

III-277 – ANÁLISE DA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Hugo Rohden Becker⁽¹⁾

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrando em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Isabela da Cruz Bonatto⁽²⁾

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

Paulo Belli Filho⁽³⁾

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.

Armando Borges de Castilhos Jr.⁽⁴⁾

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

Endereço^(1, 2, 3, 4): 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⁾ beckerhugo@gmail.com; ⁽²⁾ isabelachonatto@gmail.com; ⁽³⁾ belli@ens.ufsc.br; ⁽⁴⁾ borges@ens.ufsc.br

RESUMO

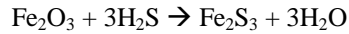
O biogás gerado em aterros sanitários e biodigestores possui ótimo potencial de aproveitamento energético para fins de geração de energia elétrica e térmica. Para conversão energética deste produto, porém, a presença de alguns elementos no biogás o tornam danoso para queima em motores e turbinas, como a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S), que deve ser retirado, por exemplo. Dentre as inúmeras técnicas existentes para remoção de H_2S , a adsorção em materiais sólidos apresenta boa eficiência. Neste estudo, serão analisados o potencial de remoção de H_2S por meio de carvão ativado e óxido de ferro. Foram conduzidos experimentos em uma coluna preenchida com cada um dos materiais, sendo que os mesmos foram saturados por um fluxo de gás sintético contendo 200 partes por milhão (ppm) de H_2S . A presença de enxofre nas amostras - virgens e saturadas – foi detectada por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), sendo que foi possível demonstrar que o carvão ativado possui o melhor potencial de retenção de H_2S se comparado com o óxido de ferro.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Sulfeto de Hidrogênio, Carvão Ativado, Óxido de Ferro, Espectroscopia De Energia Dispersiva

INTRODUÇÃO

A recuperação de biogás produzido em aterros sanitários e digestores anaeróbios tornou-se uma tecnologia padronizada na maioria dos países industrializados para a recuperação de energia e por razões ambientais e de segurança (ZANETTE, 2009). A origem do biogás advém da degradação anaeróbia de matéria orgânica, sendo composto basicamente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de outros gases-traço, tais como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), amônia (NH_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S), vapor d'água e siloxanas. (DEUBLEIN *et al*, 2011). Devido à presença de CH_4 em sua composição, o biogás é considerado uma boa fonte de energia, podendo ser convertido em energia elétrica e /ou térmica através de sua queima em motores a combustão. Para uma conversão energética eficiente, porém, devem-se proceder alguns processos de purificação do biogás, a fim de remover os gases considerados como impurezas: H_2S , vapor d'água, siloxanas, CO_2 e NH_3 . (TRUONG *et al*, 2008) Dentre estes, a remoção do sulfeto de hidrogênio é necessária, pois este é

um composto particularmente danoso quando o biogás é utilizado em motores de combustão interna. Suas reações químicas e aquelas de seus produtos de combustão – CO₂ e posterior formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄) na presença do vapor d'água do biogás – rapidamente levam a uma corrosão severa nos motores, diminuindo sua vida útil (MUCHE *et al.*, 2005). A remoção de H₂S por adsorção é um processo a seco, onde ocorre uma interação entre as moléculas adsorventes (H₂S) e a superfície de um sólido, neste caso o óxido de ferro (Fe₂O₃) ou carvão ativado. No caso da remoção de H₂S por óxido de ferro ocorre a formação de sulfeto de ferro e água, conforme a Equação 1.



Equação 1

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de remoção de H₂S foram realizados em uma coluna de vidro com diâmetro interno de 5,8 cm, preenchidas ora com óxido de ferro, ora com carvão ativado, ambos na forma granular. Os materiais utilizados podem ser vistos na Figura 1.



a) Óxido de Ferro Granular



b) Carvão Ativado Granular

Figura 1 - Materiais utilizados no experimento

As características dos experimentos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características dos experimentos de bancada

Material	Granulometria ⁽¹⁾	Diâmetro da Coluna	Velocidade Linear do Gás	Vazão de Gás Sintético	Altura de material na coluna
Óxido de Ferro	6,35 mm < 100 % m/m ⁽²⁾ ≤ 4,75 mm	5,8 cm	2 cm/s	190,2 L/h	26,8 cm
Carvão Ativado	6,35 mm < 19% m/m ≤ 4,75 mm 4,75 mm < 81% m/m ≤ 0,300 mm	5,8 cm	3 cm/s	285.3 L/h	1,2 cm

⁽¹⁾Abertura das peneiras segundo a NM-ISO 3310:1996 Peneiras de ensaio - Requisitos Técnicos e Verificação

⁽²⁾Percentual em massa retida sobre massa total

A mistura sintética utilizada para os ensaios possui uma concentração de 200 ppm de H₂S e balanço em N₂. A vazão do gás a ser conduzida nas colunas foi controlada com o auxílio de um rotâmetro com faixa de medição de 0 – 500 NL.h⁻¹ A medição da concentração de saída de H₂S de ambas as colunas foi medida com o uso de um medidor de gases portátil, com as leituras realizadas a cada intervalo de 2 min. O ensaio de saturação de cada material foi finalizado no momento em que a concentração de H₂S de saída da coluna atingiu o mesmo

valor da concentração de H_2S entrada, indicando a completa saturação do material pelo sulfeto de hidrogênio. Uma representação esquemática do ensaio pode ser vista na Figura 2

Serão comparados, via EDS, a presença de enxofre, na forma de H_2S , das amostras virgens e saturadas de material.

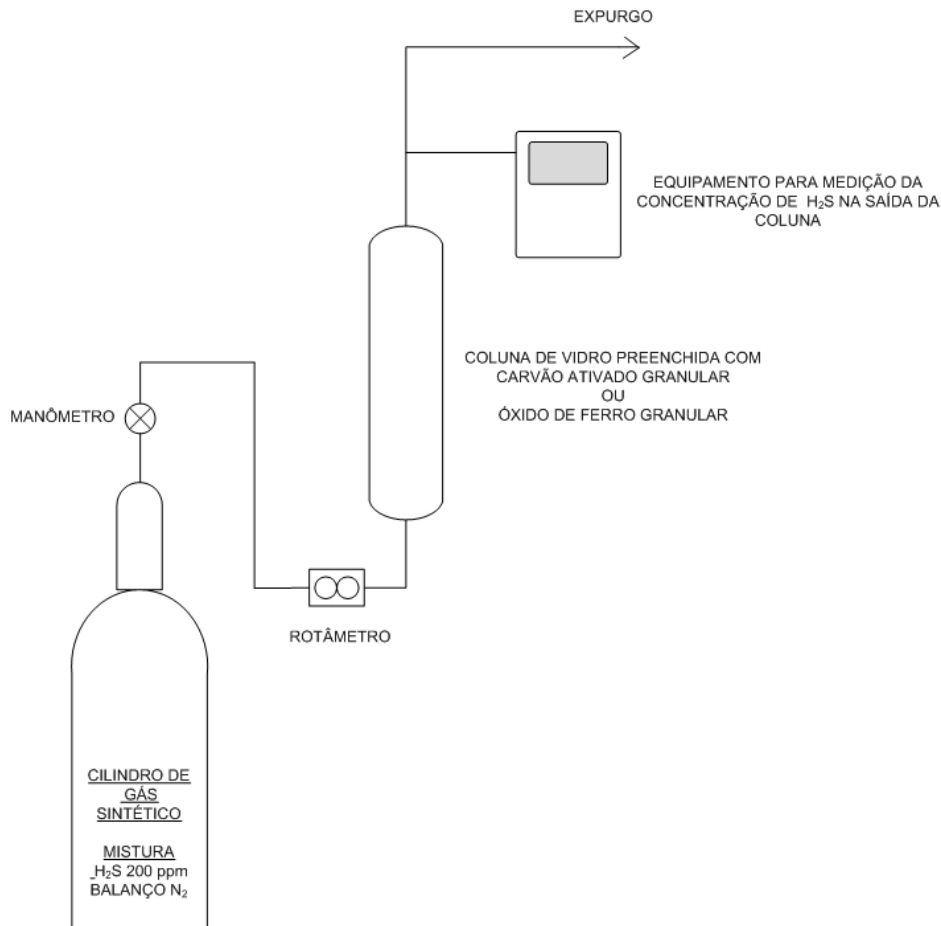


Figura 2 - Representação esquemática do ensaio

Após o término dos ensaios, foram separadas quantidades de cada material, em estado saturado e estado virgem, para a microanálise eletrônica, com o objetivo de detectar a presença de H_2S . Segundo Goldstein & Newbury (1992), a microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons, sendo que as linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra. Sendo assim, seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Neste análise, será utilizada a técnica de detecção de raios-X por energia dispersiva (EDS), para a detecção da presença de enxofre na amostra.

RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE SATURAÇÃO

Os ensaios de saturação conduzidos para ambos os materiais - óxido de ferro e carvão ativado - foram realizados com os parâmetros que pode ser vistos na Tabela 2, com os resultados dos experimentos também destacados.

Tabela 2 - Parâmetros dos experimentos de saturação com H₂S

Material	Velocidade Linear do Gás (cm/s)	Vazão (l/h)	Peso material Coluna (g)	Altura preenchida com material (cm)	Tempo de Detenção (s)	Tempo até saturação (min)	H ₂ S retido (mg)
Carvão Ativado	3,0	285,3	60,6	1,2	0,40	140,0	51,29
Óxido de Ferro	2,0	190,2	1352,9	26,8	13,40	90,0	14,60

O tempo necessário para que o carvão ativado fosse saturado com H₂S é maior se comparado com o tempo necessário para o óxido de ferro, mesmo para uma vazão do experimento maior para o carvão ativado do que para o óxido de ferro.

O tempo de detenção do gás para a reação de remoção do H₂S é menor para o carvão ativado do que para o óxido de ferro, visto que a altura preenchida com carvão ativado na coluna é menor.

RESULTADOS DAS ANÁLISES NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

As análises das amostras virgens e saturadas de óxido de ferro e carvão ativado foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi o JEOL JSM-6390LV, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As amostras foram avaliadas com resoluções de 20 µm (óxido de ferro) e 500 µm (carvão ativado).

Óxido de ferro

As análises do óxido de ferro granular em estado virgem e saturado por enxofre feitas no MEV podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise química das amostras virgem e saturada de óxido de ferro

Elemento	Banda	Elemento em Peso	Erro de leitura (%)	Presença do Átomo	Átomo Erro (%)
C	K	8,55	+/-0,38	25,29	+/- 1,13
O	K	8,96	+/-0,15	19,89	+/- 0,33
Si	K	2	+/-0,06	2,52	+/- 0,08
S	L	-	-	-	-
	K	1,29	+/-0,14	1,43	+/- 0,15
Cl	L	-	-	-	-
	K	0,55	+/-0,03	0,55	+/- 0,03
K K	L	-	-	-	-
	K	0,89	+/-0,07	0,8	+/- 0,06
Ca	L	-	-	-	-
	K	0,27	+/-0,03	0,24	+/- 0,03
Fe	K	77,49	+/-0,39	49,27	+/- 0,25
	L	-	-	-	-
Hg	M	-	-	-	-
	L	0	+/-0,00	0	-
Total		100		100	

c) Presença de elementos na amostra virgem

Elemento	Banda	Elemento em Peso	Erro de leitura (%)	Presença do Átomo	Átomo Erro (%)
C	K	3,81	+/-0,23	11,01	+/- 0,67
O	K	15,04	+/-0,12	32,62	+/- 0,27
Mg	K	0,14	+/-0,02	0,2	+/- 0,03
Al	K	2,36	+/-0,05	3,04	+/- 0,07
Si	K	3,7	+/-0,05	4,57	+/- 0,07
S	L	-	-	-	-
	K	2,05	+/-0,05	2,22	+/- 0,06
Cl	L	-	-	-	-
	K	0,72	+/-0,05	0,71	+/- 0,05
K K	L	-	-	-	-
	K	1,63	+/-0,05	1,45	+/- 0,05
Ca	L	-	-	-	-
	K	1,41	+/-0,06	1,22	+/- 0,05
Fe	K	69,14	+/-0,28	42,97	+/- 0,18
	L	-	-	-	-
Total		100		100	

d) Presença de elementos na amostra saturada

Como o foco da análise esteve concentrado na presença de enxofre (S), retido na forma de sulfeto de ferro (Fe₂S₃), percebe-se um aumento na presença do elemento S na amostra saturada, determinado pela banda de energia K.

Carvão Ativado

As mesmas análises foram realizadas para o carvão ativado granular, onde também foram constatados o aumento na presença do elemento S na amostra saturada, porém desta vez, determinado pela banda de energia L.

Tabela 4 - Análise química das amostras virgem e saturada de carvão ativado

Elemento	Banda	Elemento em Peso	Erro de leitura	Presença do Átomo	Átomo Erro (%)
C	K	73,13	+/-0,55	80,4	+/- 0,61
N	K	11,76	+/-3,25	11,09	+/- 3,06
O	K	7,33	+/-0,57	6,05	+/- 0,47
Mg	K	0,22	+/-0,04	0,12	+/- 0,02
Al	K	0,83	+/-0,03	0,41	+/- 0,01
Si	K	0,88	+/-0,06	0,41	+/- 0,03
S	K	0	+/-0,00	0	-
S	L	-	-	-	-
K	K	2,15	+/-0,11	0,73	+/- 0,04
K	L	-	-	-	-
Ca	K	0,82	+/-0,08	0,27	+/- 0,03
Ca	L	-	-	-	-
Fe	L	-	-	-	-
Fe	K	0,98	+/-0,09	0,23	+/- 0,02
Rb	L	1,9	+/-0,15	0,29	+/- 0,02
Total		100		100	

a) Presença de elementos na amostra virgem

Elemento	Banda	Elemento em Peso	Erro de leitura	Presença do Átomo	Átomo Erro (%)
C	K	59,13	+/-0,63	68,21	+/- 0,73
N	K	17,28	+/-2,43	17,1	+/- 2,40
O	K	11,14	+/-0,38	9,65	+/- 0,33
Mg	K	1,04	+/-0,03	0,6	+/- 0,01
Si	K	1,18	+/-0,07	0,58	+/- 0,03
S	K	-	-	-	-
S	L	5,16	+/-0,17	2,23	+/- 0,07
K	K	-	-	-	-
K	L	2,85	+/-0,09	1,01	+/- 0,03
Ca	K	-	-	-	-
Ca	L	0,86	+/-0,04	0,3	+/- 0,02
Fe	L	0,65	+/-0,09	0,16	+/- 0,02
Fe	K	-	-	-	-
Ni K	K	0,7	+/-0,12	0,17	+/- 0,03
Ni L	L	-	-	-	-
Hg M	M	-	-	-	-
Hg L	L	0	+/-0,00	0	-
Total		100		100	

b) Presença de elementos na amostra saturada

CONCLUSÕES

As análises por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura e a análise química realizada por meio de EDS comprovaram aumento na presença de enxofre nas amostras saturadas em comparação com as amostras virgens, para ambos os materiais. O óxido de ferro que apresenta uma presença inicial de enxofre de 1,29% e final de 2,03%, teve um aumento de 58,9% na presença de enxofre, no material saturado. Já o carvão ativado não apresentava presença de S em sua amostra inicial, mas na amostra saturada apresentou percentual de 5,16% da amostra, em peso, de enxofre. Comparando-se os percentuais de aumento de retenção entre ambos os materiais, pode-se concluir que o carvão ativado é aquele que apresenta maior potencial de remoção de H₂S. Esta tendência se confirma, pelo fato do carvão ativado ter retido quantidade maior de S nos experimentos, conforme pode ser visto na Tabela 2; o carvão ativado foi submetido ao ensaio com maior velocidade linear de gás (3 cm/s) em comparação com o óxido de ferro (2 cm/s) e demorou ainda mais tempo para atingir a saturação (140 min) se comparado com o óxido de ferro (90 min);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABATZOGLOU, Nicholas., BOIVIN, Steven A **Review of Biogas Purification Processes**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 3:42–71 (2009).
2. DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
3. MUCHE, Helmut, ZIMMERMANN, Harald **The Purification of Biogas**. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit. Braunschweig. Wiesbaden. 1985
4. 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, n. 29, p. 142- 151, 2005
5. ZANETTE, André Luiz. **Potencial De Aproveitamento Energético Do Biogás no Brasil (Dissertação de Mestrado)**. Programa de Planejamento Energético – UFRJ – COPPE, 2009
6. GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists**, Plenum Press, 2. Ed. Nova Iorque, 1992.