giles e Brunauer. Para a construção das isotermas de Freundlich e Langmuir foi necessário determinar a concentração no equilíbrio e calcular a capacidade de adsorção do material (C_{ads}) a partir dos dados da instalação experimental.

A concentração de equilíbrio foi obtida quando a capacidade de adsorção ficou constante, ou seja, ela não sofreu mais alterações ao longo da curva de adsorção e foi obtida através da Equação (3.1):

$$C_{ads} = \frac{M_{H_2S\ ads}}{M_{mat}} \quad (3.1)$$

Onde: C_{ads} é a capacidade de adsorção (ppm); M_{H₂S ads} é a massa do gás adsorvente (ppm/min) e, M_{mat} é a massa do material sintetizado (g).

A quantidade de adsorvato adsorvido pode ser obtida pela Equação (3.2).

$$Q_e = \frac{\Delta c \cdot Q_{H_2S} \cdot \Delta t}{M_{ads}} \quad (3.2)$$

Onde: Q_e é a variação de concentração adsorvida em tempo (mg/g) ; Q_{H₂S} é a vazão do gás na coluna (L/min) ; Δt é o intervalo de tempo (min) e M_{ads} é a massa de adsorvente (g).

Deve-se ressaltar que o tempo de leitura da adsorção do gás contaminante realizado durante o processo foi de 1 em 1 min.

3.7 Estudo cinético

Os dados cinéticos foram obtidos através dos testes em coluna de leito fixo, no qual permitiu-se construir as curvas relacionando a velocidade de adsorção do H₂S em função da concentração adsorvida de H₂S, obtendo a expressão da velocidade de reação. Foram determinados ainda os tempos correspondente ao ponto de *breakthrough* (ponto de carregamento) e o ponto de saturação. A ordem da reação (n) e a constante específica de velocidade de reação (k) foram obtidas através do método das velocidades iniciais, conforme as equações apresentadas na fundamentação teórica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da composição físico-química do material adsorvente, das isotermas e da cinética obtidos em cada um dos ensaios experimentais e as suas discussões.

4.1 Composição do material adsorvente

Após os testes preliminares realizados em laboratório foi determinado a melhor composição do material adsorvente. Antes de se determinar a composição ideal para a confecção do material adsorvente foram realizadas proporções diferentes dos materiais que comporiam o produto. Dentre os testes realizados, a proporção escolhida para a mistura foi a que apresentou maior resistência mecânica à compressão, ou seja, não se caracterizava como um material friável quando feito o teste de esmagamento por pressão ao contato dos dedos polegar e indicador.

4.2 Caracterização físico-química do material adsorvente

O material adsorvente confeccionado foi submetido a uma série de ensaios físico-químicos a fim de verificar as suas propriedades de adsorção, conforme a Tabela 4.1. A caracterização foi realizada por meio de análises da curva granulométrica, teor de umidade, pH, teor de cinzas, grupos básicos, densidade aparente, número de iodo, índice de resistência ao impacto, análise de resistência a compressão e área superficial ao azul de metileno.

4.2.1 Granulometria

A análise granulométrica do material sintetizado resultou na distribuição apresentada na Figura 4.1, mostrando a fração de sólidos que ficaram retidos em cada peneira em função do tamanho de suas malhas. Ao todo foram realizados três ensaios para a determinação da análise granulométrica.

Após análise dos resultados obteve-se que o produto é definido como um pedregulho, onde mais da metade do material veio a apresentar um diâmetro maior que 2 mm ($4,045 \text{ mm} \pm 1,153 \text{ mm}$) (SILVA, 2013). Ao comparar o valor do material produzido com o CARBON STI X, tem-se que os seus valores são bem próximo (4 mm). Este diâmetro encontrado experimentalmente apresenta uma área de contato considerável, tendo como consequência um maior potencial de adsorção.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas de adsorção

PARÂMETRO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Granulometria (mm)	4,045	1,153
Teor de Umidade (%)	0,129	0,096
pH	12,005	0,740
Cinzas (%)	9,797	0,370
Densidade Aparente (g cm ⁻³)	1,476	0,162
Número de Iodo (mg g ⁻¹)	1075,069	118,343
Grupos Básicos (mEq g ⁻¹)	4,163	0,085
Índice de resistência ao impacto	197	153
Resistência mecânica a frio		
Limite de resistência a compressão (MPa)	27,692	4,792
Limite de ruptura (MPa)	0,630	0,519
Deformação sob a tensão máxima (mm)	0,582	0,036
Deformação máxima (mm)	0,964	0,102
Módulo de elasticidade (t mm ⁻³)	16904,200	1087,902
Área superficial	139,339 a 1075,069	488,040
Área superficial (m ² g ⁻¹) – método azul de metileno	139,339	
Área superficial (m ² g ⁻¹) – modelo NUNES & Guerreiro (2011)	847,734	
Área superficial (m ² g ⁻¹) – BESTANI et al. (2008)	1075,069	

Fonte: O Autor (2020).

Para melhor interpretação dos resultados da curva granulométrica, avaliou-se também o seu diâmetro efetivo (d10) e o seu coeficiente de uniformidade (Cu) (CAPUTO, 1988).

O diâmetro efetivo (d_{10}) é o diâmetro equivalente a 10% em peso do total de partículas que se encontravam inferiores a ele (CAPUTO, 1988). Para Burt (1994), o diâmetro efetivo entre 0,4 mm a 1,5 mm garante uma boa condição de operação de um filtro na retenção de partículas, e o valor do material adsorvente sintetizado em laboratório apresentou um diâmetro efetivo de $0,954 \text{ mm} \pm 0,210 \text{ mm}$.

O coeficiente de uniformidade (Cu) pode ser obtido entre a razão dos diâmetros correspondentes a 60% e de 10%. O coeficiente de uniformidade quantifica a uniformidade da granulometria dos materiais. Consideram-se de granulometria muito uniforme os materiais com $Cu < 5$, de uniformidade média se $5 < Cu < 15$ e desuniforme, quando $Cu > 15$ (CAPUTO, 1988). Pode-se considerar que o material adsorvente é uniformemente médio, pois o seu $CU = 8,0 \pm 3,0$.

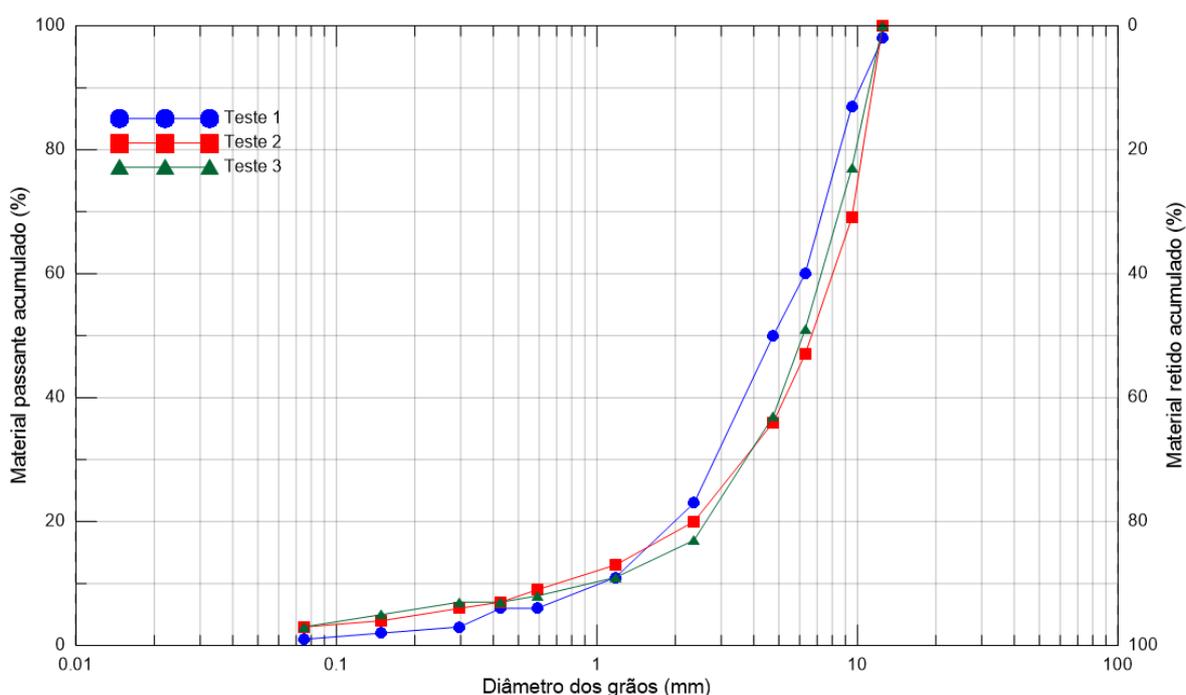


Figura 4.1 – Curva granulométrica do material sintetizante

Fonte: O Autor (2020).

Caputo (1988), define como coeficiente de curvatura (C_c) o coeficiente do qual corresponde a 30% em peso total de partículas menores para ele. Para se determinar como um solo bem graduado o seu valor deve se encontrar entre as faixas de 1 a 3. Analisando o material sintetizado em laboratório obteve-se um valor de $C_c = 1,9 \pm 0,6$, o que representa o mesmo como sendo um material bem graduado.

O coeficiente de condutividade hidráulica (k) é usado para verificar a maior ou menor facilidade de percolação do fluido pelo material. Considera-se o coeficiente como sendo ideal quando o valor de $k > 1$ (NOBRE, 2014). O coeficiente de condutividade hidráulico (k) encontrado no material adsorvente produzido foi de $1,24 \text{ cm s}^{-1} \pm 0,51 \text{ cm s}^{-1}$.

4.2.2 Densidade aparente

A densidade aparente está relacionada com a massa de um material em uma determinada unidade de volume (FROEHLICH, ET AL., 2014). A densidade aparente determinada foi de $1,476 \text{ g cm}^{-3} \pm 0,162 \text{ g cm}^{-3}$, e quando comparado aos carvões comercialmente utilizados para a remoção de H_2S os valores variam de $0,43 - 0,56 \text{ g cm}^{-3}$. Ao analisar os resultados, têm-se que o material sintetizado é um pouco mais pesado quando comparado ao encontrado no mercado, devido ao peso do RMF.

4.2.3 Teor de umidade, pH, grupos básicos e teor de cinzas

O teor de umidade apresenta a quantidade de água que pode ser encontrado nas amostras do material adsorvente, e isso devido à combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto. A incorporação da água em uma amostra pode ocorrer durante a fabricação, transporte e o armazenamento incorreto do produto (LUCENA, 2018). Analisando os resultados tem-se que o teor de umidade médio encontrado durante o experimento foi de $0,129\% \pm 0,096\%$. Esse valor corresponde a um teor muito baixo de umidade, sendo de extrema importância para o material, pois o teor de umidade está relacionado à porosidade do material na sua fase de saturação, e quanto menor o índice de umidade, maior é a sua capacidade de adsorção (LUCENA, 2018). O teor de umidade dos carvões comercializados varia de 2–15%, ou seja, o encontrado experimentalmente não chegou a 1%, o que pode ser notável como muito satisfatório. De acordo com a norma EB-2133/1991 (NBR 11.834), é importante que a umidade dos carvões não extrapole o valor de 8%.

Para Felix (2019), o pH do meio é um fator importante a ser estudado, pois quaisquer alterações recorrentes no pH podem vir a causar alterações no processo de adsorção. Conforme Jaguaribe et al. (2005), a preparação de um material e seus grupos químicos ligados na sua superfície são responsáveis em determinar o meio do pH. Os resultados mostraram que os materiais adsorventes apresentaram características básicas, onde os valores de pH foram de $12,005 \pm 0,740$, o qual está relacionado ao teor de cal que foi adicionado no preparo do material, conferindo ao mesmo uma característica alcalina.

Aplicando o Método Titulométrico de Boehm, pode-se analisar os grupos básicos do material adsorvente. O valor encontrado referente aos grupos básicos foi de $4,163 \text{ mEq g}^{-1} \pm 0,085 \text{ mEq g}^{-1}$, o que pode comprovar o valor do pH encontrado e determinar o material como básico.

O teor de cinzas do material sintetizado foi de $9,797\% \pm 0,370\%$, o qual está relacionado ao seu método de ativação e ao fato da presença de compostos inorgânicos presentes no material que ficaram retidos no mesmo após passar pelo processo, incorporando em si impurezas. Conforme Piza (2008), denomina-se estas impurezas de cinzas e são procedentes da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos e quanto mais baixo o teor de cinzas do material maior será o seu poder de adsorção e maior vai ser a quantidade de poros. Este valor encontrado é considerado elevado por ser um material predominantemente inorgânico, porém quando comparado aos encontrados no mercado pelos fornecedores, tem-se que os seus teores variavam entre 7–12%, ou seja, o teor de cinzas se enquadra ao encontrado no mercado para a remoção de H_2S . Para Jaguaribe et al. (2005), o teor de cinzas pode ser um indicador da qualidade do material e o mesmo afirma que a porcentagem de teor de cinzas de um carvão ativado comercial é de até 15% .

4.2.4 Índice de iodo

O número de iodo é responsável por indicar a microporosidade, expressando a quantidade de iodo, em massa, que foi adsorvida na massa do material adsorvente (PIZA, 2008). Com base nos valores calculados para quantidade de iodo obteve-se um resultado de $1075,069 \text{ mg g}^{-1} \pm 118,343 \text{ mg g}^{-1}$, o que determina uma elevada quantidade de microporos presentes no material, já que a norma EB – 2133/1991, apresenta um limite mínimo exigido para os carvões utilizados em ETE's sendo de 600 mg g^{-1} e para o padrão exigido pela *American Works Assocoantion (AWWA)* o mínimo é de 500 mg g^{-1} . Com base no fornecedor CENTAUT HSV os carvões ativados utilizados para a remoção de H_2S comercializados no mercado possui um número de iodo de 800 mg g^{-1} . Pode-se observar que o número de iodo está relacionado a quantidade de microporos e que quanto mais elevado o número de iodo maior será a capacidade adsortiva do material (PIZA, 2008). Neste caso, pode-se concluir que o material adsorvente sintetizado possui uma grande quantidade de microporos e que por meio destes permitem uma elevada capacidade de adsorção.

4.2.5 Área superficial

A determinação da área superficial do material adsorvente permite identificar o quanto as moléculas do material adsorvente conseguiram adsorver. Devido ao tamanho das moléculas

serem diferentes, a sua adsorção em cada molécula também é dada de forma desigual (LIMA, 2015).

A isoterma de adsorção do azul de metileno obtida experimentalmente pelo modelo de Freundlich foi $q_e = 1,40.Ce^{0,276}$ com $R^2 = 0,80$, onde q_e ($mg\ g^{-1}$) é a capacidade de adsorção no equilíbrio e C_e ($mg\ L^{-1}$) é a concentração de azul de metileno residual no líquido após o período de adsorção. O valor da constante de Freundlich é igual a 1,40, indicando pequena tendência a adsorção. Portanto, como o azul de metileno possui tamanho de moléculas de média a grande, pode-se concluir que o material possui baixa adsorção em meso e grandes poros.

O método de NUNES & GUERREIRO (2011) permite estimar o volume de microporos e o volume total de poros com base nos resultados da área superficial do azul de metileno e no número de iodo. Os volumes estimados por esse método de microporos e total de poros são respectivamente: $0,293\ cm^3\ g^{-1}$ e $0,382\ cm^3\ g^{-1}$, ou seja 77% dos poros são microporos. Assim, pode-se inferir que a adsorção de H_2S ocorre principalmente nos microporos.

A área superficial foi determinada experimentalmente pelo método do azul de metileno e estimada pelos métodos de NUNES & GUERREIRO (2011) e BESTANI et al. (2008), cujos valores são respectivamente $139,339\ m^2\ g^{-1}$, $847,734\ m^2\ g^{-1}$ e $1075,069\ m^2\ g^{-1}$. Portanto, a área superficial variou de $139\ m^2\ g^{-1}$ a $1075\ m^2\ g^{-1}$, com desvio padrão de $448\ m^2\ g^{-1}$. Embora tenha ocorrido uma grande variação de área superficial, os valores obtidos pelos métodos de Nunes e Guerreiro, e Bestani indicam que o material adsorvente possui elevada área superficial de adsorção.

4.2.6 Resistência ao impacto e resistência mecânica

O índice de resistência ao impacto (IRI) é uma característica importante para ser analisada, pois o material que possui uma baixa resistência física se quebra com facilidade e se torna inviável (BORGES et al. 2016). De acordo com Rubio (1999), para um produto ser industrialmente aceito em termos do IRI o seu valor deve ser superior a 50. Se comparar este valor ao material adsorvente sintetizado tem-se que o valor do produto variou entre 197 ± 153 , ou seja, o produto em laboratório possui um elevado IRI quando comparado ao exigido pelas indústrias.

A resistência mecânica a frio realizada nos corpos de prova cilíndricos pode ser interpretada como uma força de ligação interna ou uma força máxima do qual um corpo de prova pode vir a suportar antes de se romper (PADILLA, 2016). Os corpos de prova produzidos a partir da mesma composição do material adsorvente obtiveram um limite de resistência a

compressão de $27,692 \text{ MPa} \pm 4,79 \text{ MPa}$, ou seja, $282,32 \text{ kgf cm}^{-2} \pm 48,84 \text{ kgf cm}^{-2}$, com deformação máxima de $0,964 \text{ mm} \pm 0,101 \text{ mm}$. Para DE OLIVEIRA et al. (2017), os valores dos briquetes feitos a partir de lodo de esgoto e finos oriundos de carvão ativado possuíam uma resistência mecânica com valores de 210 kgf cm^{-2} a 420 kgf cm^{-2} . Ao analisar Teixeira et al. (2010), o mesmo descreve como uma boa resistência mecânica dos briquetes quando o seu valor é maior do que 7 MPa ($71,38 \text{ kgf cm}^{-2}$), e que a partir desta resistência o material pode ser armazenado sem que ocorra fragmentação.

Quando aplicada a tensão de 1 t mm^{-2} , o limite de ruptura foi de $0,630 \text{ MPa} \pm 0,519 \text{ MPa}$ e a deformação média de $0,582 \text{ mm} \pm 0,036 \text{ mm}$, indicando que o material se deforma muito pouco quando submetido a esforços de compressão.

O módulo de elasticidade foi de $16904,200 \text{ t mm}^{-3} \pm 1087,902 \text{ t mm}^{-3}$. Quanto maior o valor do módulo de elasticidade, menor é a deformação e mais rígido é o material.

Pode-se concluir que o material é rígido e apresenta uma elevada resistência mecânica, e que em caso de empacotamento do produto, transporte ou inserção do material produzido em uma coluna de adsorção, não haverá perda de sua forma original mesmo ocorrendo o esmagamento dos grãos.

4.3 Isotermas de adsorção

Conforme Lucena (2018), a capacidade de adsorção pode ser verificada experimentalmente por meio de suas isotermas, onde as mesmas são ajustadas aos modelos matemáticos provenientes do equilíbrio possibilitando analisar a interação das moléculas de adsorvato com a superfície do material adsorvente. Durante os ensaios, utilizou-se como adsorvato o produto sintetizado a partir do rejeito de mineração de ferro, sob uma temperatura de $24,4 \pm 1^\circ\text{C}$ e com massas variáveis do material adsorvente (6,6; 15,75; 24,28 e 24,86 g). Foram analisadas a aplicabilidade das equações dos diferentes modelos de isotérmicas aos resultados experimentais que foram obtidos em estudos de adsorção, sendo eles o modelo de Freundlich, Langmuir, Linear, Dubinin-Radushkevich, Sips-solver, Toth, BET e Redlich-Peterson. Foram ainda analisadas as isotermas em relação aos modelos de Giles e Brunauer & Pierce.

ISOTERMA DE FREUNDLICH presume uma superfície de adsorção heterogênea sendo representada por sítios que tenham energias de adsorção diferentes (NEVES, 2015). A isoterma de Freundlich pode ser observada conforme a Figura 4.2.

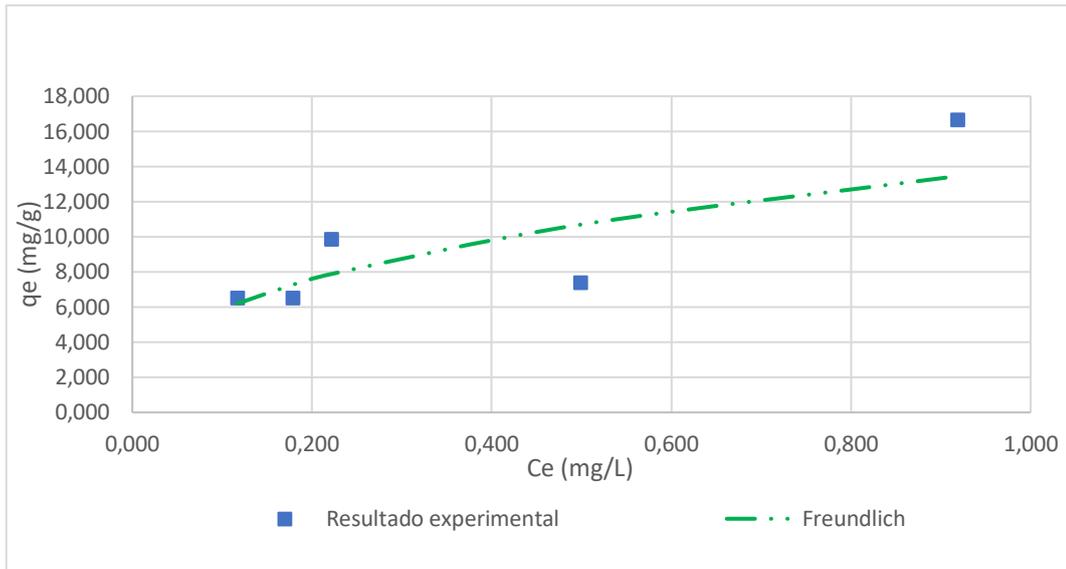


Figura 4.2 - Isoterma de Freundlich

Fonte: O Autor (2020).

A partir da Equação (2.12) pode-se obter a isoterma de Freundlich em sua forma linearizada, onde a mesma é plotada em $\text{Log } q_e$ em função de $\text{log } c_e$, como apresenta a Figura 4.3.

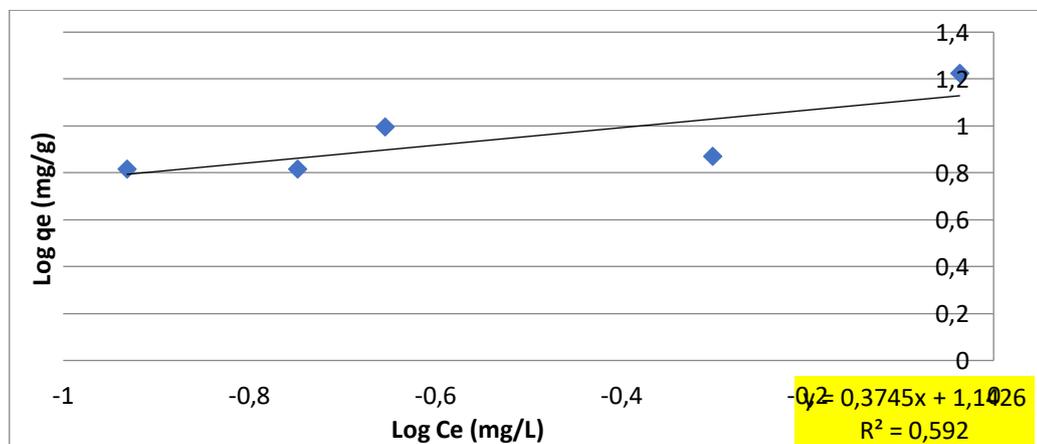


Figura 4.3 - Linearização do modelo de Freundlich

Fonte: O Autor (2020).

A Tabela 4.2 apresenta os valores das constantes do modelo de Freundlich.

Tabela 4.2 - Constantes de adsorção de Freundlich

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator F
Freundlich	K_f ($L g^{-1}$)	13,886		
	$1/n$	0,375	0,13	0,128
	R^2	0,592		
	n	2,657		

Fonte: O Autor (2020).

Para Atkins e Paula (2008), a isoterma de Freundlich descreve as energias superficiais heterogêneas, onde o parâmetro K_f indica a capacidade de adsorção e para Lucena (2018) o valor de n é um parâmetro que possibilita analisar o comportamento de adsorção como favorável ou não para a isoterma correspondente ao modelo, no qual a adsorção dada como favorável quando seus valores se encontram entre 0 e 10 e, para valores acima de 10, n é dado como não-favorável. Verificando o parâmetro n da isoterma tem-se que o valor encontrado é de 2,657, ou seja, possui características de uma isoterma favorável.

ISOTERMA DE LANGMUIR assume a hipótese de que a energia de adsorção mantém de forma constante em sua superfície e que ela ocorre em camadas simples, não havendo nenhuma interação entre as moléculas que foram adsorvidas NEVES (2015). A Figura 4.3 permite a análise da isoterma de Langmuir.

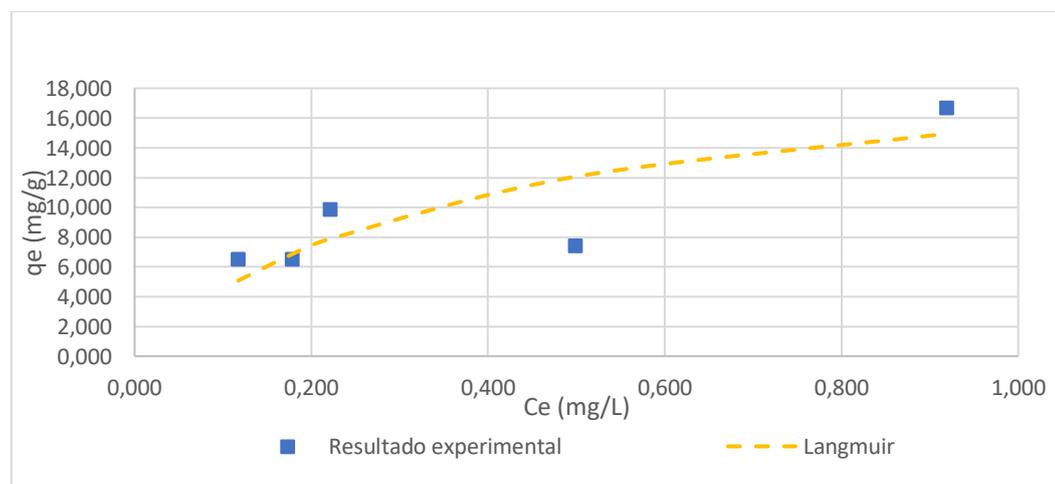


Figura 4.4 - Isoterma do modelo de Langmuir

Fonte: O Autor (2020).

A Equação (2.9) possibilita a análise da isoterma de Langmuir de forma linearizada, como apresentada na Figura 4.5, sendo a mesma plotada em (C_e/q_e) versus (C_e) .

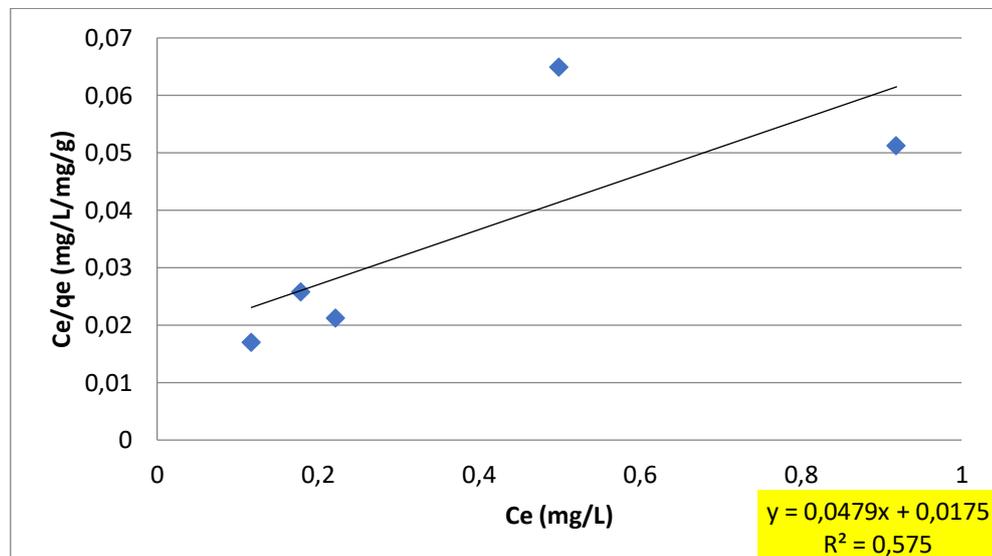


Figura 4.5 - Linearização do modelo de Langmuir

Fonte: O Autor (2020).

Os dados dos parâmetros da isoterma de Langmuir pode ser analisado através da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Constantes de adsorção de Langmuir

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator F
Langmuir	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	20,878	0,016	0,137
	KL ($L\ mg^{-1}$)	2,742		
	RL	0,12		
	R^2	0,575		

Fonte: O Autor (2020).

O valor da capacidade máxima de adsorção do H_2S encontrado no trabalho foi de 20,878 $mg\ g^{-1}$. O parâmetro RL encontrado no modelo de Langmuir pode ser denominado como fator de separação e o seu valor refere a qualidade da adsorção e pode ser analisado da seguinte forma: os valores encontrados entre 0-1 são favoráveis em suas condições experimentais avaliadas, os valores maiores do que 1 não são favoráveis e caso o valor seja 0 a adsorção é dada como irreversível (HAMMED et al., 2008). O valor de RL encontrado no trabalho foi de 0,12, indicando que este processo de adsorção é favorável.

ISOTERMA DE DUBININ – RADUSHLEVICH (D - R) permite distinguir se a adsorção pode ser dada como química ou física, podendo ainda determinar a porosidade do material adsorvente e qual a sua energia de adsorção (NEVES, 2015). A Figura 4.6 apresenta a isoterma de D- R.

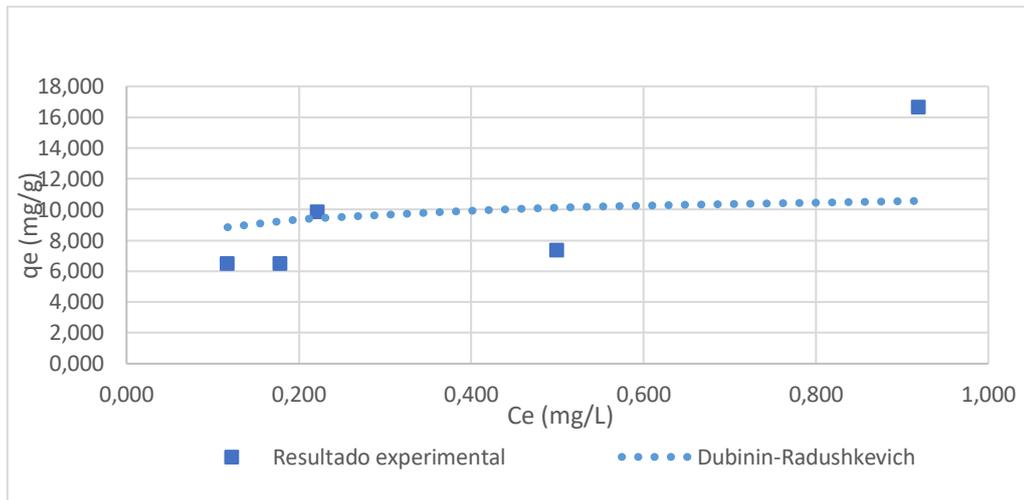


Figura 4.6 - Isoterma do modelo de Dubinin-Radushkevich

Fonte: O Autor (2020).

Ao analisar a Figura 4.6 têm-se que o comportamento da isoterma é semelhante ao experimental, o que revela uma afinidade elevada entre o material adsorvente e o H₂S.

A Equação (2.17) possibilita analisar a isoterma de Dubinin-Redushkevich na sua forma linearizada, onde a mesma foi plotada em log qe em função de e² como mostra a Figura 4.7.

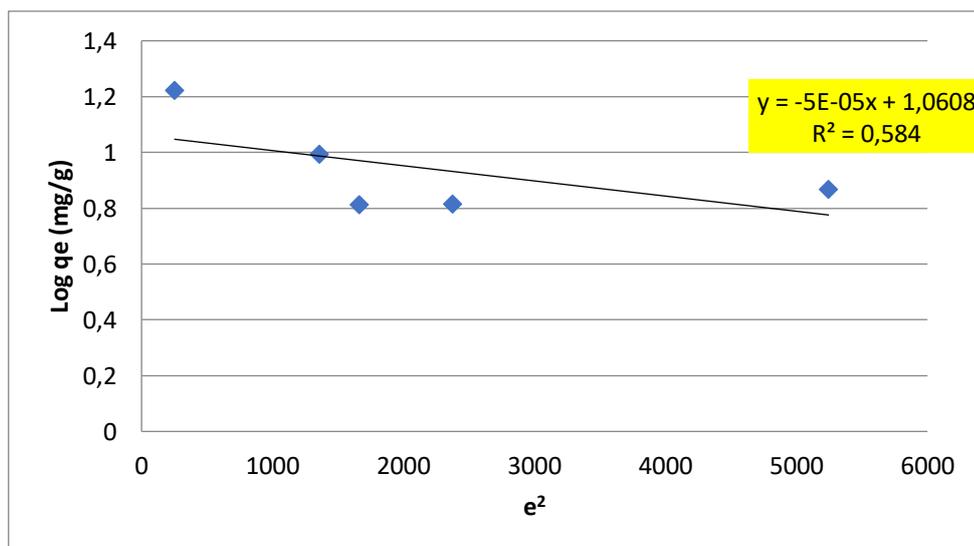


Figura 4.7 - Isoterma linearizada do modelo de Dubinin-Radushkevich

Fonte: O Autor (2020).

Os valores das constantes do modelo de adsorção de Dubinin-Radushlevich podem ser analisados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Constantes de adsorção de Dubinin-Radushkevich

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator F
Dublinin- Redushkevich	b ($\text{mol}^2 \text{mg}^2 \text{L J}^{-2} \text{g}^{-1}$)	0,00005435		
	E (kJ mol^{-1})	95,9	0,161	0,295
	X max (m g^{-1})	11,503		
	R ²	0,584		

Fonte: O Autor (2020).

A magnitude E tem a função de determinar o processo de adsorção, ou seja, se E é inferior a 8 kJ mol^{-1} , a adsorção é determinada como de natureza física, se ela se encontra entre $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, têm-se que a adsorção é dada através de troca iônica e se valor de E é superior a 16 kJ mol^{-1} , determina-se que a adsorção é de natureza química (NEVES, 2015)

Na isoterma de D - R, o valor encontrado de E foi de $95,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ valor este superior a 16 kJ mol^{-1} , ou seja, a adsorção é de natureza química.

ISOTERMA LINEAR foi expressa através da Equação (2.13) e foi plotada em q_e versus C_e , conforme a Figura 4.8.

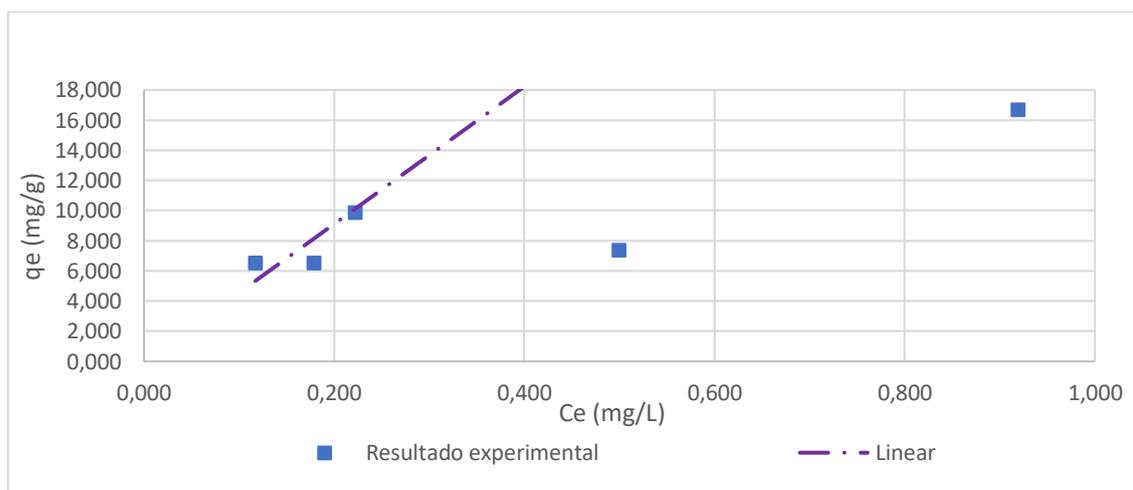


Figura 4.8 - Isoterma do modelo Linear

Fonte: O Autor (2020).

A forma linearizada do modelo de isoterma linear pode ser observada na Figura 4.9, onde plotou-se a isoterma q_e versus C_e .

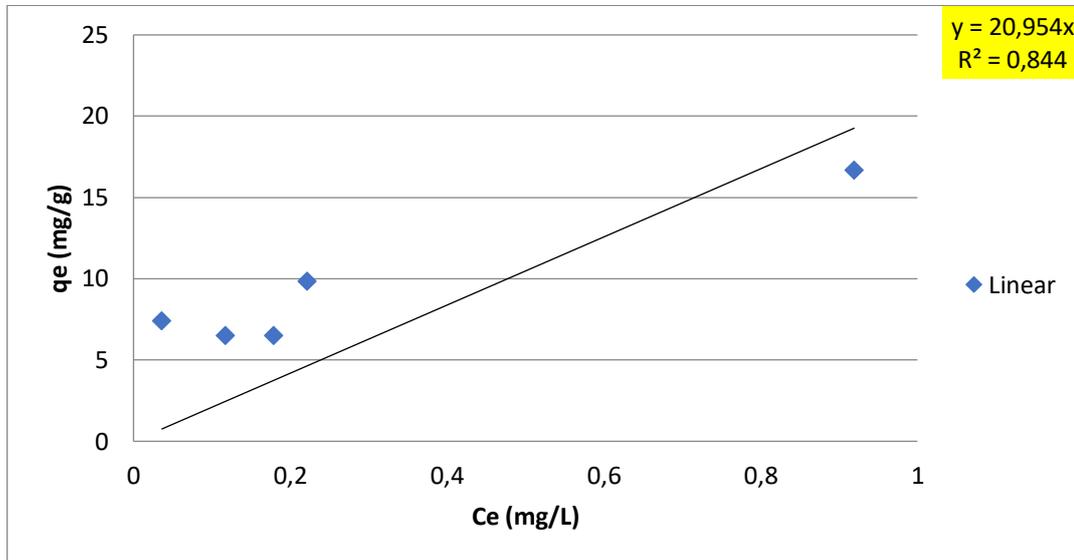


Figura 4.9 - Isoterma linearizada do modelo Linear

Fonte: O Autor (2020).

Após a análise linear da isoterma em sua forma linear pode-se obter as constantes de adsorção conforme a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Constantes da adsorção da isoterma linear

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator F
Linear	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	11,503		
	K_d ($L\ g^{-1}$)	45,575	3,513	0,122
	R^2	0,844		

Fonte: O Autor (2020).

ISOTERMA SIPS foi expressa por meio da Equação (2.14). Neste tipo de isoterma o expoente β_s quanto mais próximo do valor 1, mais próxima de uma isoterma de Langmuir é o seu comportamento; quando este valor for mais distante de 1, supõe-se a heterogeneidade da superfície. A Figura 4.10 mostra a isoterma Sips a qual foi plotada em q_e versus C_e .

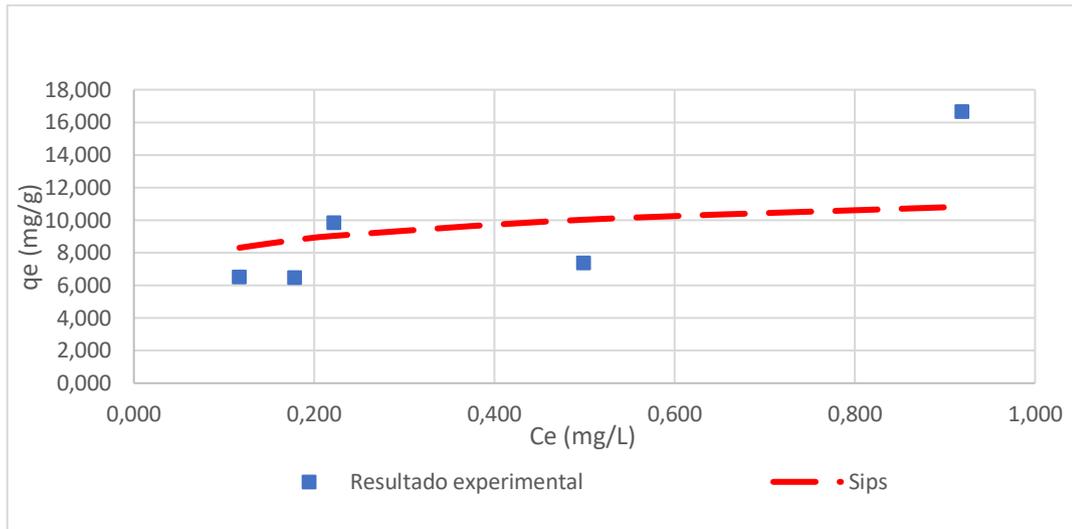


Figura 4.10 - Isoterma do modelo Sips

Fonte: O Autor (2020).

A Figura 4.11 apresenta a isoterma Sips em sua forma linearizada, a qual foi plotada de $\ln q_e/(q_m - q_e)$ em função de $\ln C_e$. A Equação (2.15) mostra a isoterma Sips na sua forma linearizada.

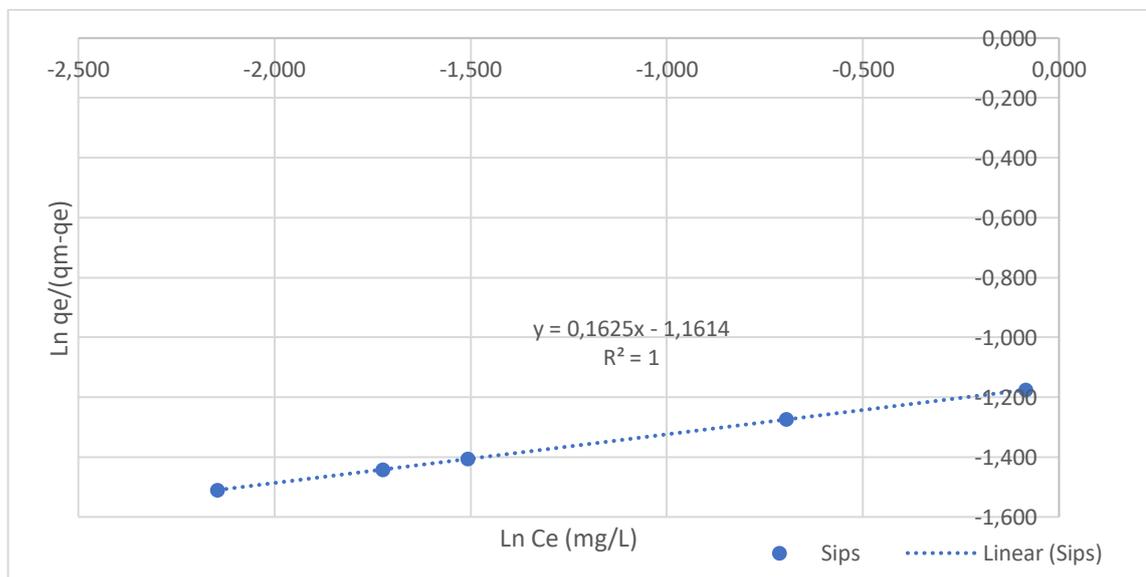


Figura 4.11 - Isoterma linearizada do modelo Sips

Fonte: O Autor (2020).

A Tabela 4.6 permite analisar os valores das constantes de adsorção do modelo de Sips.

Tabela 4.6 - Constantes da isoterma Sips

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator
Sips-Silver	K_s ($L\ mg^{-1}$)	0,313	0	0
	R^2	1,00		

Fonte: O Autor (2020).

Ao analisar a isoterma pelo modelo de Sips têm-se que o valor do coeficiente de correlação foi 1 e o seu erro padrão zero. A isoterma Sips ao ser analisada, mostra que os valores obtidos estão mais próximos dos valores experimentais, podendo considerá-la a que melhor representa os dados experimentais.

ISOTERMA DE TOTH é baseada através de um modelo empírico no qual deriva-se de um estudo de equilíbrio entre gás-sólido e a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. Quando o valor da constante de Toth é unitário (valores entre 0 e 1), o comportamento da isoterma passa a se comportar como à isoterma de Langmuir (TOTH, 1971).

A isoterma de Toth quando expressa em forma linear pode ser vista na Figura 4.12, sendo a mesma plotada q_e em função de C_e .

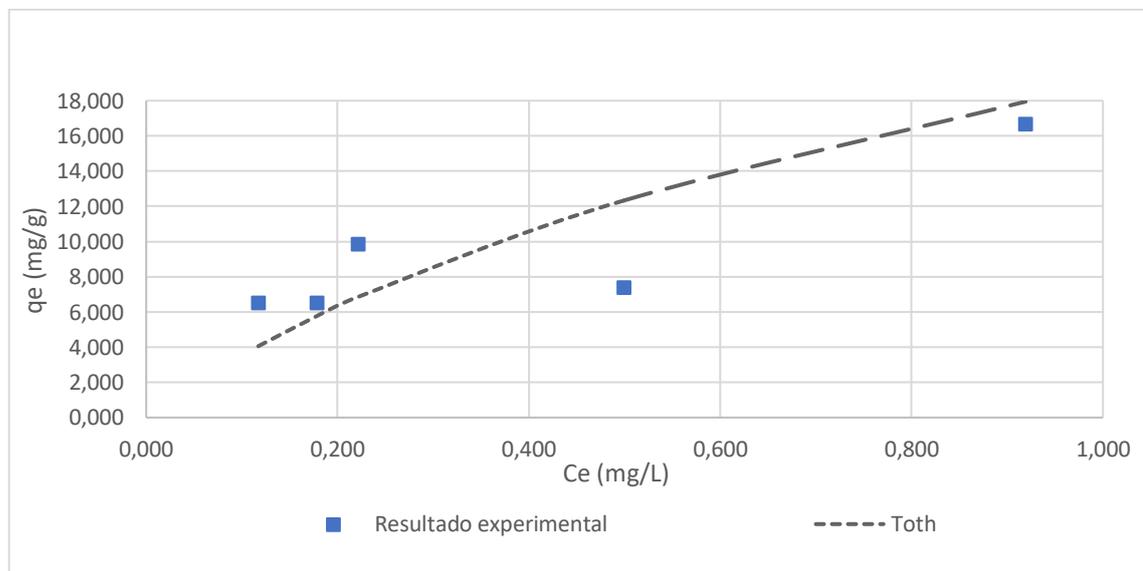


Figura 4.12 - Isoterma Toth

Fonte: O Autor (2020).

A Figura 4.13 permite analisar a isoterma de Toth representada de forma linear, onde a mesma foi plotada em $\ln q_e/kT$ em função de $\ln C_e$.

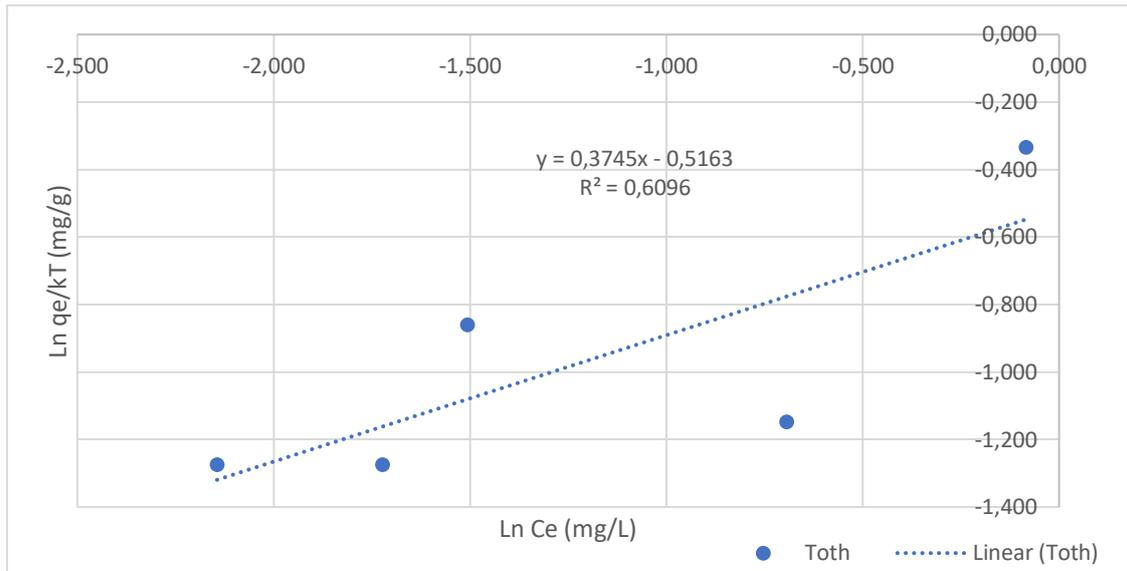


Figura 4.13 - Isoterma linearizada do modelo de Toth

Fonte: O Autor (2020).

Pode-se determinar as constantes da isoterma de Toth conforme a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Constantes da isoterma Toth

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator
Toth	t	1,618	0,287	0,119
	aT (mg g ⁻¹)	0,41		
	KT (L mg ⁻¹)	23,271		
	R ²	0,610		

Fonte: O Autor (2020).

ISOTERMA BET tem como hipótese descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma determinada superfície sólida e também pode ser usada para determinar a área superficial de um determinado material. A isoterma BET quando analisada apresentou o comportamento da Figura 4.14.

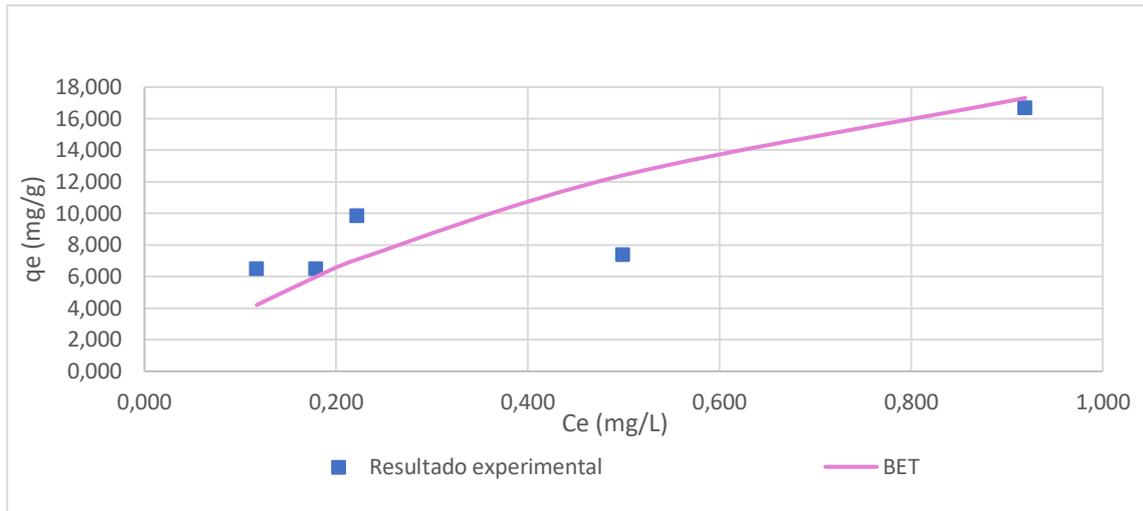


Figura 4.14 - Isoterma BET

Fonte: O Autor (2020).

A análise da isoterma BET em sua forma linear foi plotada em $Ce/(qe.(Cs-Ce))$ versus Ce/Cs , como apresentado na Figura 4.15.

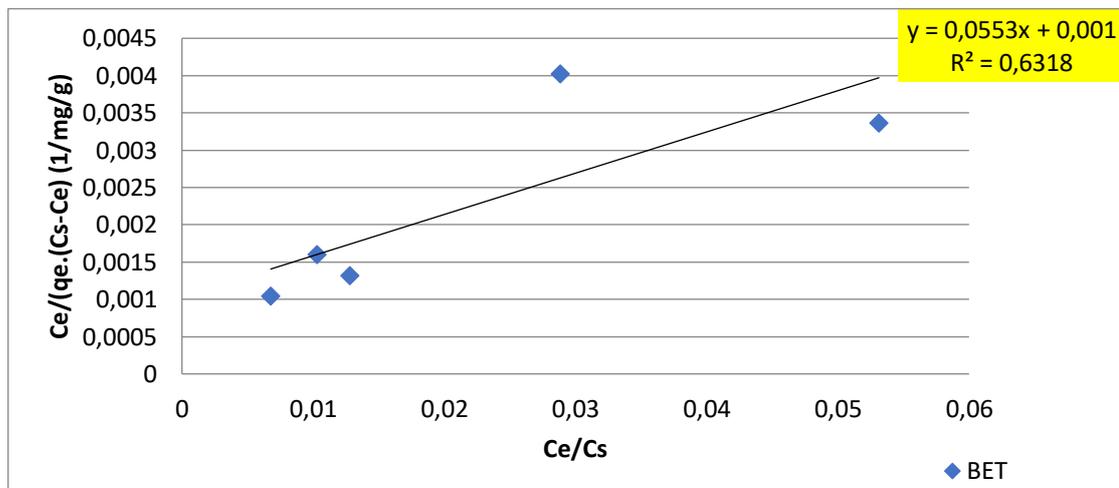


Figura 4.15 - Isoterma linearizada do modelo BET

Fonte: O Autor (2020).

Os dados dos parâmetros da isoterma BET pode ser analisado através da Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Constantes da isoterma BET

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator
BET	Cs	17,3	0,001	0,108
	qs	27,532		
	Cbet	26,192		
	R ²	0,632		

Fonte: O Autor (2020).

ISOTERMA REDLICH-PETERSON

A isoterma de Redlich-Peterson foi expressa através da Equação (2.20) e pode ser analisada conforme a Figura 4.16.

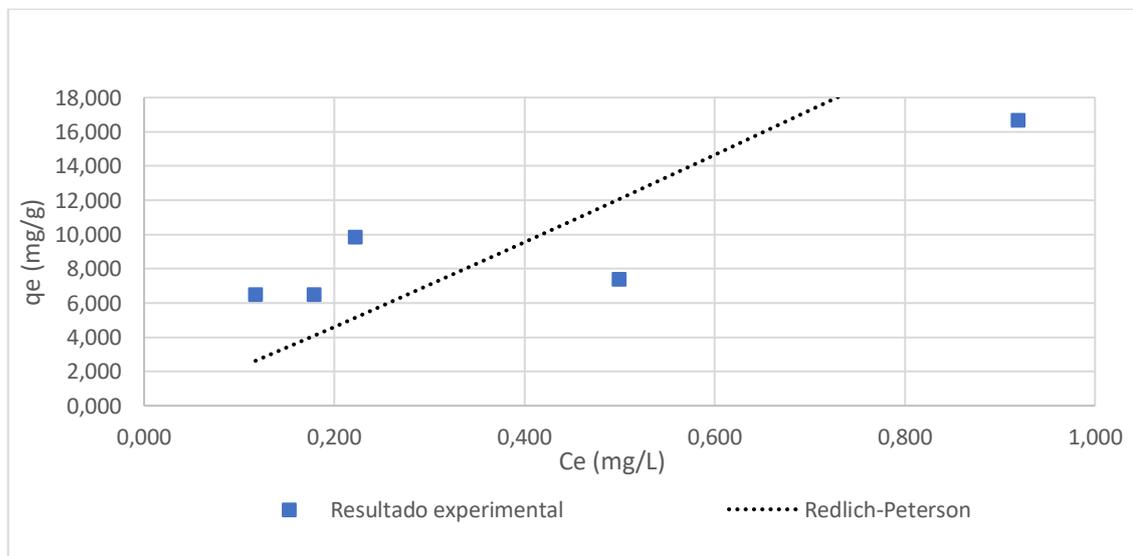


Figura 4.16 – Isoterma de Redlich-Peterson

Fonte: O Autor (2020).

A isoterma de Redlich-Peterson foi plotado de $\ln(KRP \cdot C_e / (q_e - 1))$ versus $\ln C_e$, de onde obteve-se as constantes a_{RP} , k_{RP} e β . Como mostra a Figura 4.17.

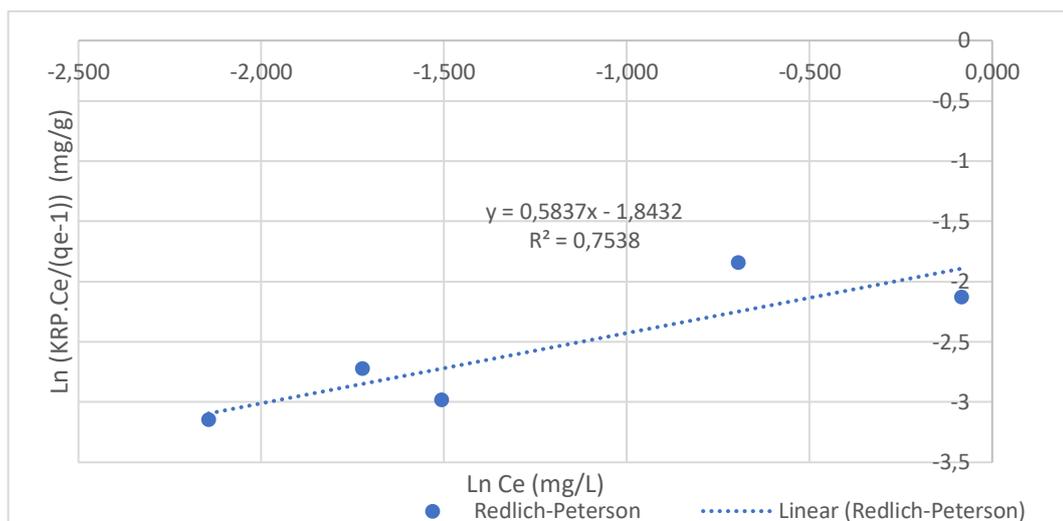


Figura 4.17 - Isoterma linearizada do modelo de Redlich-Peterson

Fonte: O Autor (2020).

A Tabela 4.9 apresenta os valores das constantes de adsorção do modelo de Redlich-Peterson.

Tabela 4.9 - Constantes da isoterma de Redlich-Peterson

Modelo de isoterma	Constantes	Linearizado	Erro padrão	Fator
Redlich-Peterson	kRP (L g ⁻¹)	2,033		
	aRP (L mg ⁻¹)	-0,919	0,32	0,056
	β	0,005		
	R ²	0,754		

Fonte: O Autor (2020).

A escolha do modelo matemático de isoterma de adsorção que melhor representa os resultados experimentais basearam-se em: escolha do coeficiente de correlação R², onde o mesmo deveria se apresentar mais próximo de 1; significância do teste F, optando em escolher o maior valor de F de significância e análise do erro padrão, quanto menor o erro, maior era a precisão da isoterma.

Ao analisar os coeficientes de correlação R² das isotermas, tem-se que os modelos de Freundlich, Langmuir, Linear, Dubinin-Radushkevich, Sips-solver, Toth, BET e Redlich-Peterson têm valores de R² iguais a 0,592, 0,575, 0,844, 1,000, 0,610, 0,632 e 0,754, respectivamente.

Os resultados revelaram que a adsorção de H₂S melhor pode ser ajustado ao modelo de Sips. Para DE SALES (2015), este tipo de ajuste permite inferir a adsorção do H₂S em monocamadas. Verifica-se que o modelo de Sips apresentou o R² igual a 1,000 e o valor do erro padrão e o seu fator de significância F para o modelo foram de zero, o que provou este modelo bem ajustado aos resultados experimentais de H₂S.

A análise das isotermas revelou que o material ocorre em monocamadas em superfície heterogênea, há elevada afinidade entre o material adsorvente e o H₂S e ocorre predominantemente adsorção química.

A classificação de Giles nos permitiu definir as isotermas como H-3, onde o H se refere a isotermas que possuem grande afinidade de adsorção e o 3 está relacionado ao subproduto, mostrando o comportamento do material adsorvente ao interagir com o adsorbato.

Analisando a classificação de acordo com BRUNAUER & PIERCE tem-se que a isoterma é do tipo I, onde os poros tendem a exceder e resultam em limitar as camadas de adsorção.

4.4 Estudo cinético

O resultado do estudo cinético foi realizado através do método diferencial das velocidades iniciais. De maneira a se obter a ordem de reação (n) e a velocidade de reação da adsorção (r). Os resultados mostram a velocidade de adsorção de H₂S em relação a concentração adsorvida de H₂S para as massas de material adsorvente variando de 6,6 g a 24,86 g, conforme mostram as Figura 4.8 a Figura 4.22.

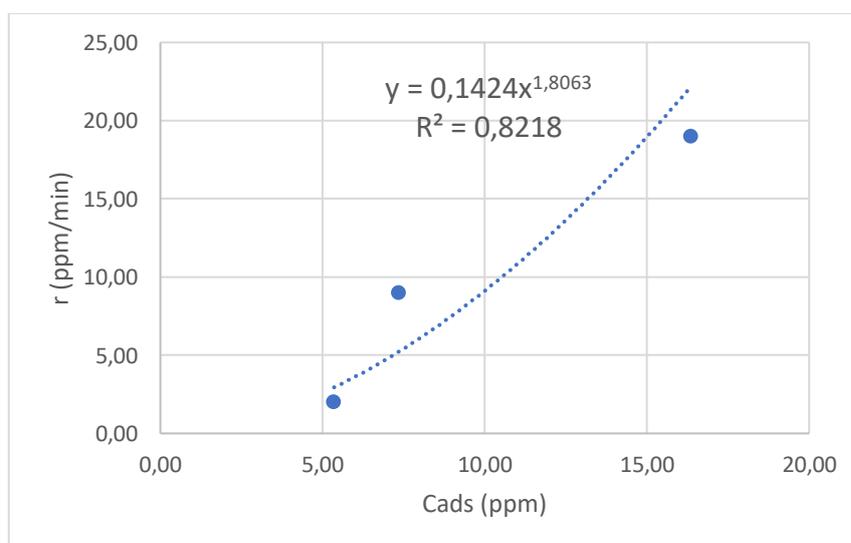


Figura 4.18 - Método diferencial das velocidades iniciais com 6,6 g

Fonte: O Autor (2020)

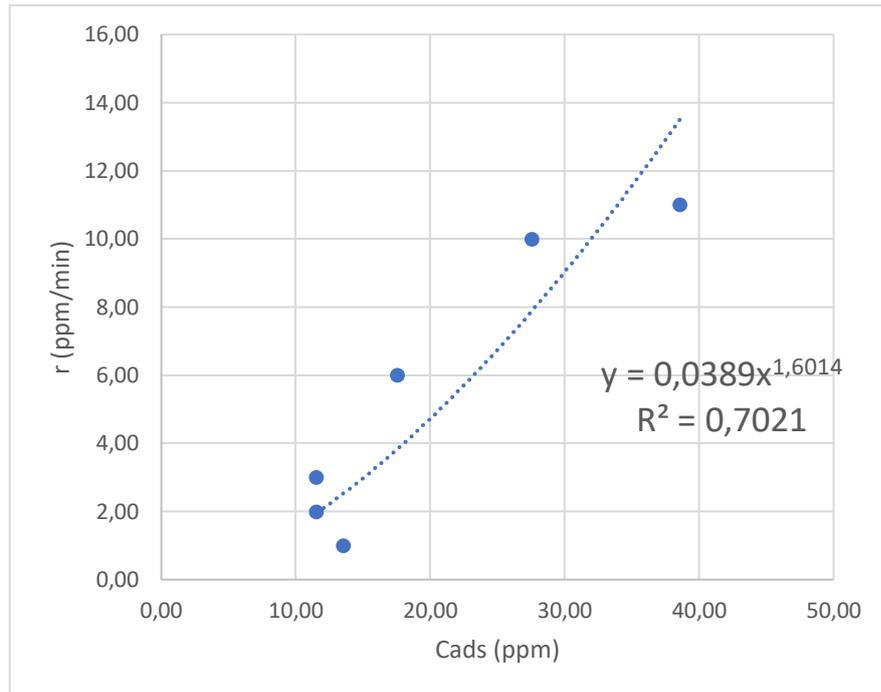


Figura 4.19 - Método das velocidades iniciais com 14,8 g

Fonte: O Autor (2020)

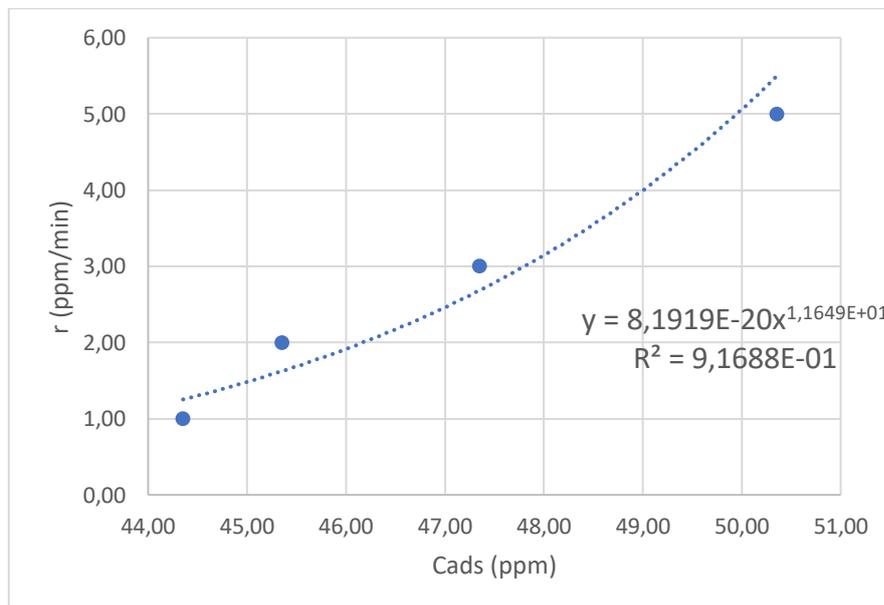


Figura 4.20 - Método diferencial das velocidades iniciais com 15,75 g

Fonte: O Autor (2020).

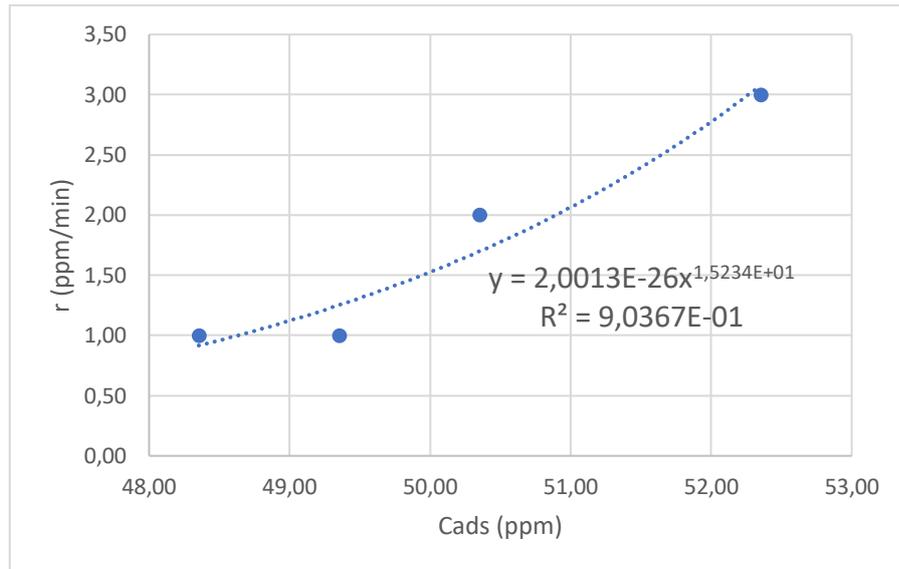


Figura 4.21 - Método diferencial das velocidades iniciais com 24,86 g

Fonte: O Autor (2020)

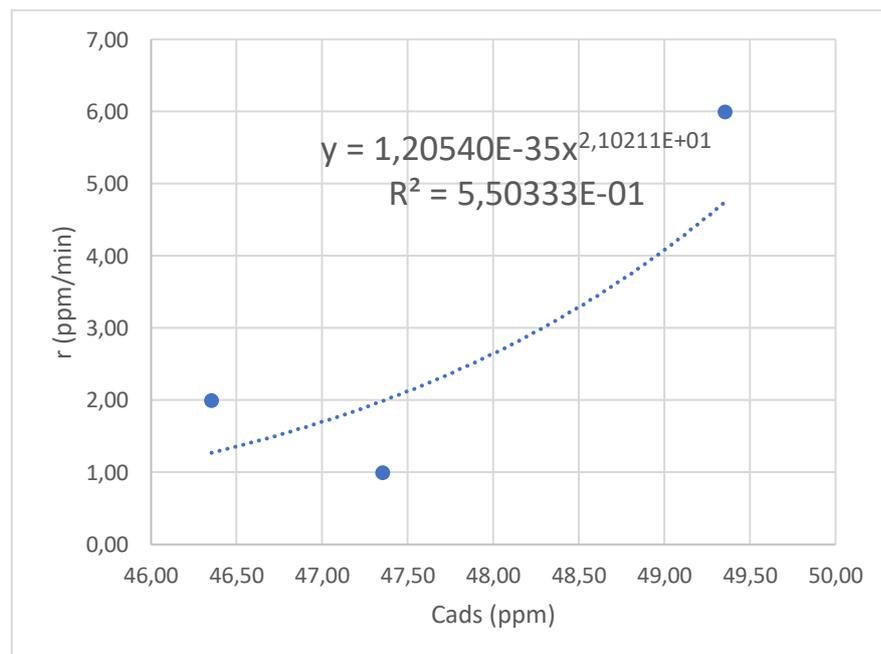


Figura 4.22 - Método diferencial das velocidades iniciais com 24,28 g

Fonte: O Autor (2020)

Por meio das Figura 4.8 a Figura 4.22, obteve-se a ordem de reação de adsorção (n) para cada massa de material adsorvente testada, Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Ordem da reação para o material adsorvente

Teste	M (g)	Ordem de reação (n)	Valor de R ²
1	6,6	1,81	0,822
2	14,9	1,60	0,702
3	15,75	11,65	0,917
4	24,86	15,23	0,904
5	24,28	21,02	0,550

Fonte: O Autor (2020)

Para Oliveira (2015), a ordem de reação química pode ser determinada a partir do gráfico que venha a apresentar maior linearidade, ou seja, o que possui o valor de R² mais próximo de 1. Caso a ordem de reação seja de ordem zero, ela é vista como de baixo ajuste, significando que o mesmo não tem um valor satisfatório.

Pode-se notar na tabela 4.10 que, quando a massa de material adsorvente é menor que 15 g, a ordem da reação é quase 2. Enquanto para massas maiores, a ordem da reação é superior a 10. Logo, a ordem da reação de adsorção revela que: o material adsorvente tem elevada afinidade com o H₂S e, quanto maior a massa do material adsorvente, maior é a velocidade de adsorção.

Por meio das Figura 4.8 a Figura 4.22, obteve-se também a constante específica de velocidade de adsorção (k), apresentada na tabela 26.

Tabela 4.11 - Constante da velocidade de reação (K)

Teste	Massa do material adsorvente (g)	Constante específica de velocidade de reação (k em ppm ⁻¹ min ⁻¹)
1	6,6	-0,1424
2	14,9	-3,8935
3	15,75	-8,2 x 10 ⁻²⁰
4	24,86	-2,00 x 10 ⁻²⁶
5	24,28	-1,21 x 10 ⁻³⁵

Fonte: O Autor (2020)

Pela Tabela 4.11, pode-se visualizar que, quanto maior a massa do material adsorvente, menor é o valor da constante k , ou seja, menor é o decaimento da concentração adsorvida ao longo do tempo.

A Figura 4.23 apresenta a curva de carregamento ou ruptura (*Breakthrough*), sendo plotada a concentração de H_2S adsorvida para massas de material adsorvente variando de 6,6 g a 24,86 g em função do tempo (em minutos).

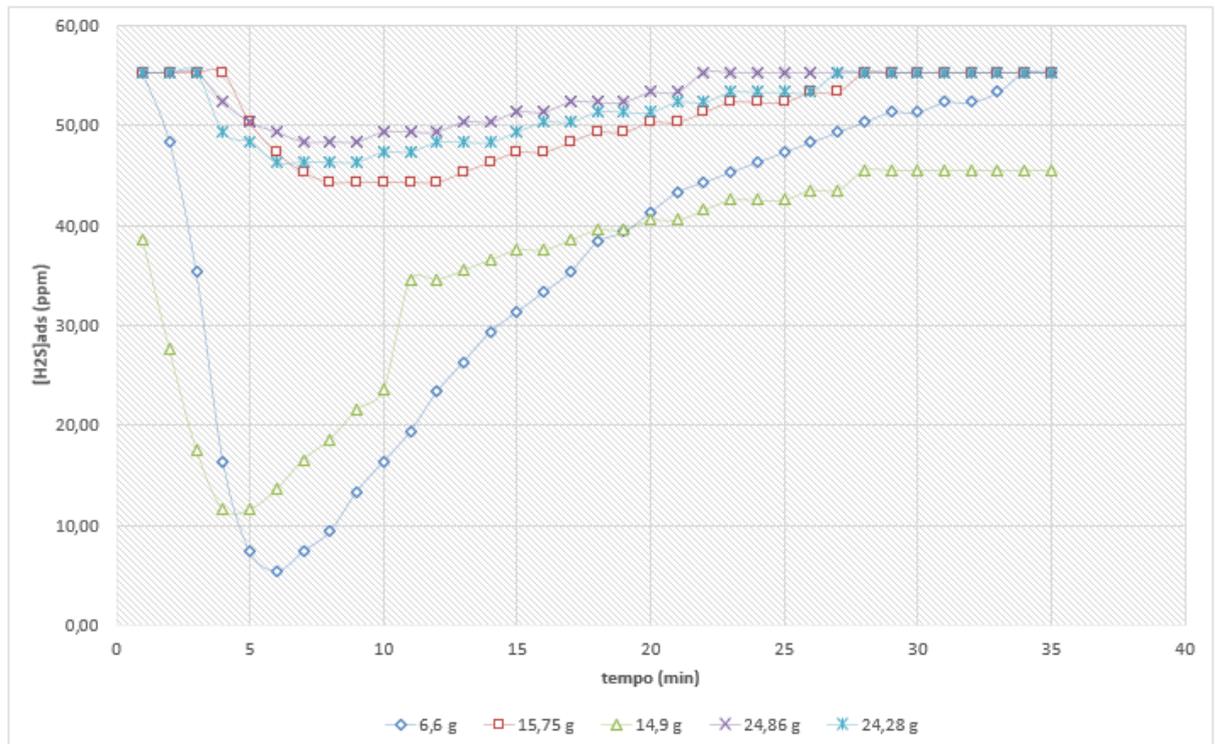


Figura 4.23 - Curva de carregamento

Fonte: O Autor (2020)

O ponto de carregamento é determinado como o início do processo de adsorção. Ao analisar as curvas de carregamento (*Breakthrough*), é possível observar que as mesmas possuem comportamentos diferentes, ou seja, as curvas cuja massa se encontram abaixo de 15 g possuem um tempo de carregamento de $5,3 \text{ min} \pm 1,1 \text{ min}$ e as curvas onde foram utilizadas massas acima de 15 g possuem um tempo de carregamento de $10,0 \text{ min} \pm 1,7 \text{ min}$. Durante este tempo inicial, até 30% da quantidade total de H_2S é adsorvida. No entanto, independentemente da massa do material adsorvente, nota-se que o tempo de saturação ocorreu em $27,8 \text{ min} \pm 4,3 \text{ min}$.

Além das massas de 6,6 g a 24,86 g, foram testadas massas de material adsorvente iguais a $29,95 \text{ g} \pm 0,15 \text{ g}$, aplicando-se concentração de H_2S de $1868,80 \text{ ppm} \pm 153,28 \text{ ppm}$. Entretanto, passados 60 minutos, o material adsorvente ainda continuava a adsorver H_2S , não emitindo concentração residual. Isto indica que o material adsorvente possui elevada capacidade de adsorção de H_2S .

Portanto, pode-se concluir por meio das curvas de carregamento que o material proveniente do rejeito de mineração de ferro é altamente adsorvente e possui uma grande afinidade em adsorver o H_2S .

5 CONCLUSÃO

Com este trabalho, conclui-se que:

- A partir de resíduo sólido de mineração de ferro e outros materiais de baixo custo, pode-se sintetizar material adsorvente de H₂S.
- O material adsorvente sintetizado foi caracterizado físico-quimicamente e estruturalmente se mostrando um material granular (diâmetro médio dos grãos = 4,045 mm ± 1,153 mm, diâmetro efetivo = 0,954 mm ± 0,210 mm), mediamente uniforme (CU = 8,08 ± 3,00), bem graduado (CC = 1,9 ± 0,6) e alcalino (pH = 12,005 ± 0,740 e grupos básicos = 4,163 mEq g⁻¹ ± 0,085 mEq g⁻¹), tem baixo teor de umidade (0,129% ± 0,096%), média densidade aparente (1,476 kg m⁻³ ± 0,162 kg m⁻³), elevada quantidade de microporos (número de iodo = 1075,069 mg g⁻¹ ± 118,343 mg g⁻¹, representando 77% do volume total de poros), elevada área superficial (variou de 139 m² g⁻¹ a 1075 m² g⁻¹), elevada resistência ao impacto (com mediana de 167), material rígido de elevada resistência mecânica (módulo de elasticidade: 16904,200 t mm⁻³ ± 1087,902 t mm⁻³, limite de resistência: 27,692 MPa ± 4,792 MPa, limite de ruptura: 0,630 MPa ± 0,519 MPa) e elevada condutividade hidráulica (1,24 cm s⁻¹ ± 0,51 cm s⁻¹).
- O produto sintetizado apresenta características físico-químicas promissoras como um material adsorvente de H₂S, ou seja, as características que o material veio a apresentar são bem semelhantes às que são encontradas em carvões ativados no mercado comercial ou até melhores.
- A capacidade de adsorção foi obtida pela construção e análise de isotermas, que revelaram um material adsorvente com elevada afinidade com o H₂S.
- O modelo de Sips (combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir) é que melhor representa os resultados experimentais, cuja expressão matemática é $qe = \frac{14,36c_e^{0,162}}{1+0,313c_e^{0,162}}$ com coeficiente de determinação R² igual a 1,00.
- A adsorção ocorre em monocamadas em superfície heterogênea com predominância de adsorção química.
- Analisando-se os resultados dos testes cinéticos, por meio do método das velocidades iniciais, verificou-se que a ordem da reação variou de 1,6 a 21,0 e,

também, concluiu-se que quanto maior a massa do material usada, maior é a velocidade inicial de adsorção.

- O estudo cinético corroborou com os demais resultados, apontando para um material com elevada capacidade de adsorção de H_2S , onde até 86% da quantidade total de H_2S é adsorvida em até cerca de 10 minutos.

Em resumo, o adsorvente granular de caráter básico, com distribuição mediamente uniforme, de baixo custo é um produto sustentável de elevada capacidade de adsorção de H_2S em microporos, podendo contribuir para a purificação de biogás e, conseqüentemente, aproveitamento energético renovável no Brasil.

Vale mencionar que o produto sintetizado possui os mesmos componentes do cimento utilizado na construção civil. Caso este venha a ser descartado ele não retornará ao meio ambiente, pois pode constituir blocos de concreto. Ainda, este pode ser regenerado à base de Oxigênio, fazendo com que as cargas sejam anuladas e ele volte ao seu estado inicial de funcionalidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. **A review of biogas purification processes.** Biofuels, Bioproducts & Biorefining, v. 3, p. 42–71, 2009.

ABNT. **EB 2133 (NBR 11.834):** Carvão ativado pulverizado. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT NBR. Métodos de Ensaio 12076:1991. **Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio.** Rio de Janeiro: 1991a.

ABNT. Métodos de Ensaio MB 3412. **Carvão Ativado Pulverizado –Determinação granulométrica.** Rio de Janeiro: 1991b.

ABNT. Métodos de Ensaio MB 3412 3410. **Carvão Ativado Pulverizado –Determinação de índice de iodo.** Rio de Janeiro: 1991d.

ABNT NBR 7175:2003. **Cal hidratada para argamassas - Requisitos,** 2003.

ABNT NBR 14432: 2001. **Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos de edificações - Procedimento,** 2001.

ABNT NBR NM 248: 2003. **Agregados - Determinação da composição granulométrica.** Rio de Janeiro. Julho de 2003.

ABNT NBR 6505/1995. **Rochas e solos.** Rio de Janeiro. Setembro.1995.

ABREU, E. F. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário.** 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

AMARAL, F. L. M. **Biodigestão anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos: um panorama tecnológico atual.** Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2004.

ARAÚJO, G.M. **Remoção biológica de gás sulfídrico concentrado para tratamento do biogás.** Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Santa Maria / RS. 2013.

ASTM E9 - **Método de Teste Padrão para Teste de Compressão de Materiais Metálicos à Temperatura Ambiente**, 2017.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: **Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. 1999.

ASTM, D 3838 -80. **Test Method for pH of Activated Carbon**. USA, 1999.

ASTM, D 2866 -94. **Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. USA, 1999.

ASTM, D 2867 -04. **Test Methods for Moisture in Activated Carbon**. USA, 1999.

ATSDR. **Toxicological profile for hydrogen sulfide**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. E.U.A.: Atlanta, 1999.

ATSDR. **Hydrogen sulfide** – CAS#7783-06-4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. E.U.A.: Atlanta, 1999.

ALFREDO, A. P. C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *moringa oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ARAÚJO, G. M. **Remoção biológica de gás sulfídrico concentrado para tratamento do biogás**. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

ARVELOS, S. **Equilíbrio de adsorção de gases em superfícies sólidas: de langmuir ao advento da simulação molecular**. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 16-37, 2019.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Draft toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide**. U.S. Department of health and human services, Atlanta, p. 114, 2014.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. V. 2. 427 p.

AQUINO, A F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, 2005.

BALICKI, A.A. **Utilização de zeólita para tratamento de águas naturais impactadas pela drenagem ácida da mineração do carvão**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá - SC, 2018.

BANDOZ, T. J.; Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon*. v. 37, p. 483-489, 1999.

BARBOSA, I. A. I.; KAN, A. Avaliação dos impactos dos gases sulfídrico e metil mercaptana emitidos pelo rio Belém em Curitiba - PR. **Administração de Empresas em Revista**, v. 1, n. 10, 2005.

BATISTA, L. C. D. **Aplicação de argila branca comercial pura e modificada para a adsorção de sulfeto de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BECKER, H. R. **Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular**. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.

BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio**. Dissertação (mestrado) - IPEN, São Paulo, 2014.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A.; *Bioresour Technol*. 2008, 99, 8441.

BORGES, W.M.S.; ARANTES, A.C.C.; CASTRO, G.M.M.; BIANCHI, M.L.; NOBRE, J.R.C.; RESENDE, E.C.; CASTRO, J.P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e

avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete. **Revista Matéria**. ISSN 1517-7076 artigo 11755, pp.930-942, 2016. V.21 N04. Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG.

BOHRZ, G. I. **Geração de metano em lagoa anaeróbia: um estudo de caso em abatedouro de bovinos**. 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Santa Maria, 2010.

BPL . CALGON CARBON. Pure Water. Clean Air. Better World. 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 491 de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Diário oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 19 nov 2018.

BURT, C. M. Media tanks for filtration Part I: Tank sizing and media selection. **Irrigation Journal**. p. 15 – 17, 1994.

CABRAL, N. C. B. **Simulação do Processo de Sequestro de H₂S em Poço de Petróleo do Pré-Sal**. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

CALDART, F. **Remoção de metais pesados Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺ de efluente sintético utilizando coco de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente – reator batelada e coluna de leito fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2018.

CANDIDO, N. R. **Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com co₂ ou gás da carbonização**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 2019.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 234 p. 1988.

CARNEIRO, Débora Rute Costa. **Viabilidade técnica e econômica de uma unidade centralizada de co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos**. 2009. Dissertação (Mestre Em Engenharia Do Ambiente) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

CARNEIRO, C.; SCHEER, M. B; CUNHA, F.; ANDREOLI, C. V. **Manual técnico para implantação de cortinas verdes e outros padrões vegetais em estações de tratamento de esgoto**. Curitiba: Sanepar. 2009. 106 p.

CARVALHO, E. F. U. **Desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido para reduzir a emissão de fluoreto na indústria cerâmica**. Tese (Doutor em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

CARVALHO, M. M.; RUOTOLO, L. A. M.; FERNANDEZFELISBINO, R. Synthesis of alumin ophos phatebytheiono thermal methodusing factorial design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 163-167, 2013.

CARBON STI X . CARGON CARBON. Prudut Bulletin. 2012.

CENTAUR HSV GRANULAR ACTIVATED CARBON. Product Bulletin. Calgon **Carbon Corporation**. PB – 1174-04/98.

CHERNICHARO, C.A.L. et al. **Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico**. Nova Técnica, Belo Horizonte, p.229-236, set. 2010.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M. **Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions**. IX Taller y Simposio Digestión Anaerobia, Ilha de Páscoa, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 1 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 380 p. – (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5), 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2. ed. ver. e ampl. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, v. 5, 2007. 377 p.4

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTES, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resour. Conserv. Recycl.** V. 27, 57 – 71, 1999.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2ed. Weinheim: VCH. 2003.

COSTA, A. V.; GUMIERI, A. G.; BRANDÃO, P. R. Interlocking concrete blocks produced with sinter feed tailings. **Ibracon Structures and Materials Journal**, São Paulo, v. 7, n. 2, 2014.

CRISTIANO, D. M. **Remoção de H₂S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DA SILVA, L.F. **Avaliação e modelagem da absorção de H₂S do gás natural em coluna de leite estagnado**. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRGN. Natal / RN. Setembro de 2013.

DA SILVA, L. F. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

DA SILVEIRA, B.I. (1996). **Cinética Química das Reações Homogêneas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo.

DE SALES, P.F.; BERTOLI, A.C.; PINTO, F.M.; MAGRIOTIS, Z.M. **Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial**. Rev. Virtual Quim., 2015.

D 2866-1994: **Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. 1999.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an Introduction**. 2nd edition. Germany: Wiley VCH. 2011.

DE OLIVEIRA, R. S.; PALÁCIO, S. M.; DA SILVA, E. A.; MARIANI, F. Q.; REINEHR, T. O. **Briquettes production for use as power source for combustion using charcoal thin waste and sanitary sewage sludge**. Environmental Science and Pollution Research, v.24, n.11, p.10778-10785, 2017.

DUARTE, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

EPA - Environmental Protection Agency. **Design Manual – Odor and Corrosion in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants**. Center for environmental Research Information, U.S., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/1-85/018, 1985.

ESTRADA, J. M.; KRAAKMAN, N. J. R.; LEBRERO, R.; MUNOZ, R. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement Technologies. **Biotechnology Advances**, v.30, n.6, p. 1354-1363, nov-dez 2012.

FARIA, R. A. P. **Avaliação do potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto – estudo de caso**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

FELIX, F.T.R.M. **Analisar a capacidade adsorptiva da algaroba (*Prosopis Juliflora*) na remoção do corante azul de metileno**. Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Campo Grande. Pombal – PB, 2019.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FORTI, E.Z. **Influência da cal hidratada nas características da argamassa de revestimento realizada em obra**. Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário UNIVATES. Lajeado, junho de 2017.

FRANGUELLI, F. P. **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco *in natura* (*Cocos nucifera*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

FROEHLICH, P.L.; MOURA, A.B.D. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e tendências**. Ano 13 – Vol. 9 – Nº1 – 1ª Sem. 2014.

FURUYA, E. G.; CHANG, H. T.; MIURA, Y.; NOLL, E. A. Fundamental analysis of the isotherm for adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Sep. Purif. Technol.**, v. 11, n. 2, p. 69-79, 1997.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA; S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. **Theoretical**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 47, p. 755-765, 1974.

GLÓRIA, Roberto Meireles. **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. 2009. 83 f. Dissertação (Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 4, 1982.

GRASEL, A. M. **Determinação de sulfeto de hidrogênio nas proximidades de estações de tratamento de esgoto em Curitiba-PR, Brasil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Tese de doutorado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN. Outubro de 2011.

GUIMARÃES, I.S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o Método de Boehn**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. João Pessoa – PB. 2006.

GUZMAN MERCADO, Álvaro. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. 2010. 1124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Orientação: Paulo Belli Filho Florianópolis, 2010.

HORIKAWA, M.S. et al. **Chemical absorption of H₂S for biogas purification**. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, Maringá, v. 21, n. 3, p.415-422, jul./set. 2004.

IWT - INSTITUT FÜR WÄRMETECHNIK. *Endbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas*. GRAZ, Österreich, 2006.

JABIT, N. B. *The production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process*. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência), 2007.

JAGUARIBE, E. F.; et al. *The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V. 22, Nº 1, São Paulo Jan./Mar. 2005.

JOORABCHIAN, S. M. **Durability of concrete exposed to sulfuric acid attack**. Theses and dissertations. Paper 1486. 2010.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; AMARAL, A.C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das Produções Agropecuária e Agroindustrial – Sbera. 2019.

LESSA, R.S.F. **Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano**. Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Fortaleza, 2018.

LI, H. **Selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide from syngas**. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2008.

LIMA, R.V. **Carvão ativado de resíduos de *Tectona grandis***. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção de título de Mestre. Lavras / MG, 2015.

LUCENA, L.M. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental do Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental. Caruaru, 2018.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. **Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, Resende, p. 612-618, 2005.

MATOS, B. M. **Gás Sulfídrico nas Redes de Águas Residuais**. Projeto (Pós-graduação em Tecnologia e Gestão da Construção) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, 2012.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Operations of Chemical Engineering**. 5 ed. McGraw-Hill: International Editions. 1993.

MENEZES, R. L. C. B. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H₂S do biogás**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MERCADO, A.G. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Novembro, 2010.

MIDAS COM. EVOQUA Water technologies. ES – MIDAS – D5 -0717. 2017.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baia (*cocos nuciferalinn*) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes.** 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo do caju: estado de batelada e coluna de leito fixo.** Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária. 2014. 256 p.

NASCIMENTO, I. J.; STELA, E. R. Produção de carvão ativado a partir da moinha de carvão vegetal. **Anais Eletrônico do IX EPCC**, n. 9, p. 4-8, 2015.

NAKAJIMA, H. *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling.* 2013. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-advances-in-sustainable-energyand-environment-oriented-numerical-modeling>> Acesso em: 13/05/2020.

NEVES, H.J.P. **Avaliação experimental e modelagem do processo de remoção de corante têxtil remazol preto B da fase aquosa por adsorção com carvão ativado.** Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

NOBRE, E.M.G. **Estudo experimental da condutividade hidráulica de solo argiloso compactado: contaminação por gasolina.** Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Recife. Setembro, 2014.

NOVAES, R.F.V. 1980. *Microbiology of anaerobic digestion.* São Paulo: CETESB. 13p. apud QUARESMA, M.Y. do V. 1992.

NUNES, C.A; GUERREIRO, M.C. *Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers*. Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 472-476, 2011.

OLIVEIRA, A. P.; FARIA. R.B. **Ordens não inteiras em cinética química**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Quim. Nova, Vol. 33, No. 6, 1412-1415, 2010. Rio de Janeiro – RJ, Brasil

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para a remoção de azul de metileno em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA, L. R. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. Dissertação (Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PADILLA, E.R.D.; PIRES, I.C.S.A.; YAMAJI, F.M.; FANDINO, J.M.M. **Produção e Caracterização Físico-Mecânica de Briquetes de Fibra de Coco e Palha de Cana-de-Açúcar**. Rev. Virtual Quim., 2016.

PAIVA, T. M.N. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Fevereiro de 2011.

PENNA, R. M. **Queda livre**. Relatório – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium Occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal / RN. Fevereiro/2017.

PINHEIRO, D. M. **Influência da velocidade de recirculação no tratamento anaeróbio de esgoto sintético em biorreator operado em batelada sequencial contendo biomassa granulada**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2006.

PINHEIRO, R. S. **Remoção de sulfeto em biogás utilizando nanopartículas de óxido de ferro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

PIZA, A.V.T. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona**. Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2008.

PRICE, E.C.; CHEREMISINOFF, P.N. **Biogas: production and utilization**. New York: Ann Arbor Science. 1995.

PORTARIA ANP Nº 104, de 08 de julho de 2002.

PORPINO, Karina Karla Pacheco. Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. 2009. 90f Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

PORTELLA, M.O, 2015, “Efeitos colaterais da mineração no meio ambiente”, **Revista Brasileira de Políticas Públicas**, v.5, n.3.

RESOLUÇÃO, CONAMA Nº 01/86. **O estudo do impacto ambiental**. 23 de janeiro de 1986.

RESOLUÇÃO, CONAMA N.º 003 de 28 de junho de 1990.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - Estudos em batelada e coluna de leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROCHA, R. A. **Avaliação de desempenho de sequestrantes de H₂S para offloading**. Projeto (conclusão do curso de Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

RUBIO, B., IZQUIERDO. M. T., SEGURA. E., “*Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes*”, *Carbon*, v. 37, n. 11, pp. 1833–1841, Jan. 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons. 1984.

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade**. 2007.

219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, Itajubá, 2007.

SAMPAIO, C. D. C. **Análise da viabilidade do uso de adsorvente à base de lodo proveniente da estação de tratamentos de efluentes na remoção de sulfeto de hidrogênio de corrente gasosa.** Dissertação (Pós-graduação em hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SANTOS, L. K. **Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita.** Projeto (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

SANTOS, T. G (2018). **Reaproveitamento de rejeitos de minério de ferro e ouro com base em uma caracterização tecnológica e geoambiental.** Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM312/18, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 91 p.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCÓTTA, J. **Avaliação e otimização de uma estação de tratamento de esgoto com sistema fossa e filtro de um município da serra gaúcha.** Lajeado: 2015.

SEVERO, C.B. **Aproveitamento de rejeito de minério de ferro para fabricação de tijolos cerâmicos.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG. Araxá / MG, 2019.

SILVA¹, A.M. L. **Estudo de produção e aplicação de cloreto férrico obtido de rejeito de mineração de ferro no tratamento de esgoto sanitário.** Dissertação submetida ao Programa de PósGraduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI. Itajubá, 2019.

SILVA², M.P. **Elaboração de nanocompositos magnéticos à base de biopolímeros para adsorção seletiva de poluentes.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, como requisito para a obtenção do título de Doutor. Brasília – DF, 2019.

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

SILVA, M. N. C.; OLIVEIRA, R.; CEBALLOS, B. S. O.; GUERRA, A. B.; AQUINO, S. F.; LIBANIO, M. **Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.

SOUZA, C.C. **Incorporação de resíduo sólido proveniente do processo de remoção de H₂S no tratamento de gás natural em cerâmica vermelha**. Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro– UENF. Campos dos Goytacazes / RJ Dezembro – 2017.

SOUZA, V. M. **Estudo de sequestrastes de H₂S para sistemas de produção de óleo e gás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

TEIXEIRA, S. R.; PENA, A. F. V.; MIGUEL, A. G. **Briquetting of charcoal from sugarcane bagasse fly ash (scbfa) as an alternative fuel**. Waste management, v.30, n.5, p.804-807, 2010.

TSUTIYA, M.T; SOBRINHO, P.A. 2000. 547 f. **Coleta e transporte de esgoto sanitário**. 2ª ed. – São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

TOTH, J. *State Equations of the solid-gas Interface layers*. Acta Chem. Acad. Hung., v. 69, p. 311-328. 1971.

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2010.

YANEVA, Z. L.; KOUMANOVA, B. K.; GEORGIEVA, N. V. Linear and Nonlinear Regression Methods for Equilibrium Modelling of *pp*-Nitrophenol Biosorption by *hizopusoryzae*: Comparison of Error Analysis Criteria. **Research Article**, Bulgaria, v. 2013, p. 1-10, 2012.

YASYERLI, S.; AR, I.; DOGU, T. Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 86, p. 2736-2746, 2007.

APÊNDICE A – ANÁLISES LABORATORIAIS

a) Análise granulométrica

A norma utilizada para o processo foi a NBR NM 248 (2003). Em laboratório, o método mais usual de uma análise granulométrica é o peneiramento. A análise granulométrica consiste na passagem do material sólido para uma série de peneiras de acordo com o padrão da ABNTMB 3412, seguindo em ordem crescente de malha. Utilizou-se as peneiras do tipo TYLER de malhas 8, 30, 40, 50, 100 e 200 mesh com diferentes aberturas (12,5 mm, 9,5 mm, 6,30 mm, 4,75 mm, 2,36 mm, 1,18 mm, 0,59 mm, 0,427 mm, 0,297 mm; 0,149mm, 0,075 mm e por último o fundo) dispostas em forma de pilha nesta ordem de modo que cada peneira inferior possua uma abertura menor que as superiores. O recipiente colocado abaixo da pilha constando as peneiras é denominado de fundo e o mesmo não possui perfurações e é utilizado como um coletor de finos. O produto adsorvente foi colocado na parte superior do conjunto de peneiras e, em seguida, este conjunto de peneiras foi agitados por um tempo de 15 minutos e uma frequência de 15 Hz através de um agitador de peneiras eletromagnético, para peneiras circulares. Após o processo pesou-se cada amostra retira na peneira e as acondicionou em recipientes plásticos, que logo em seguida foram postas em um dessecador para os próximos experimentos.

A análise granulométrica de um material é dada a partir da determinação de faixas de tamanhos das partículas presente no composto e pode ser explanada como uma porcentagem de sua massa. Quando se refere ao tamanho das partículas normalmente se usa o termo “diâmetro equivalente da partícula”, isso devido as partículas não serem esféricas, como exemplo tem-se o solo (SILVA, 2013). A Figura A.1 apresenta a escala granulométrica adotada pela ABNT 6502/95 para definir a nomenclatura das partículas.

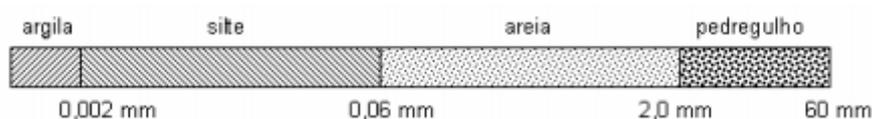


Figura A.1 - Escala granulométrica para determinação da granulometria das partículas

Fonte: ABNT 6502/95

Para auxiliar na identificação das características da curva granulométrica, deve-se analisar três parâmetros: o diâmetro efetivo (D_{ef} ou D_{10}), o coeficiente de uniformidade (C_u) e o coeficiente de curvatura (C_c) (SILVA, 2013).

O diâmetro efetivo (D_{ef} ou D_{10}) é correspondente a 10% em peso total de todas as partículas que se encontram menores do que ele. O valor correspondente também é usado para informações de cálculo de permeabilidade, utilizado para dimensionar filtros e drenos (SILVA, 2013). Para Cândido (2019), pode-se fazer uso da Equação (A.1) para calcular o diâmetro efetivo (D_{ef} ou D_{10}).

$$D_{ef} (mm) = \frac{\sum R \cdot N}{100} \quad (\text{A.1})$$

Onde: R é o valor que ficou retido na peneira e N é a abertura média referente a cada fração de peneiras.

O coeficiente de uniformidade (C_u) indica a falta de uniformidade do material, onde quanto menor for o coeficiente de uniformidade, maior é a inclinação da curva granulométrica e mais graduado o material. A Equação (A.2) permite determinar o coeficiente de uniformidade (C_u) (SILVA, 2013).

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (\text{A.2})$$

Para Silva (2013), um material é muito uniforme quando ($C_u < 5$), mediante uniforme quando seu valor encontra na faixa de ($5 < C_u < 15$) e desuniformes quando ($C_u > 15$).

O coeficiente de curvatura (C_c) é responsável por determinar se um solo é ou não bem graduado e para ser bem graduado se encontram entre $1 < C_c < 3$, podendo ser determinado por meio da Equação (A.3) (SILVA, 2013).

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{(D_{10} \cdot D_{60})} \quad (\text{A.3})$$

b) Determinação do pH

A determinação do pH nas amostras do produto adsorvente foi efetuada seguindo os procedimentos descritos na ASTM D 3838-80 (1999), consistindo-se em um método potenciométrico.

Inicialmente, uma amostra de 10 g do produto adsorvente foi pesada em uma balança analítica de precisão e em seguida foi colocada em um béquer de 250 mL e adicionou-se 100

mL de água destilada. A amostra foi aquecida a uma temperatura de 90°C e agitada por 15 min \pm 10 s e em seguida filtrada em papel filtro. A amostra foi resfriada até atingir uma temperatura de 50°C e determinado o pH a 25°C em um pHmetro de bancada. O ensaio foi feito em triplicata.

Os valores de pH variam de 0 a 14. Se os valores do pH forem menores que 7 são considerados ácido e os valores acima de 7 considerados básico.

c) Determinação do teor de cinza

A determinação do teor de cinza das amostras do produto adsorvente foi obtida aplicando a norma ASTM D 2866-94 (1999).

Inicialmente, secou-se quatro cadinhos de porcelana em mufla a uma temperatura de 650°C \pm 25°C por um período de tempo de uma hora. Em seguida, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Logo após, os cadinhos foram pesados em uma balança analítica de precisão e, assim, determinou-se suas massas.

Massas de aproximadamente 10 g de produto adsorvente foram secas em estufa a uma temperatura de 150°C \pm 5°C por 3 h e, em seguida, os cadinhos foram retirados da estufa e colocados no dessecador. Depois de secos até atingirem a temperatura ambiente, pesou-se 1 g dos produtos adsorventes restantes em cada cadinho. Os cadinhos foram levados novamente para a mufla à 650°C \pm 25°C por 8 h. Em seguida, os cadinhos foram transferidos para o dessecador e suas massas determinadas em balança analítica de precisão.

Para o cálculo do teor de cinzas foi utilizada a Equação (A.4).

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa sólidos restantes} \cdot 100}{\text{massa inicial da amostra (g)}} \quad (\text{A.4})$$

d) Densidade aparente

A densidade aparente nas amostras do produto adsorvente foi obtida através do procedimento descrito na NBR 12076 (ABNT/1991). Inicialmente uma amostra suficiente do produto adsorvente capaz de preencher uma proveta de 100 mL, foi pesada em uma balança analítica de precisão. Em seguida, a amostra foi colocada em uma proveta até atingir 100 mL e encaminhada para a estufa à temperatura de 130°C \pm 5°C por 3 h. Após este período, a proveta

foi retirada e colocada em dessecador até de atingir a temperatura ambiente. Em seguida, pesou-se a mesma em balança analítica, obtendo-se a massa do produto adsorvente.

Posteriormente, as amostras foram compactadas na proveta, batendo o fundo da proveta numa superfície de madeira ou borracha, e anotou-se o volume ocupado pelo material adsorvente. A densidade aparente foi determinada através da Equação (A.5).

$$p_a = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{A.5})$$

onde:

- p_a = densidade aparente (g/mL);
- m_1 = massa da proveta (g);
- m_2 = massa do adsorvente somada a massa da proveta (g);
- V = volume determinado após a compactação do material (mL ou cm³).

e) Número de iodo

O número de iodo foi realizado de acordo com procedimentos descritos na MB 3410 (ABNT/1991). Primeiramente, 10 g do produto adsorvente foram passados em uma peneira ABNT n° 355, até que 95% ou mais passasse pela mesma. O produto adsorvente que passou pela peneira foi mantido em estufa para a secagem à 130 ± 5 °C durante 3 h e, posteriormente, resfriados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, pesou-se 1,0 g da amostra e as mesmas foram acondicionadas em um Erlenmeyer de 250 mL junto com 10 mL de solução de ácido clorídrico na proporção de 1:5 e agitou-se até que a amostra ficasse úmida.

O Erlenmeyer foi levado para uma chapa pré-aquecida onde solução de ácido clorídrico foi aquecida até seu ponto de ebulição por 30 s e, então, retirou-se o Erlenmeyer da chapa e deixou-se que o mesmo fosse resfriado a temperatura ambiente.

Em seguida, acrescentou-se 100 mL de solução de iodo 0,1 N padronizada, fechou-se o frasco e agitou durante 30 s. O conteúdo do Erlenmeyer foi filtrado em papel de filtro qualitativo Ø 18,5 cm.

Os primeiros 25 mL filtrados foram rejeitados. Do filtrado, pipetou-se 50 mL para serem titulados com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada até atingirem uma coloração levemente amarelada.

Após, foi adicionado 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e prosseguiu a titulação até que a coloração azul ficasse incolor. Anotou-se então, o volume total utilizado da solução de tiosulfato de sódio na titulação e, em seguida, realizou-se os cálculos através da Equação (A.6).

$$i = \frac{A - (2,2 \cdot B \cdot V)}{M} \quad (\text{A.6})$$

Onde:

- i = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg de I_2g^{-1});
- A = normalidade da solução titulada x fator de correção da solução x 12693;
- B = normalidade da solução titulante x fator de correção da solução x 126,93;
- V = volume total utilizado de tiosulfato de sódio 0,1 N (mL);
- M = massa da amostra do produto adsorvente utilizada (g).

Para a determinação da normalidade do filtrado residual utiliza-se a Equação (A.7).

$$C = \frac{B \cdot V}{50} \quad (\text{A.7})$$

Onde:

- C = normalidade do filtrado residual
- B_1 = normalidade da solução titulante x fator de correção da solução;
- V = volume total utilizado de tiosulfato de sódio 0,1 N (mL);

O valor de C deve encontrar-se na seguinte faixa $0,0080 < C < 0,0335$ N. Caso contrário o experimento deveria ser repetido com variações da massa do produto adsorvente usada. No caso de ser menos que 0,0080, deve-se usar uma massa menor. No caso de ser maior que 0,0335

N, deve-se usar uma massa maior. Após encontrado o valor de C obtinha-se o valor de D (fator de correção) através da Tabela A.1.

Para a determinação do número de iodo foi utilizado a Equação (A.8).

$$I = i \cdot D \quad (\text{A.8})$$

Onde:

- i = número de iodo sem o fator de correção;
- D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado pela Tabela A.1.

O processo foi descrito como na Figura A.2.

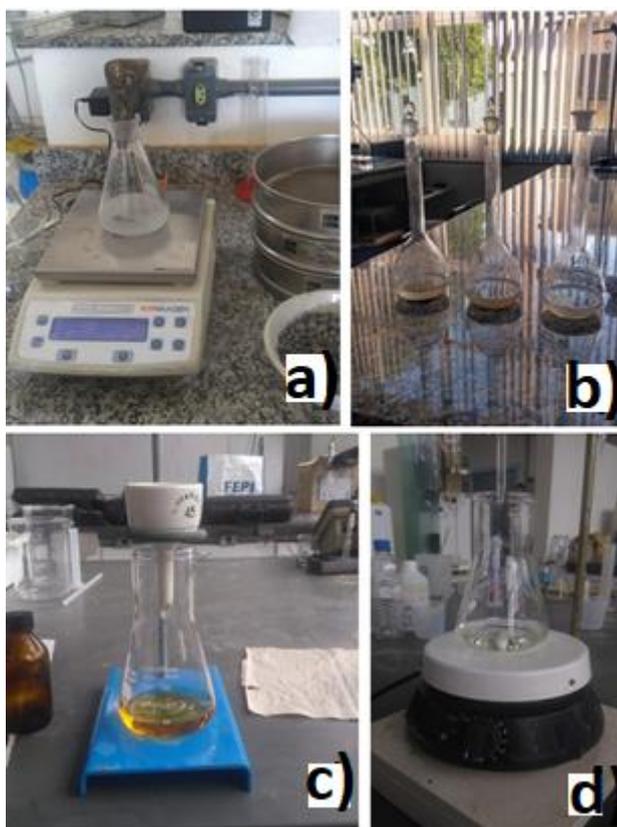


Figura A.2- a) Amostra (1g) no Erlenmeyer; b) Amostra com HCl; c) Titulados com solução de tiosulfato de sódio; d) Coloração incolor.

Fonte: o autor (2020).

a) Superfície química

A análise da superfície química dos produtos adsorventes foi realizada através do método de Boehm (apud GUIMARAES, 2006), no qual os grupos funcionais foram determinados por neutralização básica e posterior titulação.

b) Determinação de grupos básicos

Em uma amostra de 1,0 g de produto adsorvente, adicionou-se 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, e agitou-se a temperatura ambiente por 24 horas em recipiente tampado (com filme plástico), como a (A.9). Uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulado com solução padrão NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando a fenolftaleína como indicador. Realizou-se um branco em duplicata, seguindo o mesmo procedimento, porém sem adição do produto adsorvente. E para o cálculo dos grupos segue a Equação (A.9).

$$mEq = \frac{(V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am}))}{V_{al}} \quad (A.9)$$

Onde:

- V_b = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação do branco (mL);
- V_{am} = volume da solução padrão de NaOH gastos na titulação da amostra (mL);
- V_t = volume da solução de HCl utilizada no experimento (mL);
- V_{al} = Volume da alíquota do filtrado utilizado no experimento (mL);
- N_b = concentração da solução de NaOH (mEq L⁻¹) (massa molar pelo número de hidroxilas que libera).

Para calcular a quantidade de grupos por grama de produto basta dividir pelo valor da massa da amostra usada, M_c. Foram analisadas três amostras.

Tabela A.1- Fator de correção.

(C)	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006	0,0007	0,0008	0,0009
0,0080	1,1625	1,1613	1,1600	1,1575	1,1560	1,1538	1,1513	1,1500	1,1475	1,1463
0,0090	1,1438	1,1425	1,1400	1,1375	1,1363	1,1350	1,1325	1,1300	1,1288	1,1275
0,0100	1,1250	1,1238	1,1225	1,1213	1,1200	1,1175	1,1163	1,1150	1,1138	1,1113
0,0110	1,1100	1,1088	1,1075	1,1063	1,1038	1,1025	1,1000	1,0988	1,0975	1,0963
0,0120	1,0950	1,0938	1,0925	1,0900	1,0888	1,0875	1,0863	1,0850	1,0838	1,0825
0,0130	1,0800	1,0788	1,0775	1,0763	1,0750	1,0738	1,0725	1,0713	1,0700	1,0688
0,0140	1,0675	1,0663	1,0650	1,0625	1,0613	1,0600	1,0588	1,0575	1,0563	1,0550
0,0150	1,0538	1,0525	1,0513	1,0500	1,0488	1,0475	1,0463	1,0450	1,0438	1,0425
0,0160	1,0413	1,0400	1,0388	1,0375	1,0375	1,0363	1,0350	1,0333	1,0325	1,0313
0,0170	1,0300	1,0288	1,0275	1,0263	1,0250	1,0245	1,0238	1,0225	1,0208	1,0200
0,0180	1,0200	1,0188	1,0175	1,0163	1,0150	1,0144	1,0138	1,0125	1,0125	1,0113
0,0190	1,0100	1,0088	1,0075	1,0075	1,0063	1,0050	1,0050	1,0038	1,0025	1,0025
0,0200	1,0013	1,0000	1,0000	0,9988	0,9975	0,9975	0,9963	0,9950	0,9950	0,9938
0,0210	0,9938	0,9925	0,9925	0,9913	0,9900	0,9900	0,9888	0,9875	0,9875	0,9863
0,0220	0,9863	0,9850	0,9850	0,9838	0,9825	0,9825	0,9813	0,9813	0,9800	0,9788
0,0230	0,9788	0,9775	0,9775	0,9763	0,9763	0,9750	0,9750	0,9738	0,9738	0,9725
0,0240	0,9725	0,9708	0,9700	0,9700	0,9688	0,9688	0,9675	0,9675	0,9663	0,9663
0,0250	0,9650	0,9650	0,9638	0,9638	0,9625	0,9625	0,9613	0,9613	0,9606	0,9600
0,0260	0,9600	0,9588	0,9588	0,9575	0,9575	0,9563	0,9563	0,9550	0,9550	0,9538
0,0270	0,9538	0,9525	0,9525	0,9513	0,9513	0,9513	0,9506	0,9500	0,9500	0,9488
0,0280	0,9488	0,9475	0,9475	0,9463	0,9463	0,9463	0,9450	0,9450	0,9438	0,9438
0,0290	0,9425	0,9425	0,9425	0,9413	0,9413	0,9400	0,9400	0,9394	0,9388	0,9388
0,0300	0,9375	0,9375	0,9375	0,9363	0,9363	0,9363	0,9363	0,9350	0,9350	0,9346
0,0310	0,9333	0,9333	0,9325	0,9325	0,9325	0,9319	0,9313	0,9313	0,9300	0,9300
0,0320	0,9300	0,9294	0,9288	0,9288	0,9280	0,9275	0,9275	0,9275	0,9270	0,9270
0,0330	0,9263	0,9263	0,9257	0,9250	0,9250					

Exemplo: C = 0,0130 - fator de correção (D) = 1,0775

Fonte: ABNT (1991d).

c) Teor de umidade

A determinação do teor de umidade dos produtos adsorventes foi obtida pelos procedimentos descritos na norma ASTM D 2867-04. Inicialmente pesou-se 2 g de produto adsorvente após o mesmo passar por uma peneira de nº 50 e 5g quando as amostras não passaram pela mesma peneira. Determinou-se a massa do béquer de 50 mL, das amostras de produto adsorvente e do conjunto béquer-material adsorvente. Em seguida, o béquer contendo a amostra foi encaminhado para a estufa à $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas em dessecador contendo sílica gel até atingir a temperatura ambiente e novamente foi pesado afim de determinar sua massa. A determinação do teor de umidade foi feita pela Equação (A.10).

$$\text{TU (\%)} = \frac{(\text{TFSA} - \text{TFSE}) \cdot 100}{\text{TFSE}} \quad (\text{A.10})$$

Onde:

- TU = teor de umidade (%);
- TFSA= produto seco ao ar (g);
- TFSE =produto seco na estufa (g);

d) Índice de resistência ao impacto

O índice de resistência ao impacto (IRI) dos materiais pode ser realizado através da queda livre de um produto adsorvente a uma certa altura ($H_0 = 0$), onde o mesmo cai sob a ação da gravidade. Durante o lançamento vertical, o corpo é lançado com uma velocidade inicial e a aceleração da gravidade é o único fator atuante (PENNA, 2012).

Os materiais utilizados para o processo foram uma trena e uma pedaço de madeira (conhecendo a sua altura usou-se como base para o lançamento do material). Deste teste, obtiveram-se os dados de resistência ao impacto referente à sua respectiva altura de 2 m da qual o material foi solto. Passo para a realização das medidas (PENNA, 2012):

- a) Determinou-se a altura da madeira por meio de uma trena (2,0 m de altura);
- b) Soltou-se a partir da H_0 o corpo;
- c) Anotou-se o número de vezes que foi necessário soltar o corpo (H_0) contra o solo;
- d) Anotou-se o número de pedaços em que o corpo se desfez.

Para o cálculo do índice de resistência ao impacto dividiu-se o número de vezes em que soltou o briquete contra o piso de concreto (A) pelo número de partes em que o briquete se quebrou na colisão (B), como na Equação (A.11).

$$IRI = \frac{A}{B} \times 100 \quad (\text{A.11})$$

e) Resistência a compressão

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM E9 /2017, do qual consistiu na aplicação de carga uniaxial de compressão que foi distribuída ao longo do corpo de prova do produto sintetizado. Os corpos de prova em formato cilíndrico foram confeccionados com a mesma porcentagem utilizada para a confecção dos produtos adsorventes. Usou-se 2 g do produto adsorvente para a confecção de cada corpo de prova. Durante a confecção dos corpos de prova, o produto adsorvente iniciou um comportamento elástico, próximo a uma deformação plástica, porém não chegou a endurecer. No momento do ensaio alguns cuidados foram tomados a fim de evitar o atrito entre o corpo de prova e as placas do equipamento e, também, de balancear o posicionamento da amostra no equipamento, sendo necessário centralizar o material para que o esforço de compressão fosse distribuído uniformemente sobre o corpo de prova. A Figura A.3 mostra o processo de construção dos corpos de prova.



Figura A.3 - a) Confeção dos *pellets*; b) Formação do corpo de prova; c) Compressão do corpo de prova e; d) Corpo de prova.

Fonte: o autor (2020).

A NBR 14432 (ABNT, 2001), fornece uma Tabela A.2 onde se pode classificar a amostra em curta, média ou longa.

Tabela A.2 – Classificação da amostra

Amostra	Diâmetro (D)	Comprimento (L)	Aproximadamente L/D
	mm	mm	
Curta	76,71	66,04	0.8
	33,53	66,04	2.0
Média	33,53	99,06	3.0
	51,31	160,02	3.0
	64	198,12	3.0
	76,71	223,52	3.0
Longa	51,31	414,02	8.0
	81,79	320 min	10.0

Fonte: adaptado da NBR 14432 (ABNT, 2001).

De acordo com a NBR 14432 (ABNT, 2001), as amostras curtas são utilizadas em materiais com metais rolantes, onde fazem o uso de placas para carregar a carga superior à sua

superfície. As amostras de comprimento médio são usadas a fim de encontrar as propriedades de resistência à compressão geral dos materiais metálicos. As amostras longas devem ser adaptadas para determinar o módulo de elasticidade na compressão de materiais metálicos, sendo as amostras com relação L/D de 1,5 ou 2,0 cm as mais favoráveis para se determinar a resistência a compressão dos materiais. Foi aplicado uma carga de 1 tonelada sobre a confecção de cada corpo de prova.

f) Área superficial com azul de metileno

O corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) foi utilizado durante o processo a fim de determinar a área de adsorção do produto adsorvente. Inicialmente, a solução foi preparada pela dissolução precisa do corante em água deionizada em concentrações de amostras diferentes. Foi associado uma concentração de 0,5 (mg/L) de AM em cada frasco contendo a água deionizada e em seguida seguiu-se para as correções dos pH's. A apresenta a concentração de AM que foi colocada em cada frasco.

Tabela A.3 - Concentração de Azul de Metileno.

Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentração (mg/L)	10	25	50	75	100	5	17,5	40	64	90
Volume AM	0,5	1,25	2,5	3,75	5	0,25	0,87	2	3,2	4,5

Fonte: o autor (2020).

Para se fazer os ajustes dos pH's adicionou-se soluções de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹) e, em seguida, mediu-se o pH das amostras por meio de um pHmetro, equipamento equipado com eletrodo de vidro combinado, e em seguida mediu a sua absorvência através de um espectrofotômetro da Biospectro.

Para o ensaio de adsorção, massas de produto adsorvente foram adicionados a solução de corante com a concentração e pH conhecidos em erlenmeyeres. Foi feito a correção dos pH's das amostras iniciais fazendo a adição de NaOH (0,1 M) e H₂SO₄ (0,1 M). Após a correção dos pH's as amostras dos dez frascos foram colocadas em erlenmeyeres e conduzidos a uma mesa agitadora (Marca SHAKER, 2540), sob agitação constante de 100 ciclos/min, por um tempo de 12 horas, a temperatura ambiente de 25 °C. Em seguida sequenciou os erlenmeyeres levando em consideração as cores de cada frasco, do azul mais claro ao mais forte.

Posteriormente, encaminhou-se as amostras até uma centrífuga Sislab, modelo Twister com agitação de 2500 rpm para separação de resíduos sólidos da parte líquida. A concentração residual foi determinada usando valores de absorvência medidos antes e após o tratamento com comprimento de onda que foi definido por varredura no espectrofotômetro Hachuv-vis, modelo DR 5000 com cubeta de quartzo e passo ótico de 1 cm. A Figura A.4 mostra o processo realizado para a determinação da área superficial de azul de metileno.



Figura A.4 - a) Agitador de Azul de Metileno (12 h); b) Sequência de cores pós adsorção de azul de metileno.

Fonte: o autor (2020).

Após o decorrido o tempo, as amostras foram filtradas e novamente levadas até o aparelho de espectrofotometria para verificar o valor de absorvência do azul de metileno.

ANEXO

O processo de moagem do material clínquer foi realizada por meio de um moinho de bolas e, posteriormente, peneirado na peneira #200 (abertura igual a 0,076 mm). O moinho de bolas (Figura A.5) é um dispositivo composto por um cilindro de moagem com diâmetro de 7,5 cm que, através da rotação, promove a colisão de esferas, responsável pela quebra do material desejado, reduzindo-a em partículas menores e homogeneizando a mistura.

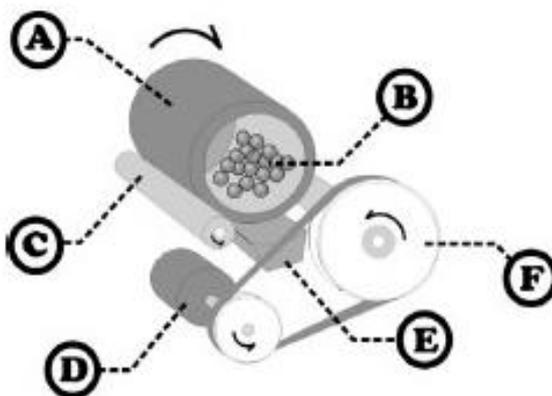


Figura A.5 - a) Jarro de moagem; b) Meio de moagem (esferas); c) Rolos; d) Motor; e) Correia e; f) Polia.

Fonte: <http://quimicanova.sbq.org.br/>.