



Nuno André Morgado

Licenciatura em Engenharia do Ambiente

Adsorventes renováveis para a dessulfurização de biogás

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientadora:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento
da UNL-FCT

Coorientador:

Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar
da UNL-FCT

Júri:

Presidente: Professora Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2018

Nuno André Morgado

Licenciatura em Engenharia do Ambiente

Adsorventes renováveis para a dessulfurização de biogás

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientadora:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento da UNL-FCT

Coorientador:

Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL-FCT

Júri:

Presidente: Professora Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo

Setembro 2018

Adsorventes renováveis para a dessulfurização de biogás

Copyright © Nuno André Morgado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“What you get by achieving your goals is not as important as what you become by achieving your goals.”

- Johann Goethe

Agradecimentos

A realização deste trabalho mostrou ser uma experiência marcante na minha vida, sendo o culminar do meu percurso académico e dos conhecimentos adquiridos ao longo do tempo. Antes de decidir fazer o mestrado, tinha noção de que realizar uma dissertação não seria fácil, e seria necessária coragem e empenho para superar os desafios impostos, mas só passando pela experiência de fazer uma dissertação, que realmente se pode compreender o quão exigente é a nível pessoal. Porém a ansiedade, o mau humor e o desespero de quem se esforça para elaborar uma dissertação não afeta o próprio, mas também os que o rodeiam. Desde já agradeço a todos, do fundo do meu coração, que contribuíram para a elaboração desta dissertação e que me incentivaram a terminá-la, nomeadamente:

À orientadora, Doutora Maria Bernardo, pela extraordinária ajuda, pelo apoio incontestável na elaboração desta dissertação, pela excelente qualidade de orientação e pela imensa paciência que teve para me tolerar, mostrando-se sempre disponível para me guiar no trabalho da dissertação.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa por me ter aceito no grupo de trabalho e disponibilizado a oportunidade de realizar este tema de mestrado, estando sempre disponível para me ajudar e guiar ao longo deste percurso.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, por aceitar ser o meu coorientador, por ter facultado a oportunidade de frequentar o Mestrado de Engenharia de Energias Renováveis e por ter demonstrado disponibilidade para ajudar ao longo do curso académico.

Aos alunos de doutoramento, Elena Surra e Diogo Dias, pela ajuda a interpretar resultados laboratoriais, pelo apoio laboratorial disponibilizado e pela boa disposição.

Aos colegas de mestrado com que tive o prazer de trabalhar, Alexandre e Catarina, pelos bons momentos e bom humor que proporcionaram e pela ajuda que disponibilizaram ao longo meu trabalho de dissertação.

Ao colega Miguel Nogueira pelo precioso auxílio que deu ao longo do trabalho laboratorial, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer da dissertação e por se mostrar sempre disponível para me ajudar.

Às assistentes de laboratório, Rita, Rosa e Palmilha por garantirem a boa qualidade do funcionamento laboratorial e pelo auxílio no laboratório.

À amiga Sofia que juntamente com o Alexandre ajudou a lidar com as dificuldades do trabalho, pelos momentos que se proporcionaram na companhia deles e por puder partilhar com eles os obstáculos que surgiram ao longo da dissertação.

Aos meus amigos Pato, Vasco, Fábio, Diogo e André pelos momentos de descontração que ajudaram a diminuir o estresse do trabalho da dissertação.

Ao meu irmão Filipe, que sempre se preocupou comigo, mostrando-se disponível para ajudar no que fosse possível e pelos bons momentos de distração que proporcionou, bem como o apoio e a amizade partilhada com ele ao longo da minha vida.

Aos meus pais pela ótima educação que me deram, pelo esforço e sacrifício que fizeram para poder ter uma vida melhor, por suportarem os meus estudos, por me incentivarem a ser uma pessoa melhor e a seguir em frente, por nunca deixarem de acreditar em mim e por nunca me limitarem nas minhas escolhas, tanto a nível pessoal como académico.

Aos meus tios pelo suporte que demonstraram ao longo da minha vida e por nunca deixarem de acreditar em mim.

Aos meus avós, pela sabedoria transmitida, pelo suporte dado na minha vida, pelos momentos de felicidade, de alegria e de afeto, e por sempre acreditarem em mim e me incentivarem a não desistir.

Este trabalho recebeu suporte financeiro do Laboratório Associado para a Química Verde - Tecnologias Limpas e Processos (LAQV-Requimte).

Este trabalho de dissertação de mestrado foi desenvolvido no âmbito do trabalho de doutoramento da aluna Elena Surra, do Programa Doutoral em Bioenergia, pelo que uma parte da informação anteriormente obtida pela doutoranda foi gentilmente cedida pela mesma para a realização da presente dissertação.

Resumo

O biogás é um biocombustível de elevado potencial para a descarbonização e combate às alterações climáticas. No processo de *upgrading* do biogás para a remoção de CO₂, é fundamental a realização de um pré-tratamento para remover certos contaminantes, entre eles o H₂S, que causam problemas nos equipamentos. Existem diversos métodos para remover o H₂S, entre os quais o método de adsorção através de carvões ativados, em foco na presente dissertação.

Nesta dissertação estudou-se o desempenho de carvões ativados resultantes de resíduos de biomassa como o caroço de azeitona, carolo de milho e digerido (subproduto da digestão anaeróbia) na remoção de H₂S a partir de uma corrente de biogás real. O desempenho dos carvões produzidos foi comparado com o de um carvão ativado comercial, BG1. Foram utilizados diversos carvões ativados, resultantes de ativação física, CA3 e CC.CO2.2, de ativação química/física, CAD, e de ativação química, CC.LDMW e CAR-C.LDMW. Os carvões CA3 e CC.CO2.2 apresentaram elevadas áreas específicas aparentes (675 e 896 m²/g) associadas a elevados volumes microporosos. Os carvões CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW apresentaram baixas área específica aparente e reduzida microporosidade, mas revelaram ser constituídos por teores significativos de material inorgânico (teor de cinzas entre 25 – 34%), que veio a desempenhar um impacto significativo na remoção de H₂S.

O carvão CC.CO2.2 apresentou a melhor capacidade de adsorção, 25,0 mg_{H₂S}/g_{carvão}, seguido da amostra CA3, 2,90 mg_{H₂S}/g_{carvão}, desempenho superior ao do carvão comercial BG1 (2,6 mg_{H₂S}/g_{carvão}). Os carvões com teor de humidade próximos de 20% (H), apresentaram um aumento significativo na capacidade de adsorção de H₂S, entre 15 - 716%. Os carvões ativados fisicamente demonstraram capacidades de adsorção superiores às dos ativados por via química e química/física e do carvão ativado comercial, à exceção do carvão CAD (H).

Palavras-chave: H₂S; Biogás; Carvões ativados; Carolo milho; Caroço de azeitona; Digerido

Abstract

Biogas is a biofuel that can significantly contribute to world decarbonization and climate change mitigation. The upgrading process of biogas to the removal CO_2 , requires a pretreatment to remove a few contaminants such as H_2S , that can cause corrosion problems in the equipments. Among the several methods that can be used to remove H_2S from a gaseous stream, adsorption with activated carbons is one of them, the present dissertation is about that specific method.

This work aims to evaluate the performance of biomass derived activated carbons for H_2S removal from a real biogas stream, and to compare their performance with a commercial activated carbon, BG1. The biomass-based carbons were prepared from olive stones, corn cobs and digestate (by-product of anaerobic digestion). Several activated carbons were produced resulting from physical activation, CA3 and CC.CO2.2, chemical/physical activation, CAD, and chemical activation, CC.LDMW and CAR-C.LDMW.

Samples CA3 and CC.CO2.2 presented high surface areas (675 and 896 m^2/g) associated to high microporous volumes. CAD, CC.LDMW and CAR-C.LDMW presented lower surface areas and a weak porous structure, however, these carbons presented a significant mineral content (ash content of 25 – 35%) which played a major role in H_2S removal.

Sample CC.CO2.2 presented the higher H_2S adsorption capacity, 25,0 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{carvão}}$, followed by CA3, 2,90 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{carvão}}$. Both carbons exhibit higher adsorption capacity than BG1 (2,60 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{carvão}}$). Carbon samples with moisture content around 20% (H) exhibited an increase in H_2S adsorption capacity between 15 – 716%. The physical activated carbons presented better H_2S adsorption capacities than those submitted to chemical and chemical/physical activation, with the exception of CAD (H).

Key-words: H_2S ; Biogas; Activated carbons; Corn cob; Olive stone; Digestate

Índice

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do trabalho	1
1.2. Biogás	4
1.2.1. Remoção de água.....	7
1.2.2. Remoção de siloxanos.....	7
1.2.3. Remoção de amoníaco (NH ₃)	8
1.2.4. Remoção de dióxido de carbono (CO ₂)	8
1.2.5. Remoção de halogenados	8
1.2.6. Remoção de oxigénio (O ₂) e azoto (N ₂)	8
1.2.7. Remoção de ácido sulfídrico (H ₂ S).....	9
1.3. Métodos para a dessulfurização do biogás	9
1.3.1. Métodos físico-químicos	10
1.3.1.1. Separação por membranas.....	10
1.3.1.2. Absorção com líquidos	10
1.3.1.3. Adição de sais/óxidos de ferro	11
1.3.1.4. Adsorção	11
1.3.2. Métodos biológicos	12
1.3.2.1. Adição de ar/oxigénio no reator	12
1.3.2.2. Adição de microalgas	12
1.4. Adsorção.....	12
1.5. Carvão ativado	14
1.6. Preparação de carvões ativados	15
1.6.1. Ativação física.....	15
1.6.2. Ativação química.....	16
1.6.3. Ativação físico-química.....	17
1.7. Ensaio de adsorção de H ₂ S.....	17
1.8. Inovação do trabalho	20
1.9. Objetivos.....	21
2. Materiais e Métodos	23
2.1. Precursores – resíduos/subprodutos de biomassa.....	23
2.2. Carvões ativados	24

2.3. Ativação física – Carvões CA3, CA4 e CC.CO2.2	25
2.3.1. Ativação química e física – Carvões CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW	26
2.3.2. Carvão ativado comercial – BG1	27
2.4. Caracterizações dos precursores e carvões ativados	28
2.4.1. Análise próxima	28
2.4.2. Análise elementar	28
2.4.3. Conteúdo mineral.....	28
2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)	29
2.4.5. Densidade aparente.....	29
2.4.6. Caracterização textural	29
2.5. Ensaio de adsorção	30
2.5.1. Análise da qualidade do biogás	30
2.5.2. Humidificação dos carvões ativados	31
2.5.3. Ensaio de adsorção de H ₂ S - Montagem laboratorial.....	32
2.5.4. Cálculo da capacidade de adsorção no ponto de rutura	34
3. Resultados e Discussão.....	37
3.1. Rendimentos de produção dos carvões ativados	37
3.2. Análise próxima	38
3.3. Análise elementar	39
3.4. Conteúdo mineral	40
3.5. Densidade aparente	42
3.6. Análise termogravimétrica	43
3.7. Caracterização textural.....	46
3.7.1. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂	46
3.7.2. Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (<i>SEM-EDS</i>)	49
3.8. Ensaio de adsorção de H ₂ S.....	51
3.8.1. Análise elementar (após adsorção de H ₂ S).....	59
3.8.2. <i>SEM-EDS</i> (após adsorção).....	60
4. Conclusão	63
5. Trabalho futuro	65
6. Referências Bibliográficas.....	67

Índice de figuras

Figura 2.1 - Caroço de azeitona seco (i) e digerido seco (ii) após recolha.	24
Figura 2.3 – Esquema laboratorial dos equipamentos para a produção de carvões ativados.	25
Figura 2.4 - Perfis de ativação dos carvões ativados CA3 (a) e CA4 (b).	26
Figura 2.5 - Perfil de ativação do carvão ativado CAD (c).	27
Figura 2.6 - Esquema resumo dos carvões ativados utilizados e respetivas condições experimentais.	27
Figura 2.7 - Esquema laboratorial para humedificação dos carvões ativados.	31
Figura 2.8 – Montagem laboratorial para ser efetuada a análise do biogás e o ajustamento do caudal.	33
Figura 2.9 - Montagem laboratorial para a realização dos ensaios de adsorção de H ₂ S.	34
Figura 3.1 - Análise termogravimétrica dos precursores: caroço de azeitona (a) e digerido seco (b).	44
Figura 3.2 - Curva termogravimétricas dos carvões ativados CA3 (c) e CC.CO2.2 (d).	44
Figura 3.3 - Curvas termogravimétricas dos carvões ativados CAD (e), CAR-C.LDMW (f) e CC.LDMW (g).	45
Figura 3.4 - Curva termogravimétrica do carvão comercial BG1 (h).	46
Figura 3.5 – Isotérmicas de N ₂ obtidas para os carvões CC.CO2.2, CA3 e CA4.	48
Figura 3.6 – Isotérmicas de N ₂ obtidas para os carvões CAD, CC.LDMW, CAR-C.LDMW..	48
Figura 3.7 – Isotérmica de N ₂ obtida para o carvão comercial BG1.	49
Figura 3.8 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra de carvão ativado CA3, com ampliação x500.	50
Figura 3.9 - Imagens SEM e respetivos EDS das amostras de carvão ativado CAD com ampliação x370 (A) e x230 (B).	50
Figura 3.10 - Imagem SEM e respetivo EDS das amostras de carvão comercial BG1, com ampliação x800.	51
Figura 3.11 - Curvas de rutura de H ₂ S para o carvão BG1 com diferentes teores de humidade.	54
Figura 3.12 - Curvas de rutura de H ₂ S para o carvão CAD com diferentes teores de humidade.	55

Figura 3.13 - Curvas de ruptura de H ₂ S para o carvão CA4 com diferentes teores de humidade.	56
Figura 3.14 - Curvas de ruptura de H ₂ S para o carvão CC.CO2.2 com diferentes teores de humidade.....	57
Figura 3.15 - Curvas de Rutura de H ₂ S para o carvão CC.LDMW com diferentes teores de humidade.....	57
Figura 3.16 - Curvas de Rutura de H ₂ S para o carvão CAR-C.LDMW com diferentes teores de humidade.....	58
Figura 3.17 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra do carvão ativado CA3, após o ensaio de adsorção de H ₂ S, com ampliação x500.	60
Figura 3.18 - Imagens SEM e respetivo EDS da amostra do carvão ativado CAD, após o ensaio de adsorção de H ₂ S, com ampliação x500.	60
Figura 3.19 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra do carvão comercial BG1, após o ensaio de adsorção de H ₂ S, com ampliação x500.	61

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Composição do biogás da digestão anaeróbia de diferentes substratos.....	5
Tabela 1.2 - Poder calorífico inferior de diversos combustíveis e respetivos fatores de emissões de CO ₂ equivalente.....	6
Tabela 1.3 - Requerimentos de remoção de impurezas do biogás para diversas aplicações	7
Tabela 1.4 – Carvões ativados produzidos com base em reíduos agrofloretais, industriais e urbanos e respetivas características, tipos de ativações, parâmetros e capacidades de adsorção de H ₂ S.....	19
Tabela 2.1 - Parâmetros de funcionamento do digester anaeróbio.....	30
Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais dos ensaios de adsorção de H ₂ S.....	32
Tabela 3.1 - Rendimento mássico de carvões ativados.....	37
Tabela 3.2 - Parâmetros obtidos pela análise próxima aos precursores e aos carvões ativados (resultados apresentados em base húmida).....	39
Tabela 3.3 - Resultados da análise elementar aos precursores e aos carvões ativados. (resultados apresentados em base seca, livre de cinzas).....	40
Tabela 3.4 - Conteúdo mineral dos precursores e carvões ativados (resultados apresentados na base seca).....	42
Tabela 3.5 - Densidade aparente dos e carvões ativados.....	43
Tabela 3.6 - Parâmetros texturais dos carvões ativados.....	47
Tabela 3.7 – Tempos de rutura e capacidades de adsorção de H ₂ S dos carvões ativados BG1, CA3, CA4 e CAD, com diferentes teores de humidade.....	52
Tabela 3.8 - Tempos de rutura e capacidades de adsorção de H ₂ S dos carvões ativados CC.CO2.2, CC.LDMW, CAR-C.LDMW, com diferentes teores de humidade.....	52
Tabela 3.9 –Análise elementar dos carvões ativados, antes e após os ensaios de adsorção (resultados apresentados em base seca, livre de cinzas).....	59

Lista de abreviaturas

- ASAP – Accelerated Surface Area and Porosimetry System (terminologia inglesa)
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (terminologia inglesa)
- B.E.T. - Brunauer – Emmett – Teller
- CELE - Comércio Europeu de Licenças de Emissão
- DGEG – Direção Geral da Energia e Geologia
- DTG – *Derivative thermogravimetry* (terminologia inglesa) ou Termogravimetria derivada
- ENAAC – Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas
- EPA – United States Environmental Protection Agency (terminologia inglesa) ou Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- ETAR – Estações de Tratamento de Águas Residuais
- ETVO – Estação de tratamento e valorização orgânica
- FORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos
- GEE – Gases de efeito estufa
- ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (terminologia inglesa) ou Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Induzido
- kgCO_{2eq} – Quilograma de Equivalentes de Dióxido de Carbono
- P/P₀ – Pressão Relativa
- PCI – Poder calorífico inferior
- PNAC – Plano Nacional para as Alterações Climáticas
- PNAEE – Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética
- PNAER – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis
- QEPIC - Quadro Estratégico para a Política Climática
- SEM-EDS – *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (terminologia inglesa) ou Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de raios-x por Energia Dispersiva
- SNGN - Sistema Nacional de Gás Natural
- TGA – *Thermogravimetric analysis* (terminologia inglesa) ou Análise termogravimétrica
- TUW – Universidade Técnica de Viena

Lista de símbolos

% - Percentagem

°C - Grau Centígrado ou Celsius

$m_{\text{H}_2\text{S};m}$ – capacidade de adsorção de H_2S calculada por uma razão volúmica

$m_{\text{H}_2\text{S};v}$ – capacidade de adsorção de H_2S calculada por uma razão volúmica

η – rendimento de ativação

ρ_c – Densidade aparente

1. Introdução

1.1. Enquadramento do trabalho

Atualmente, a crescente preocupação relacionada com o aumento de emissões de gases de efeito estufa (GEE) como consequência da exploração e uso de combustíveis fósseis, têm justificado a procura de fontes de energia renovável e de novas tecnologias economicamente viáveis [1]. A nível mundial o combate às emissões de GEE reflete-se no acordo de Paris [2], o qual apresenta um plano de ação para alcançar a descarbonização da economia mundial, no contexto do desenvolvimento sustentável, com o objetivo principal de limitar a subida da temperatura média global dos 2 °C, em relação aos níveis pré-industriais, com um aumento máximo até 1,5 °C, sendo admitido que a esta temperatura os riscos e impactes das alterações climáticas são ainda reduzidos.

A União Europeia (UE) comprometeu-se até 2020 de reduzir em 20% as emissões de GEE, em relação às emissões de 1990; de aumentar para 20% o consumo energético proveniente de fontes renováveis, correspondendo a uma quota de 10% no sector dos transportes; e de melhorar a eficiência energética (consumo de energia primária) em 20% [3].

Em relação às emissões de GEE, os dados mais recentes na UE são de 2016 e apontam para uma redução de 22,4%, excedendo a meta comprometida para 2020. Contudo, no sector dos transportes observou-se um aumento de 5,1% das emissões de GEE, desde 2013, provocadas pelo uso intenso dos combustíveis fósseis neste sector, em consequência da redução do custo do petróleo e do retorno do crescimento económico; neste período verificou-se uma subida de 7% na incorporação das energias renováveis neste setor, face aos valores de 1990.

Na área da eficiência energética e da energia renovável regista-se um aumento de 16,7% e 17%, respetivamente, indicando que é necessário melhorar em 3,3 % a eficiência energética, e adicionar 3% de energia de fontes renováveis ao consumo energético até 2020, de modo a atingir o objetivo de 20% em ambas as áreas [4].

O quadro político da UE do clima e energia para 2030 expandiu as metas existentes, de 2020 para 2030, aumentando os valores da redução das emissões de GEE para 40 % (em relação aos níveis de 1990), da incorporação de energia renovável no consumo energético para 27% e da eficiência energética para 27%. Estas metas vão também de encontro aos objetivos a longo prazo do Roteiro de transição para uma economia hipocarbónica competitiva em 2050, do Roteiro para a Energia 2050 e do Livro Branco dos Transportes [5].

O Livro Branco dos Transportes eleva a meta da redução da emissão de GEE do sector dos transportes para 20% até 2030, em comparação com as emissões de 1990, com o objetivo final de atingir uma redução de 60% até 2050. De forma a possibilitar o alcance destas novas metas

a UE propõe um conjunto de medidas, entre elas a utilização de combustíveis alternativos, onde se enquadram os biocombustíveis de segunda e de terceira geração.

Portugal, como estado membro da UE, deve contribuir para o alcance das metas e objetivos de 2020, 2030 e 2050 propostos pela UE. Assim sendo, no âmbito do combate às alterações climáticas e da descarbonização, foram criados os seguintes instrumentos: Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER 2020), Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE 2016), Plano Nacional para as Alterações Climáticas 2020/2030 (PNAC 2020/2030), Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas 2020 (ENAAAC 2020) e o Quadro Estratégico para a Política Climática (QEPiC).

Este conjunto de planos delimita as metas para 2020 e 2030, para Portugal, em relação às emissões de GEE, eficiência energética e produção de energia a partir de fontes renováveis, entre outras. Neste contexto, Portugal fixou os seguintes limites de emissão de GEE em relação ao ano de 2005 [6]:

1. Aumento máximo de 1% nos sectores que se encontram fora do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE), sendo estes: prestação de serviços, residencial, transportes, agricultura e resíduos;
2. Redução das emissões nacionais de 18% a 23% até 2020 e 30% a 40% até 2030.

Na área da eficiência energética o objetivo é uma redução geral de 25% no consumo de energia primária, para 2020, comparativamente à média verificada no período de 2001 a 2005 [7].

Em relação à incorporação de energias de fontes renováveis, o objetivo estabelecido é um aumento para 10% no consumo energético do sector dos transportes e um aumento para 59,6% na produção de energia elétrica, até 2020 [7]. No seguimento do PNAER 2020, o Compromisso para o Crescimento Verde delimita um aumento para 31% e 40%, da utilização de fontes renováveis no consumo final bruto de energia 2020 e 2030, respetivamente.

De acordo com os dados mais recentes de 2016, a situação atual de Portugal em relação ao cumprimento das metas estabelecidas para 2020/2030 é a seguinte [8–11]:

1. Observou-se uma redução de 21% nas emissões totais de GEE e de 18% nas emissões correspondentes aos setores não-CELE, em relação às emissões registadas em 2005, confirmando a rota das metas nacionais e europeias estabelecidas.
2. O consumo de energia primário diminuiu 16%, em relação à média do consumo no período de 2001 a 2005.
3. A produção anual de energia elétrica com base em fontes de energia renovável aumentou para 61,9% em 2016, estando acima da meta para 2020, contudo no ano 2017 observou-se uma diminuição para 45,5% devido às secas ocorridas neste ano. Em Portugal, as fontes de energias renováveis com maior peso são a hídrica e a

eólica, representado respetivamente 31,3% e 23,1% no ano de 2016, e 14,1% e 23,1% em 2017. Ainda assim, sendo a maior parte da energia elétrica de Portugal produzida a partir de fontes renováveis, a dependência energética nacional continua elevada, em cerca de 74,8%.

4. No sector dos transportes verificou-se um aumento no consumo final bruto de energia por parte de fontes renováveis de 7,5%. Em Portugal, o setor dos transportes é o principal consumidor de energia (37%) e o segundo setor que mais emite GEE (24,7%), a seguir ao de produção e transformação de energia (25,7%); estes valores indicam que é preciso investir mais na incorporação de energias renováveis e de novas tecnologias neste setor.

No contexto do combate às alterações climáticas, a transição dos combustíveis fósseis para os combustíveis de fontes renováveis é imperativa, bem como o investimento em novas tecnologias verdes. Desta forma, e no âmbito da incorporação de fontes de energia renovável, a integração de diferentes combustíveis alternativos, como biocombustíveis de segunda e terceira geração ou biocombustíveis avançados, são uma possibilidade com grande potencial em Portugal e aplicável ao setor dos transportes, visto que é o principal setor em Portugal que consome mais energia primária e o setor mais dependente de combustíveis fósseis, contribuindo assim para a redução das emissões de GEE e da dependência energética exterior do país [12, 13].

Um dos combustíveis que se enquadra nos biocombustíveis avançados e com potencial de produção e valorização em Portugal é o biogás. O biogás pode ser utilizado como combustível para veículos (biogás comprimido ou biogás líquido), para produzir calor, vapor e energia elétrica, pode ser aplicado em centrais de cogeração, em células de combustível, em produção de químicos, e também pode ser utilizado como substituto do gás natural para aplicações domésticas e industriais ou injeção direta na rede nacional de gás natural.

Dependendo da aplicação o biogás poderá necessitar de um *upgrade* a biometano, ou seja, o biogás poderá ser sujeito a pré-tratamentos e processos de limpeza para remover certos contaminantes que prejudiquem a integridade e o funcionamento dos equipamentos, que retiram conteúdo energético ao gás e que possam ser perigosos para o ambiente e o ser Humano. Em todas as aplicações a quantidade de metano e a pureza do gás são importantes, visto que o metano é o componente com mais interesse, devido ao seu elevado conteúdo energético em comparação com os outros componentes presentes no biogás. Desta forma, a energia disponível no biogás é diretamente proporcional à concentração de metano na sua composição [14–17]. Neste contexto, a otimização dos processos de pré-tratamento e de limpeza do gás, de maneira a reduzir o consumo energético, a aumentar a eficiência e a minimizar as perdas dos processos, de forma a reter o máximo de CH₄ possível, é fundamental.

O uso de biometano em veículos emite 80% menos GEE em comparação com combustíveis fósseis e o impacto do seu uso no aquecimento global é aproximadamente 20% inferior ao do

gás natural, para além de melhorar a qualidade do ar em áreas urbanas com elevado congestionamento [18–20].

O biogás em Portugal provém maioritariamente da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU) e da indústria pecuária. Em 2017 foram produzidos 287 GWh de energia elétrica resultante do biogás, representando cerca de 1% da energia elétrica renovável produzida nesse mesmo ano, com uma potência instalada de 91 MW. Contudo, está previsto no Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis 2020 (PNAER 2020) uma potência instalada de 59 MW para 2017, correspondendo a uma produção elétrica de 413 GWh, mantendo-se esta previsão igual até 2020. Estes dados indicam que a potência instalada no país já se encontra acima da quota prevista para 2020, no entanto o aumento da produção de biogás nos últimos cinco anos não acompanha a quota prevista, estando ainda abaixo da meta estabelecida, para além de que no momento a conversão do biogás a biometano ainda não está a ser implementada. A principal razão para o uso de biometano é o aproveitamento total do conteúdo energético disponível no biogás. Por exemplo, em Portugal as centrais de cogeração não são incentivadas a utilizar todo o calor resultante da cogeração, o que corresponde a uma percentagem elevada de energia perdida do gás; além disto, para ser possível injetar o biogás no Sistema Nacional de Gás Natural (SNGN), é obrigatório convertê-lo a biometano. Se todo o potencial do biometano fosse explorado em Portugal, seria possível cobrir 1/3 do consumo energético no setor dos transportes, no entanto não está previsto o contributo do biometano neste setor para alcançar as quotas de energia renovável propostas [7, 12, 21, 22].

O Decreto-Lei nº 231/2012 de 26 de outubro, define os requisitos técnicos, de qualidade e de segurança do biogás, bem como os procedimentos aplicáveis ao licenciamento das instalações de tratamento e à sua injeção nas infraestruturas do SNGN. Este decreto prevê também os requisitos necessários para ser possível a injeção do biogás na forma de biometano, no SNGN, correspondendo a uma concentração de CH₄ superior a 96% (v/v), de CO₂ inferior a 2,5% (v/v), de H₂S inferior a 3,3 ppmv e de S_{total} inferior a 33 ppmv.

1.2. Biogás

O biogás resulta tipicamente da digestão anaeróbia de substratos orgânicos como estrumes, chorumes, lamas de efluentes, fração orgânica de resíduos municipais, indústrias, sólidos urbanos, agrícolas, de culturas energéticas e aterros sanitários. Este método envolve a decomposição do material biodegradável por parte dos microrganismos na ausência de oxigénio e divide-se em quatro processos: hidrólise, acidogénese, acetogénese e a metanogénese. Este gás é composto maioritariamente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), contudo espécies como o azoto (N₂), o ácido sulfídrico (H₂S), hidrogénio (H₂), amoníaco (NH₃), oxigénio (O₂), monóxido de carbono (CO) e compostos halogenados podem estar também presentes. A energia contida no gás está dependente dos teores de CH₄, CO e H₂, no entanto, como o CO e H₂ encontram-se em concentrações baixas (< 0,1%) comparativamente com o CH₄, este é o principal componente energético.

Dependendo do tipo de substratos utilizados para a digestão anaeróbia, o biogás bruto apresenta diversas composições e conseqüentemente diferentes teores de CH₄ (Tabela 1.1) [1, 23].

Tabela 1.1 - Composição do biogás da digestão anaeróbia de diferentes substratos (adaptado de [1,23]).

Componente	Resíduos domésticos	Lamas de ETAR	Resíduos agrícolas	Resíduos agroalimentar	Resíduos orgânicos
CH ₄ (% v/v)	50 - 60	60 - 75	60 - 75	68	60 - 70
CO ₂ (% v/v)	34 - 38	19 - 33	19 - 33	26	30 - 40
N ₂ (% v/v)	0 - 5	0 - 1	0 - 1	n.e.	1
O ₂ (% v/v)	0 - 1	< 0,5	< 0,5	n.e.	1 - 5
H ₂ O (% v/v)	6	6	6	6	n.e.
H ₂ S (mg/m ³)	100 - 900	1000 - 4000	3000 - 10000	100	10 - 180
NH ₃ (mg/m ³)	n.e.	n.e.	50-100	400	n.e.
Compostos halogenados (mg/m³)	0 - 200	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

n.e. – não estudado

A produção e utilização do biogás acarta várias vantagens ambientais e possibilita outras vias de responder às necessidades energéticas da sociedade, sendo estas [1, 24]:

1. Permite ser usado como fonte de energia renovável;
2. Reduz as emissões de CH₄;
3. Pode atuar como substituto dos combustíveis fósseis;
4. Reduz as emissões de CO₂ dos processos de combustão;
5. Pode ser utilizado nas mesmas aplicações de gás natural, na forma de biometano;
6. Custo reduzido face aos combustíveis fósseis, visto que provém de matéria biodegradável de resíduos;
7. Valorização energética de resíduos;
8. Produção de fertilizantes através da compostagem do digerido, produto sólido resultante da digestão anaeróbia do substrato.

O poder calorífico do biogás bruto é relativamente baixo quando comparado com o gás natural e outros combustíveis, no entanto tem um potencial de emissões extremamente baixo

(Tabela 1.2), podendo ser usado em diferentes aplicações, tanto na sua forma bruta como na forma tratada/limpa de contaminantes. Os processos de limpeza escolhidos variam dependendo da disponibilidade do recurso, dos requerimentos da aplicação e do custo de investimento. As principais aplicações do biogás são: (1) produção de H₂; (2) produção de energia elétrica e energia em sistemas de cogeração; (3) injeção na rede de gás natural, após limpeza; (4) produção de calor e vapor; (5) combustível para veículos na forma de biometano comprimido. O poder calorífico do biogás aproxima-se do gás natural quando é convertido a biometano [1].

Tabela 1.2 - Poder calorífico inferior de diversos combustíveis e respetivos fatores de emissões de CO₂ equivalente (adaptado de [24, 25]).

Combustível	Poder Calorífico Inferior (PCI)	Fator de Emissões (kgCO₂-eq/GJ, base PCI)
Petróleo	12,6 kWh/kg	12,51
Gás Natural	10,0 kWh/m ³	5,55
GN liquefeito	15,3 kWh/kg	20,00
GP liquefeito	12,6 kWh/kg	8,00
Querosene	12,0 kWh/kg	13,34
Diesel	12,4 kWh/kg	14,13
GN comprimido	10,0 kWh/m ³	8,36
Biogás	5,8 kWh/m ³	0,25
Biogás Purificado (90% CH₄)	8,9 kWh/m ³	n.e.

n.e. – não estudado

Como já foi referido anteriormente, o biogás é pré-tratado com o objetivo de remover determinados contaminantes vestigiais (Tabela 1.3) que prejudiquem o funcionamento dos equipamentos. Após o pré-tratamento, o gás resultante sofre um processo de limpeza para remover o CO₂ restante, com a finalidade de ajustar o poder calorífico e a densidade relativa com o índice de *Wobbe* desejado. Após a limpeza obtém-se um produto gasoso final com elevadas concentrações de metano, tipicamente 95-97% de CH₄, 1-3% de CO₂ e com concentrações nulas ou vestigiais de H₂S, o qual é designado de biometano. Os componentes com elevada importância de remoção, excluindo o CO₂, são os seguintes: água, sulfureto de hidrogénio ou ácido sulfídrico (H₂S), siloxanos, compostos halogenados, oxigénio (O₂) e amoníaco (NH₃) [26].

Tabela 1.3 - Requerimentos de remoção de impurezas do biogás para diversas aplicações (adaptado de [1]).

Aplicações	H ₂ S	CO ₂ (% v/v)	H ₂ O (% v/v)
Aquecimento (caldeiras)	< 250 ppm	25 - 30	6
Fogão doméstico	< 10 ppm	25 - 30	6
Motor de cogeração	< 1000 ppm	25 - 30	< 3
Veículo	5 mg/m ³	< 4	< 3
Rede de gás natural	2 - 15 mg/m ³	≤ 3	1 - 8

1.2.1. Remoção de água

O biogás à saída do digestor está geralmente saturado de água, e a quantidade de água presente depende diretamente da sua temperatura e indiretamente da sua pressão: quanto menor a temperatura ou maior a pressão, menor é a quantidade de água no biogás, devido ao fenómeno de condensação. Para aplicações como turbinas a gás, cogeração, injeção na rede e em veículos, a água precisa de ser retirada do gás, de modo a evitar problemas de corrosão nos equipamentos e condutas devido à reação da água (condensada) com óxidos de enxofre.

A água pode ser removida por métodos de condensação: desembaciadores, separadores por ciclone, armadilhas de humidade ou de água; ou por métodos de adsorção: sílica-gel, óxidos de magnésio, carvões ativados, alumina ou peneiras moleculares (zeólitos) [14, 27, 28].

1.2.2. Remoção de siloxanos

Os siloxanos são um grupo de compostos que contêm ligações Si-O e radicais orgânicos (metil, etil e outros grupos funcionais orgânicos) ligados aos átomos de silício. O biogás resultante de aterros e resíduos urbanos apresenta concentrações significativas de siloxanos (1-400 mg/m³).

Em processos de combustão estes compostos sofrem oxidação e formam-se óxidos de silício, os quais se depositam nas válvulas e nos cilindros provocando o desgaste e o bloqueio dos pistões, das cabeças dos cilindros e das válvulas; nas turbinas a gás os óxidos depositam-se nas pás provocando erosão e diminuindo a eficiência do processo; nos catalisadores os resíduos vítreos dos óxidos desativam a superfície do sistema de controlo de emissões, aumentando as emissões de CO e NO para a atmosfera. A utilização de biogás em motores requer uma concentração de siloxanos entre 0,03 – 28 mg/m³.

A remoção de siloxanos pode ser efetuada através do arrefecimento do gás, de processos de absorção com ácidos fortes ou solventes orgânicos, de processos de adsorção sílica-gel ou carvões ativados e através de separação criogénica [16, 26, 27].

1.2.3. Remoção de amoníaco (NH₃)

O amoníaco é formado durante a degradação de proteínas e está diretamente relacionado com a composição do substrato orgânico, o pH e a temperatura do digestor. Durante os processos de combustão o amoníaco é convertido em óxidos de azoto (NO_x), os quais contribuem para o aquecimento global, para além de que o amoníaco em contacto com a água torna-se bastante corrosivo e pode danificar as condutas de gás.

Nas aplicações em geral, o amoníaco é separado em conjugação com os processos de remoção de CO₂. No entanto, para determinadas aplicações pode ser preciso um processo adicional para o remover, entre os quais através da lavagem com ácido sulfúrico ou nítrico diluído, da adsorção em carvões ativados e da absorção em água [26, 27, 29].

1.2.4. Remoção de dióxido de carbono (CO₂)

O CO₂ está presente em mais de um terço do biogás e a sua remoção é necessária por ser um gás inerte em processos de combustão e para manter consistente a qualidade do gás, aproximando-se do gás natural, de maneira a possibilitar a realização genérica da regulação de qualidade do gás. Em processos de combustão o CO₂ atua como inibidor de chama, absorve calor e conseqüentemente diminui o conteúdo energético disponível do biogás.

Para aplicações em processo de combustão é desejável uma concentração combinada de CO₂ e N₂ entre 1,5 - 4,5%, enquanto que para injeção na rede é preciso ser inferior a 3%. Este gás pode ser removido a partir de processos de absorção (química e física), de adsorção (por variação de pressão ou sob vácuo), de separação por membranas, de separação criogénica e métodos biológicos [15, 26, 30].

1.2.5. Remoção de halogenados

O biogás proveniente de aterros costuma ser composto por halogenados, no entanto o biogás de lamas sanitárias e de resíduos orgânicos pode também conter na sua composição halogenados. Em processos de produção de energia, os compostos halogenados que possuam átomos de cloro contribuem para a corrosão dos motores, e em determinadas condições de combustão podem formar-se dioxinas e furanos. Estes compostos podem ser removidos com os mesmo métodos de remoção do CO₂ [15,16, 26].

1.2.6. Remoção de oxigénio (O₂) e azoto (N₂)

O oxigénio é consumido pelas bactérias aeróbias ou anaeróbicas facultativas que coexistem com as bactérias anaeróbias obrigatórias. Desta maneira a presença destes gases está geralmente relacionada com fugas no sistema. O oxigénio e o azoto podem estar presentes no biogás resultante de aterros, se o processo de recolha de gás for efetuado por sistema de vácuo.

A remoção destes gases pode ser efetuada através de processos de adsorção em carvões ativados, de separação com peneiras moleculares ou com membranas. No entanto os processos para remover estes gases são dispendiosos e a sua presença deve ser evitada, a não ser que o biogás seja utilizado em sistemas de cogeração ou de caldeiras [26, 27].

1.2.7. Remoção de ácido sulfídrico (H₂S)

O H₂S é formado durante o processo microbiológico de redução dos compostos orgânicos com enxofre e encontra-se sempre presente no biogás em diferentes concentrações, dependendo do substrato de origem, do conteúdo de sulfatos inorgânicos e do teor de aminoácidos com enxofre no resíduo de alimentação.

Este gás tem um odor intenso característico e é extremamente tóxico para o ser humano e para o ambiente, dependendo da concentração e do tempo de exposição pode provocar irritação nos olhos, distúrbios respiratórios (100-200 ppm), perda de consciência e morte (500-1000 ppm). Este gás é extremamente reativo com metais e a sua reatividade é ampliada pela sua concentração, pressão, presença de água e oxigénio e temperaturas elevadas.

Em aplicações de conversão de energia o H₂S é convertido a dióxido de enxofre (SO₂) e consequentemente é convertido em ácido sulfúrico (H₂SO₄) na atmosfera, ambas as formas contribuem para a formação de chuvas ácidas e para o aquecimento global, para além de que o SO₂ provoca a acidificação dos óleos dos motores e a inativação de catalisadores resultando no desgaste acelerado e na danificação do motor, aumentando os custos de manutenção, as emissões de GEE e diminuindo o tempo de vida do equipamento. No caso do biogás ser injetado na rede não pode ocorrer condensação, porque de outro modo, o H₂S reage com a água formando ácido sulfúrico e/ou iões de hidrogénio, os quais contribuem para a corrosão dos sensores e das condutas de gás [14, 17, 27, 31–35].

Existem diversos métodos para remover o H₂S antes e após a digestão do substrato, estes métodos serão discutidos no subcapítulo 1.3.

1.3. Métodos para a dessulfurização do biogás

Devido aos problemas causados pelo H₂S nos motores, nas condutas, nas turbinas, nas caldeiras e na operação destes, é preferível remover este contaminante na fase inicial do processo de *upgrading* do biogás. Deste modo, é preferível fazer um pré-tratamento anterior ao *upgrading* do biogás.

Os métodos utilizados para o pré-tratamento do biogás com o objetivo de remover o H₂S dividem-se em duas categorias:

- Métodos que exploram o fenómeno físico-químico dos materiais;
- Métodos que envolvam a manipulação de processos biológicos (consumo de H₂S pelos microrganismos e conversão para formas menos tóxicas).

1.3.1. Métodos físico-químicos

1.3.1.1. Separação por membranas

O método de separação por membranas baseia-se nas propriedades seletivas da permeabilidade das membranas para separar o H₂S ou outros contaminantes, como o CO₂, do biogás. A membrana é escolhida de modo a bloquear a passagem de determinadas moléculas (CH₄) e permitir a passagem de outras (N₂, H₂S, CO₂, H₂O), resultando numa maior concentração de contaminantes num dos lados da membrana.

Existem dois tipos de sistema de membranas:

- Separação gás-gás: alta pressão e seco;
- Separação gás-líquido: baixa pressão e húmido.

Na separação gás-gás são usadas membranas específicas, geralmente poliméricas, e o fluxo de gás que atravessa a membrana encontra-se sob alta pressão, este processo permite que as moléculas maiores (CH₄) sejam bloqueadas pela membrana e as moléculas menores (N₂, H₂S, CO₂, H₂O) a atravessem. Nesta separação, para alcançar alta pureza no biogás, podem ocorrer grandes perdas de CH₄.

Na separação gás-líquido o princípio é o mesmo para gás-gás, contudo são exploradas as propriedades hidrofóbicas da membrana microporosa. As moléculas que são capazes de difundir através da membrana são absorvidas pelo líquido, que flui no sentido oposto.

Esta tecnologia trás algumas desvantagens na medida em que as membranas são frágeis, têm custos muito elevados e podem ocorrer perdas significativas de metano [26, 36–38].

1.3.1.2. Absorção com líquidos

Este método envolve dois tipos de absorção, a absorção física ou química. A absorção física baseia-se na dissolução do H₂S por meio de um solvente que pode ser água (*water scrubbing*) ou um solvente orgânico. Destes dois solventes o mais usado é a água devido à sua quantidade disponível, ao preço e à robustez da tecnologia.

A absorção com a água tem como base a separação do H₂S do biogás, devido à alta solubilidade deste em comparação com o CH₄. Neste tipo de absorção existe a possibilidade de ser efetuada recirculação da água usada. Contudo o H₂S reage com a água e causa problemas de corrosão.

A absorção química envolve a adição de um químico na água, com o objetivo de melhorar o processo de absorção de H₂S no líquido, este tipo de absorção diminui a quantidade de água necessária e a utilização das bombas. Os reagentes que podem ser utilizados na absorção química são os seguintes: NaOH, FeCl₂, Fe³⁺/MgO, Fe(OH)₃, Fe³⁺/CuSO₄, Fe³⁺/EDTA e aminas [14, 26, 27, 39].

1.3.1.3. Adição de sais/óxidos de ferro

Este método tem como base a precipitação do sulfureto de ferro (FeS), devido à reação de redução do H₂S por parte de sais/óxidos de ferro. O cloreto de ferro (FeCl₂) é o químico mais usado neste método. O sulfureto de ferro formado pode ser usado como fertilizante para plantas, no entanto como é um composto químico insolúvel é preciso ser primeiro oxidado por parte do oxigênio (atmosférico) para estar disponível para as plantas na forma de sais solúveis.

Este método é eficiente na remoção de altas concentrações de H₂S, no entanto não é possível atingir concentrações de H₂S inferiores a 100 ppmv, tornando improvável o uso do biogás para veículos ou para injeção na rede. É, portanto, necessário um método adicional para reduzir a concentração de H₂S remanescente no biogás [14, 26, 27, 39, 40].

1.3.1.4. Adsorção

Este método baseia-se na captura do H₂S por meio de um material sólido com elevada área superficial e porosidade, em que o H₂S reage com a superfície deste material por meio de forças intermoleculares. Este género de materiais podem ser [14, 26–28, 40]:

- Óxidos de ferro: O H₂S reage facilmente com Fe₂O₃, Fe(OH)₃ ou óxidos de zinco, convertendo-se nas formas insolúveis FeS ou ZnS. Os materiais usados para suportar/imobilizar os reagentes químicos são lã de aço, aparas de madeira ou pellets de resíduos da produção de alumínio. No entanto é preferível impregnar os óxidos de ferro com aparas de madeira devido ao elevado rácio de superfície/volume em comparação com os outros materiais e é de baixo custo, este processo é designado de *iron sponge*. A presença de água neste tipo de material é indesejada visto que provoca a agregação dos óxidos de ferro, reduzindo a superfície reativa.
- Zeólitos: Os zeólitos são peneiras moleculares constituídos por aluminossilicatos que podem ou não ser impregnados/modificados com iões metálicos ou óxidos metálicos, no geral para remover H₂S são modificados de modo a aumentar a sua eficiência de remoção, contudo são materiais de custo elevado.
- Carvões ativados: O H₂S é adsorvido na superfície interna dos carvões ativados onde é oxidado a enxofre elementar e água. De modo a aumentar a velocidade de reação de oxidação e a carga total adsorvida de H₂S, os carvões ativados podem ser impregnados com agentes catalisadores como o iodeto de potássio, carbonato de potássio, óxido de zinco, etc. Este tipo de material apresenta eficiências de remoção elevadas, obtendo concentrações de H₂S no biogás inferiores a 1 ppmv. A presença de água e oxigênio em processos de adsorção de H₂S com este tipo de material pode aumentar a capacidade de remoção deste contaminante.

O fenómeno de adsorção, no qual se baseia o trabalho desenvolvido durante esta dissertação, será discutido em maior detalhe mais à frente.

1.3.2. Métodos biológicos

1.3.2.1. Adição de ar/oxigênio no reator

Este método baseia-se na oxidação do H₂S a enxofre elementar por parte de bactérias quimioautotróficas aeróbias, por exemplo do gênero *Thiobacillus*, em digestores anaeróbios. Este grupo de bactérias adquire energia através da reação de oxidação do H₂S, utiliza o CO₂ como fonte de carbono e desenvolvem-se quando uma quantidade limitada de O₂ é fornecida (2-6% de ar no biogás). Estas bactérias agregam-se nas paredes e teto do reator devido à falta de biomassa específica para as suportar, deste modo o enxofre elementar oxidado atua como suporte e facilita as transferências de O₂ devido à área superficial específica elevada.

A concentração de H₂S pode ser reduzida em cerca de 95%, para menos de 50 ppm, dependendo da temperatura, tempo de reação e da quantidade de ar adicionada.

Este processo não necessita de unidades técnicas de remoção de H₂S à saída do digestor, no entanto a acumulação de enxofre elementar no interior do digestor pode prejudicar o desempenho de remoção de H₂S e a eficiência das trocas de O₂, por parte das bactérias ao longo do tempo. Este método necessita de uma regulação constante do fluxo de O₂/ar devido às oscilações na produção de biogás, de modo a reduzir ao mínimo a quantidade de O₂ e N₂ que possa surgir na composição do biogás, visto que o N₂ é um gás inerte e ambos são complicados e dispendiosos de remover.

Desta forma é preciso uma limpeza e manutenção periódica do digestor de maneira a manter a eficiência de remoção de H₂S constante, aumentando os custos deste método. É também necessário ter em atenção as medidas de segurança consideradas neste método, uma vez que a sobredosagem de ar (6-12% de ar) pode provocar uma reação explosiva no interior do reator [14, 26, 39, 40]

1.3.2.2. Adição de microalgas

Este método tem como base o processo de simbiose entre algas e bactéria de oxidação de enxofre, em fotobiorreatores. Através da fotossíntese efetuada pelas algas o CO₂ é consumido e é produzido O₂ dissolvido, o qual é utilizado pelas bactérias para oxidar o H₂S a enxofre elementar. O método é limitado pelas cinéticas de remoção de CO₂, visto que a solubilidade do H₂S e as cinéticas de oxidação são mais altas. A tecnologia que tem como base este procedimento ainda se encontra em desenvolvimento [39].

1.4. Adsorção

A definição geral deste processo é descrita como sendo o enriquecimento da superfície de um sólido ou líquido, com uma ou mais substâncias químicas, provenientes de um fluido. O material que proporciona a superfície para a adsorção é intitulado adsorvente e a substância que

vai ser adsorvida é referida como adsorvivo. Quando está na forma adsorvida, o adsorvivo passa a chamar-se adsorbato.

A adsorção difere da absorção porque na absorção as substâncias presentes no fluido transpõem a superfície do sólido fazendo parte do volume da substância absorvente. Algumas vezes é bastante difícil distinguir entre os dois fenómenos e alguns autores optam por utilizar o termo sorção que é mais geral.

Em sistemas gás-sólido, a adsorção é um fenómeno de superfície em que determinados componentes de um fluido gasoso em deslocamento são retidos ou aderidos, quando entram em contacto com a superfície de determinado material sólido devido ao campo de força presente na superfície deste, sendo assim a eficiência deste processo é influenciada por dois parâmetros chave: área superficial (volume poroso) e química de superfície [41]. Visto que o volume poroso é um parâmetro essencial para os processos de adsorção é importante classificar o tamanho dos poros [42]:

- Macroporos: poros com diâmetro superior a 50 nm;
- Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 nm a 50 nm;
- Microporos: poros com diâmetro inferior a 2 nm.

O fenómeno contrário à adsorção é chamado de dessorção e ocorre quando as substâncias adsorvidas se libertam da superfície do adsorvente devido a alteração de determinadas propriedades deste, por exemplo: concentração do soluto, temperatura, pH e pressão [43–45].

O adsorbato interage com a superfície a partir de duas classes de forças, as quais são diferenciadas em adsorção química e física.

Na adsorção física (fisissorção) as forças envolvidas na interação do adsorvente com o adsorbato são do tipo de *Van der Waals*, o mesmo tipo de forças responsáveis pela condensação, as quais têm um alcance maior, mas são ligações mais fracas, e electrostática que normalmente resulta das propriedades geométricas e eletrónicas do adsorvente e do adsorbato. A natureza deste tipo de ligações faz com que parte das moléculas fisicamente adsorvidas não estejam em contacto com a superfície do adsorvente o que provoca a formação de mais do que uma camada de adsorção (multicamada de adsorção).

A adsorção física é um processo espontâneo, exotérmico, rápido e a pequena variação de entalpia não é suficiente para quebrar ligações químicas e por isso a integridade química do adsorbato permanece intacta, no entanto pode ser distorcida devido à presença da superfície.

As moléculas que se ligam à superfície por adsorção física são mais fáceis de remover, por não formarem ligações químicas com a superfície e por isso a regeneração do adsorvente é facilitada. Em sistemas em que a pressão não seja elevada a amplitude da adsorção física aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura [41, 42, 44, 46, 47].

Na adsorção química (quimissorção) ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, as moléculas tendem a interagir com certos locais da superfície de modo a maximizar o seu número de coordenação, este tipo de interações específicas forma ligações mais fortes e mais curtas do que as que são formadas na adsorção física e são altamente específicas, ou seja, há preferência da reação do adsorbato com a superfície do adsorvente, esta propriedade pode ser explorada na produção do adsorvente. Devido à natureza das ligações, as moléculas ocupam certos locais de adsorção na superfície do adsorvente e só uma camada de moléculas adsorvidas quimicamente é formada (monocamada de adsorção), ao contrário do que ocorre na adsorção física.

A adsorção química é também um processo exotérmico, exceto em alguns casos, espontâneo e com alta variação de entalpia o que significa que a molécula ao interagir com a superfície pode alterar a sua estrutura química o que impossibilita a recuperação da mesma, sendo assim a adsorção química é um processo irreversível [41, 43, 44, 46, 47].

Durante o processo de adsorção o fenómeno de adsorção física e química podem ocorrer simultaneamente, pelo que os passos envolvidos neste processo podem ser simplificados: difusão do soluto perto da superfície sólida, difusão do soluto para dentro dos poros do material e na parede dos poros, e em último as moléculas do soluto são adsorvidas pela superfície da parede dos poros [46].

1.5. Carvão ativado

Os carvões ativados são dos adsorventes mais antigos e comuns utilizados à escala industrial. Este tipo de adsorvente tem como elemento base a molécula de carbono e possui um sistema de poros bem desenvolvido, elevada área superficial, que pode ir dos 500 m²/g a 3700 m²/g, e pode apresentar uma grande variedade de grupos funcionais à superfície; para além destas propriedades, o carvão ativado é termicamente estável e inerte, podendo ser usado em diferentes gamas de pH. Devido a estas características, este tipo de material é bastante usado como adsorvente em fase gasosa e líquida. A heterogeneidade do carvão ativado provém da possível existência de diferentes tamanhos de poros (microporos, mesoporos e macroporos) enquanto que a estrutura química é originada pelos vários grupos funcionais que estão maioritariamente na forma de carbono e oxigénio [48, 49].

O carvão ativado possui uma estrutura complexa que depende do tipo de material precursor, método de pré-tratamento e do processo de produção. A estrutura deste tipo de material é usualmente composta por cristalites de grafite de pequenas dimensões com um grau de desordem elevado, os quais formam camadas de superfície com aspeto amolgado, resultante da quebra e curvatura das folhas sobre si mesmas [50]. Devido à composição estrutural, o carvão ativado é apolar ou pode ser ligeiramente polar o que facilita a adsorção de moléculas orgânicas apolares ou ligeiramente polares [51].

As características físico-químicas, os métodos de preparação, a estrutura interna, as propriedades adsorventes, a textura e a sua aplicação estão dependentes do tipo de precursor usado para a produção do carvão ativado. O material precursor geralmente usado é, carvão mineral, resíduos dos processos petrolíferos e polímeros, e eventualmente madeira ou casca de coco, os quais são dispendiosos e na sua maioria são não renováveis. Por estas razões, o estudo de precursores de baixo custo e com caráter renovável/sustentável tem grande relevância. Os resíduos/subprodutos sólidos de biomassa lenhocelulósica apresentam-se como bons materiais precursores de carvões ativados [49, 52].

Os resíduos/subprodutos gerados nas atividades agroflorestais apresentam uma composição típica que pode variar entre 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose, 20-25% lignina e 1-5% de cinza, que os torna atrativos para produzir carvões ativados [53]. A produção de carvões ativados a partir de biomassa lenhocelulósica tem grandes vantagens quando comparados aos materiais tradicionais, visto que existem em elevada quantidade e variedade, possuem elevada reatividade, são materiais renováveis e o seu uso contribui para a diminuição do impacto negativo ambiental e dos custos de tratamento dos resíduos [48, 54].

1.6. Preparação de carvões ativados

A matéria-prima utilizada para a produção de carvões ativados pode ser de origem animal, mineral ou vegetal. A escolha do material precursor irá depender das suas características, preço e estabilidade na quantidade de oferta [55].

Na produção de carvões ativados existem dois processos fundamentais: a ativação física e ativação química. Na ativação física são geralmente usados gases como dióxido de carbono, vapor de água, ar, ozono ou uma mistura destes. Na ativação química o precursor sofre um pré-tratamento no qual é impregnado com um químico, sendo este o agente ativante. Os agentes ativantes mais usados neste tipo de processos são H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , $NaOH$, $ZnCl_2$, HNO_3 , contudo também podem ser utilizados H_2O_2 , K_2CO_3 , $CaCl_2$, entre outros [49, 53].

Porém, antes de se iniciarem estes processos é preciso preparar o precursor, o qual é triturado e peneirado de modo a se obter o tamanho das partículas desejado [53].

1.6.1. Ativação física

A ativação física é um processo realizado em duas etapas, isto é, carbonização/pirólise e ativação do material carbonizado. A primeira consiste na carbonização do precursor sob atmosfera inerte através do fluxo de azoto ou argon a temperaturas altas que podem ir dos 450 °C a 850 °C ou superiores. Nesta etapa os compostos voláteis e aromáticos mais leves e o hidrogénio gasoso são libertados do material precursor, produzindo um material carbonizado. No geral, a carbonização efetuada a temperaturas superiores a 600 °C produz um carbonizado com conteúdos superiores de cinzas e carbono fixo e inferiores de matéria volátil, melhorando a sua qualidade, no entanto a quantidade de carbonizado produzido é inferior, por esse motivo é

importante equilibrar os dois parâmetros. Durante a pirólise ocorre ligeira formação de poros, contudo estes poros são ocupados por resíduos de alcatrões (*tars*) resultantes da carbonização. Desta fase resulta um carvão com área superficial e volume poroso pouco desenvolvidos, sendo necessário proceder à ativação deste. [49, 53, 55].

Na etapa seguinte, a ativação do material carbonizado ocorre através da gasificação parcial do material na presença de gases oxidantes como o CO₂, vapor, ar ou uma mistura destes, a temperaturas entre 600 °C a 900 °C. O CO₂ é preferido por ser mais fácil de controlar o processo de ativação devido a uma taxa de reação lenta próximo dos 800 °C [55, 56].

Durante o processo são eliminados os átomos de carbono mais reativos e produtos resultantes da reação de forma a desenvolver o sistema poroso e outras propriedades físico-químicas do carvão ativado. O desenvolvimento do sistema poroso ocorre em três fases: abertura de poros previamente inacessíveis, alargamento dos poros existentes e novo desenvolvimento de poros através de ativação seletiva. No final do processo obtém-se um carvão ativado com sistema poroso e ordem estrutural desenvolvidos. Em ambas as etapas os parâmetros importantes a monitorizar e otimizar são a temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de residência, tipo de agente ativante a utilizar e fluxo do mesmo [53, 55].

1.6.2. Ativação química

Na ativação química a carbonização e a ativação são feitas ao mesmo tempo numa única etapa, ou seja, antes do precursor ser carbonizado este é impregnado com um químico/agente ativante, no entanto a impregnação também pode ocorrer após a carbonização [57].

Nesta fase, a razão de impregnação, o tipo de agente ativante, temperatura e tempo de residência são controlados de modo a prevenir a formação de resíduos de alcatrão (*tars*), cinzas e outros produtos indesejados resultantes da carbonização. As temperaturas de ativação encontram-se entre os 400 °C e 1000 °C, mas no geral as temperaturas de ativação utilizadas são inferiores às do processo de ativação física. A porosidade, tamanho dos poros, área superficial e grupos funcionais na superfície do carvão ativado vão depender fortemente da capacidade do químico de degradar e desidratar a estrutura do precursor, e da razão de impregnação do agente químico com o precursor [49, 55].

Os químicos de natureza ácida inibem o desenvolvimento de microporos e promovem a formação de mesoporos e macroporos, ao contrário dos químicos de natureza alcalina que promovem o desenvolvimento de microporos, no entanto é necessária atenção às concentrações deste género de químicos, visto que em elevadas concentrações provocam a desintegração do precursor. Embora a ativação do precursor ocorra só numa etapa é preciso proceder-se a um processo de lavagem após a ativação deste, de modo a remover os componentes químicos retidos nos poros e o excesso de agente ativante. A lavagem é feita a partir de um químico escolhido consoante a natureza do agente ativante (ácida ou alcalina), mas normalmente é feita

com água para não destruir a porosidade entretanto formada. O processo de lavagem é importante visto que aumenta o desenvolvimento da porosidade do carvão ativado [55].

A ativação química em relação à ativação física requer temperaturas inferiores para desenvolver áreas superficiais mais elevadas e tempos de reação mais curtos, levando a consumos energéticos mais baixos. Contudo na ativação química é preciso fazer dois processos adicionais sendo respetivamente a impregnação do precursor e a limpeza dos químicos presentes no carvão ativado o que leva ao acrescento de custos adicionais de produção. A quantidade de químico necessário na impregnação também influencia diretamente este custo [53].

1.6.3. Ativação físico-química

Este tipo de ativação envolve a impregnação do precursor antes da ativação física através de um gás oxidante, CO₂ ou vapor, ou pela troca gasosa de N₂ para o gás oxidante a elevadas temperaturas. Este método refere-se usualmente como uma combinação da ativação química e física, visto que ocorre a impregnação do precursor e carbonização sob atmosfera inerte seguida de uma oxidação do material carbonizado na presença de um gás oxidante. É importante referir que segundo os resultados obtidos por Lee *et al.* [58] a impregnação do precursor deve ser efetuada antes do processo de pirólise, visto que produz carvões ativados com áreas superficiais e volume poroso superiores, quando comparativamente com carvões em que a impregnação foi realizada ao material carbonizado, após pirólise. Este facto deve-se ao bloqueio dos poros pelo agente químico utilizado na impregnação posteriormente à pirólise, dificultando o acesso à estrutura interna do carbonizado por parte das moléculas de CO₂, durante a ativação física.

A ativação físico-química contribui para o desenvolvimento de carvões ativados com propriedades texturais e químicas diferentes dos produzidos através de um único método, geralmente com áreas superficiais e volume poroso superiores, e tempos de ativação inferiores aos obtidos com um único método, resultando em consumos energéticos e custos menores [59].

1.7. Ensaio de adsorção de H₂S

O trabalho desta dissertação está direcionado para a utilização de adsorventes de origem renovável para remoção de H₂S do biogás, através de adsorção em fase gasosa, em coluna de leito fixo com fluxo ascendente.

Como tal, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre a temática da remoção de H₂S utilizando-se carvões ativados obtidos a partir de resíduos/subprodutos de biomassa e os principais resultados de vários estudos publicados encontram-se compilados na Tabela 1.4.

Analisando a Tabela 1.4, podemos verificar que, no geral, as capacidades de adsorção de H₂S destes carvões são significativamente influenciadas pela presença de oxigénio e água, tanto

no carvão como na corrente de gás. No entanto a presença de água na corrente gasosa limita as aplicações do biogás, como referido no subcapítulo 1.2.1.

Relativamente a outros parâmetros verifica-se que, no geral, os carvões ativados fisicamente apresentam áreas específicas inferiores aos carvões ativados quimicamente. Dentro dos carvões ativados fisicamente, os que resultam de ativações com vapor (H_2O) apresentam áreas específicas superiores às dos carvões ativados com CO_2 . Aparentemente, o tipo de ativação, física ou química, influencia a capacidade de adsorção de H_2S : carvões ativados quimicamente apresentam, de modo geral, capacidades de adsorção superiores aos carvões ativados fisicamente. Tal poderá estar relacionado com a porosidade mais desenvolvida nos carvões ativados quimicamente, mas o fator determinante parece ser a presença de humidade.

Relativamente aos precursores utilizados no presente trabalho para a produção de carvões ativados, nomeadamente caroço de azeitona, digerido resultante da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, e carolo de milho, são raros os trabalhos dedicados à produção de carvões ativados a partir destes precursores para a remoção de H_2S . Apenas foi encontrado na literatura o trabalho de Kaźmierczak *et al.* [60] que diz respeito à produção de carvões ativados de carolo de milho, por ativação física e química, e a sua aplicação na adsorção de H_2S .

Tabela 1.4 – Carvões ativados produzidos com base em resíduos agroflorestais, industriais e urbanos e respectivas características, tipos de ativações, parâmetros e capacidades de adsorção de H₂S.

Precursor	Tipo de ativação	Área superficial (m ² /g)	Volume Total / Microporoso (cm ³ /g)	H ₂ O	O ₂	Capacidade de adsorção (mg/g)	Referências bibliográficas
Caroço de cereja	Física, CO ₂	367	0,22 / 0,19	ambiente	ambiente	1,4	[61]
	Química, KOH	1324	0,74 / 0,71	HR: 70%		10,3	
Casca de coco	Física	877	0,38 / 0,36	ambiente	ambiente	4,9	[62]
	Química	931	0,40 / 0,39	HR: 70%		215,4	
Casca de palmeira	Física, H ₂ O	1183	n.e. / 0,35	ambiente	ambiente	162,0	[63]
	Química, H ₂ SO ₄	1014	n.e. / 0,28			203,0	
Pellets de serradura de madeira	Física, CO ₂	426	0,27 / 0,22	HR: 70%	ambiente	6,2	[64]
Madeira	Química, H ₃ PO ₄	1700	1,18 / 0,41	HR: 80%	ambiente	47,0	[65]
Resíduos da indústria de café	Física, CO ₂	10	0,035 / ≈0	HR: 70%	ambiente	64,6	[60, 66]
	Química, KOH	1553	1,061 / 0,76			11,1	
Resíduos da indústria do tabaco	Física, CO ₂	202	0,14 / 0,10	HR: 70%	ambiente	19,0	[67]
	Química, KOH	1201	0,73 / 0,62			76,3	
Carolo de milho	Física, CO ₂	352	0,21 / 0,19	HR: 70%	ambiente	18,0	[60]
	Química, KOH	1213	0,73 / 0,63	ambiente	ambiente	5,0	

HR: *humidade relativa*; n.e. – *não estudado*.

1.8. Inovação do trabalho

O presente trabalho de dissertação foca-se no estudo de novos adsorventes com base em resíduos/subprodutos renováveis de origem agrícola e urbana para o tratamento do biogás, com o objetivo de contribuir para a valorização desses resíduos/subprodutos e do biogás.

Atualmente existe informação limitada sobre carvões ativados produzidos com base em resíduos agrícolas resultantes da exploração agrícola de azeite, e provenientes da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. Embora se encontre informação de carvões ativados produzidos com origem em carvões minerais, tem-se notado uma crescente pesquisa na incorporação de materiais provenientes de resíduos da biomassa na produção de carvões ativados para descontaminação do biogás, devido aos benefícios ambientais e aos custos reduzidos deste tipo de material. Na literatura é possível encontrar alguma informação em relação ao potencial do caroço de azeitona como precursor para a produção de carvões ativados, no entanto o uso destes carvões para remover H_2S do biogás não é atualmente referida. O mesmo pode ser dito em relação ao estudo e caracterização de carvões ativados produzidos com base na impregnação do caroço de azeitona com material proveniente da digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.

Relativamente ao caroço de milho, existe literatura que reporta a utilização desta biomassa para a produção de carvões ativados, com resultados interessantes para o uso destes em processo de adsorção do H_2S [60]. Num trabalho anterior [68] foi demonstrada a capacidade dos carvões produzidos com base nas biomassas de caroço de milho e da fração líquida da digestão orgânica de resíduos sólidos urbanos para remover H_2S do biogás. No entanto, os carvões estudados nesse trabalho foram submetidos, previamente aos ensaios de adsorção, a um processo de desgaseificação, libertando qualquer gás retido no carvão, incluindo água.

No presente trabalho será estudado o desempenho de adsorção de H_2S através dos carvões ativados produzidos no trabalho anterior [68], mas em diferentes condições experimentais de adsorção.

Grande parte dos estudos para avaliar a capacidade de remoção de H_2S do biogás através dos carvões ativados utiliza uma corrente de gás sintética, dificultando a avaliação operacional dos carvões ativados no biogás em condições reais. O estudo realizado nesta dissertação permite avaliar o potencial dos carvões ativados derivados de resíduos de biomassa com a finalidade de remover o H_2S do biogás, proveniente de um digestor anaeróbio laboratorial em condições de operação semelhantes às reais, e com a intenção de contribuir para adição de informação relativamente ao comportamento deste tipo de carvões face ao condicionamento do biogás real e à possibilidade de os resíduos de biomassa serem utilizados como materiais base para a produção de carvões com a respetiva utilidade.

1.9. Objetivos

O trabalho desenvolvido nesta dissertação concentra-se na etapa de pré-condicionamento da limpeza do biogás, e tem como objetivo principal avaliar o desempenho dos carvões ativados produzidos em laboratório para remoção de H_2S presente no biogás, proveniente da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. A avaliação é feita através da comparação com um carvão ativado comercial desenvolvido especificamente para remover H_2S do biogás.

Os carvões ativados utilizados têm origem em três resíduos/subprodutos de carácter renovável, sendo estes:

- a) Caroço de azeitona, resíduo resultante da exploração agrícola de azeite com grande impacte nacional e internacional;
- b) Carolo de milho, resíduo originado da exploração agrícola de cereais, sendo o milho o cereal com maior produção a nível nacional e mundial;
- c) Digerido de resíduos orgânicos, resíduo proveniente do processo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos urbanos.

Como objetivos secundários desta dissertação pretende-se avaliar o efeito de determinadas condições experimentais na produção de carvões ativados e nos ensaios de remoção de H_2S , bem como analisar as alterações na composição dos materiais utilizados.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os diferentes materiais utilizados na produção dos carvões ativados e nos ensaios de adsorção. São também apresentadas as diferentes metodologias utilizadas na produção dos carvões ativados, nas caracterizações dos precursores e dos carvões ativados, na análise do biogás e nos ensaios de adsorção de H₂S.

É de referir que foram utilizados três carvões ativados provenientes de um trabalho anterior [68] nos ensaios de adsorção de H₂S. Estes carvões já se encontram totalmente caracterizados e as suas principais características estão referidas abaixo.

Este capítulo está estruturado da seguinte forma:

1. Precursores – resíduos/subprodutos de biomassa;
2. Carvões ativados;
3. Caracterizações das amostras (precursores e carvões ativados produzidos);
4. Ensaios de Adsorção de H₂S.

2.1. Precursores – resíduos/subprodutos de biomassa

Os resíduos/subprodutos de biomassa utilizados como precursores neste trabalho foram: caroço de azeitona, o qual é um subproduto lenhocelulósico resultante da produção de azeite; e o digerido resultante da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU).

A amostra de caroço de azeitona (Figura 2.1) foi cedida pela empresa Elaia Lagar, pertencente ao grupo Oliveira da Serra, e localizada na Herdade do Marmelo, Ferreira do Alentejo, onde se localiza o maior olival de Portugal.

O caroço de azeitona é obtido como subproduto do processo de extração do azeite da azeitona. Após a fase de trituração da azeitona e de batimento da pasta resultante, o caroço é separado do restante produto por centrifugação apresentando-se com uma granulometria entre 1 mm a 6 mm, sendo depois seco à temperatura ambiente e ao ar livre.

A amostra de digerido da FORSU foi disponibilizada pela empresa Valorsul e recolhida na estação de tratamento e valorização orgânica (ETVO) da empresa. Esta amostra consiste no efluente líquido da fase final do processo de digestão anaeróbia. Os resíduos orgânicos que entram na ETVO sofrem um pré-tratamento para remover materiais como vidro, pedras, plásticos, etc., de modo a não danificar o reator e prejudicar a eficiência da digestão.

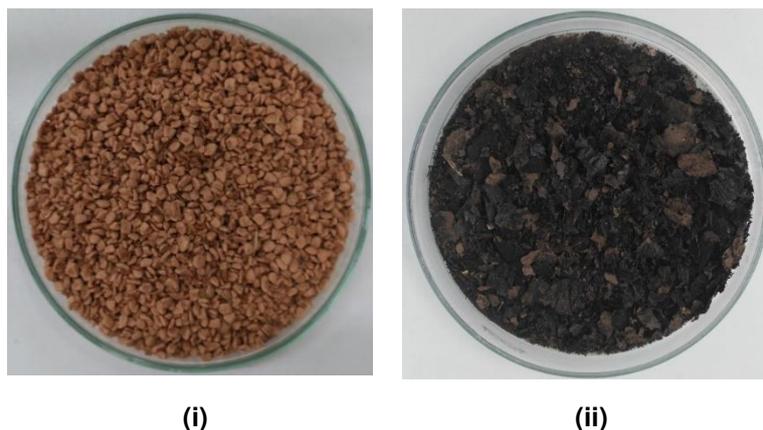


Figura 2.1 - Caroço de azeitona seco (i) e digerido seco (ii) após recolha.

O digerido líquido é recolhido na ETVO em garrafas de vidro (*Schott*) de 1 L e conservado a 4 °C, de modo a atrasar a sua degradação biológica. Este digerido é depois seco (Figura 2.1) em cadinhos de porcelana num banho de água a 95 °C e posterior secagem em estufa a 105 °C durante 2 horas.

2.2. Carvões ativados

Os precursores apresentados anteriormente foram submetidos a ativações físicas e/ou químicas com o objetivo de se obterem carvões ativados com diferentes propriedades texturais e químicas e boas capacidades de adsorção.

As ativações foram realizadas num reator tubular de quartzo (500 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro) que possui um disco de quartzo sinterizado com porosidade de 160-250 µm na secção média transversal onde é previamente colocado o precursor. De seguida, o reator é inserido verticalmente num forno tubular com resistência elétrica e acoplado a um controlador de temperatura. A temperatura do forno é controlada automaticamente com o auxílio de uma sonda de temperatura inserida no interior do forno e conectada ao controlador de temperatura. A entrada do reator é ligada a um sistema de alimentação de gases: azoto (N₂) e dióxido de carbono (CO₂), ambos com pureza de 99.99%. Na saída do reator, os gases/vapores produzidos passam primeiro por frascos lavadores com água, sendo depois encaminhados para o sistema de exaustão.

Em todos os ensaios de carbonização/ativação realizou-se previamente uma purga com N₂ das linhas de gases e em todo o sistema de carbonização/ativação, durante 30 minutos com fluxo contínuo de 150 mL N₂/min, de modo assegurar uma atmosfera inerte no começo das carbonizações/ativações. Para evitar perdas de calor, envolvia-se o reator, na saída do forno, com um isolamento térmico de lã de rocha.

O sistema laboratorial para as carbonizações/ativações encontra-se descrito na Figura 2.2.

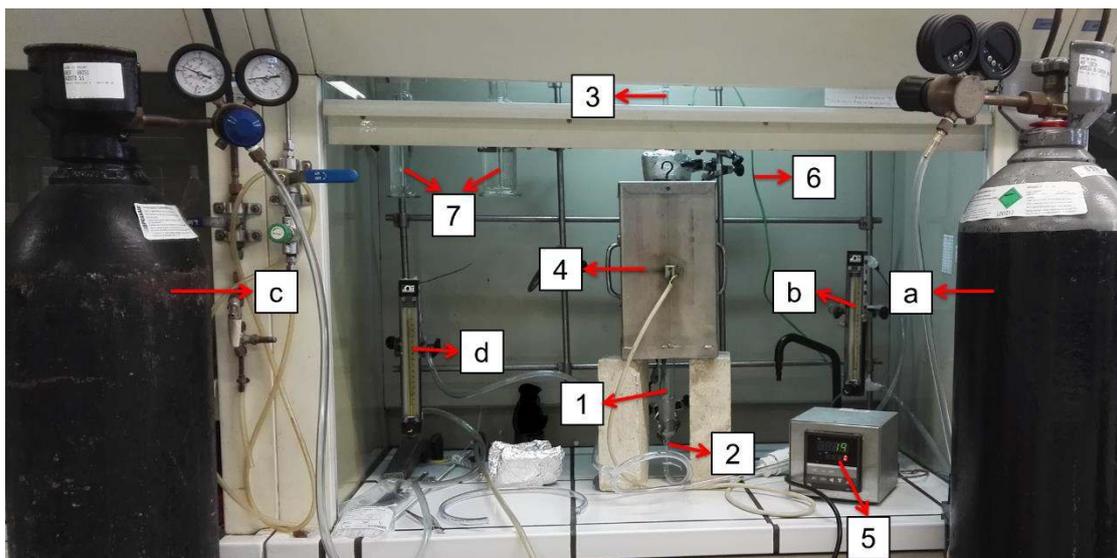


Figura 2.2 – Esquema laboratorial dos equipamentos para a produção de carvões ativados; a – garrafa de CO₂, b – rotômetro para a alimentação de CO₂, c – garrafa de N₂, d – rotômetro para a alimentação de N₂, 1 – reator tubular de quartzo, 2 – entrada do reator, 3 – saída do reator, 4 – forno, 5 – controlador de temperatura; 6 – sonda de temperatura, 7 – frascos lavadores.

2.3. Ativação física – Carvões CA3, CA4 e CC.CO2.2

Foram produzidos dois carvões ativados unicamente com caroço de azeitona e ativação física, respetivamente CA3 e CA4.

No interior do reator tubular de quartzo foram colocados 10 gramas de caroço de azeitona com uma granulometria entre 1 mm a 4 mm. Após a colocação do reator no forno, o controlador de temperatura era programado de acordo com os perfis de ativação representados na Figura 2.3. Após a etapa de purga com azoto, iniciava-se o 1º estágio de aquecimento, correspondente à carbonização ou pirólise do material precursor, a qual se realiza durante 48 minutos sob fluxo contínuo de N₂ a 150 mL/min com um aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 500 °C, permanecendo a esta temperatura durante 1 hora. O patamar de temperatura no primeiro estágio foi escolhido em função dos resultados obtidos na análise termogravimétrica do precursor (ver subcapítulo 3.6 dos resultados e discussão). Após o patamar de 500 °C terminar, iniciava-se o 2º estágio de aquecimento até 800 °C durante 1 hora (5 °C/min). Ao atingir os 800 °C iniciava-se a fase de ativação do carbonizado, entretanto formado, fazendo-se passar CO₂ sob fluxo contínuo de 100 mL/min (e interrompendo-se o fluxo de N₂). As ativações decorreram durante 3 horas, a 800 °C, para a amostra CA3; e 4 horas, a 800 °C, para a amostra CA4. Após a etapa de ativação, fazia-se a mudança de gás novamente de CO₂ para N₂, e ocorria o último estágio que consistia no arrefecimento progressivo do forno e do reator, sempre sob fluxo contínuo de N₂ a 150 mL/min até atingir a temperatura ambiente.

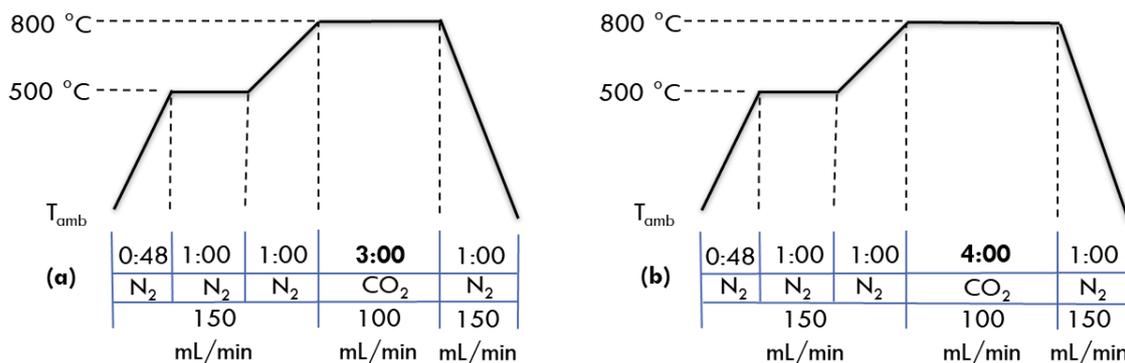


Figura 2.3 - Perfis de ativação dos carvões ativados CA3 (a) e CA4 (b).

O carvão ativado CC.CO2.2, produzido num trabalho anterior [68], foi obtido a partir da ativação física com CO_2 de carolo de milho, de acordo com o perfil de ativação (a) indicado na Figura 2.3.

2.3.1. Ativação química e física – Carvões CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW

A biomassa de caroço de azeitona foi ainda sujeita a outro tipo de ativação, nomeadamente, realizou-se uma impregnação/mistura do caroço de azeitona com o outro precursor utilizado neste trabalho, o digerido seco.

A impregnação foi feita com uma razão mássica de 1:1, tendo sido utilizado 10 g de caroço de azeitona e 10 g de digerido seco. A mistura dos dois precursores foi efetuada em meio aquoso (cerca de 200 mL de água desionizada) à temperatura de 50°C , durante 5 horas e com agitação continua sobre uma placa de agitação/aquecimento.

O material impregnado foi posteriormente seco em estufa a 60°C durante 24 horas. Após secagem, o novo material precursor (caroço + digerido) foi moído suavemente de modo a não se comprometer a sua estrutura física e foi peneirado para separar-se do material de granulometria mais fina (maioritariamente digerido não impregnado).

Colocou-se 10 g de material impregnado (granulometria entre 1 mm a 2 mm) no interior do reator tubular de quartzo, e o controlador de temperatura foi programado de acordo com o perfil de ativação representado na Figura 2.4. O perfil de ativação foi em tudo semelhante ao indicado para as ativações físicas, exceto o tempo de ativação com CO_2 , que foi de 2 horas.

Os carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW, produzidos num trabalho anterior [68], foram preparados por ativação química/física de carolo de milho impregnado com digerido líquido. De forma resumida, o carolo de milho, na sua forma original (CC) e carbonizada (Car-C), foi submetido a uma impregnação com o digerido líquido resultante da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, LDMW (ver subcapítulo 2.1).

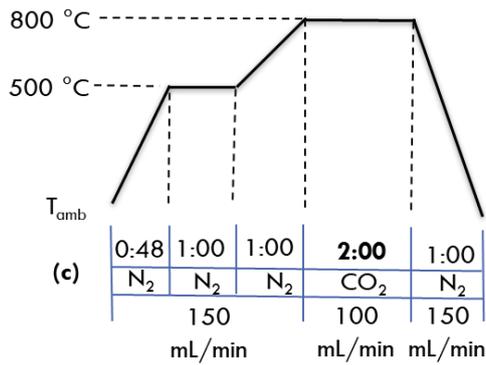


Figura 2.4 - Perfil de ativação do carvão ativado CAD (c).

A impregnação/mistura de ambos os precursores (CC e Car-C) com o digerido líquido (LDMW) decorreu de forma semelhante e com a mesma razão mássica (1:1). Os materiais assim obtidos foram depois sujeitos a ativação seguindo um perfil semelhante ao indicado na Figura 2.4 com a exceção de que foi utilizado azoto (150 mL/min) durante todo o período de ativação.

Na Figura 2.5 apresenta-se de forma resumida e esquematizada os diferentes carvões ativados derivados de biomassa utilizados neste trabalho e respetivas condições experimentais de produção.

Precursor	Ativação	Carvão Ativado
Caroço de Azeitona (CA)	Física: 800 °C	3 horas → CA3
		4 horas → CA4
Digerido Seco (D) da FORSU	Química/Física: 800 °C Impregnação de CA+D 1:1	2 horas → CAD
Carolo de milho	Física: 800 °C	3 horas → CC.CO2.2
Digerido líquido da FORSU (LDMW)		2 horas → CC.LDMW
		2 horas → CAR-C.LDMW
Carbonizado Carolo de milho	Química: 800 °C Impregnação com LDMW 1:1	

Figura 2.5 - Esquema resumo dos carvões ativados utilizados e respetivas condições experimentais.

2.3.2. Carvão ativado comercial – BG1

O desempenho dos carvões ativados derivados de biomassa foi comparado com o de um carvão ativado comercial, *Darco BG1*. Este carvão ativado comercial foi cedido gentilmente pela empresa *Cabot* e é utilizado especificamente para a remoção de H₂S do biogás

2.4. Caracterizações dos precursores e carvões ativados

2.4.1. Análise próxima

A análise próxima permitiu quantificar o teor de humidade (H), de matéria volátil (MV), de cinzas e de carbono fixo (CF) dos precursores e carvões ativados.

As determinações foram realizadas em duplicado numa mufla micro-ondas, em cadinhos de quartzo, e todas as amostras foram previamente moídas. As normas utilizadas para as determinações dos precursores foram as seguintes: *EN 14774-3* para a humidade (105 °C), *EN 15148* para a matéria volátil (900 °C) e *EN 14775* para as cinzas (550 °C). Para os carvões foi utilizada a norma *ASTM D1762-84*: teor de humidade a 105 °C, teor de matéria volátil a 950 °C e teor de cinzas a 750 °C.

O carbono fixo foi obtido por diferença a partir equação 2.1:

$$CF \left(\% \frac{m}{m} \right) = 100 \% - (H + MV + Cinzas) \quad (2.1)$$

2.4.2. Análise elementar

A análise elementar foi realizada pelo laboratório de análises químicas do LAQV@REQUIMTE a partir de um analisador elementar da marca *Thermo Finnigan – CE Instruments*, da série *Flash EA 1112 CHNS*. O princípio de funcionamento do analisador baseia-se na combustão dinâmica da amostra. As amostras foram previamente moídas e foram efetuados duplicados das determinações.

Os elementos quantificados nos precursores e nos carvões ativados foram: carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S). O teor de oxigénio (O) foi obtido por diferença através da equação 2.2:

$$O \left(\% \frac{m}{m} \right) = 100 \% - (C + H + N + S + Cinzas) \quad (2.2)$$

2.4.3. Conteúdo mineral

A quantificação do conteúdo mineral dos precursores e dos carvões ativados foi realizada pelo laboratório de análises químicas do LAQV@REQUIMTE através de espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES). Antes desta quantificação, as amostras foram previamente moídas e submetidas a uma digestão ácida de acordo com a norma europeia *EN 15290*: colocou-se 0,5 g de amostra em vasos de digestão Teflon e de seguida adicionou-se 3 mL de peróxido de hidrogénio (H₂O₂ 30% m/m), 8 mL de ácido nítrico (HNO₃ 65% m/m) e 1 mL de ácido fluorídrico (HF 40% m/m), no caso dos carvões ativados utilizou-se 2 mL de HF. Os vasos de digestão foram depois colocados num digestor micro-ondas (*Milestone, Ethos 1600*) e

submetidos a programa de digestão que consistiu no aquecimento das amostras com uma rampa de 15 minutos até 190 °C seguido de um patamar a 190 °C durante 20 minutos. Após a digestão, o ácido fluorídrico foi neutralizado com a adição de 10 mL de ácido bórico (H₃BO₃ 4% m/m), no caso dos carvões ativados foi neutralizado com 20 mL de H₃BO₃. Os vasos de digestão foram colocados novamente no digestor micro-ondas e submetidos a um programa de neutralização que consistiu no aquecimento rápido durante 3 minutos até 150 °C seguido de um patamar a 150 °C durante 15 minutos. As amostras digeridas e neutralizadas foram filtradas com filtros de fibra de vidro (porosidade superior a 1 µm), diluídas com água ultrapura (*Mill-Q academic*) e encaminhadas para a análise por ICP-AES que permitiu quantificar os seguintes elementos: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Ti e Zn.

2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada pelo laboratório de análises químicas do LAQV@REQUIMTE num analisador termogravimétrico (*Setaram Labsys, EVO*), sob atmosfera de argon. Foram utilizados entre 5 a 20 mg de amostra moída registando-se a perda de massa entre a temperatura ambiente e 850 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.5. Densidade aparente

A densidade aparente dos carvões ativados foi determinada de acordo com a norma *ASTM 2854 – 96*. Foi utilizado um material de vidro cilíndrico de volume e massa conhecidas onde se colocou a amostra com uma granulometria entre 1 mm e 2 mm. O conjunto do material de vidro e amostra foi depois pesado e o cálculo da densidade aparente foi realizado de acordo com a equação 2.3:

$$\rho_c \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{M_c}{V_c} \quad (2.3)$$

ρ_c corresponde à densidade aparente da amostra (g/cm³), M_c (g) corresponde à massa de carvão ativado e V_c (cm³) corresponde ao volume ocupado pelo carvão.

2.4.6. Caracterização textural

As caracterizações texturais foram efetuadas às amostras com granulometria entre 1 mm e 2 mm. As propriedades texturais dos carvões como área específica aparente, porosidade e distribuição do tamanho dos poros foram obtidas através das isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, num equipamento *Micromeritics ASAP 2010*. A análise foi realizada após degaseificação das amostras, a 150 °C durante várias horas, a vácuo, e permitiu determinar:

1. Área específica aparente (S_{BET}) – Obtida através da equação de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.);

2. Volume total de poros (V_{total}) – Corresponde ao volume total adsorvido de N_2 à pressão relativa $P/P_0 = 0,95$;
3. Volume microporoso (V_{micro}) – Resultados obtidos através do método de t-plot;
4. Volume mesoporoso (V_{meso}) – Resultados obtidos pela diferença entre o volume total de poros e volume mesoporoso.

A análise morfológica, estrutural e elementar da superfície dos carvões ativados foi realizada no laboratório *MicroLab* do Instituto Superior Técnico, via microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (SEM-EDS), num microscópio eletrónico de varrimento (*JEOL JSM-7001F*) acoplado a um analisador elementar EDS (*Oxford INCA 250*).

2.5. Ensaios de adsorção

2.5.1. Análise da qualidade do biogás

O biogás analisado e utilizado para os ensaios de adsorção provém de um digestor anaeróbio laboratorial (*New Brunswick Scientific, BIOFLO 1000*). Este digestor opera em condições de funcionamento semelhantes à dos digestores anaeróbios da ETVO da Valorsul (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - *Parâmetros de funcionamento do digestor anaeróbio.*

Volume	2,1 L
Substrato de alimentação	Hidrolisado da FORSU
Temperatura	50 °C
pH	8 a 8,2
Potencial redox	- 350 a - 450 mV
Tempo de retenção hidráulico	21 dias
Sólidos totais	5,68 % (m/v)
Sólidos Voláteis	4,66 % (m/v)
Produção média diária de biogás	4 L

O biogás é recolhido em sacos *tedlar* de 10 litros e analisado com um analisador multicanal de biogás (*Gas Data, GFM 410*) com caudal contínuo de 400 mL/min, assegurado pela bomba constituinte do próprio analisador. Este analisador permite quantificar as concentrações de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), oxigénio (O_2), ácido sulfídrico (H_2S), monóxido de

carbono (CO) e hidrogénio (H₂). A quantidade de vapor de água (H₂O) no biogás foi quantificada através de testes colorimétricos da *GASTEC*.

2.5.2. Humidificação dos carvões ativados

Os carvões ativados foram peneirados de modo a obter-se a granulometria pretendida que se situava entre 1 mm e 2 mm.

A humidificação dos carvões ativados para os teores de humidade pretendidos nos ensaios de adsorção de H₂S foi realizada de acordo com a seguinte metodologia: a amostra de carvão era colocada num tubo de vidro com as duas extremidades abertas e de seguida tamponava-se as duas extremidades com filtro de vidro e esferas de vidro; o tubo era depois conectado a um balão de vidro de 3 tubuladuras com 400 mL de água desionizada; o balão com a água era depois submetido a aquecimento com auxílio de uma manta e o vapor de água que entretanto se formava era arrastado por azoto (pureza 99,99%, *Air Liquide*), passando pela amostra até à humidade pretendida.

No caso das amostras humidificadas conterem um teor de humidade superior ao desejado eram colocadas numa estufa a 60 °C até se atingir o teor de humidade pretendido (confirmado com sucessivos arrefecimentos e pesagens).

O sistema laboratorial encontra-se descrito na Figura 2.6.

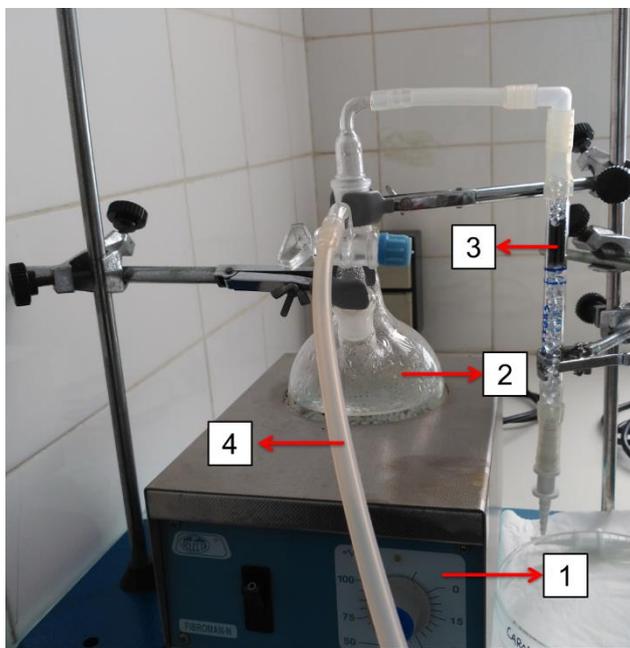


Figura 2.6 - Esquema laboratorial para humidificação dos carvões ativados; 1 – manta de aquecimento; 2 – Balão de vidro; 3 – Tudo de vidro; 4 – Linha de alimentação de azoto.

2.5.3. Ensaio de adsorção de H₂S - Montagem laboratorial

Os ensaios de adsorção de H₂S foram realizados em modo contínuo, em colunas de leito fixo. A coluna era de aço inoxidável (AISI 304) com 230 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro interno, adaptadas com uma torneira (para linha de gás) e equipadas com uma malha de aço de 0,5 mm entre duas anilhas de fibra (18,5 mm x 11 mm x 2 mm) em ambas as extremidades da coluna. Nas ligações das torneiras foram adicionados vedantes de *teflon* e *o-rings* de *tesnit*. O caudal de biogás durante todos os ensaios foi controlado com um rotâmetro (GEC - marconi process control limited, 238895). Foram utilizadas esferas de vidro para ocupar o espaço livre no interior da coluna, com os objetivos de reter o carvão na coluna e de evitar o deslocamento preferencial do gás. Os parâmetros experimentais dos ensaios de adsorção de H₂S encontram-se apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais dos ensaios de adsorção de H₂S.

Temperatura	25 ± 1 °C
Caudal de biogás	200 mL/min
Velocidade linear média	1,13 m/min
Tempo de contacto médio	0,38 s
Massa de adsorvente	0,5 g
Granulometria de adsorvente	1 mm ≤ ϕ ≤ 2 mm
Pressão	Atmosférica
Teor de H₂S	2000 – 3200 ppmv
Teor de O₂	< 0,1 % v/v
Teor de H₂O	16 mg/L

Alguns destes parâmetros já haviam sido previamente otimizados num trabalho anterior [68]. A metodologia utilizada em todos os ensaios de adsorção foi a seguinte:

1. O saco *tedlar* com biogás era conectado à entrada do rotâmetro e a saída do rotâmetro era, por sua vez, conectada à entrada do analisador multicanal (*Gas Data, GFM 410*) (Figura 2.7);
 - 1.1. A análise do biogás decorria durante 5 min, sob fluxo contínuo e ascendente (assegurado pela bomba do analisador de biogás); nesta etapa determinava-se a concentração inicial de H₂S e ajustava-se o caudal para o valor pretendido, 200 mL/min com a ajuda do rotâmetro;

2. Após a determinação da concentração inicial de H_2S e o ajuste do caudal, preparava-se a coluna com o adsorvente e de seguida conectava-se a saída do rotâmetro à entrada da coluna e a saída da coluna à entrada do analisador multicanal (Figura 2.8);
3. Iniciava-se o ensaio de adsorção.

É importante referir que a metodologia e os parâmetros utilizados nos ensaios de adsorção de H_2S com os carvões ativados CC.CO2.2, CC.LDMW e CAR-C.LDMW diferem ligeiramente da utilizada para os carvões ativados produzidos neste trabalho, sendo estes: a granulometria dos carvões é superior a 1 mm; a concentração de H_2S à entrada da coluna de adsorção não excedeu os 2000 ppm; e o caudal utilizado foi o de referência do analisador multicanal (400 mL/min). Estas condições foram utilizadas num trabalho anterior [68] e os resultados obtidos serviram de comparação aos resultados obtidos na presente dissertação.

Os ensaios de adsorção tiveram uma duração média de 25 minutos e após os ensaios o analisador era conectado a um computador e com o auxílio do software *SiteMan v6* (*Gas Data*) os dados eram analisados.

Antes dos ensaios de adsorção foram feitos testes de fuga ao sistema de modo a garantir a sua estanquidade. As colunas foram submergidas em água e testadas sob pressão com fluxo contínuo de N_2 proveniente de um sistema de alimentação gasoso (*Air liquide*).

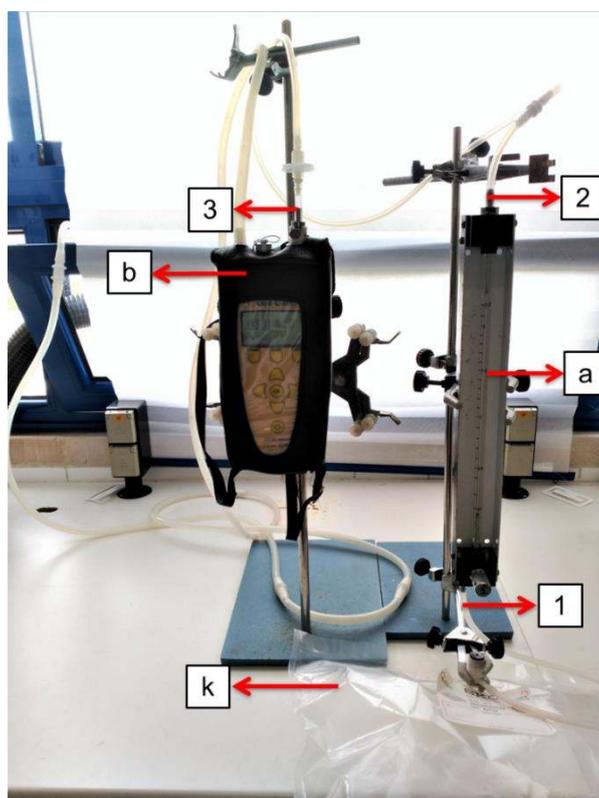


Figura 2.7 – Montagem laboratorial para ser efetuada a análise do biogás e o ajustamento do caudal; a – rotâmetro, b – analisador multicanal, k – saco tedlar com biogás; 1 – entrada do rotâmetro, 2 – saída do rotâmetro, 3 – entrada do analisador multicanal.

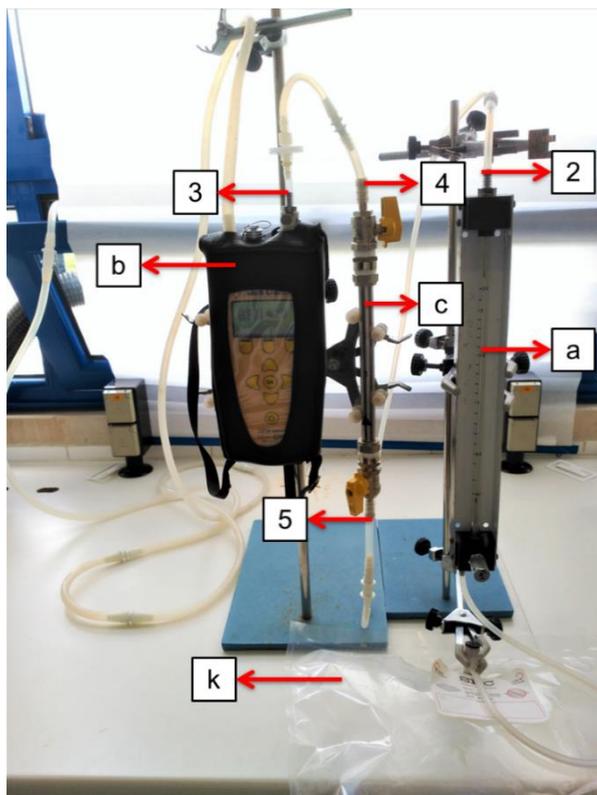


Figura 2.8 - Montagem laboratorial para a realização dos ensaios de adsorção de H_2S ; c – coluna de adsorção; 4 – saída da coluna; 5 – entrada da coluna.

2.5.4. Cálculo da capacidade de adsorção no ponto de rutura

A capacidade de adsorção no ponto de rutura foi determinada com base na norma *ASTM D6646*. Esta norma é aplicável a carvões ativados granulares e com diâmetro médio de partículas inferior a 2,5 mm e define os parâmetros para calcular a capacidade de adsorção de uma coluna sob fluxo contínuo de gás, contendo H_2S , até ser registada uma concentração de 100 ppm de H_2S no efluente gasoso, portanto o ponto de rutura nos ensaios de adsorção é alcançado quando a concentração de H_2S à saída da coluna for de 100 ppm.

O cálculo da capacidade de adsorção de H_2S , em $g_{H_2S}/cm^3_{carvão}$, de uma determinada coluna é apresentado na equação 2.4:

$$m_{H_2S;V} \left(\frac{g_{H_2S}}{cm^3} \right) = \frac{\left(\frac{C}{100} \right) \times F \times T \times \left(\frac{1L}{1000 cm^3} \right) \times \left(\frac{1 mol}{22,4 L} \right) \times \left(\frac{34,1 g_{H_2S}}{1 mol} \right)}{V} \quad (2.4)$$

Sendo que $m_{H_2S;V}$ corresponde à massa de H_2S adsorvida por volume de carvão ativado; C corresponde à concentração inicial de H_2S no gás em % (v/v); F é o caudal gasoso em cm^3/min ; T corresponde ao tempo, em minutos, que foi preciso para atingir o ponto de rutura; V corresponde ao volume de carvão ativado utilizado na coluna em cm^3 .

A equação 2.4 pode ser simplificada para a equação 2.5:

$$m_{H_2S;V} \left(\frac{g_{H_2S}}{cm^3} \right) = \frac{(1,52 \times 10^{-5}) \times C \times F \times T}{V} \quad (2.5)$$

Os parâmetros da equação 2.5 são equivalentes aos da equação 2.4.

A capacidade de adsorção de H₂S, em $g_{H_2S}/g_{carvão}$, no ponto de rutura de um determinado carvão ativado pode ser calculada a partir da equação 2.6:

$$m_{H_2S;m} \left(\frac{g_{H_2S}}{g} \right) = \frac{m_{H_2S;V}}{\rho_c} \quad (2.6)$$

Sendo que $m_{H_2S;m}$ corresponde à massa de H₂S adsorvida por massa de carvão ativado; $m_{H_2S;V}$ corresponde à massa de H₂S adsorvida por volume de carvão ativado ($g_{H_2S}/cm^3_{carvão}$) e ρ_c corresponde à densidade aparente do carvão ativado (g/cm^3).

3. Resultados e Discussão

3.1. Rendimentos de produção dos carvões ativados

Os rendimentos de produção associados a cada um dos carvões ativados obtidos no presente trabalho encontram-se apresentados na Tabela 3.1. Estes rendimentos de ativação encontram-se dentro dos valores esperados com base na literatura [54, 69, 70], para parâmetros de carbonização e ativação semelhantes. O cálculo do rendimento (η) foi realizado de acordo com a equação 3.1:

$$\eta \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo que m_i (g) corresponde à massa inicial do precursor e m_f (g) à massa final do carvão ativado obtido.

Tabela 3.1 - Rendimento mássico de carvões ativados ($\bar{x} \pm \sigma$, $n=3$).

Carvão Ativado	CA3	CA4	CAD
Rendimento (% m/m)	20,9 ± 0,2	22,3 ± 1,9	22,1 ± 0,5

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n : número de replicados.

No geral, os rendimentos obtidos estão próximos de 20 %. Durante o processo de carbonização/ativação, ocorre perda de massa dos materiais precursores, principalmente de material volátil, e esta perda de massa é, de forma geral, tanto maior quanto mais agressivas forem as condições de carbonização/ativação: maiores temperaturas e tempos de ativação [71,72]. Rendimentos mais baixos costumam estar associados a produtos finais com porosidade mais desenvolvida.

No caso dos carvões ativados CA3 e CA4, produzidos por ativação física, obtiveram-se rendimentos de 20,9 % e 22,3%, respetivamente. Estes rendimentos de ativação são relativamente altos e estão associados aos elevados teores de lenhina (32,6% a 42%) presentes nesta biomassa (caroço de azeitona) [49, 73, 74]. É de notar que o carvão CA4 apresenta um rendimento de ativação ligeiramente superior ao CA3, o que de certa forma é surpreendente, pois a amostra o CA4 sofreu um período de ativação maior e, portanto, seria de esperar uma perda de massa superior. Tal poderá ser explicado pela menor reprodutibilidade (maior desvio-padrão) associada a esta ativação (Tabela 3.1).

De facto, a amostra CA4 poderá ter sofrido variações experimentais que afetaram o produto final, como será demonstrado mais à frente nos resultados da caracterização textural pelas isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto (N₂). Por esta razão, e como será explicado adiante, a amostra CA4 não foi submetida a mais caracterizações (exceto a textural).

Em relação ao carvão ativado CAD, o rendimento de ativação obtido (22,1 %) foi comparável ao dos restantes carvões, apesar deste carvão ter resultado de um precursor diferente, nomeadamente o caroço de azeitona impregnado com o digerido seco.

3.2. Análise próxima

Os dados obtidos da análise próxima aos precursores e aos carvões ativados encontram-se na Tabela 3.2.

O caroço de azeitona apresenta um alto teor de matéria volátil, 77,3%, e baixo teor de cinzas, 0,5%, características que normalmente são as preferidas para a produção de carvões ativados com elevada porosidade. Os resultados obtidos para esta biomassa vão de encontro aos dados encontrados na literatura [71, 75, 76].

Relativamente ao digerido seco, este apresenta um teor de matéria volátil significativo (45,0%) embora inferior ao do caroço de azeitona. Em relação ao teor de cinzas, este é bastante superior neste precursor, 36,0%. O menor teor de carbono fixo no digerido seco resulta do consumo de carbono por parte dos microrganismos durante a digestão anaeróbia, consequência da degradação do substrato.

Em relação aos carvões ativados, a amostra CA3, resultante só de caroço de azeitona, apresenta um baixo teor de matéria volátil, 5,2%, e um elevado teor de carbono fixo, 85,4%, indicativo de um elevado grau de carbonização do precursor.

Em relação ao carvão ativado CAD, resultante do caroço de azeitona impregnado com digerido seco, este apresenta teores elevados de cinzas, 38,8%, provenientes maioritariamente do digerido seco. O seu significativo teor de matéria volátil, 12,6%, indica que o grau de carbonização neste material poderia ter sido superior, contudo uma ativação mais agressiva também poderia comprometer a estrutura do carvão (será discutido mais adiante).

O carvão ativado CC.CO2.2 obtido no trabalho anterior [68], apesar de obtido a partir de um precursor lenhocelulósico diferente (carolo de milho), apresenta valores para os parâmetros da análise próxima bastante comparáveis aos do carvão CA3, pois as condições de ativação de ambos os materiais foram iguais.

Comparando entre os carvões resultantes de ativação química e física (biomassas impregnadas com digerido), observa-se que o carvão CAD apresenta um teor de cinzas superior e, conseqüentemente, um teor de carbono fixo inferior em relação aos carvões obtidos num trabalho anterior [68]. O elevado teor de cinzas do carvão CAD poderá dever-se a uma impregnação com o digerido mais eficiente, ou poderá estar relacionada com as condições de ativação de cada amostra.

O carvão CAD resultou de uma ativação com CO₂ e os carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW resultaram de uma ativação sempre em atmosfera de azoto. A presença de CO₂ na ativação do carvão CAD terá levado a uma maior oxidação da matéria orgânica do precursor, provocando um efeito de concentração maior dos minerais no carvão resultante.

O carvão comercial *Darco BG1* apresentou um elevado teor de cinzas, 28,6%, indicando a presença significativa de minerais neste carvão que poderão desempenhar um papel importante na remoção de H₂S.

Tabela 3.2 - Parâmetros obtidos pela análise próxima aos precursores e aos carvões ativados (resultados apresentados em base húmida) ($\bar{x} \pm \sigma$, n=2).

		Humidade (% m/m)	Matéria Volátil (% m/m)	Cinzas (% m/m)	Carbono Fixo (% m/m)
Precursores	Caroço azeitona	8,41 ± 1,01	77,3 ± 1,2	0,537 ± 0,408	13,7
	Digerido seco	10,8 ± 0,5	45,0 ± 1,1	36,0 ± 0,4	8,18
Carvões ativados	BG1*	0,9 ± 0,2	5,3 ± 0,1	28,6 ± 0,1	65,1
	CA3	7,27 ± 0,09	5,42 ± 0,11	1,86 ± 0,00	85,4
	CAD	7,10 ± 0,78	12,6 ± 0,6	38,8 ± 0,2	41,5
	CC.CO2.2*	4,7 ± 0,2	6,5 ± 0,2	5,0 ± 0,1	83,6
	CC.LDMW*	3,1 ± 0,5	7,1 ± 0,2	34,2 ± 1,8	55,6
	CAR-C.LDMW*	1,1 ± 0,3	4,5 ± 0,2	24,7 ± 0,0	69,8

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n: número de replicados; *dados obtidos em [68].

3.3. Análise elementar

Os resultados obtidos na análise elementar aos precursores e carvões ativados encontram-se na Tabela 3.3.

Os elementos maioritários nos dois precursores são o carbono e o oxigénio, como seria de esperar de biomassas, sendo que o caroço de azeitona apresenta teores superiores destes elementos comparativamente ao digerido seco. O grande conteúdo em matéria inorgânica no digerido explica esta diferença. De realçar também o teor significativo de azoto no digerido seco.

Relativamente aos carvões produzidos, CA3 e CAD, os teores elevados de carbono vão de encontro aos teores de carbono fixo obtidos na análise próxima. Como seria de esperar, os carvões apresentam teores mais elevados de carbono e uma diminuição nos teores de oxigénio e hidrogénio comparativamente aos precursores, resultado da decomposição da matéria volátil.

O CA3 apresenta ainda um teor de azoto superior ao do precursor de origem (caroço de azeitona), sugerindo a incorporação deste elemento na matriz do carvão numa forma

termicamente estável. No caso do carvão CAD, o seu teor de azoto indica que ocorreu uma perda significativa deste elemento durante a carbonização/ativação do precursor impregnado.

Os carvões CC.CO2.2, CC.LDMW e CAR-C.LDMW apresentam conteúdos elementares comparáveis aos dos carvões produzidos neste trabalho. O carvão comercial BG1 apresenta o teor de oxigénio mais baixo entre todos os carvões, mas apresenta o valor mais elevado de enxofre, o que indica que este carvão comercial poderá ter origem mineral.

A presença de oxigénio e azoto nos carvões ativados indicam a possível existência de grupos funcionais à sua superfície que poderão desempenhar um papel importante no processo de adsorção de H₂S [64, 77].

Tabela 3.3 - Resultados da análise elementar aos precursores e aos carvões ativados. (resultados apresentados em base seca, livre de cinzas) ($\bar{x} \pm \sigma$, n=2).

		Carbono (%)	Azoto (%)	Hidrogénio (%)	Enxofre (%)	Oxigénio (%)
Precursores	Caroço de Azeitona	47,8 ± 0,4	< 0,01	6,57 ± 0,03	< 0,01	45,0
	Digerido seco	29,7 ± 0,8	3,58 ± 0,08	4,56 ± 0,10	0,53 ± 0,01	25,7
Carvões Ativados	BG1*	65,5	0,5	0,4	1,4	3,6
	CA3	81,8 ± 1,2	0,39 ± 0,04	1,14 ± 0,01	< 0,01	14,8
	CAD	36,3 ± 3,2	1,10 ± 0,01	1,52 ± 0,03	< 0,01	22,2
	CC.CO2.2*	71,8	1,6	1,1	< 0,01	20,5
	CC.LDMW*	43,2	1,1	0,5	< 0,01	21,0
	CAR-C.LDMW*	47,3	1,1	0,2	0,1	26,6

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n: número de replicados; *dados obtidos em [68];

3.4. Conteúdo mineral

A composição mineral dos precursores e dos carvões ativados encontram-se apresentados na Tabela 3.4. Verifica-se que o caroço de azeitona tem na sua composição maioritariamente metais alcalinos e alcalino-terrosos, como o K, Na, Ca e Mg, mas também apresenta teores significativos de alguns metais de transição, como Fe e Zn. De realçar também a concentração significativa de P. No geral, a caracterização mineral desta biomassa vai de encontro à literatura encontrada [69, 78], no entanto a fração destes minerais varia de acordo com a espécie de azeitona.

Relativamente ao digerido seco, e tendo em conta o seu elevado teor de cinzas (Tabela 3.2) seria de esperar concentrações significativamente elevadas de elementos metálicos. Os metais presentes em maiores concentrações são: Na, Ca, Mg, Al, Fe, e especial destaque para o K

(93 491 mg/kg). Também o P se encontra em concentrações muito significativas neste precursor (9 795 mg/kg).

A análise dos resultados obtidos para o digerido seco vão de encontro à literatura encontrada [79, 80], no entanto a composição deste tipo de material varia bastante dependendo da proporção de resíduos e sua tipologia no substrato de alimentação ao digestor anaeróbio.

Analisando o conteúdo mineral obtido para os carvões ativados produzidos, CA3 e CAD, é possível observar que no geral seguem a mesma tendência que os precursores.

Relativamente ao carvão CA3, de uma forma geral, observa-se um aumento dos teores dos elementos quantificados no caroço de azeitona, devido a um efeito de concentração. Exceção para os elementos Fe e Na, que não foram detetados no carvão apesar de terem sido quantificados com teores relevantes na biomassa, ou o elemento Zn, quantificado em teores inferiores no carvão comparativamente à biomassa. Tal poderá dever-se a uma digestão ácida ineficiente no carvão.

O carvão CAD, resultante da impregnação de caroço de azeitona com digerido, apresenta elevadas concentrações de K, Ca, P, Mg e Fe, elementos dominantes nos respetivos precursores. No entanto verifica-se a ausência de certos elementos como o Si, Ti, Na, Zn e Al que estavam presentes nas duas biomassas. Além do mais, as concentrações de alguns elementos metálicos não são muito maiores do que as obtidas para o carvão CA3 (derivado apenas de caroço de azeitona), apesar do teor de cinzas bastante superior do carvão CAD; tal facto poderá ser explicado pelo processo de peneiração efetuado ao carvão após a sua produção, onde foi rejeitada a fração de granulometria inferior a 1 mm e grande parte dos minerais poderia estar presentes na fração rejeitada.

Também uma digestão ácida pouco eficaz ao carvão CAD poderá explicar estes resultados ou a heterogeneidade da amostra. Em relação ao carvão comercial, este apresenta elevadas concentrações de metais como o Ca, Al, Fe, e Mg, que vão de encontro ao elevado teor de cinzas deste carvão (28,6%).

Tabela 3.4 - Conteúdo mineral dos precursores e carvões ativados (resultados apresentados na base seca) ($\bar{x} \pm \sigma$, n=2).

Elemento (mg/kg)	Precursos		Carvões Ativados		
	Caroço de azeitona	Digerido seco	CA3	CAD	BG1*
Al	< 1,09	3 114 ± 492	< 2,14	< 2,17	19 752
As	< 0,109	7,98 ± 0,76	< 0,214	< 0,217	n.d.
Ca	899 ± 80	30 279 ± 3 478	4 717 ± 1 354	9 514 ± 2 178	26 961
Cd	< 0,089	< 0,089	< 0,171	< 0,174	< 0,040
Cr	3,29 ± 0,08	13,2 ± 1,6	1,33 ± 0,41	3,73 ± 1,18	19,0
Cu	< 0,831	38,2 ± 4,3	16,1 ± 1,0	7,79 ± 2,57	19,0
Fe	106 ± 10	2 269 ± 233	< 0,342	268 ± 57	14 443
Hg	< 0,007	< 0,007	< 0,013	< 0,013	n.d.
K	1 853 ± 30	93 491 ± 8 979	10 512 ± 366	15 158 ± 4 603	1 708
Mg	302 ± 17	3 932 ± 517	1 370 ± 373	975 ± 314	3 345
Mn	< 0,219	57,8 ± 5,5	21,6 ± 1,9	10,9 ± 3,9	144
Mo	< 0,131	5,42 ± 0,38	< 0,256	7,64 ± 2,97	n.d.
Na	1 767 ± 386	34 237 ± 2 344	< 0,085	< 0,087	210
Ni	< 0,886	< 0,886	< 1,71	2,24 ± 0,16	6,00
P	1445 ± 5	9 795 ± 633	435 ± 6	2 167 ± 550	n.d.
Pb	< 0,111	< 0,111	< 0,214	< 0,217	11,0
Si	< 1,09	3 866 ± 42	< 2,14	< 2,17	5 525
Ti	< 1,09	201 ± 23	< 2,14	< 2,17	n.d.
Zn	487 ± 285	610 ± 164	1 204 ± 941	< 0,174	560

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n: número de replicados; n.d.: não determinado; *dados obtidos em [68];

3.5. Densidade aparente

Na Tabela 3.5 encontram-se apresentados os resultados obtidos na determinação da densidade aparente dos carvões ativados utilizados nos ensaios de adsorção de H₂S. A densidade aparente dos carvões ativados pode variar entre os 0,2 g/cm³ e 1 g/cm³ [17, 48, 81–87].

Tabela 3.5 - Densidade aparente dos e carvões ativados ($\bar{x} \pm \sigma$, n=4)

Carvões Ativados	BG1	CA3	CA4	CAD	CC.CO2.2*	CC.LDMW*	CAR- C.LDMW*
Densidade Aparente (g/cm³)	0,395 ± 0,004	0,461 ± 0,005	0,457 ± 0,004	0,462 ± 0,008	0,202 ± 0,005	0,177 ± 0,024	0,213 ± 0,029

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n: número de replicados; *dados obtidos em [68];

Os carvões ativados produzidos neste trabalho apresentam densidades muito superiores aos carvões produzidos num trabalho anterior [68]. Este resultado explica-se pelas diferentes granulometrias utilizadas nos dois trabalhos.

Os carvões ativados produzidos neste trabalho apresentam densidades muito semelhantes entre si e superiores à do carvão comercial BG1, o que significa que para empacotar um mesmo volume de coluna, será necessária mais massa dos carvões produzidos laboratorialmente.

3.6. Análise termogravimétrica

Na Figura 3.1 encontram-se apresentadas as curvas termogravimétricas dos precursores utilizados neste trabalho. Através da análise das curvas é possível ter uma ideia da composição, degradação e estabilidade térmica dos precursores.

Em ambos os precursores podem ser observados três zonas distintas de perda de massa relacionadas com os diferentes componentes dos materiais. A primeira zona encontra-se abaixo dos 105 °C e é atribuída à perda da água da amostra. A segunda zona localiza-se entre os 220 °C e 450 °C, sendo representada maioritariamente pela degradação da hemicelulose (220 - 315 °C) e celulose (315 – 400 °C). A terceira zona a partir dos 400 °C está associada a degradação da lenhina. A lenhina como é um componente com alta estabilidade térmica vai sendo lentamente e progressivamente degradada ao longo das temperaturas de pirolise (200 – 800 °C), o que dificulta a identificação da sua contribuição na perda de massa do material [88–91].

Verifica-se em ambos os precursores que a perda de massa é mais acentuada até aos 500 °C, sendo o caroço de azeitona o que apresenta uma perda de massa total mais elevada, cerca de 70 %, em comparação com o digerido seco, cerca de 50 %. Esta diferença deve-se a quantidade de matéria volátil superior no caroço de azeitona. É de notar na curva termogravimétrica do digerido seco o ligeiro declive acima dos 500 °C, indicando a progressiva carbonização de compostos termicamente resistentes, que neste caso pode ser atribuída à presença de lenhina não degradada no processo biológico de digestão anaeróbia. A 800°C restam cerca de 26% e 44% de resíduo carbonoso resultante do caroço de azeitona e de digerido, respetivamente.

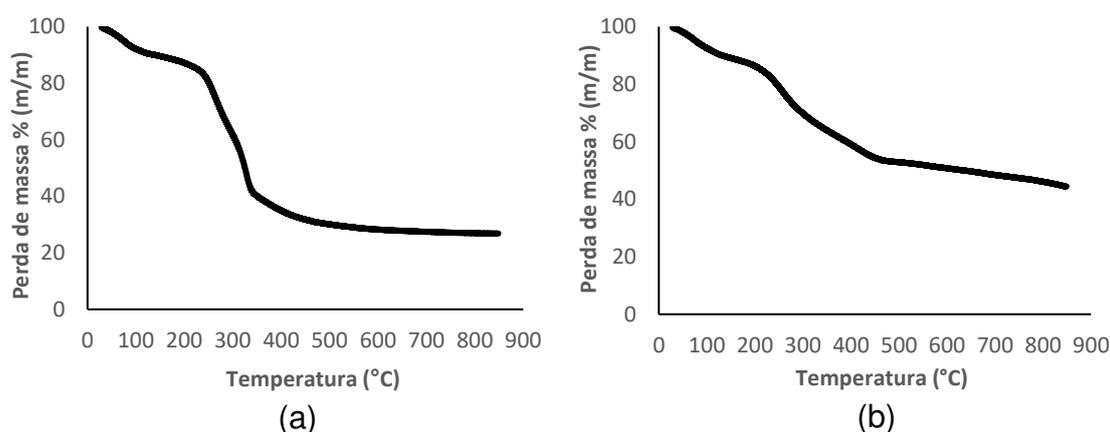


Figura 3.1 - Análise termogravimétrica dos precursores: caroço de azeitona (a) e digerido seco (b).

Relativamente à análise termogravimétrica dos carvões ativados fisicamente e que não sofreram impregnação, CA3 e CC.CO2.2, verifica-se pela Figura 3.2 que ambos apresentam elevada estabilidade térmica, com perdas de massa de 11 % e 10 %, respetivamente.

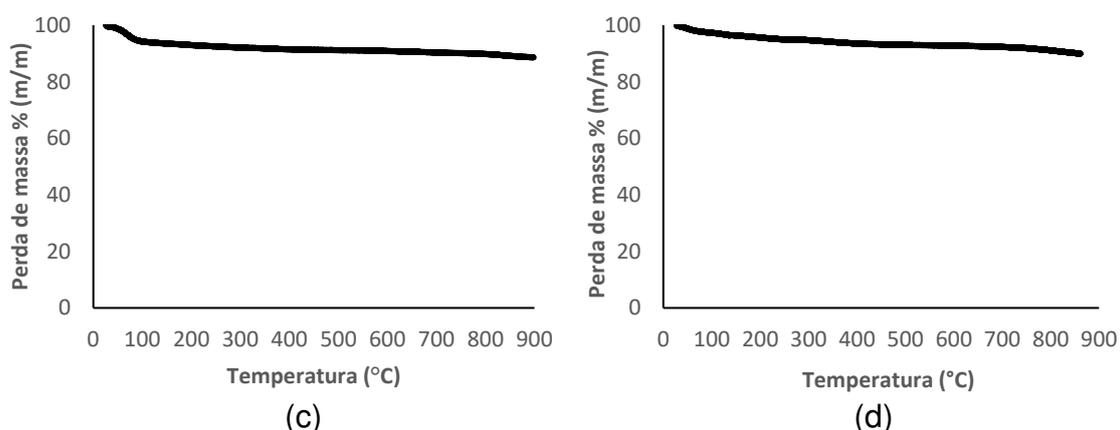


Figura 3.2 - Curva termogravimétricas dos carvões ativados CA3 (c) e CC.CO2.2 (d) (resultado obtido no trabalho anterior [68]).

As curvas termogravimétricas obtidas para os carvões ativados impregnados encontram-se apresentadas na Figura 3.3. O carvão ativado CAR-C.LDMW demonstra boa resistência térmica, com perdas de massa de 11%. No entanto, os carvões CAD e CC.LDMW exibem uma perda mássica mais acentuada, chegando aos 27 % e 20% respetivamente. A perda de massa nestes carvões poderá está associada ao seu teor significativo da matéria volátil (Tabela 3.2). A matéria volátil presente nestes carvões vai sendo progressivamente degradada e os minerais associados a Ca, K, entre outros, que nestes carvões estão em grandes quantidades, contribuem para catalisar o processo de degradação térmica. O efeito dos minerais é evidenciado a partir dos 600 °C nas curvas termogravimétricas dos carvões impregnados.

O carvão CAD é o que apresenta uma perda de massa maior devido aos teores de matéria volátil e cinzas serem superiores aos dos restantes carvões [92, 93].

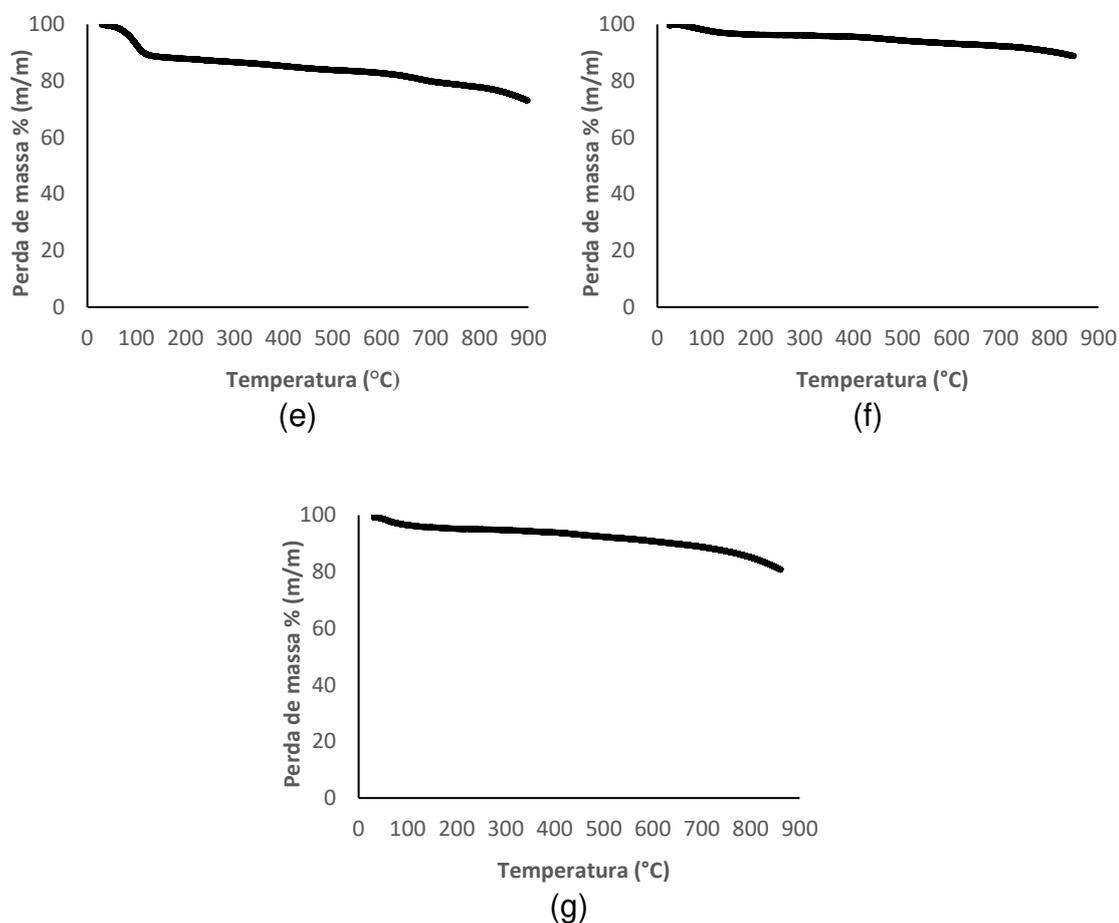


Figura 3.3 - Curvas termogravimétricas dos carvões ativados CAD (e), CAR-C.LDMW (f) e CC.LDMW (g) (resultados obtidos no trabalho anterior) [68].

A análise termogravimétrica ao carvão comercial BG1 encontra-se apresentada na Figura 3.4 e demonstra elevada estabilidade térmica com uma perda de massa inferior a 8 %, sendo o carvão ativado com maior resistência térmica. É possível observar a partir dos 600 °C um comportamento da curva semelhante aos carvões ativados impregnados, sugerindo mais uma vez a degradação da matriz carbonácea catalisada pelas espécies inorgânicas presentes neste carvão.

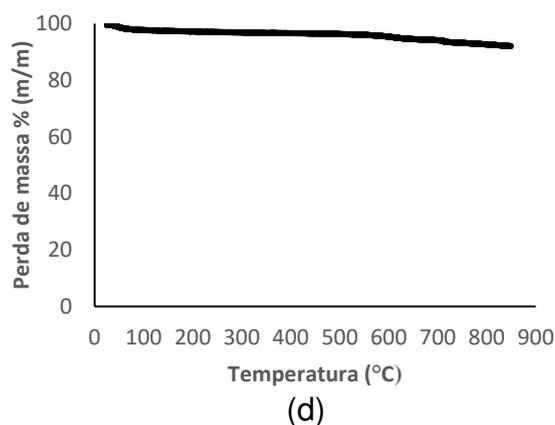


Figura 3.4 - Curva termogravimétrica do carvão comercial BG1 (h).

A maioria dos carvões ativados estudados demonstram ser termicamente estáveis até temperaturas de 850 °C, o que possibilita a aplicação de processos de regeneração térmica para a reutilização destes carvões, visto que as espécies de enxofre resultantes da adsorção de H₂S, maioritariamente enxofre elementar, presentes na superfície dos carvões são removidas entre os 120 - 530 °C. No entanto os carvões ativados CAD e CC.LDMW podem estar mais limitados quanto às temperaturas e ao número de ciclos que podem ser aplicados para regeneração térmica [94–97].

3.7. Caracterização textural

3.7.1. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂

Os parâmetros texturais obtidos pela análise das isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, dos carvões ativados encontram-se na Tabela 3.6.

Os parâmetros texturais obtidos são bastante distintos, principalmente se compararmos tipo de precursor e tipo de ativação. É possível verificar que os carvões resultantes de ativações químicas/físicas (precursores impregnados) apresentam áreas específicas aparentes e volumes porosos inferiores aos dos restantes carvões ativados, possivelmente devido ao preenchimento dos poros com os minerais presentes no material impregnante.

Os carvões resultantes de ativações físicas apresentam as maiores áreas específicas aparentes e volumes microporosos, com destaque para o CC.CO2.2, resultante do carolo de milho. Uma vez que as condições de ativação dos carvões CA3 e CC.CO2.2 foram as mesmas, o melhor resultado obtido para o último carvão deve-se ao facto do seu precursor ser mais facilmente gasificado do que o caroço de azeitona.

Tabela 3.6 - Parâmetros texturais dos carvões ativados.

	BG1	CA3	CA4	CAD	CC.CO2.2	CC.LDMW	CAR-C.LDMW
S_{BET} (m²/g)	459	675	488	88	896	38	8
V_{total} (cm³/g)	0,40	0,28	0,20	0,04	0,38	0,02	0.01
V_{micro} (cm³/g)	0,10	0,25	0,18	0,03	0,33	0,01	n.c.
V_{meso} (cm³/g)	0,30	0,03	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01

n.c.: não calculado

Os valores obtidos para o carvão CA3 são semelhantes aos encontrados na literatura [71], e para o carvão CC.CO2.2 são superiores aos encontrados na literatura [60, 67], considerando o mesmo tipo de precursores e processos de ativação iguais.

De entre os carvões resultantes unicamente do caroço de azeitona, CA3 e CA4, é possível verificar que o CA3 apresenta melhores propriedades texturais em comparação com o CA4. O maior tempo de ativação da amostra CA4 (4 horas com CO₂) poderá ter conduzido a uma destruição da matriz porosa entretanto formada. Considerando este resultado, optou-se por não se avançar com o estudo do carvão CA4 e é esta a razão pela qual este carvão não foi submetido a mais caracterizações nem aos ensaios de remoção de H₂S.

Relativamente aos carvões CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW, estes apresentam parâmetros texturais semelhantes entre si, no entanto, o carvão CAD apresenta uma área específica aparente superior à dos outros dois carvões.. Este carvão foi submetido a uma ativação química/física na presença de CO₂, contribuindo para um melhor desenvolvimento da estrutura porosa. Na literatura não foi possível encontrar carvões ativados produzidos em condições semelhantes, no entanto na bibliografia [92, 98] é possível verificar resultados de áreas específicas aparentes semelhantes para carbonizados resultantes de resíduos de biomassa.

O carvão comercial BG1 apresenta uma área específica aparente e volume microporoso inferiores às dos carvões ativados fisicamente, mas um volume mesoporoso significativamente superior.

As isotérmicas de N₂ dos diferentes carvões ativados encontram-se representadas na Figura 3.5, na Figura 3.6 e na Figura 3.7.

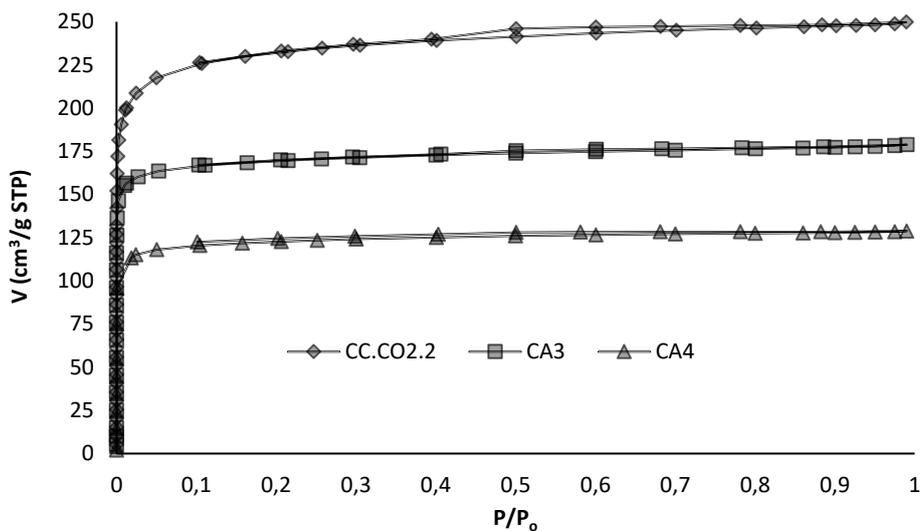


Figura 3.5 – Isotérmicas de N_2 obtidas para os carvões CC.CO2.2, CA3 e CA4.

Analisando as isotérmicas dos carvões ativados CA3, CA4 e CC.CO2.2, verifica-se que correspondem a isotérmicas do tipo I (a), segundo a classificação da IUPAC [42]. Este tipo de isotérmica é característica de materiais microporosos, constituídos maioritariamente por microporos estreitos ($\varnothing < 1$ nm). Como pode ser observado na Figura 3.5, o CA4 é o carvão com mais baixo volume de N_2 adsorvido em toda a gama de pressões relativas. O carvão CC.CO2.2 apresenta o maior volume de azoto adsorvido o que está de acordo com os parâmetros texturais discutidos anteriormente. As isotérmicas destes carvões exibem a presença de histereses estreitas do tipo H4, típicas de poros estreitos em fenda.

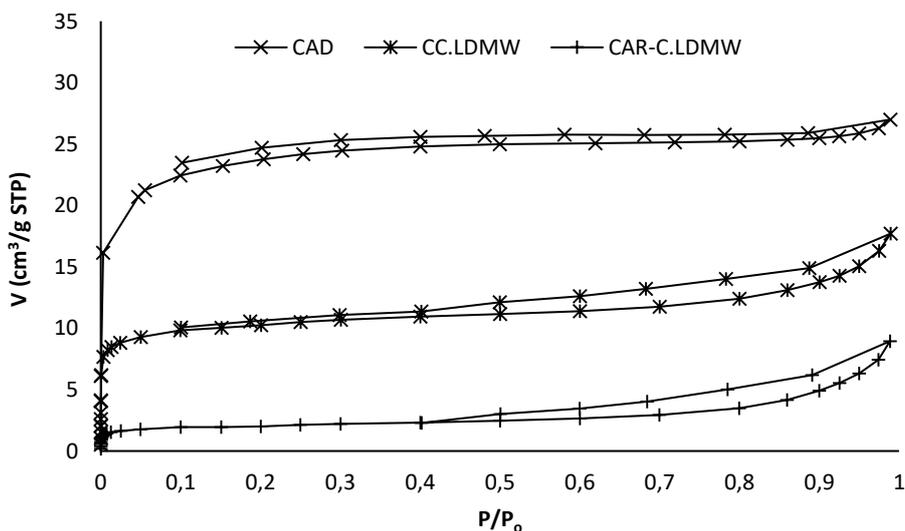


Figura 3.6 – Isotérmicas de N_2 obtidas para os carvões CAD, CC.LDMW, CAR-C.LDMW.

Os volumes de azoto adsorvido pelos carvões CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW são bastante inferiores aos dos restantes carvões, o que justifica as baixas áreas específicas destes materiais. As isotérmicas obtidas para o CAD apresentam ser uma combinação do tipo I e II, com

a presença de uma histerese do tipo H4 mais larga do que a observada para os carvões ativados na Figura 3.5. Além disso, neste caso, a histerese não chega a fechar o que poderá dever-se a uma má desgaseificação da amostra, à quimissorção irreversível do azoto ou à sua retenção dentro dos poros do carvão. Os carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW apresentam isotérmicas do tipo II, típicas de materiais não porosos ou macroporos, mas observa-se a presença de histereses do tipo H3, o que indica a presença de mesoporos e poros em fenda.

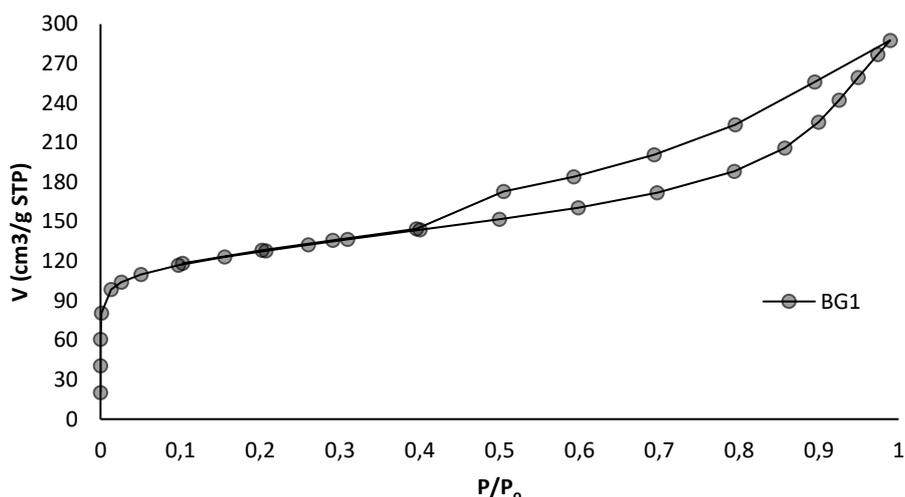


Figura 3.7 – Isotérmica de N₂ obtida para o carvão comercial BG1.

Relativamente ao carvão comercial BG1, este apresenta o maior volume adsorvido de azoto entre os carvões estudados. Este carvão apresenta uma isotérmica do tipo II, a qual é característica de materiais não porosos ou macroporosos mas a presença de uma histerese significativamente largada tipo H3 vem confirmar o carácter marcadamente mesoporoso deste carvão.

3.7.2. Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (SEM-EDS)

As imagens SEM e os respetivos espectros EDS dos carvões ativados CA3, CAD e BG1, encontram-se apresentadas na Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10, respetivamente. O carvão ativado fisicamente, CA3, exibe uma estrutura microporosa bem desenvolvida e relativamente regular, podendo-se observar na Figura 3.8 o aspeto de “esponja” deste material. Analisando o espectro EDS da amostra pode-se verificar a presença dos elementos C, O, Cl, K e Ca, sendo o C o elemento com maior expressão o que está de acordo com a matriz essencialmente carbonosa deste material. A presença de Cl indica que algumas espécies poderão estar presentes na superfície do carvão na forma de cloretos. Os dados obtidos no espectro EDS desta amostra estão em linha com os resultados da sua análise elementar (Tabela 3.3) e conteúdo mineral (Tabela 3.4).

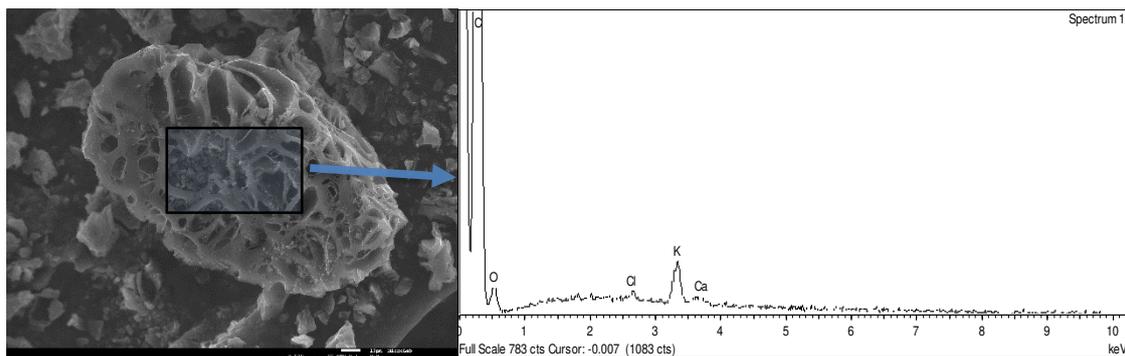


Figura 3.8 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra de carvão ativado CA3, com ampliação x500.

Relativamente às análises SEM-EDS efetuadas às amostras do carvão impregnado CAD, é possível observar uma estrutura porosa e espectros distintos, apresentando-se a superfície do carvão muito mais irregular e heterogénea. Na Figura 3.9, as imagens (A) e (B) apresentam zonas mais claras que correspondem à deposição dos minerais sobre a superfície do carvão. É possível verificar na amostra (B) uma estrutura porosa mais desenvolvida. Nos espetros obtidos para as amostras (A) e (B), apesar das diferenças evidentes, observa-se uma predominância dos mesmos elementos: C, K, e Cl. No espetro da amostra (A) é possível observar muito mais elementos metálicos o que vai de encontro ao aspeto mais heterogéneo e rugoso desta amostra. Estes espetros mostram que grande parte das espécies inorgânicas à superfície do carvão poderá estar na forma de KCl.

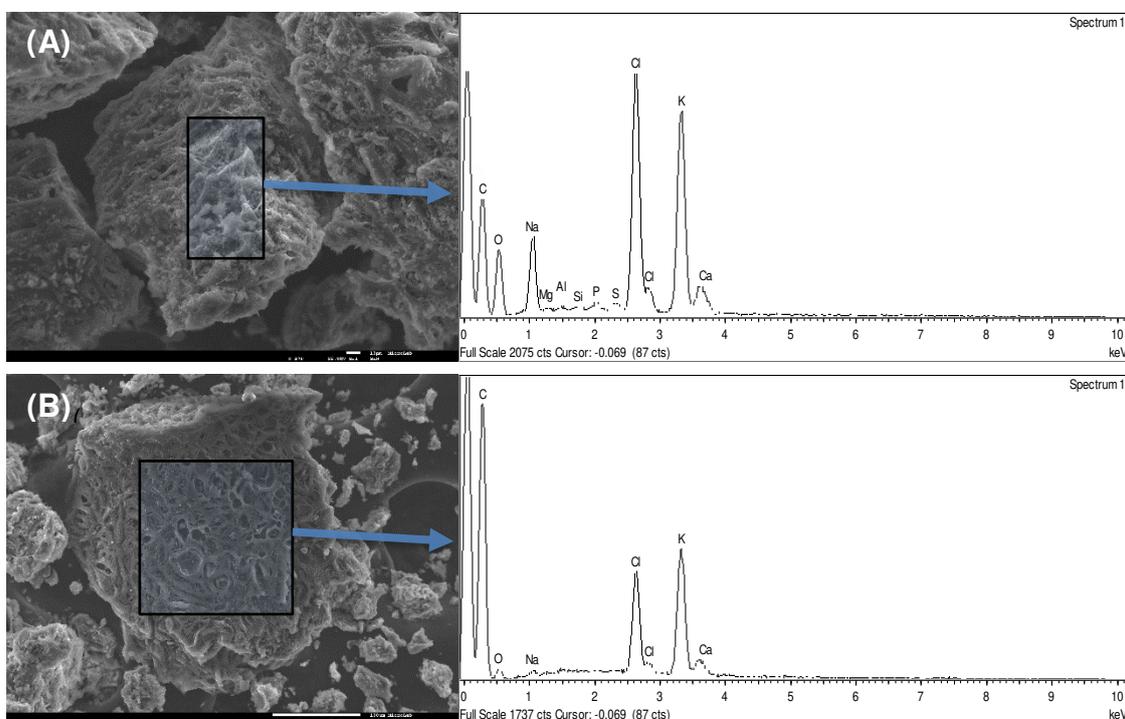


Figura 3.9 - Imagens SEM e respetivos EDS das amostras de carvão ativado CAD com ampliação x370 (A) e x230 (B).

Através da análise SEM-EDS do carvão BG1 é possível observar a heterogeneidade deste material, sendo também visível na imagem SEM partículas mais claras as quais correspondem à presença de minerais. O espectro da amostra confirma a presença das espécies metálicas de Mg, Al, Ca, e de Fe. Os resultados obtidos vão de encontro ao conteúdo mineral do carvão BG1 (Tabela 1.5), sendo o Ca, Al e Fe os elementos dominantes. Neste espectro é também visível a existência de S, o que está de acordo com a análise elementar do carvão (Tabela 3.3).

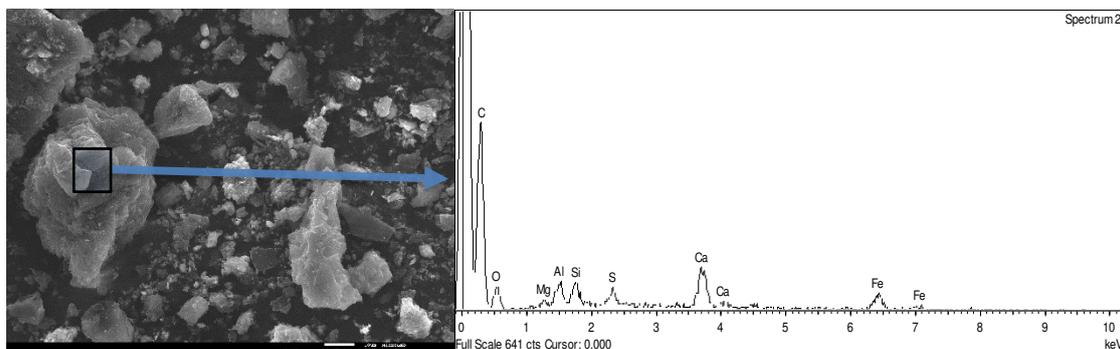


Figura 3.10 - Imagem SEM e respetivo EDS das amostras de carvão comercial BG1, com ampliação x800.

3.8. Ensaios de adsorção de H₂S

Os ensaios de adsorção realizados aos carvões ativados produzidos permitiram ter conhecimento do seu desempenho para remover H₂S da corrente de biogás. O desempenho destes carvões foi comparado com o do carvão comercial BG1, sendo este o carvão de referência.

Nas Tabelas Tabela 3.7 e Tabela 3.8 encontram-se apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de H₂S com os carvões ativados BG1, CA3, CA4, CAD, CC.CO2.2, CC.LDMW e CAR-C.LDMW, com diferentes teores de humidade.

Tabela 3.7:

- E: carvão ativado sem ser submetido a humedificação, em condições “tal-qual”; o seu teor de humidade é o indicado na Tabela 3.2 (análise próxima);
- S: carvão ativado saturado, com teor de humidade superior a 50%;
- H: carvão ativado humedificado com teor de humidade próximo dos 20%.

Tabela 3.8:

- D: carvão ativado submetido a degaseificação (150 °C, durante 3 horas, a vácuo);
- E: carvão ativado em condições “tal-qual”, teor de humidade indicado na Tabela 3.2 (análise próxima).

Tabela 3.7 – Tempos de rutura e capacidades de adsorção de H₂S dos carvões ativados BG1, CA3, CA4 e CAD, com diferentes teores de humidade.

	Concentração inicial de H ₂ S (ppm)			Tempo de rutura ⁱ (minutos)			Capacidade de adsorção ⁱⁱ (mg H ₂ S / g carvão)		
	E	S	H	E	S	H	E	S	H
BG1	2330	2390	2430	1,87	0,550	2,47	2,60	0,397	3,00
CA3	2469	n.d.	n.d.	1,99	n.d.	n.d.	2,93	n.d.	n.d.
CA4	3210	n.e.	2830	0,533	n.d.	1,35	1,02	n.d.	2,05
CAD	2240	2720	3120	0,458	0,500	3,07	0,613	0,137	4,87

i: Tempo registado para atingir a concentração final de H₂S de 100 ppm; ii: Capacidade de adsorção de H₂S calculada no ponto de rutura; n.d.: não determinado.

Tabela 3.8 - Tempos de rutura e capacidades de adsorção de H₂S dos carvões ativados CC.CO2.2, CC.LDMW, CAR-C.LDMW, com diferentes teores de humidade.

	Concentração inicial de H ₂ S (ppm)		Tempo de rutura ⁱ (minutos)		Capacidade de adsorção ⁱⁱ (mg H ₂ S / g carvão)	
	D	E	D	E	D	E
CC.CO2.2	1450	3020	1,10	7,00	1,89	25,4
CC.LDMW	1740	2800	0,275	0,333	0,574	1,12
CAR-C.LDMW	1260	3360	0,200	0,283	0,302	1,14

i: Tempo registado para atingir a concentração final de H₂S de 100 ppm; ii: Capacidade de adsorção de H₂S calculada no ponto de rutura.

No geral, as capacidade de adsorção de H₂S obtidas com os carvões ativados estudados encontram-se abaixo dos valores obtidos na literatura para a adsorção de H₂S em carvões ativados resultantes de biomassa, incluindo a amostra de carvão comercial BG1 que apresenta um valor de capacidade de adsorção muito abaixo do apresentada na brochura da empresa, 320 mg H₂S/g carvão [99].

No entanto, é importante referir que grande parte dos estudos da capacidade de adsorção de H₂S são efetuados em correntes gasosas sintéticas na presença de água e/ou oxigénio e sem interferência de uma mistura de gases complexa. Embora as capacidades de adsorção obtidas neste trabalho sejam distintas das apresentadas na literatura, podem ser comparadas entre si e com valores obtidos em trabalhos anteriores [68], em condições experimentais semelhantes.

Analisando a Tabela 3.7, é possível verificar que o carvão ativado CA3, em condições de humidade naturais da amostra, apresenta uma capacidade de adsorção de 2,90 mg H₂S/g carvão, valor superior aos obtidos pelos carvões CA4, CAD e BG1.

É possível observar que o carvão ativado CAD, resultante da impregnação do caroço de azeitona com o digerido seco, apresenta a capacidade de adsorção mais baixa. Apesar da caracterização química deste carvão tenha revelado ser um material muito rico em minerais de Ca, K e Mg, a sua área específica aparente e volume microporoso são muito inferiores às dos restantes carvões. Encontra-se reportado na literatura que a presença de minerais de espécies alcalinas e alcalino-terrosas contribuem significativamente para a quimissorção do H₂S [66, 100–104], mas também é muito importante a presença de uma rede microporosa na estrutura do carvão, pois os microporos são os locais preferenciais para ocorrer a fisissorção do H₂S [105, 106].

A capacidade de adsorção superior do carvão CA3 poderá ter sido maioritariamente influenciada pela sua área específica aparente e volume microporoso elevados, juntamente com a presença de metais que ajudam à remoção de H₂S, como o Ca, Mg, K e Zn (Tabela 3.4). Apesar do carvão BG1 apresentar um conteúdo inorgânico superior ao do carvão CA3, o seu volume microporoso é significativamente inferior (Tabela 3.6) sendo maioritariamente constituído por mesoporos. Assim, de forma geral, o carvão CA3 parece apresentar um conjunto de características mais favoráveis para a adsorção do H₂S.

Relativamente ao comportamento dos carvões ativados na presença de humidade observa-se dois comportamentos distintos. Os carvões ativados submetidos a humedificação com teor de humidade superior a 50% apresentam um decréscimo acentuado na sua capacidade de adsorção de H₂S, cerca de 84%, em relação aos respetivos carvões com teor de humidade em condições “naturais”.

O contrário é observado nos carvões ativados que foram submetidos a uma humedificação para teores de humidade de cerca de 20%. Estes carvões apresentam as capacidades de adsorção de H₂S mais altas, sendo de realçar que o carvão com maior capacidade de adsorção de H₂S, nas respetivas condições de humidade, é o CAD que apresenta um valor 4,90 mg_{H₂S}/g_{carvão}. Este resultado demonstra a existência de condições ótimas de humidade nos carvões para a melhor remoção de H₂S. Devido a condicionamentos na quantidade de amostra disponível de CA3, não foi possível realizar ensaios de adsorção de H₂S com este carvão nestas condições de humidade. Contudo, este ensaio foi efetuado com o carvão CA4, que tem características texturais (estrutura microporosa) e químicas similares, apesar de uma menor área específica e observou-se um aumento em 110% na sua capacidade de adsorção. Assim, pode-se assumir que na presença de humidade com teores por volta dos 20%, a capacidade de adsorção do carvão CA3 aumentaria para cerca do dobro.

O comportamento apresentado pelos carvões ativados estudados na presença de água vai de encontro à literatura [90, 103, 107, 108] e sugere que a formação de um filme de água sobre a superfície porosa do carvão contribui para a dissociação da molécula de H₂S em iões HS⁻, acelerando o processo de quimissorção. No entanto se o carvão for humedificado até à saturação,

o comportamento observado é o oposto, devido à inacessibilidade da molécula de H₂S aos locais reativos nos micróporos, consequência do preenchimento dos poros com água.

Analisando a Tabela 3.8 é observado um aumento geral da capacidade de adsorção para todos os carvões ativados, na presença de humidade, com maior destaque para o CC.CO2.2. O CC.CO2.2, em condições “naturais” de humidade apresenta uma capacidade de adsorção de 25,4 mg H₂S/g carvão, correspondendo a uma aumento de 13,4 em relação ao verificado nos ensaios de adsorção de H₂S com o respetivo carvão submetido a desgaseificação/secagem. Nos restantes carvões, a influência do processo de desgaseificação/secagem na capacidade de adsorção de H₂S não foi tão acentuada, contudo observou-se também um aumento da capacidade de adsorção de 1,8 e 3,7 para os carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW, respetivamente.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de H₂S dos carvões CC.CO2.2, CC.LDMW e CAR-C.LDMW sugerem que submeter os carvões ativados a desgaseificação diminui a capacidade de adsorção de H₂S, consequência da remoção de água. Como já discutido anteriormente, a presença de água é determinante no processo de adsorção de H₂S.

Nas Figuras Figura 3.11, Figura 3.12, Figura 3.13, Figura 3.14, Figura 3.15 e Figura 3.16 encontram-se representadas as curvas de rutura dos ensaios de adsorção de H₂S para os carvões ativados nas condições estudadas. Os ensaios tiveram uma duração média de 30 minutos (1800 segundos), no entanto determinados ensaios tiveram tempos de duração inferiores, aproximadamente de 12 minutos (720 segundos), devido à limitação da quantidade de biogás disponível. Esta limitação não permitiu conhecer o tempo de saturação total dos carvões ensaiados. Na bibliografia encontrada, os ensaios de adsorção de H₂S têm, normalmente, a duração de horas.

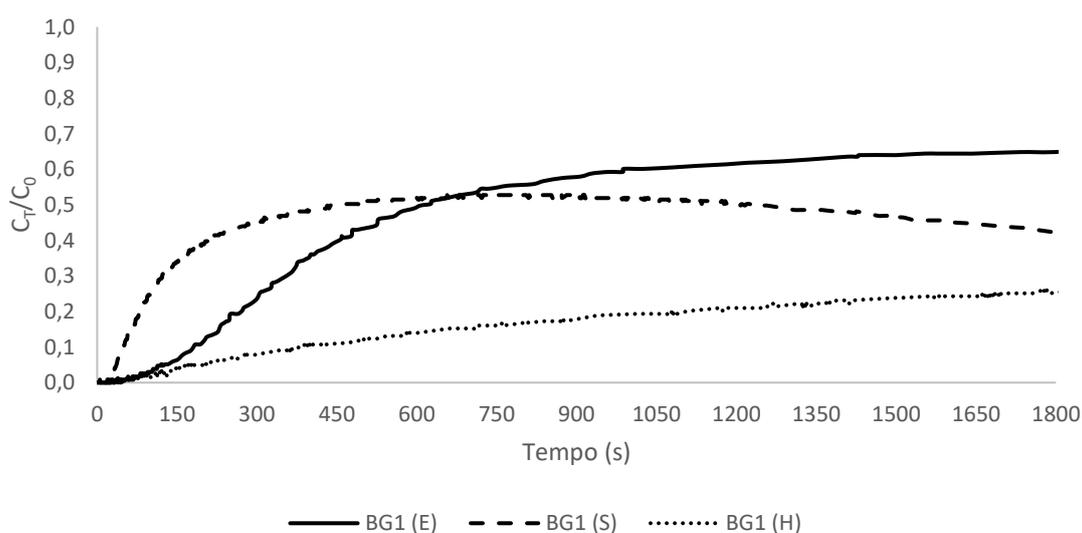


Figura 3.11 - Curvas de rutura de H₂S para o carvão BG1 com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

As curvas obtidas para o BG1 exibem um comportamento diferente perante teores de humidades diferentes. Comparando as curvas do BG1 (E) e BG1 (H) observa-se que o BG1 (E) atingi um estado de “semi-equilíbrio” mais cedo, ao contrário do BG1 (H). Tal parece ser indicativo da continua ocorrência de reações entre o H₂S e a superfície do BG1 (H), resultado da presença de água na superfície porosa do carvão.

Na curva de rutura do BG1 (S) verifica-se que a presença de excesso de água limita a velocidade das reações de adsorção de H₂S até certo tempo; a partir dos 900 segundos (15 minutos) verifica-se um decréscimo no declive da curva de rutura, que poderá estar relacionado com o lento deslocamento da molécula de H₂S para o interior dos poros, consequência destes estarem saturados com moléculas de água. Assim, o ponto de rutura é alcançado muito mais cedo, como apresentado na Tabela 3.7.

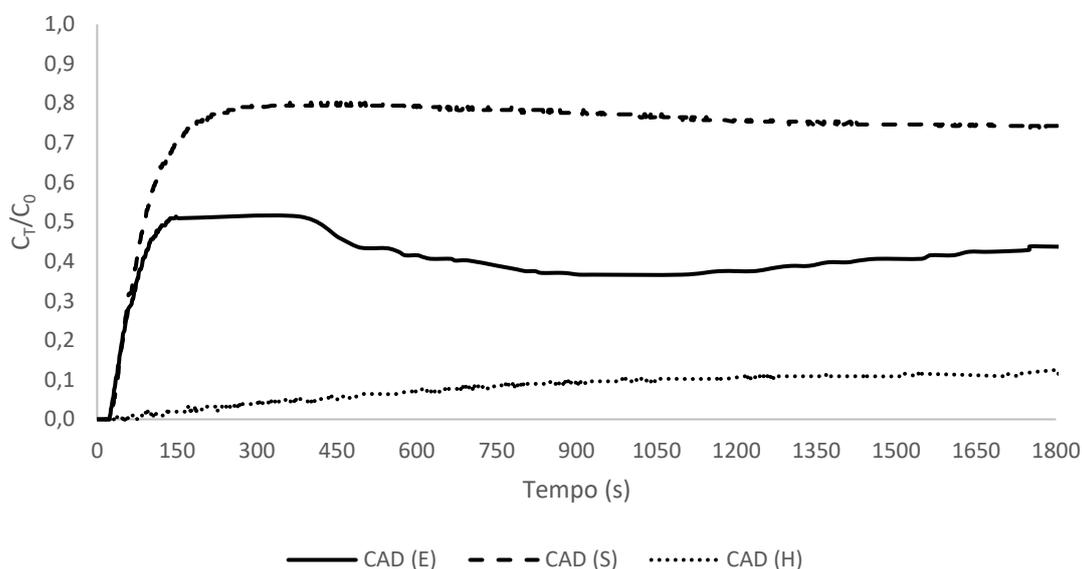


Figura 3.12 - Curvas de rutura de H₂S para o carvão CAD com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

Relativamente ao carvão CAD este demonstra um comportamento semelhante na presença de água. Observa-se na curva de rutura do CAD (S) que após uma acentuada subida da concentração de H₂S, verifica-se uma descida progressiva da sua concentração, sugerindo que, entretanto, se iniciaram as reações de superfície com a molécula de H₂S, que neste caso terão sido principalmente com as espécies inorgânicas presentes neste material.

A curva de rutura para o CAD (H) sugere o seu desempenho superior na adsorção de H₂S, observando-se um declive da curva mais suave e progressivo, resultante das reações da água com a molécula de H₂S e também com os grupos inorgânicos presentes na superfície deste carvão, melhorando o processo de adsorção química.

Na curva de rutura do CAD (E) é possível observa-se uma acentuada subida da concentração final de H₂S nos primeiros instantes do ensaio, seguida de um patamar e uma descida da concentração de H₂S. Este comportamento poderá dever-se ao baixo teor de humidade na superfície do carvão e as reações do H₂S com as espécies minerais demorarem mais tempo a acontecer devido a uma difusão mais lenta da molécula de H₂S.

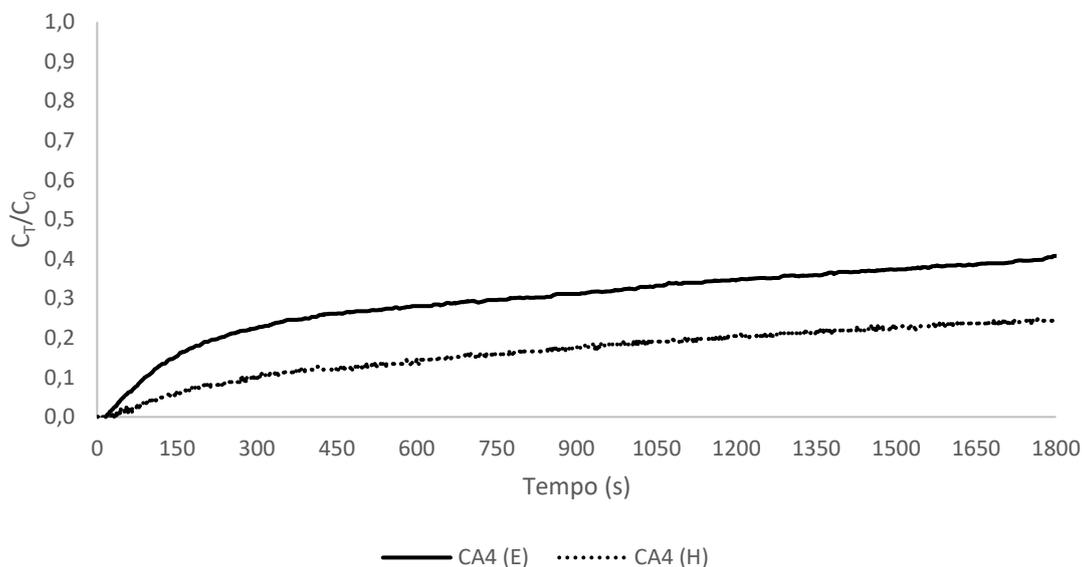


Figura 3.13 - Curvas de rutura de H₂S para o carvão CA4 com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

As curvas de rutura de H₂S obtidas para o carvão CA4 demonstram um comportamento com tendência semelhante nas diferentes condições de humidificação. no entanto, a amostra CA4 (H), com teor de humidade de 20%, apresenta uma maior capacidade de adsorção de H₂S.

Comparando as curvas de rutura obtidas para o carvão CC.CO2.2 desgaseificado e em condições “naturais”, respetivamente CC.CO2.2 (D) e CC.CO2.2 (E), constata-se que a desgaseificação do carvão diminui, até um certo ponto, a capacidade de adsorção de H₂S, como pode ser observado na zona inicial da curva de rutura do CC.CO2.2 (D).

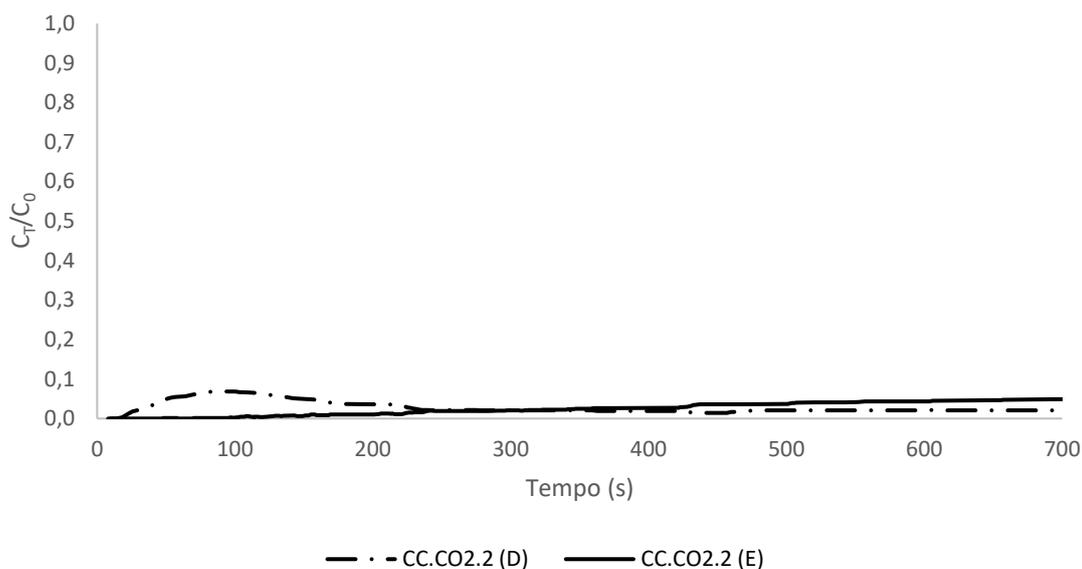


Figura 3.14 - Curvas de rutura de H_2S para o carvão CC.CO2.2 com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

No entanto, próximo dos 2 minutos de ensaio, verifica-se uma diminuição da concentração de H_2S , indicando um aumento na quantidade de H_2S adsorvido, possivelmente devido à presença de água na composição do biogás. Dado que o biogás se encontra saturado de água e que o carvão foi submetido a desgaseificação, pode ter ocorrido numa fase inicial a adsorção da molécula de água na superfície porosa. Após as reações da água com a superfície terem estabilizado, sucederam-se as reações de dissociação da molécula de H_2S e conseqüente adsorção.

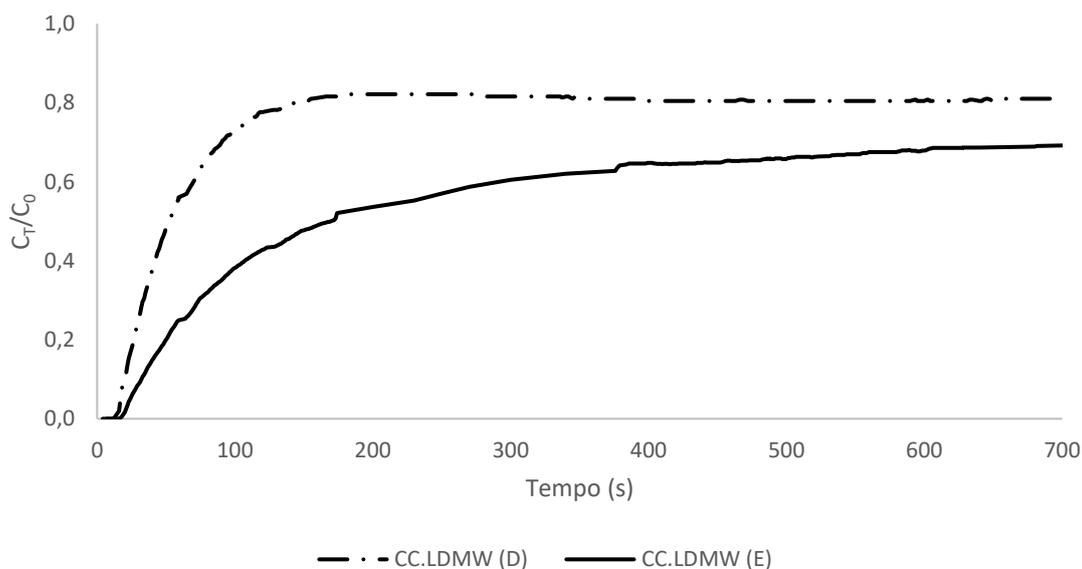


Figura 3.15 - Curvas de Rutura de H_2S para o carvão CC.LDMW com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

Relativamente aos carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW, as curvas de rutura de H₂S obtidas na Figura 3.15 e na Figura 3.16, apresentam o mesmo comportamento ao longo do tempo. Devido às características texturais destes carvões serem bastante inferiores às dos restantes carvões, estes apresentam os tempo de rutura mais curtos. Estes resultados refletem-se no declive das curvas de rutura destes carvões, que é mais acentuado para os carvões submetidos a desgaseificação.

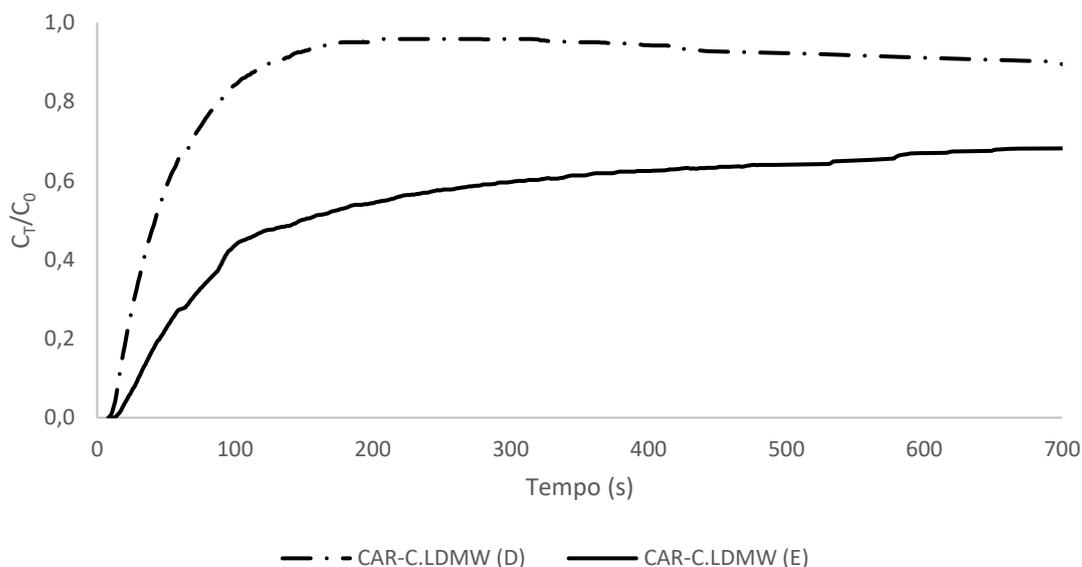


Figura 3.16 - Curvas de Rutura de H₂S para o carvão CAR-C.LDMW com diferentes teores de humidade, seguindo a mesma terminologia.

No geral, os carvões ativados resultantes de impregnações apresentam capacidades de adsorção inferiores, cerca de 77 % a 88 %, às do carvão ativado comercial. Entre os carvões ativados fisicamente, o CA3 é o que apresenta uma capacidade de adsorção de H₂S superior ao carvão comercial BG, em cerca de 12 %. Humidificar estes carvões provoca um aumento significativo na capacidade de adsorção de H₂S, com destaque para os carvões CAD e CC.CO2.2. No entanto, saturar os carvões com água não é benéfico para a adsorção de H₂S, uma vez que atingem o ponto de rutura mais cedo, provocando uma diminuição na capacidade de adsorção de H₂S.

As curvas de ruturas obtidas para os carvões estudados permitiram visualizar o comportamento destes carvões em relação à adsorção de H₂S ao longo do tempo, contudo como não foi possível chegar ao ponto de saturação do adsorvente, estes carvões podem demonstrar um comportamento diferente num espaço temporal de horas.

3.8.1. Análise elementar (após adsorção de H₂S)

Na Tabela 3.9 apresentam-se os resultados obtidos na análise elementar aos carvões ativados BG1, CA3 e CAD, após os ensaios de adsorção de H₂S, em condições de humidade “naturais”.

Analisando os resultados obtidos e comparando com os resultados apresentados na Tabela 3.3 (análise elementar dos carvões antes dos ensaios de adsorção de H₂S) é possível verificar-se que a maior variação ocorreu para o carvão CAD, principalmente nos teores de enxofre e oxigénio. Esta variação no teor de oxigénio poderá dever-se à reação do H₂S com o oxigénio presente na superfície do carvão, para a reação de oxidação do ião HS⁻ a enxofre elementar (S), ocorrendo, portanto, consumo de oxigénio. O aumento no teor de S para o carvão CAD confirma a deposição de enxofre elementar na superfície do carvão, por oxidação do H₂S.

No caso dos carvões CA3 e BG1 não houve alterações significativas nos teores elementares destes carvões, em particular no teor de enxofre, onde seria de esperar ver um aumento. Tal poderá dever-se ao facto dos teores de enxofre nestes carvões, após os ensaios de adsorção, estarem abaixo do limite de quantificação da técnica. No entanto, também poderá ter ocorrido remoção ou libertação do enxofre elementar formado que tenha sido adsorvido por fisissorção (ligações mais fracas na superfície do carvão).

Tabela 3.9 – Análise elementar dos carvões ativados, antes e após os ensaios de adsorção (resultados apresentados em base seca, livre de cinzas) ($\bar{x} \pm \sigma$, n=2).

	Carbono (%)		Azoto (%)		Hidrogénio (%)		Enxofre (%)		Oxigénio (%)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
BG1	65,5	65,0 ± 0,3	0,5	0,54 ± 0,00	0,4	0,800 ± 0,078	1,4	1,24 ± 0,06	3,6	3,8
CA3	81,8 ± 1,2	81,9 ± 0,8	0,390 ± 0,042	0,310 ± 0,057	1,14 ± 0,01	1,36 ± 0,37	< 0,01	< 0,01	14,8	14,6
CAD	36,3 ± 3,2	39,0 ± 0,9	1,10 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,52 ± 0,03	1,44 ± 0,12	< 0,01	0,42 ± 0,01	22,2	19,2

\bar{x} : média; σ : desvio padrão; n: número de replicados;

3.8.2. SEM-EDS (após adsorção)

As imagens SEM e os respectivos EDS dos carvões CA3, CAD e BG1, obtidos após os ensaios de adsorção, encontram-se apresentadas nas Figura 3.17, Figura 3.18, e Figura 3.19, respetivamente. O carvão CA3 mantém a sua estrutura microporosa após adsorção de H_2S , não se verificando alterações na sua morfologia. No entanto, observa-se a ausência do elemento enxofre no espetro de EDS, apesar de ter ocorrido adsorção de H_2S pelo carvão CA3.

Estes resultados podem ser consequência da libertação de espécies de enxofre fisissorvidas, da heterogeneidade do material, ou como este carvão não chegou ao ponto de saturação durante os ensaios de adsorção a quantidade de espécies de enxofre presentes na superfície do carvão pode não ser suficiente para serem detetadas por esta análise.

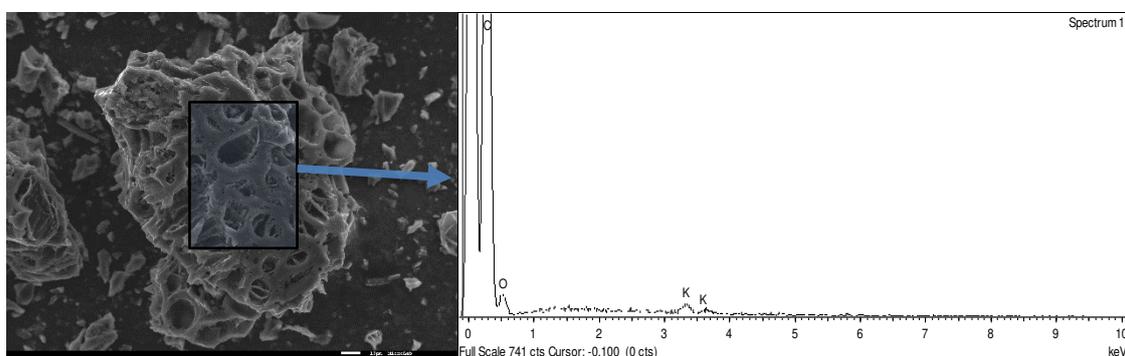


Figura 3.17 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra do carvão ativado CA3, após o ensaio de adsorção de H_2S , com ampliação x500.

O carvão CAD apresenta uma estrutura microporosa bastante diferente da análise anterior, no entanto este carvão é bastante heterogéneo, justificando as diferenças estruturais das partículas do carvão. O espetro deste carvão revela uma ligeira presença de enxofre, continuando-se a observar uma predominância dos elementos C, K e Cl. Sendo possível que o enxofre adsorvido encontre-se nas formas K_2S , CaS e Na_2S , ou devido à heterogeneidade e à quantidade de H_2S adsorvida no carvão CAD, esta partícula pode não ter reagido com o H_2S e as espécies de enxofre presentes resultem do material de origem.

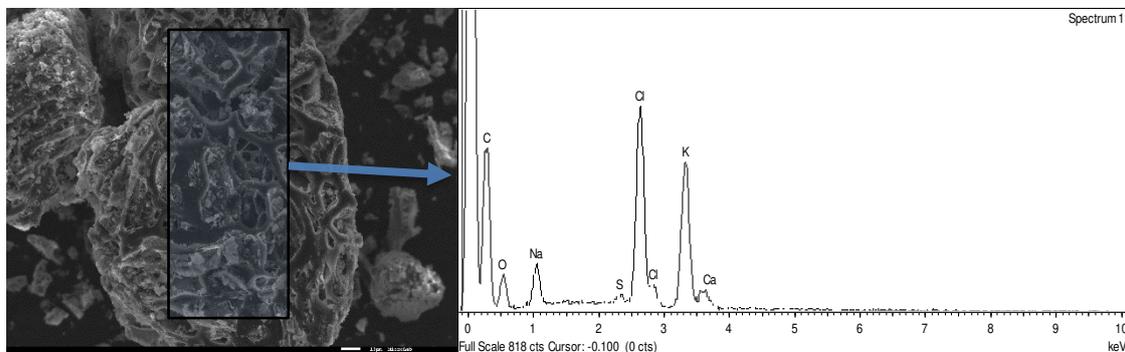


Figura 3.18 - Imagens SEM e respetivo EDS da amostra do carvão ativado CAD, após o ensaio de adsorção de H_2S , com ampliação x500.

Relativamente à análise ao BG1 é possível verificar-se uma alteração na presença dos elementos metálicos, ocorrendo uma diminuição das espécies de Al, Ca e Fe. A presença de enxofre pode revelar o aparecimento de espécies de enxofre resultantes da adsorção do H_2S , como CaS , Al_2S_3 , MgS , Fe_2S_3 .

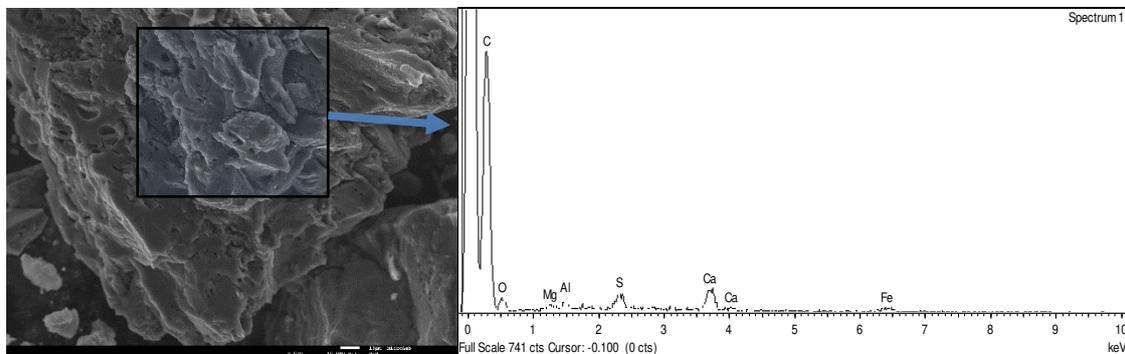


Figura 3.19 - Imagem SEM e respetivo EDS da amostra do carvão comercial BG1, após o ensaio de adsorção de H_2S , com ampliação x500.

4. Conclusão

Na presente dissertação foram produzidos e estudados diferentes tipos de carvões ativados através de biomassa com origem em resíduos agrícolas, carolo de milho e caroço de azeitona, e em resíduos orgânicos urbanos, nomeadamente digerido resultante de processos de digestão anaeróbia. Estes carvões ativados foram posteriormente utilizados para remover H₂S presente em biogás resultante do processo de digestão anaeróbia.

O desempenho dos carvões ativados para adsorção de H₂S foi avaliado através de ensaios de adsorção realizados em coluna de leito fixo, com fluxo contínuo e com os adsorventes sob diferentes teores de humidade. Os resultados obtidos nestes ensaios, expressos como capacidade de adsorção de H₂S dos carvões ativados produzidos, revelaram o potencial das biomassas renováveis utilizadas para a produção de carvões ativados, e o potencial de aplicabilidade destes adsorventes na remoção de H₂S a partir de uma corrente de gás real.

As caracterizações efetuadas aos precursores, caroço de azeitona e digerido seco, demonstraram que estas biomassas apresentavam elevados teores de matéria volátil, 77% e 45%, respetivamente, os quais favoreceram o processo de carbonização e conseqüentemente ativação na produção de carvões ativados, com rendimentos interessantes. O digerido seco revelou ter um elevado teor de cinzas, 36%, apresentando uma elevada presença de minerais, com predominância para minerais de K, Na, Ca e P.

O carvão comercial BG1 apresentou uma área específica aparente significativa, 459 m²/g, mas baixo volume microporoso, 0,10 cm³/g, sendo maioritariamente constituído por volume mesoporoso, 0,30 cm³/g. A análise termogravimétrica a este carvão revelou ser um material termicamente estável até aos 850 °C. As caracterizações efetuadas ao BG1 revelaram uma forte presença mineral, caracterizada por com um alto teor de cinzas (29%).

O carvão ativado produzido neste trabalho, CA3, e o carvão obtido em trabalhos anteriores, CC.CO2.2, também apresentaram estabilidade térmica até 850 °C; para além disso, apresentaram áreas específicas aparentes elevadas, 675 m²/g e 896 m²/g, respetivamente, assim como volumes microporosos elevados, 0,25 cm³/g e 0,33 cm³/g, respetivamente. Os carvões derivados de biomassa, ativados fisicamente, apresentaram, portanto, propriedades texturais superiores às do carvão BG1.

Os carvões ativados CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW apresentaram áreas específicas aparentes de 88, 38 e 8 m²/g, respetivamente, e conseqüentemente volumes microporosos muito inferiores aos dos restantes carvões, incluindo o BG1. No entanto, estes carvões apresentaram elevados teores de cinzas, 39, 34 e 25% ,respetivamente, revelando uma forte presença de minerais. Estes carvões revelaram algumas limitações quanto ao seu potencial de regeneração térmica. De entre os carvões ativados utilizados, o carvão CC.CO2.2 apresentou uma

capacidade de adsorção de H₂S muito superior à dos restantes carvões produzidos, 25,4 mg_{H₂S}/g_{carvão}, seguido do CA3, 2,90 mg_{H₂S}/g_{carvão}, valores superiores aos obtidos com o carvão comercial BG1, 2,60 mg_{H₂S}/g_{carvão}.

Os carvões ativados resultantes de impregnação das biomassas agrícolas com o digerido, CAD, CC.LDMW e CAR-C.LDMW, apresentaram capacidades de adsorção inferiores, 0,6, 1,1 e 1,1 mg_{H₂S}/g_{carvão}, respetivamente. Visto que estes carvões revelaram ter áreas específicas aparentes e volumes microporosos extremamente baixos, a sua capacidade de adsorção estará principalmente relacionada com o seu conteúdo mineral e as propriedades de quimissorção que alguns dos minerais presentes nestes carvões apresentam para o H₂S.

Nos carvões estudados, os parâmetros texturais como área específica aparente e volume microporoso demonstraram ter um impacto superior na adsorção do H₂S do que a presença de minerais.

A presença de água nos carvões avaliados revelou ter um impacto significativo na adsorção de H₂S. Humidificando os carvões até um teor de humidade próximo dos 20% levou a um aumento nas capacidades de adsorção de H₂S de 15% a 716%, para os carvões estudados sob estas condições. O carvão com o aumento mais significativo na sua capacidade de adsorção de H₂S foi o CAD (H), 4,90 mg_{H₂S}/g_{carvão}. Em contrapartida, saturar estes carvões ativados com água levou a um decréscimo acentuado nas suas capacidades de adsorção de H₂S.

No caso dos carvões ativados submetidos a desgaseificação/secagem, os ensaios realizados demonstraram capacidades de adsorção de H₂S significativamente inferiores, em comparação com as capacidades de adsorção obtidas em condições “naturais”. Entre os carvões ativados submetidos a desgaseificação destaca-se o carvão CC.CO2.2, que apresentou uma capacidade de adsorção de H₂S muito superior nas condições de humidade “naturais”, 25 mg_{H₂S}/g_{carvão}, em comparação com as condições de desgaseificação, 1,90 mg_{H₂S}/g_{carvão}.

Os resultados obtidos ao longo desta dissertação permitiram demonstrar o potencial dos resíduos estudados, caroço de azeitona, carolo de milho e digerido FORSU, na produção de carvões ativados com parâmetros texturais e características químicas adequadas para aplicação em processos de remoção de H₂S do biogás. A caracterização realizada aos carvões ativados permitiu saber os possíveis mecanismos e elementos envolvidos no processo de adsorção de H₂S. No geral, os carvões ativados demonstraram bom desempenho para remover o H₂S do biogás principalmente na presença de água.

5. Trabalho futuro

O trabalho realizado nesta dissertação permitiu avaliar e estudar carvões ativados produzidos a partir de resíduos de biomassa no processo de adsorção de H_2S do biogás. As caracterizações efetuadas aos materiais precursores e aos carvões ativados permitiram obter informação das características dos precursores e informação relativa às condições de ativação e impregnação a que devem ser sujeitos. Os carvões ativados obtidos revelaram ser eficientes, no entanto podem ser estudados outros métodos/parâmetros de impregnação e condições de ativação. As análises efetuadas aos carvões após os ensaios de adsorção de H_2S permitiram conhecer os possíveis mecanismos de adsorção de H_2S , contudo é necessário outro tipo de caracterizações para complementar este estudo. A presença de água revelou ser significativa na capacidade de adsorção de H_2S por parte dos carvões ativados estudados.

Como trabalho futuro seria interessante:

- Testar outro agente ativante, como o vapor de água (H_2O), na ativação física e outros parâmetros de impregnação, nomeadamente a razão mássica de impregnação e/ou outro efluente residual rico em matéria inorgânica. Estudar outras condições de ativação química/física ao material impregnado.
- Fazer um estudo mais aprofundado dos mecanismos envolvidos na adsorção de H_2S por parte dos carvões ativados produzidos. Tal incluiria novas caracterizações aos carvões após os ensaios de adsorção de H_2S e possível saturação destes.
- Elaborar/estudar modelos cinéticos para as curvas de rutura de adsorção de H_2S do biogás, em condições reais, para os carvões ativados produzidos.

6. Referências Bibliográficas

- [1] I. Ullah Khan *et al.*, “Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, pp. 277–294, 2017.
- [2] United Nations, “Paris Agreement”, 2015.
- [3] Comissão das Comunidades Europeias, “Duas vezes 20 até 2020 As alterações climáticas, uma oportunidade para a Europa”, COM(2008), no. 30, pp. 1–14, 2008.
- [4] Eurostat, “Europe 2020 indicators - climate change and energy - Statistics Explained”, 2018. [Online]. Disponível: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Europe_2020_indicators_-_climate_change_and_energy#The_EU_is_on_track_to_achieving_its_GHG_emission_reduction_target_for_2020. [Acedido: 14-Aug-2018].
- [5] Comissão Europeia, “Um quadro político para o clima e a energia no período de 2020 a 2030”, Com (2014), no. 15. p. 21, 2014.
- [6] Resolução do Conselho de Ministros n.º 56/2015 de 30 de julho, “Diário da República nº 147 - 1ª série”, Presidência do Conselho de Ministros, pp. 5114–5168, 2015.
- [7] Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013 de 10 de abril, “Diário da República nº 70 - 1ª série”, Presidência do Conselho de Ministros, pp. 2022–2091, 2013.
- [8] APA, “Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases , 1990 - 2016”, 2018.
- [9] DGEG, “BALANÇO ENERGÉTICO 2016-Sintético”, p. 16, 2016.
- [10] PORDATA, “PORDATA - Consumo de energia primária: total e por tipo de fonte de energia”, 2018. [Online]. Disponível: <https://www.pordata.pt/Portugal/Consumo+de+energia+primária+total+e+por+tipo+de+fonte+de+energia-1130>. [Accessed: 21-Aug-2018].
- [11] DGEG, “Energia em Portugal 2016”, 2018.
- [12] G. Lorenzi and P. Baptista, “Promotion of renewable energy sources in the Portuguese transport sector: A scenario analysis”, *J. Clean. Prod.*, vol. 186, pp. 918–932, 2018.
- [13] S. Ferreira, N. A. Moreira, and E. Monteiro, “Bioenergy overview for Portugal”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 11, pp. 1567–1576, 2009.
- [14] O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, and N. Lyczko, “A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies”, *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 2, pp. 267–283, 2017.

- [15] M. Persson, O. Jonsson, and A. Wellinger, "Biogas Upgrading To Vehicle Fuel Standards and Grid", *IEA Bioenergy*, pp. 1–32, 2007.
- [16] S. Rasi, "Biogas Composition and Upgrading to Biomethane Saija Rasi Biogas Composition and Upgrading to Biomethane", 2009.
- [17] N. Abatzoglou and S. Boivin, "A review of biogas purification processes", *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 3, no. 1, pp. 42–71, Jan. 2009.
- [18] O. Bordelanne *et al.*, "Biomethane CNG hybrid: A reduction by more than 80% of the greenhouse gases emissions compared to gasoline", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 617–624, 2011.
- [19] T. Thamsiroj, H. Smyth, and J. D. Murphy, "A roadmap for the introduction of gaseous transport fuel: A case study for renewable natural gas in Ireland", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4642–4651, 2011.
- [20] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, and Y. Li, "Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 1133–1152, 2014.
- [21] M. Ferreira, I. P. Marques, and I. Malico, "Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context", *Energy Policy*, vol. 43, pp. 267–274, 2012.
- [22] DGEG, "Estatísticas Rápidas", 2018.
- [23] J. Kwaśny and W. Balcerzak, "Sorbents used for biogas desulfurization in the adsorption process", *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 25, no. 1, pp. 37–43, 2016.
- [24] T. Abbasi, S. M. Tauseef, and S. A. Abbasi, "Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3228–3242, 2012.
- [25] A. Noyola, J. M. Morgan-Sagastume, and J. E. López-Hernández, "Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: Odor control and energy/resource recovery", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 93–114, 2006.
- [26] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren, "Techniques for transformation of biogas to biomethane", *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5, pp. 1633–1645, 2011.
- [27] A. Petersson and A. Wellinger, "Biogas upgrading technologies—developments and innovations", *IEA Bioenergy*, p. 20, 2009.
- [28] TUW, "Biogas To Biomethane Technology Review", *Vienna Univ. Technol.*, pp. 1–15, 2012.
- [29] Xebec, "Biogas Upgrading Solutions Small Scale Integrated Biogas to CNG Systems", pp. 1–28.

- [30] Chaouki Ghenai and Isam Janajreh, "Combustion of Renewable Biogas Fuels", *J. Energy Power Eng.*, vol. 9, no. 10, pp. 831–843, 2015.
- [31] T. Sun, Y. Shen, and J. Jia, "Gas Cleaning and Hydrogen Sulfide Removal for COREX Coal Gas by Sorption Enhanced Catalytic Oxidation over Recyclable Activated Carbon Desulfurizer", 2014.
- [32] S. Scott and F. Turra, "Six reasons to dry biogas to a low dewpoint before combustion in a CHP engine", *Park. Prod.*, pp. 1–8, 2013.
- [33] Kronos International, "Hydrogen sulfide elimination from biogas Hydrogen sulfide elimination from biogas", *Tech. Inf.*, pp. 1–4, 2014.
- [34] EPA, "Toxicological Review of Hydrogen Sulfide", 2003.
- [35] S. D. R, N. H. J, and A. Pradeep, "Purification of Biogas using Chemical Scrubbing and Application of Purified Biogas as Fuel for Automotive Engines", vol. 5, pp. 1–7, 2016.
- [36] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, and X. Yu, "Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 521–532, 2015.
- [37] I. Angelidaki *et al.*, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives", *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018.
- [38] R. Kadam and N. L. Panwar, "Recent advancement in biogas enrichment and its applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, pp. 892–903, 2017.
- [39] R. Muñoz, L. Meier, I. Diaz, and D. Jeison, "A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, no. 4, pp. 727–759, 2015.
- [40] L. Bailon Allegue and J. Hinge, "Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal", pp. 1–31, 2014.
- [41] B. Shimekit and H. Mukhtar, "Natural Gas Purification Technologies–Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions", *Adv. Nat. Gas Technol.*, pp. 235–270, 2012.
- [42] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [43] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry", *Pure Appl. Chem.*, vol. 31, no. 4, 1972.
- [44] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids*. 2014.

- [45] E. Worch, *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling*. 2012.
- [46] A. Mohammad-Khah, R. Ansari, A. Mohammad-Khah, and R. Ansari, "Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article", *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 859–864, 2009.
- [47] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed. New York,: Oxford University Press, 2006.
- [48] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, "Bio-regeneration of Activated Carbon: A Comprehensive Review", *Sep. Purif. Technol.*, 2018.
- [49] P. González-García, "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 1393–1414, 2018.
- [50] M. A. Khan, B. H. Hameed, J. Lawler, M. Kumar, and B. H. Jeon, "Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review", *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 2, pp. 422–449, 2015.
- [51] A. M. Elsayed *et al.*, "A state of the art of required techniques for employing activated carbon in renewable energy powered adsorption applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 503–519, 2017.
- [52] X. fei Tan *et al.*, "Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage", *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 359–372, 2017.
- [53] P. Paraskeva, D. Kalderis, and E. Diamadopoulou, "Review Production of activated carbon from agricultural by-products", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 5, pp. 581–592, 2008.
- [54] I. Ghouma, M. Jeguirim, S. Dorge, L. Limousy, C. Matei Ghimbeu, and A. Ouederni, "Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature", *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 1, pp. 63–74, 2015.
- [55] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [56] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.

- [57] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, and F. Carrasco-Marín, "Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes", *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 219–228, 2017.
- [58] T. Lee, Z. A. Zubir, F. M. Jamil, A. Matsumoto, and F. Y. Yeoh, "Combustion and pyrolysis of activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation with acid treatment", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, no. 1, pp. 408–418, 2014.
- [59] N. A. Rashidi and S. Yusup, "A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes", *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 277–290, 2017.
- [60] J. Kaźmierczak, P. Nowicki, and R. Pietrzak, "Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation", *Adsorption*, vol. 19, no. 2–4, pp. 273–281, 2013.
- [61] P. Nowicki, J. Kaźmierczak, and R. Pietrzak, "Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones", *Powder Technol.*, vol. 269, pp. 312–319, 2015.
- [62] Y. Elsayed, M. Seredych, A. Dallas, and T. J. Bandoz, "Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations", *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 3, pp. 594–602, 2009.
- [63] J. Guo *et al.*, "Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell", *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 2, pp. 330–336, 2007.
- [64] J. Kaźmierczak - Raźna, B. Gralak-Podemska, P. Nowicki, and R. Pietrzak, "The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO₂ and H₂S", *Chem. Eng. J.*, vol. 269, pp. 352–358, 2015.
- [65] T. J. Bandoz, "Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide", *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 3, pp. 483–491, 1999.
- [66] P. Nowicki, P. Skibiszewska, and R. Pietrzak, "Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials", *Chem. Eng. J.*, vol. 248, pp. 208–215, 2014.
- [67] P. Nowicki, J. Kaźmierczak - Raźna, P. Skibiszewska, M. Wiśniewska, A. Nosal-Wiercińska, and R. Pietrzak, "Production of activated carbons from biodegradable waste materials as an alternative way of their utilisation", *Adsorption*, vol. 22, no. 4–6, pp. 489–502, 2016.
- [68] M. Nogueira, "Novos Eco-Adsorventes para o Pré-Condicionamento do Biogás", Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2017.

- [69] A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. K. Al-Daffae, S. Phull, and N. Cresswell, "Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 1, pp. 151–164, 2004.
- [70] N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, J. Parra, and P. Galiatsatou, "Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents", *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 12, pp. 1303–1310, 2008.
- [71] M. G. Plaza *et al.*, "Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture", *Fuel*, vol. 88, no. 12, pp. 2442–2447, 2009.
- [72] S. Román, J. F. González, C. M. González-García, and F. Zamora, "Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones", *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 8, pp. 715–720, 2008.
- [73] A. Baçaoui *et al.*, "Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes", *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 3, pp. 425–432, 2001.
- [74] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, and G. Chambat, "Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors", *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 1, pp. 292–298, 2009.
- [75] N. Álvarez-Gutiérrez, S. García, M. V. Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, "Towards bio-upgrading of biogas: Biomass waste-based adsorbents", *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 6527–6533, 2014.
- [76] S. Román, J. M. Valente Nabais, B. Ledesma, J. F. González, C. Laginhas, and M. M. Titirici, "Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 165, pp. 127–133, 2013.
- [77] F. Adib, A. Bagreev, and T. J. Bandoz, "Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 4, pp. 686–692, 2000.
- [78] J. M. Sánchez, J. A. P. Jiménez, M. J. D. Villanueva, A. Serrano, N. Núñez, and J. L. Giménez, "New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel", *Renew. Energy*, vol. 78, pp. 566–572, 2015.
- [79] B. Scaglia *et al.*, "Potential agronomic and environmental properties of thermophilic anaerobically digested municipal sewage sludge measured by an unsupervised and a supervised chemometric approach", *Sci. Total Environ.*, vol. 637–638, pp. 791–802, 2018.

- [80] C. Knoop, C. Dornack, and T. Raab, "Effect of drying, composting and subsequent impurity removal by sieving on the properties of digestates from municipal organic waste", *Waste Manag.*, vol. 72, pp. 168–177, 2017.
- [81] J. Köchermann, J. Schneider, S. Matthischke, and S. Rönsch, "Sorbptive H₂S removal by impregnated activated carbons for the production of SNG", *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 37–41, 2015.
- [82] L. Barelli, G. Bidini, N. de Arespacochaga, L. Pérez, and E. Sisani, "Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10341–10353, 2017.
- [83] S. M. Yakout and G. Sharaf El-Deen, "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones", *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. 1155–1162, 2016.
- [84] E. Sisani, G. Cinti, G. Discepoli, D. PENCHINI, U. Desideri, and F. Marmottini, "Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 36, pp. 21753–21766, 2014.
- [85] M. Jambulingam, S. Karthikeyan, P. Sivakumar, J. Kiruthika, and T. Maiyalagan, "Characteristic studies of some activated carbons from agricultural wastes", *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 66, no. 6, pp. 495–500, 2007.
- [86] Z. Wen, X. Yu, S. T. Tu, and J. Yan, *Air Pollution Prevention and Control*. 2013.
- [87] Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, and Q. Yuan, "Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions", *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 3, pp. 1193–1200, 2008.
- [88] N. A. Rashidi and S. Yusup, "Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption", *J. Clean. Prod.*, vol. 168, pp. 474–486, 2017.
- [89] J. F. González, S. Román, J. M. Encinar, and G. Martínez, "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 134–141, 2009.
- [90] Y. Sun, J. P. Zhang, C. Wen, and L. Zhang, "An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H₂S removal", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 104, pp. 1–12, 2016.
- [91] F. Sánchez and G. San Miguel, "Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing", *Biomass and Bioenergy*, vol. 92, pp. 1–11, 2016.
- [92] M. Seredych and T. J. Bandoz, "Desulfurization of digester gas on catalytic carbonaceous adsorbents: Complexity of interactions between the surface and components of the

- gaseous mixture”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3658–3665, 2006.
- [93] E. Deliyanni, T. J. Bandosz, and K. A. Matis, “Impregnation of activated carbon by iron oxyhydroxide and its effect on arsenate removal”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 6, pp. 1058–1066, 2013.
- [94] A. Bagreev, H. Rahman, and T. J. Bandosz, “Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent”, *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1319–1326, 2001.
- [95] F. Adib, A. Bagreev, and T. J. Bandosz, “On the Possibility of Water Regeneration of Unimpregnated Activated Carbons Used as Hydrogen Sulfide Adsorbents”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2439–2446, 2000.
- [96] A. Bagreev, H. Rahman, and T. J. Bandosz, “Study of H₂S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbon”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 21, pp. 4587–4592, 2000.
- [97] A. Bagreev, H. Rahman, and T. J. Bandosz, “Wood-Based Activated Carbons as Adsorbents of Hydrogen Sulfide: A Study of Adsorption and Water Regeneration Processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 10, pp. 3849–3855, 2000.
- [98] W. Yuan and T. J. Bandosz, “Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents”, *Fuel*, vol. 86, no. 17–18, pp. 2736–2746, 2007.
- [99] Cabot, “Darco ® BG 1 Activated Carbon - a High Performance and Cost Effective Solution for H₂S Removal”, 2016.
- [100] A. Bagreev and T. J. Bandosz, “A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 4, pp. 672–679, 2002.
- [101] Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, and Q. Yuan, “Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 326–332, 2008.
- [102] I. Isik-Gulsac, “Investigation of impregnated activated carbon properties used in hydrogen sulfide fine removal”, *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 4, pp. 1021–1030, 2016.
- [103] X. Xu, X. Cao, L. Zhao, and T. Sun, “Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal”, *Chemosphere*, vol. 111, pp. 296–303, 2014.
- [104] R. Wallace, M. Seredych, P. Zhang, and T. J. Bandosz, “Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture”, *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 88–94, 2014.

- [105] L. Shi, K. Yang, Q. Zhao, H. Wang, and Q. Cui, "Characterization and Mechanisms of H₂S and SO₂ Adsorption by Activated Carbon", *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 10, pp. 6678–6685, 2015.
- [106] F. Adib, A. Bagreev, and T. J. Bandosz, "Adsorption / Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons", *Langmuir*, vol. 16, no. 4, pp. 1980–1986, 2000.
- [107] M. C. Castrillon *et al.*, "CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH, or Fe₂O₃", *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9596–9604, Nov. 2016.
- [108] R. Sitthikhankaew, D. Chadwick, S. Assabumrungrat, and N. Laosiripojana, "Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons", *Fuel Process. Technol.*, vol. 124, pp. 249–257, 2014.