

III-211 – TESTES DE REMOÇÃO DE H₂S ATRAVÉS DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO

Isabela da Cruz Bonatto⁽¹⁾

Graduada em Bacharelado em Biologia pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (2009), MBA em Gestão Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (2010), Mestranda no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Hugo Rohden Becker⁽²⁾

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina (2008), Mestrando no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Armando Borges de Castilhos Junior⁽³⁾

Graduado em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFSC. Doutor em Gestão e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais pelo Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, França (1988). Pós Doutor pela University of Califórnia, at Davis (2012). Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Paulo Belli Filho⁽⁴⁾

Graduado em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de São Carlos (1985) e Doutorado em Química Industrial e Ambiental – Université de Rennes I (1995). Pós doutorado na Ecole Polytechnique de Montreal (2005). Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, LARESO - Laboratório de Resíduos Sólidos - Campus Reitor João David Ferreira Lima – Bairro Trindade – Florianópolis – SC – Brasil - CEP: 88040-970 - Telefone: (48) 37217754. **Email⁽¹⁾:** isabelacbonatto@gmail.com;

RESUMO

O uso de biogás para geração de energia elétrica é uma alternativa que diminui as quantidades de gás metano a serem lançadas na atmosfera, além de fornecer uma fonte descentralizada de energia. Para a produção energética em motores a partir da queima do biogás, porém, devem-se buscar níveis de pureza que impliquem numa queima eficiente, gerando o máximo de energia elétrica e o mínimo de dano aos motores. Considerando que o sulfeto de hidrogênio (H₂S) é altamente corrosivo, sendo esse gás danoso para os motores, diminuindo a vida útil dos mesmos. O objetivo desse trabalho é testar a eficiência de remoção de H₂S com o uso de carvão ativado e óxido de ferro (Fe₂O₃), bem como avaliar e comparar a viabilidade desses materiais porosos. Os testes foram conduzidos em escala laboratorial, em uma coluna de vidro de 1,5cm de diâmetro, preenchida com 6cm do material em teste, com as velocidades de fluxo de entrada de gás sendo monitoradas por manômetro e rotâmetro, e a concentração de saída sendo medida a cada 2 minutos. Os resultados mostram que as melhores eficiências de remoção se deram para o Carvão Ativado tipo I, que apresentou maiores durações apresentando remoção de 90 a 100% da concentração inicial de H₂S. O óxido de ferro apresentou baixa adsorção de H₂S para estes parâmetros experimentais, mostrando que para esse material o ideal seria a utilização de outros parâmetros, com coluna, quantidade de material e tempos de retenção maiores.

PALAVRAS-CHAVE: Sulfeto de hidrogênio, carvão ativado, óxido de ferro, adsorção.

INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos são acumulados continuamente nos aterros, onde a matéria orgânica é biodegradada por microrganismos pelo processo de fermentação anaeróbia, o que resulta em lixiviados e biogás (GARCILASSO *et al.*, 2009). O biogás é uma mistura de gases obtida naturalmente a partir da degradação de matéria orgânica em ambiente úmido e na ausência de oxigênio, na presença de micro-organismos anaeróbios (DEUBLEIN *et al.*, 2011). Esta mistura gasosa possui em sua composição principalmente metano, um componente que pode ser considerado uma fonte renovável e sustentável de energia, com pontos positivos relacionados à diversificação da matriz energética, se considerado que seu aproveitamento possibilita a redução da emissão de gases efeito estufa.

Além do principal constituinte, o biogás possui também dióxido de carbono (CO_2) e pequenas quantidades de vapor de água e outros elementos considerados como impurezas, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Este último, devido à sua natureza corrosiva, é um dos elementos que devem ser retirados do biogás antes do processo de queima para conversão em energia. Sua queima origina o dióxido de enxofre, que em contato com a umidade do biogás se transforma em ácido sulfúrico, que acaba por corroer as partes internas dos motores à combustão (DÍAZ *et al.*, 2010 TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003;).

Assim, várias técnicas de purificação de biogás vem sendo desenvolvidas com o objetivo de potencializar seu uso como fonte de energia, considerando que o gerado nos aterros pode vir a se tornar uma alternativa interessante não só do ponto de vista ambiental, mas, sobretudo econômico, trazendo benefícios para o setor energético e a comunidade local, contribuindo com o aumento da produção de energia elétrica descentralizada a partir de fontes renováveis. Além disso, diversos incentivos existem, como os projetos de comercialização de créditos de carbono e a atraente oportunidade de obtenção dos Certificados de Redução de Emissões, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A dessulfurização pode ser realizada a partir de processos biológicos, químicos e/ou físicos. A remoção de H_2S por meio de adsorção em carvão ativado e óxido de ferro é um desses métodos, que possui a capacidade de coletar seletivamente este composto. Os materiais escolhidos para os testes foram selecionados considerando priorizar um processo relativamente simples e que os produtos utilizados sejam fáceis de manusear e ambientalmente seguros (TRUONG & ABATZOGLOU, 2005). O carvão ativado granular (CAG) já é comercializado por diversos fabricantes, assim como o óxido de ferro, sendo ambos destinados para fins de dessulfurização de gases. Porém o material utilizado nesse trabalho não possui aptidão comercial, ele é proveniente do processo de ustulação da pirita carbonosa, que objetiva a obtenção de ácido sulfúrico – H_2SO_4 . O resíduo deste processo é um material pulverulento que foi pelotizado, e que tem em sua composição 98% de óxido de ferro, conforme a análise química fornecida pelo fabricante.

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a atividade de adsorção do sulfeto de hidrogênio em carvão ativado e em óxido de ferro, comparando os materiais escolhidos, bem como analisando a viabilidade destes materiais na remoção de H_2S .

MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxo de gás sintético contendo uma concentração de sulfeto de hidrogênio conhecida de 200 ppm (e balanço em N_2) é introduzida em uma coluna de vidro preenchida com o material escolhido (carvão ativado ou óxido de ferro). O fluxo de gás é monitorado e controlado por meio de rotâmetro. São então medidas as concentrações de sulfeto de hidrogênio na saída da coluna, automaticamente e a cada 2 minutos, com o auxílio do aparelho GEM 2000 da marca Landtec, com o objetivo de se obter a quantidade de H_2S que foi adsorvida pelos materiais. O aparelho GEM 2000 também realiza a medição de concentrações em percentagem de volume de metano, dióxido de carbono e oxigênio, que também serão levados em consideração ao longo dos testes. O ensaio é finalizado no momento em que a concentração de saída da coluna se igualar à concentração de entrada, indicando a completa saturação do material pelo sulfeto de hidrogênio.

Para os testes com carvão ativado, foram selecionados dois carvões ativados com granulometrias e fabricantes diferentes, como apresentados na Tabela 1. Foram escolhidas 2 velocidades de fluxo de H_2S , de acordo com revisão bibliográfica e variados testes preliminares com diferentes velocidades. O gás em fluxo ascendente passa por uma altura de 6 cm de material, em uma coluna de 60 cm de altura e diâmetro de 1,5 cm, com uma oliva para entrada do gás na parte inferior e outras para saídas na parte superior. As velocidades lineares escolhidas foram 3,5 cm/s e 6,5 cm/s, e aplicadas para duas marcas de CAG.

Para os testes preliminares com óxido de ferro, foi utilizada a mesma coluna e os mesmo parâmetros, para que se pudesse fazer uma comparação posterior. Foram testadas duas granulometrias (Tabela 1), as quais foram divididas em A: passante na peneira 6,35 mm retido na peneira 4,75 mm e B: grânulos passantes na peneira 1,18mm.

Tabela 1 – Divisão das amostras selecionadas para os testes e características gerais

Material	Granulometria	Matéria prima	Origem
Carvão Ativado Granular I	0,6 a 1,7 mm	Betume (mineral)	Importada
Carvão Ativado Granular II	2 a 3,5 mm	Casca de côco (vegetal)	Nacional
Óxido de Ferro A	Passante na peneira 6,35 mm e retida na peneira 4,75 mm		Nacional
Óxido de Ferro B	Passante na peneira 1,18mm		Nacional

Com os valores de velocidade linear definido, a vazão de gás sintético a ser utilizada para cada teste de bancada será calculada pela Equação 1.

$$Q = V_L \cdot A_C \quad \text{Equação 1}$$

onde:

Q é a vazão do gás sintético, em l/h;
 A_C é área da seção transversal da coluna, de 36,3 cm²;
 V_L é a velocidade linear do gás, de 0,2 cm/s.

Esse valor é então monitorado e controlado pelo rotâmetro, que também teve suas leituras ajustadas considerando que ele é projetado para operar nas CNTP (1 atm e 21°C).

Com os dados de concentração de H₂S de saída da coluna obtidos, será gerado um gráfico de saturação do óxido de ferro granular, com a concentração de saída “C” *versus* o tempo “t”. A concentração de saída varia ao longo do tempo, até o momento em que esta se tornará constante, momento este quando o material adsorvente atingiu sua saturação ($C_0 = C_s$). Foram geradas curvas de saturação para cada material e para cada velocidade, avaliando e comparando os resultados.

A eficiência de remoção é a percentagem expressa pela Equação 2:

$$\text{Eficiência de remoção} = \frac{(C_0 - C_s)}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde:

C_0 é a concentração de entrada de H₂S – 200ppm
 C_s é a concentração de saída (medida pelo aparelho GEM 2000)

Foram considerados como os mais demonstrativos os tempos iniciais dos testes, considerando a adsorção inicial, onde a remoção alcança as melhores eficiências.

Todos esses testes foram realizados em triplicata, para cada material e para cada velocidade. Com estes testes de bancada espera-se conhecer o comportamento de remoção de sulfeto de hidrogênio em óxido de ferro e em carvão ativado, realizando um estudo e considerando uma comparação com os diferentes parâmetros utilizados, obtendo a relação entre a saturação dos materiais ao longo do tempo. Espera-se que estes dados sejam úteis para estudos posteriores e complementares, visando a purificação do biogás para sua utilização energética.

RESULTADOS

Os gráficos a seguir (Figuras 1, 2, 3 e 4) demonstram a atividade de adsorção de H₂S nos materiais no decorrer no tempo, considerando a relação da concentração de entrada (200 ppm) pela concentração de saída (medido a cada dois minutos pelo aparelho GEM 2000).

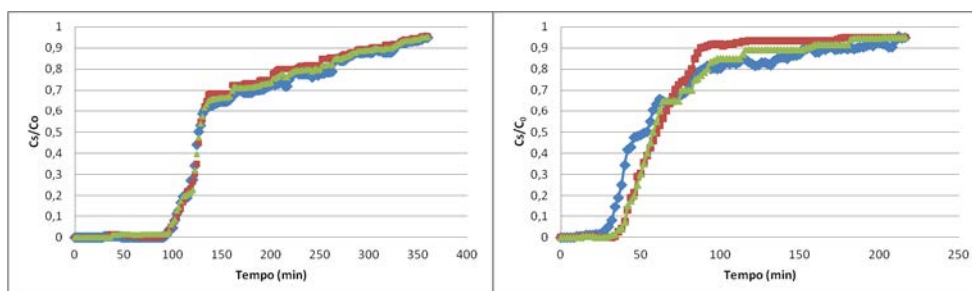


Figura 1- Gráficos com as curvas da remoção ao longo do tempo para CAG I, com as velocidades de 3,5 (360 minutos de experimento) e 6,5 (216 minutos) respectivamente.

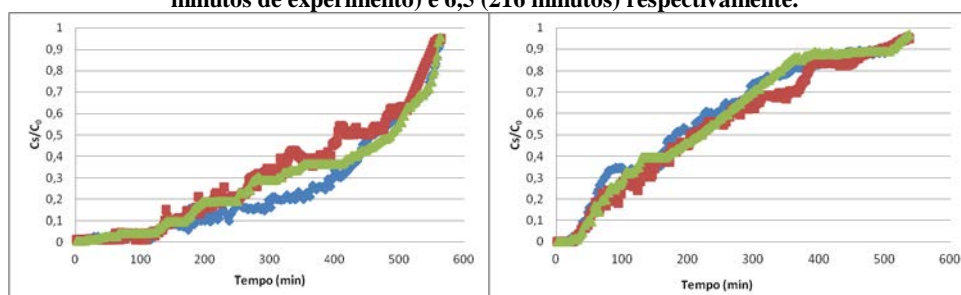


Figura 2- Gráficos com as curvas da remoção ao longo do tempo para CAG II, com as velocidade 3,5 e 6,5 respectivamente.

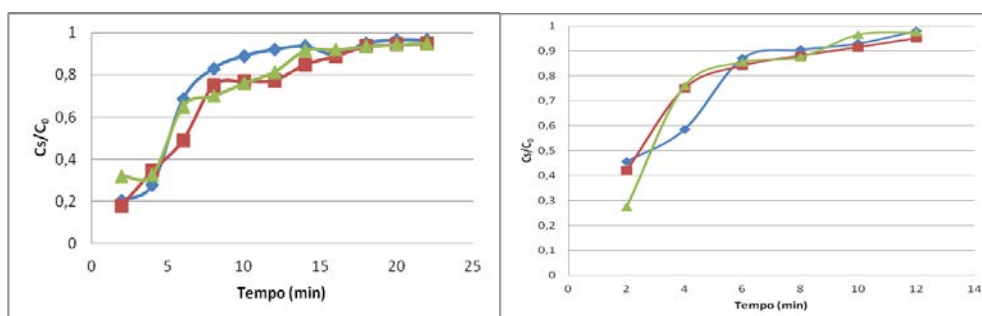


Figura 3- Gráficos com as curvas da remoção ao longo do tempo para Óxido de Ferro Granulometria A (passante na peneira 6,35 mm e retida na peneira 4,75 mm), com as velocidades 3,5 e 6,5 respectivamente.

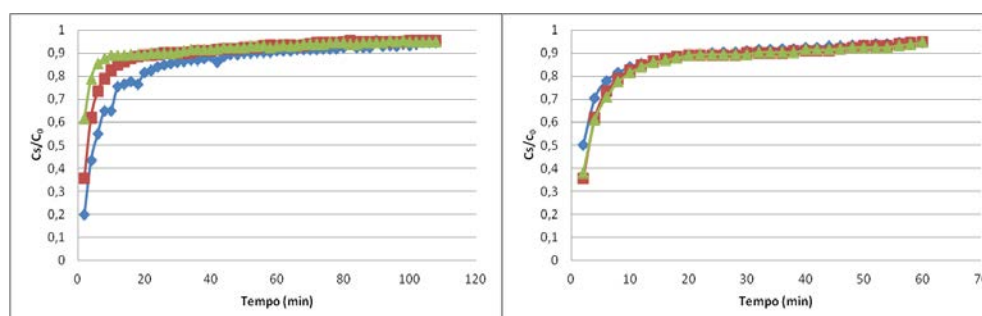


Figura 4- Gráficos com as curvas da remoção ao longo do tempo para Óxido de Ferro Granulometria B (retida na peneira 1,18mm), com as velocidades 3,5 e 6,5 respectivamente.

A Tabela 2 descreve os valores médios dos principais tempos obtidos nos testes, considerando as faixas de intervalos de eficiências de remoção. Assim como nos gráficos, pode se observar uma melhor atividade de remoção para as duas marcas de carvão ativado quando comparados com o óxido de ferro.

Tabela 2 – Valores médios dos principais tempos obtidos nos testes para cada material e para cada velocidade

Material	Vel (cm/s)	Média de Tempo atingindo Eficiência de remoção de 90 - 100% (minutos)	Média de Tempo com Eficiência de remoção de 50-90% (minutos)	Média de Tempo com Eficiência de remoção de 10-50% (minutos)	Tempo total até saturação total
CAG I	3,5	170	26	164	360
	6,5	50	18	160	228
CAG II	3,5	156	304	96	556
	6,5	44	186	316	546
Óxido de Ferro A (passante na peneira 6,35mm e retida na peneira 4,75 mm)	3,5	0	6	16	22
	6,5	0	2	10	12
Óxido de Ferro B (retida na peneira 1,18mm)	3,5	0	2	106	108
	6,5	0	2	58	60

Como verificado nos gráficos e na Tabela 2, a melhor eficiência ocorreu para o CAG I, considerando que o tempo médio de duração da fase de remoção de 90 – 100 % de H_2S da mistura sintética foi o maior entre todos os materiais testados, tanto para a velocidade de 3,5 cm/s quanto para a velocidade de 6,5 cm/s. Já o óxido de ferro não apresentou eficiência de remoção na faixa de 90-100% para esses parâmetros, concentrando os maiores tempos com remoções de 0-50%. Para as primeiras horas de funcionamento, a relação Cs /Co foi semelhante para ambas as concentrações. Mas, ao passar do tempo, a inclinação é mais abrupta, evidenciando que existe um tempo de ruptura, onde o material começa a saturar, e possui uma maior velocidade até o tempo de equilíbrio (próximo a saturação).

Para o óxido de ferro, dada a natureza heterogênea do material e seu caráter de ruptura, bem como a alta quantidade de pó fino, existe a dificuldade de se garantir que cada enchimento de coluna seja idêntico na composição, forma, estrutura e acomodação do material, problema também visualizado por TRUONG & ABATZOGLOU (2005). Outro fator que pode ser limitante dos resultados é a possível transferência de massa, que assim como testado pelos mesmos autores, mesmo com grandes tempos de contato (30s) pode ocorrer de uma parte do H_2S não ser retida pelo leito e sair pela coluna a partir das primeiras horas do processo, sem passar necessariamente pelo material. Tempos de detenção maiores garantem uma melhor atividade adsorviva para o óxido de ferro (TRUONG & ABATZOGLOU; 2005), o que não é extremamente necessário para o carvão ativado.

O óxido de ferro pode apresentar resultados inferiores por ser um material não comercial, sendo assim não possui a preparação para a adsorção como o carvão ativado, que já é comercializado para esse objetivo. Sendo assim, pode ser que ocorra o “efeito de bloqueio de poros” (DING *et al.*, 2002), com a presença de impurezas aprisionadas na estrutura e que bloqueiam assim caminhos de adsorção entre os poros, alterando a atividade de remoção de H_2S , nesse caso.

Dois fatores importantes podem afetar a capacidade de adsorção: a porosidade e o teor em grupos de oxigênio e/ou outros elementos na superfície de carvões ativados. Ambos os parâmetros têm uma grande influência na adsorção destes materiais, sendo a porosidade o mais importante. Para se aumentar a capacidade de adsorção de materiais porosos, é possível também ativação química com hidróxidos, considerando as propriedades do material em uso (LILLO-RODENAS *et al.*, 2005).

CONCLUSÕES

Um processo de adsorção para a remoção de H_2S a partir de biogás foi testada em escala de laboratório. Conclui-se que ambas as marcas comerciais de carvão ativados testados possuem melhor adsorção do que as duas granulometrias de óxido de ferro, a qual não alcançaram em nenhum dos testes a remoção de 100%, nas

mesmas condições testadas. Recomendam-se estudos posteriores para testar maiores quantidades /alturas desse material, em colunas maiores e outros fluxos de velocidade de gás. Já o carvão ativado atende melhor o objetivo de remoção para esse experimento, obtendo os melhores resultados (com maiores tempos médios para retenções de 90-100% de H₂S e maiores tempos de ruptura).

É válido salientar a importância de considerar além dos parâmetros utilizados nos ensaios, os aspectos físicos e químicos da adsorção, bem como a caracterização dos materiais em uso. Assim, estudos futuros podem incluir análise de área superficial (BET) e porosidade, análise elementar (CHN) e teor de cinzas, análise termogravimétrica e morfologia com Microscopia eletrônica de varredura, entre outras, visando maior quantidade de dados para discussão dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and Renewable Resources, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
2. DÍAZ, I.; LOPES, A.C.; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technology*. 2010
3. DINESAN, D.; VIJAYAN, N. A Comparative Study on H₂S Removal from Process Air using Coirpith and Granular Activated Carbon. 10th National Conference on Technological Trends Nov 2009.
4. DING, L. P.; BHATIA, S. K.; LIU, F. Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory. *Chemical Engineering Science* Ed. 57 Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Qld. 4072, Australia. pag. 3909 – 3928. 2002
5. GARCILASSO, V. P.; VELÁZQUEZ, S. M.; COELHO, S. T.; Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Proveniente de Aterro Sanitário - Estudo de Caso. *Temário: Meio Ambiente e Mudanças Climáticas/Ambiental*. 2009
6. MERCADO, Á. G. Remoção de Sulfeto de Hidrogênio de Biogás em Instalação de Piloto com Óxido de Ferro (Dissertação de mestrado). Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
7. LILLO-RODENAS, M.a. et al. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain, n. , p.1758-1767, 2005.
8. TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F.L.; STENSEL, H. D. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition. McGraw- Hill Companies: New York, 2003.
9. TRUONG, L.V.-A.; ABATZOGLOU, N. A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*. Ed. 29, pag. 142–151. 2005