

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

Hugo Rohden Becker

REMOÇÃO DE H₂S POR MEIO DE ADSORÇÃO
EM ÓXIDO DE FERRO GRANULAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Becker, Hugo Rohden

Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular / Hugo Rohden Becker ; orientador, Prof. Dr. Paulo Belli Filho - Florianópolis, SC, 2013.

110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Biogás. 3. Sulfeto de Hidrogênio. 4. Óxido de Ferro. I. Belli Filho, Prof. Dr. Paulo . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

Aos meus amados pais e à minha querida irmã.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos feitos aqui dizem respeito a todos os aspectos de apoio que este humilde pesquisador recebeu ao longo de sua jornada no Programa de Pós- Graduação em Engenharia Ambiental. São eles:

Ao Prof. Paulo Belli, pela oportunidade que cedeu para que eu pudesse participar deste projeto, pela compreensão e conselhos e por ter acreditado no trabalho a ser desenvolvido;

Ao Prof. Armando Borges de Castilhos Jr., que esteve envolvido também neste projeto, pelas suas valiosas contribuições e conselhos;

Aos órgãos de fomento pelo financiamento das pesquisas, ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESC, através do projeto PRONEX, pelo financiamento das pesquisas.

À CASAN- Companhia Catarinense de Águas e Saneamento, pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

À empresa Sul Gesso, na pessoa de seu dono Manoel Duarte Ferreira e também de Marivaldo, colaborador da empresa, pela doação do material, sem o qual não seria possível realizar esta pesquisa.

À Prof^ª. Rejane, por ter nos "abrigado" e cedido parte das instalações do LIMA para a montagem dos equipamentos para a realização dos experimentos;

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), local de minha formação como engenheiro civil, e que me proporcionou mais uma vez oportunidade para essa nova formação;

Ao PPGEA, especialmente na pessoa do Secretário Lucas Peter Keunecke, sempre muito atencioso e prestativo;

Ao Laboratório de Controle e Qualidade do Ar, na pessoa do Prof. Henrique, Magnum, Marlon e Leonardo, pela cortesia no empréstimo dos equipamentos e pelas ajudas nas dúvidas que tive;

Às bolsistas Flávia Macedo e Milena Juarez, pela enorme ajuda que prestaram na realização dos experimentos e pelas experiências acadêmicas trocadas;

Ao Laboratório de Mecânica dos Solos do Curso de Engenharia Civil da UFSC, em especial aos Professores Marciano Maccarini e Rafael Higashi, por terem permitido o uso das instalações e equipamentos para o peneiramento do material;

À minha amiga Isabela, sem palavras para lhe agradecer. Por todas as horas divididas neste mestrado, além de todas as conversas, trocas de idéias sobre a vida e companheirismo. Muito obrigado!

À Elivete, pela ajuda nos projetos e nas conversas descontraídas

À Pilar, pela amizade, pelo Liniers, pelo Dulce de Leche e pelas conversas sobre a vida.

Ao Wanderli, pelas discussões e ajuda no trabalho, pelo bom humor e pelos ótimos biscoitos paraenses que alegraram tantas tardes no LABEFLU.

À Débora, que mesmo "labirintosa" não mediu esforços para me ajudar com gráficos.

Ao "trio parada dura" Fran, Débora e Ju, sempre de bom humor e com boas histórias pra contar.

À Fran pelas pedaladas (mesmo que tenha sido apenas uma, mas foi tão grande e sofrida que valeu por várias...)

Ao Tiago Vitor pelo humor sarcástico, piadas inteligentes e ótimas conversas.

A todas as ótimas pessoas que conheci no LABEFLU: Jorge, Lorena, Bruna, Jamile, Murilo, Gérson, Cláudia, Profa. Rejane, Wanderli, Raquel, Rafael, Daniele.

Aos Ciclog Boys Edivan e Guilherme, pela amizade criada, pelas conversas, risadas, trabalhos juntos, excelente recepção todas as vezes que buscava por um café e pelo apelido inusitado. Edivan e Guilherme, que demonstram muito bem o que é um trabalho em equipe.

À turma da Caieira (vocês sabem quem são...)

Ao meu pai Sidnei e minha mãe Edithe, que sempre acreditaram em mim;

À minha irmã Beatriz, sempre tão perto mesmo estando longe;

À Fernanda, pelo companheirismo nestes momentos difíceis, pelo incansável suporte, pelas conversas, pela compreensão.

ΕΠÍΓΡΑΦΕ

The Road Not Taken

"Two roads diverged in a yellow wood,
And sorry I could not travel both
And be one traveler, long I stood
And looked down one as far as I could
To where it bent in the undergrowth;

Then took the other, as just as fair,
And having perhaps the better claim,
Because it was grassy and wanted wear;
Though as for that the passing there
Had worn them really about the same,

And both that morning equally lay
In leaves no step had trodden black.
Oh, I kept the first for another day!
Yet knowing how way leads on to way,
I doubted if I should ever come back.

**I shall be telling this with a sigh
Somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I-
I took the one less traveled by,
And THAT has made all the difference."**

(Robert Frost)

RESUMO

O biogás é uma mistura gasosa, proveniente da decomposição anaeróbia de matéria orgânica, e que apresenta grande potencial para aproveitamento energético devido ao seu elevado teor de metano. Para promover uma queima eficiente em sistemas de conversão de energia, porém, alguns dos gases presentes no biogás devem ser eliminados ou ter sua concentração reduzida, como é o caso do sulfeto de hidrogênio (H_2S). Esta dissertação pretende abordar a remoção de H_2S por meio de óxido de ferro granular. O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de H_2S a partir de uma mistura sintética, composta por 200 ppm de deste gás e balanço em N_2 , com o uso de óxido de ferro granular em uma coluna de 5,8 cm de diâmetro interno. O material granular utilizado é um resíduo proveniente do processo de obtenção do ácido sulfúrico a partir da pirita carbonosa, e que contém em sua composição 98% de hematita (Fe_2O_3). Foram realizados ensaios para se avaliar qual a melhor combinação entre a quantidade de material e velocidade linear do gás através da coluna, que proporcionassem as melhores eficiências de remoção de H_2S . Os ensaios demonstraram que para velocidade linear de $1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e coluna preenchida com 7,5 cm de material, ocorreu a remoção de $0,209 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{g}^{-1}$ óxido de ferro granular. Para velocidade linear de $5,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e coluna preenchida com 30,0 cm de material, a capacidade de adsorção de H_2S encontrada foi de $0,233 \text{ mg H}_2\text{S}\cdot\text{g}^{-1}$ óxido de ferro granular. Os valores resultantes para velocidades lineares e quantidades de material distintas indicaram que para melhores capacidades de remoção de H_2S com este material deve-se buscar aliar baixas velocidades lineares do gás e coluna preenchida com grande quantidade de óxido de ferro granular. A comparação da superfície específica BET encontrada entre o óxido de ferro granular utilizado, de $10,12 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de material, e materiais comerciais utilizados para o mesmo fim, demonstra que o material utilizado nos experimentos apresenta baixa capacidade de remoção de H_2S . O valor encontrado para o raio médio dos poros, de 267,2 nm, é classificado na faixa de macroporos, sendo que esta característica também evidencia a baixa capacidade de adsorção de H_2S deste tipo de óxido de ferro granular.

ABSTRACT

Biogas is a gas mixture, originated from anaerobic decomposition of organic matter, which presents great energy potential due to its high methane content. To promote efficient energy conversion of biogas in engines, however, some of the gases presented in the mixture must be disposed of or have their concentration reduced, as hydrogen sulfide (H_2S). This research aims to assess the removal of H_2S by adsorption on granular iron oxide. This evaluation was conducted by making a synthetic gas mixture containing 200 ppm of H_2S in balance with N_2 run through a column of 5.8 cm of internal diameter, filled with granular iron oxide as adsorbent. The iron oxide used is composed 98% of hematite (Fe_2O_3), and it is a byproduct of the sulfuric acid formation, which uses carbonaceous pyrite as raw material. Tests to evaluate the best combination between the amount of granular iron oxide and linear gas velocity values were performed, in order to provide the best H_2S removal efficiency. The tests have shown that for linear gas velocity of $1.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ and column filled with 7.5 cm of granular iron oxide led to a removal of $0.209 \text{ mg}\text{H}_2\text{S}\cdot\text{g}^{-1}$ of granular iron oxide. For a linear velocity of $5.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ and column filled with 30.0 cm of granular iron oxide, the adsorption capacity found was $0,233 \text{ mg H}_2\text{S}\cdot\text{g}^{-1}$ of granular iron oxide. The resulting values for distinct linear gas velocities and amount of material used indicate that the best H_2S removal capacities can be achieved combining low linear gas velocity values and great loads of granular iron oxide. A comparison of the BET surface area found to the granular iron oxide used, of $10.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ of material, with the commercial materials used for the same purpose, demonstrated that the granular iron oxide used in the tests presents a low H_2S removal capacity. The value found for the average pore radius, of 267.2 nm, is classified in the macropore range, and this feature also indicates a low H_2S adsorption capacity for this type of granular iron oxide.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
atm	Atmosfera
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NH ₃	Amônia
NR-15	Norma Regulamentadora N. 15
PCI	Poder Calorífico Inferior
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

LISTA DE UNIDADES

g.dm^{-3}	Gramas por decímetro cúbico
g.mol^{-1}	Gramas por mol
kg	Quilograma
kg.m^{-3}	Quilograma por Metro Cúbico
kgf.cm^{-2}	Quilograma Força por Centímetro Quadrado
kJ.mol^{-1}	Quilo Joule por mol
KPa	Quilo pascal
kW	Quilowatt
kWh.Nm^{-3}	Quilowatt por Normal Metro Cúbico
kWhel	Quilowatt Hora Elétrico
L	Litro
min	Minuto
mm	Milímetro
Nm^3	Normal Metro Cúbico
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por Milhão
TD	Tempo de detenção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	JUSTIFICATIVA	18
3	OBJETIVOS.....	20
3.1	OBJETIVO GERAL.....	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1	ESTADO DA ARTE DO BIOGÁS.....	21
4.1.1	O biogás.....	21
4.1.2	Origem do biogás	22
4.1.3	Componentes do biogás.....	26
4.1.4	Aproveitamento energético do biogás	34
4.1.5	Impurezas do biogás.....	36
4.2	MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE H ₂ S DO BIOGÁS	37
4.2.1	Dessulfurização Biológica.....	39
4.2.2	Fixação química em zinco	40
4.2.3	Remoção física em carvão ativado	41
4.3	ADSORÇÃO EM MEIO SUPORTE CONTENDO FERRO 44	
4.3.1	Fenômeno da adsorção	44
4.3.2	Remoção com óxido de ferro	49
4.3.3	Determinação da capacidade de saturação e curvas de saturação do material	55
5	MATERIAIS E MÉTODOS	59

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO GRANULAR	60
5.1.1	Origem, composição e preparação do material	60
5.1.2	Análise de área superficial (BET) e porosidade	62
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectroscopia de Energia Dispersiva por Difração de Raios X (EDX) 64	
5.2	TESTES DE REMOÇÃO DE H ₂ S.....	66
5.2.1	Ensaio Preliminares	70
5.2.2	Ensaio Definitivos	71
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO	72
6.1.1	Análise da superfície específica – Superfície BET	72
6.1.2	Avaliação de saturação com uso de MEV	75
6.2	COMPORTAMENTOS DE SATURAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO GRANULAR	76
6.2.1	Ensaio Preliminares	77
6.2.2	Ensaio Definitivos	81
6.2.3	Quantidade de H ₂ S removido.....	90
6.2.4	Temperatura da reação ao longo do tempo	92
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	94
7.1	RECOMENDAÇÕES	96
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Componentes do biogás	21
Tabela 2 - Características físico-químicas do metano	26
Tabela 3 - Características físico-químicas do dióxido de carbono	28
Tabela 4 - Características físico-químicas do H ₂ S	29
Tabela 5 – Efeitos na saúde humana para vários limites de	32
Tabela 6 - Equivalência energética de 1,0 Nm ³ de biogás	35
Tabela 7 – Concentrações dos componentes para biogás e biometano .	36
Tabela 8 - Usos do biogás e requisitos de concentração de H ₂ S	36
Tabela 9 - Tipos de processos para remoção de H ₂ S.....	38
Tabela 10 - Composição do gás sintético	41
Tabela 11 - Características principais da adsorção física e química	45
Tabela 12 - Dados característicos de uma torre de dessulfurização	50
Tabela 13 - Experimentos realizados com óxido de ferro	54
Tabela 14 - Cálculo das áreas sob a curva de concentração.....	58
Tabela 15 - Análise química do resíduo, por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	60
Tabela 16 - Separação de materiais para Análise BET	64
Tabela 17 - Amostras separadas para análise MEV e EDX	65
Tabela 18 - Ensaio preliminares - Velocidades e alturas adotadas	70
Tabela 19 - Parâmetros dos ensaios finais.....	71
Tabela 20 - Valores de área superficial para óxido de ferro granular, ..	73
Tabela 21 - Raio médio dos poros para óxido de ferro granular	75
Tabela 22 - Resultados da análise de presença de enxofre - MEV.....	76
Tabela 23 - Parâmetros dos ensaios definitivos	81
Tabela 24 - Duração média das triplicatas	89
Tabela 25 - Quantidades adsorvidas de H ₂ S, em mg S . g ⁻¹ Fe ₂ O ₃	90

Índice de Figuras

Figura 1 - Etapas da conversão da matéria orgânica complexa	25
Figura 2 - Destino dos SO _x atmosféricos	33
Figura 3 - Equivalência energética bruta do biogás	34
Figura 4 - Possibilidades de uso do biogás	35
Figura 5 - Classificação de isoterms de Brunauer	48
Figura 6 - Colunas de dessulfurização	52
Figura 7 - Material adsorvente contendo óxido de ferro.....	53
Figura 8 - Perfil da concentração de H ₂ S no leito fixo de adsorvente...	55
Figura 9 - Áreas das concentrações ao longo do tempo	57
Figura 10 - Fluxograma da metodologia.....	59
Figura 11 - Óxido de ferro granular	61
Figura 12 - Peneiras granulométricas.....	61
Figura 13 - Peneiras com aberturas de 4,70 mm e 2,00 mm	62
Figura 14 - Esquema do ensaio em bancada	67
Figura 15 - Experimento montado	67
Figura 16 - Equipamento GEM 2000, da marca Landtec	68
Figura 17 - Rotâmetro - Faixa de medição 0 - 500 NL.h ⁻¹	69
Figura 18 - Isotermas de Adsorção de N ₂ para Óxido de Ferro.....	74
Figura 19 - Ensaio Preliminar - Velocidade de 2,0 cm.s ⁻¹ e h=30 cm...	78
Figura 20 - Ensaio Preliminar - Velocidade de 1,0 cm.s ⁻¹ e h=30 cm...	79
Figura 21 - Ensaio Preliminar - Velocidade de 1,0 cm.s ⁻¹ e h=15 cm...	80
Figura 22 - Curvas de saturação para V = 5,0 cm.s ⁻¹ e h = 15 cm	82
Figura 23 - Curvas de saturação para V = 5,0 cm.s ⁻¹ e h = 30 cm	83
Figura 24 - Curvas de saturação para V = 2,5 cm.s ⁻¹ e h = 15 cm	84
Figura 25 - Curvas de saturação para V = 2,5 cm.s ⁻¹ e h = 30 cm	85
Figura 26 - Curva de saturação para V = 1,0 cm.s ⁻¹ e h = 30 cm.....	86
Figura 27 - Curvas de saturação para V = 0,5 cm.s ⁻¹ e h = 30 cm	87
Figura 28 - Curvas de saturação para V = 1,0 cm.s ⁻¹ e h = 7,5 cm	88
Figura 29 - Concentração Média de H ₂ S e Temperatura Média	92

1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia são indispensáveis para a vida humana no planeta. Dentre as mais variadas fontes de energia existentes, aquelas conhecidas como fontes renováveis têm sido alvo de grande estudo e desenvolvimento de tecnologias nas últimas décadas, principalmente para fazer um contraponto à energia proveniente de fontes não-renováveis, como o petróleo, que deverão ser no obrigatoriamente substituídas no futuro.

O biogás é uma fonte de energia renovável, que possui grande versatilidade, visto que pode ser utilizado como fonte de energia e calor em motores à combustão, além de servir como um substituto do gás natural, se devidamente tratado (FACHVERBAND BIOGAS E.V., 2013). A elevada população no Brasil e sua concentração em grandes centros urbanos, além da expressiva produção agropecuária e agroindustrial, indicam que há um potencial de produção de biogás superior a 50 milhões de m³ de metano por dia (ZANETTE, 2009). A geração de biogás pode ainda contribuir para a resolução de problemas ambientais, como ocorre na atividade suinícola (DAL MAGO, 2010). A adoção de biodigestores anaeróbios promove o tratamento dos dejetos suínos, produzindo biogás para geração de energia descentralizada. Em aterros sanitários, a geração de energia é também uma alternativa para o aproveitamento do gás metano do biogás (PECORA, 2006).

O uso do biogás para geração de energia deve ser, obrigatoriamente, precedido de tratamento para retirada de contaminantes (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Dentre os gases que compõem o biogás, o sulfeto de hidrogênio deve ser removido pois sua queima pode gerar a formação de dióxido de enxofre, vindo a corroer os componentes metálicos dos motores ou ainda a acidificar o óleo de lubrificação destes.

Dentre as inúmeras técnicas de remoção de sulfeto de hidrogênio, a adsorção deste composto em óxidos de ferro é uma técnica antiga, mas ainda adotada nos dias atuais. Na reação, ocorre a formação de sulfeto de ferro, sendo que o material pode ainda ser regenerado com uso de

oxigênio, obtendo-se então enxofre elementar e novamente óxido de ferro (MUCHE e ZIMMERMANN, 1984).

2 JUSTIFICATIVA

A preocupação atual com o aumento da concentração dos gases de efeito estufa no planeta, aliado às reservas limitadas de combustíveis fósseis, tem levado cada vez mais ao uso de fontes renováveis de energia e a pesquisas neste sentido. O biogás é um efluente gasoso, proveniente da decomposição anaeróbia de matéria orgânica, e possui em sua composição considerável concentração de gás metano - CH_4 . Por este motivo, o biogás é considerado uma valiosa fonte de energia disponível, em função do alto poder calorífico do metano. A conversão do biogás em energia elétrica e/ou térmica é uma alternativa interessante para aproveitamento energético, além de sua queima contribuir para a minimização do aumento da concentração de gases de efeito estufa.

Para se utilizar o biogás como fonte de energia, porém, é necessário que alguns processos de melhoria de sua qualidade sejam realizados, a fim de se retirar componentes indesejáveis presentes no biogás, antes de sua queima. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um destes componentes presentes no biogás e que deve ser retirado - ou ter sua concentração reduzida a valores aceitáveis - para queima em motores à combustão.

A remoção do H_2S do biogás é uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos - LABEFLU, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Este trabalho dará continuidade a uma pesquisa de valorização do biogás para fins energéticos, já iniciada no LABEFLU. Mercado (2010) avaliou a remoção de H_2S do biogás oriundo de um reator UASB, por meio também do uso de óxido de ferro granular.

No que tange a políticas públicas na área de saneamento, este projeto de pesquisa se integra ao Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, operado pelo MCT/FINEP, no desenvolvimento de soluções tecnológicas a partir do biogás produzido em sistemas de tratamento de esgotos e aterros sanitários que viabilizem a geração

distribuída de energia, atendendo aos requisitos exigidos pelas concessionárias de distribuição de energia elétrica.

Além disto, a valorização do biogás como fonte energética contribui para a promoção da geração e transmissão de energia a partir de fontes renováveis, através da Resolução Normativa No 77/2004 da ANEEL. Esta resolução estipula um percentual de redução de 50% nas tarifas de uso dos sistemas elétricos de transmissão e de distribuição, incidindo na produção e no consumo da energia comercializada pelos empreendimentos hidrelétricos com potência igual ou inferior a 1.000 kW e àqueles com bases em fontes solar, eólica, biomassa ou cogeração qualificada, cuja potência injetada nos sistemas de transmissão ou distribuição seja menor ou igual a 30.000 kW, incidindo na produção e no consumo da energia comercializada pelos aproveitamentos.

A escolha do material utilizado nos experimentos também é uma das justificativas ambientais deste trabalho. O óxido de ferro a ser utilizado nos experimentos é um subproduto da ustulação da pirita carbonosa, que objetiva a obtenção de ácido sulfúrico. A pirita carbonosa é um rejeito da extração de carvão, atividade realizada na região Sul de Santa Catarina e sua utilização para obtenção de ácido sulfúrico foi uma alternativa encontrada para o aproveitamento deste rejeito. Este processo de obtenção do ácido sulfúrico, porém, dá origem a um novo resíduo, um material com alta concentração de Fe_2O_3 . Este trabalho, portanto, pretende avaliar o potencial de uso deste óxido de ferro na remoção de H_2S , com o objetivo de saber se sua aplicação é uma alternativa interessante para a valorização do biogás para fins energéticos.

3 OBJETIVOS

Com base na justificativa apresentada para a realização deste trabalho, os objetivos do mesmo são apresentados a seguir:

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica de utilização de uma variedade de óxido de ferro - material na forma granular, residual e não-comercial - na remoção de sulfeto de hidrogênio.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de remoção de H_2S pelo óxido de ferro em função da característica residual e não-comercial do produto, submetido a diversas condições operacionais.
- Determinar as potencialidades de aplicação desta variedade de óxido de ferro não-convencional para a remoção de H_2S em biogás;
- Definir parâmetros de uso para funcionamento de um modelo de tecnologia em escala real.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica irá abordar o biogás, desde sua formação e seus componentes, até seu potencial de uso para geração de energia. Ênfase será dada à presença de sulfeto de hidrogênio, e em técnicas de remoção deste gás, considerado maléfico quando presente em biogás ou gás natural destinado à conversão de energia.

4.1 Estado da arte do biogás

4.1.1 O biogás

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; STEINHAUSER, 2011). O biogás possui em sua composição, basicamente, metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de gases traços, como amônia (NH_3), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). As concentrações médias dos gases que compõem o biogás, segundo Belli F^o (1995) variam de 50% a 75% para CH_4 e de 25% a 40% para CO_2 . Já o H_2S apresenta concentrações que variam entre 6,5 a 20.000 ppm, dependendo se este é proveniente de biodigestores agrícolas ou de aterros sanitários (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). A Tabela 1 apresenta os principais constituintes do biogás em função de sua fonte de produção.

Tabela 1 - Componentes do biogás

Componente	Biogás da Agricultura	Biogás de aterros sanitários
CH_4	45 - 75% em volume	45 - 55% em volume
CO_2	25 - 55 % em volume	25 - 30% em volume
H_2S	10 - 30.000 mg.Nm^{-3}	< 8.000 mg.Nm^{-3}
NH_3	0,01 - 2,50 mg.Nm^{-3}	traços
Vapor d'água	1 – 5% em volume	
N_2	0,01 - 5,00 % em volume	10 - 25 % em volume
Siloxanas	traços	< 0,1 - 5,0 mg.Nm^{-3}

Fonte: (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011)

Mercado (2010) mediu a concentração do biogás em um reator UASB que realiza o tratamento de efluentes domésticos para uma população de 6.000 pessoas e encontrou valores de concentração de H₂S que variaram entre 755 e 3.870 ppm.

4.1.2 Origem do biogás

A produção de gás inflamável, produzido a partir de matéria orgânica em decomposição foi inicialmente observada pelo físico italiano Alessandro Volta, ao relacionar as chamas observadas em regiões pantanosas com a decomposição de matéria orgânica, tendo sido então descoberta a existência do biogás, ou "gás dos pântanos" (CCE, 2000).

O biogás tem origem na degradação anaeróbia da matéria orgânica, processo este dividido em quatro etapas de degradação: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Segundo Chernicharo (1997), o processo de formação de biogás em cada etapa pode ser descrito como:

- **Hidrólise:** Esta primeira fase do processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), em moléculas menores, que possam atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Ela é realizada pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas;
- **Acidogênese:** Os produtos solúveis da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células, através do metabolismo fermentativo. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos – resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa – e produzem diversos compostos mais simples, a exemplo de ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas. As bactérias que realizam a formação de ácidos nesta etapa são denominadas bactérias fermentativas acidogênicas;

- **Acetogênese:** As bactérias sintróficas acetogênicas são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos intermediários, como o propionato e o butirato, em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono);
- **Metanogênese:** A etapa final da conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelos microrganismos metanogênicos, conhecidos como arqueas metanogênicas. Estes microrganismos são divididos em dois grupos principais: um que forma metano a partir do ácido acético ou metanol (metanogênicas acetoclásticas), produzindo gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4); e outro que forma metano a partir de gás carbônico e hidrogênio (metanogênicas hidrogenotróficas);
- **Sulfetogênese:** A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato (SO_4^{2-}) e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, durante a oxidação de compostos orgânicos. Neste processo, sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto (S^{2-}), através da ação de um grupo de bactérias redutoras de sulfato. Este processo de metabolismo tem como produto final o sulfeto de hidrogênio (H_2S). As bactérias redutoras de sulfato competem por substratos comuns aos das bactérias metanogênicas (CCE, 2000). A concentração de sulfatos no meio é que vai definir qual o processo predominante na utilização do acetato e hidrogênio. A competição entre as bactérias redutoras de sulfato e as bactérias fermentativas acetogênicas e metanogênicas é maior quando ocorre aumento na concentração relativa de SO_4^{2-} em relação à concentração de DQO. A remoção de DQO da fase líquida é mais eficiente se feita pelas bactérias redutoras de sulfato, porém leva à produção de gás sulfídrico, que pode resultar em problemas de corrosão, emissão de maus odores e toxicidade do meio. Ademais, não se teria produção de metano, que pode ter seu conteúdo energético aproveitado (CHERNICHARO, 1997).

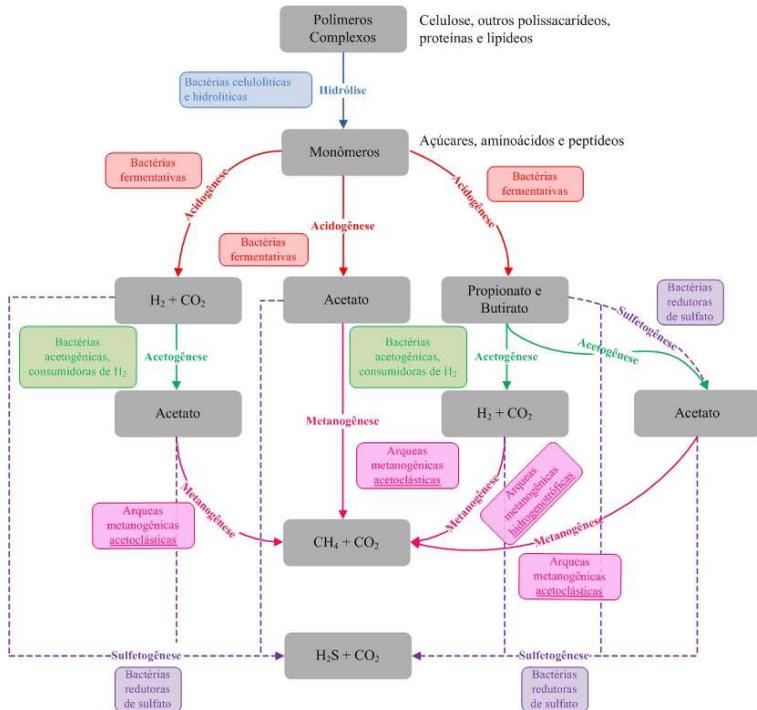
A competição por hidrogênio entre as bactérias redutoras de sulfato e os micro-organismos metanogênicos é desfavorável para estas últimas, que acabam por receber menos alimento e, conseqüentemente, formam menos CH₄ (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

De acordo com McBean *et al.* (1995) a produção de biogás em aterros ocorre em quatro fases, sendo:

- **Fase I – Aeróbica:** O oxigênio arrastado no momento da disposição dos resíduos é consumido na fase aeróbica. A fase aeróbica de biodegradação dura apenas alguns dias, pois o fornecimento adicional de oxigênio é limitado após a disposição dos resíduos. A decomposição aeróbica gera calor, com um aumento típico de temperatura de 10 a 20 °C acima da temperatura de deposição dos resíduos. Este aumento de temperatura pode ser muito maior, se o teor de umidade também for elevado;
- **Fase II – Anóxica, Não-Metanogênica:** Durante a fase II, ocorre elevado aumento da concentração de CO₂, resultado da fermentação ácida, sendo que pode ocorrer também produção de H₂. Chian *et al.* (1994) (*apud* McBean *et al.*, 1995) descobriram que em condições saturadas, mais de 70% de CO₂ em volume foi produzido em 11 dias;
- **Fase III – Anaeróbica, Metanogênica e Instável:** A metanogênese tem início na fase III. Indicações do tempo necessário para se atingir 50% de CH₄ em volume durante a Fase III variam de três meses para resíduo úmido e para um período muito maior – e que talvez nunca ocorra - para resíduos secos;
- **Fase IV – Anaeróbica, Metanogênica e Estável:** Através da Fase IV, a produção de CH₄ se mantém constante, entre 40 e 70 % em volume. A produção de metano diminui quando os resíduos orgânicos são consumidos até seu esgotamento, mas os resíduos orgânicos de lenta biodegradação produzem CH₄ por décadas, tais como resíduos contendo celulose (madeira e papel).

As etapas da digestão anaeróbia estão ilustradas na Figura 1.

Figura 1- Etapas da conversão da matéria orgânica complexa submetida à digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de LEITE (2011) apud Khanal (2008)

4.1.3 Componentes do biogás

O aproveitamento energético do biogás possui relação direta com a concentração de seus componentes, destacando-se o metano, o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio.

Metano (CH₄)

O metano é uma molécula apolar, formada por quatro ligações covalentes entre carbono e hidrogênio, sendo a mais simples dos hidrocarbonetos. Ele é altamente inflamável e possui baixa solubilidade em água (BRUICE, 2007). O metano é um dos principais gases de efeito estufa e pode permanecer na atmosfera por até 15 anos. Possui grande capacidade de retenção de calor, sendo que seu potencial de aquecimento global é 21 vezes maior que o do dióxido de carbono, para um período de 100 anos (IPCC, 2007). Algumas das características físico-químicas do metano são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas do metano

Estado Físico	Gasoso
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
pH	Não aplicável
Ponto de ebulição	-161,53 °C
Ponto de congelamento	-296,5 °C
Limite inferior de explosividade	5%
Limite superior de explosividade	15%
Densidade	0,717 g.l ⁻¹
Pressão de vapor	760 mmHg a -161 °C
Temperatura de auto-ignição	580 °C
Massa molar	16,042 g.mol ⁻¹

Fonte: Metano - Ficha Técnica AGA

A combustão do metano gera dióxido de carbono e água, conforme demonstrado na Equação 1.



O poder calorífico do biogás depende basicamente do percentual de metano (CH_4) em sua composição. Em termos de geração de energia elétrica, a combustão do gás metano irá gerar ao menos 9,97 kWh de energia para cada normal metro cúbico ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 0^\circ\text{C}$), visto que este é o poder calorífico inferior do metano. O poder calorífico do biogás, conseqüentemente, depende da concentração de metano em sua composição. Se o biogás apresentar uma composição média de 60 % de metano, seu poder calorífico inferior está entre 6,0 kWh.Nm⁻³ e 6,5 kWh.Nm⁻³ (FNR, 2006).

Dióxido de Carbono (CO_2)

O dióxido de carbono é um gás ligeiramente tóxico, inodoro e incolor e que apresenta um gosto levemente ácido. Na constituição da atmosfera terrestre sem considerar a poluição, o CO_2 apresenta concentração típica de 0,04% (BAIRD; CANN, 2008). É considerado um dos principais gases causadores do efeito estufa, sendo que o aumento de sua concentração na atmosfera se deve em grande parte aos setores industrial e de transporte, devido ao uso de combustíveis fósseis (IPCC, 2007).

A emissão de dióxido de carbono ocorre a partir de fontes de fontes naturais, através do ciclo do carbono, bem como a partir da queima de combustíveis fósseis (EPA, 2011). As atuais concentrações de CO_2 e de CH_4 na atmosfera ultrapassaram os valores de concentração destes mesmos gases em período posterior à revolução industrial, sendo que várias evidências confirmam que o aumento pós-revolução industrial na concentração de CO_2 e CH_4 não tem origem em mecanismos naturais (IPCC, 2007).

O CO_2 não é considerado um contaminante no biogás, mas sua presença - geralmente em porcentagens que variam entre 35 e 40% -

reduz o poder calorífico do biogás nas proporções diretas em que se encontra na composição (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009, DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Algumas das características do CO₂ podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características físico-químicas do dióxido de carbono

Estado físico	Gasoso
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
pH	Não aplicável
Ponto de ebulição	-78,5 °C
Ponto de sublimação	-56,6 °C
Limite inferior de explosividade	Não determinado
Densidade	1,99 kg.m ³
Pressão de vapor	60,16 kgf.cm ²
Temperatura de auto-ignição	580 °C
Massa molar	44,010 g.mol ⁻¹

Fonte: Dióxido de Carbono - Ficha Técnica AGA

Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor e venenoso, que possui como característica principal o cheiro de ovo podre, sendo este odor aparente ao olfato humano apenas na faixa entre 0,05 e 500 ppm. Além disso, o H₂S é inflamável e forma misturas explosivas com o ar (DEUBLEIN; STEINHAUSER. 2011). A Tabela 4 apresenta algumas das características físico-químicas importantes do H₂S.

Tabela 4 - Características físico-químicas do H₂S

Estado Físico	Gasoso
Massa molar	34,08 g.mol ⁻¹
Densidade	1,363 g.dm ⁻³
Ponto de liquefação	- 82,0 °C
Ponto de ebulição	- 60,0 °C
Solubilidade em água	4,0 g.dm ⁻³ (a 20 °C)
Pressão de vapor	1.740 kPa (a 21 °C)
Polaridade da molécula	Apolar
Momento dipolo	0,97 D
Calor específico	1,003 J .K ⁻¹ g ⁻¹

Fonte: Sulfeto de Hidrogênio - Ficha Técnica AGA

Origem do Sulfeto de Hidrogênio

De acordo com Mainier e Viola (2005), o sulfeto de hidrogênio tem origem a partir de fontes naturais e industriais. Na natureza, o sulfeto de hidrogênio pode ser encontrado nas jazidas de petróleo e gás natural, na extração de cloreto de sódio, nas águas subterrâneas e nos esgotos sanitários. Na indústria, o H₂S tem origem nos processos de remoção de gases ácidos, de tratamento de efluentes e processos de fermentação.

Fontes Naturais

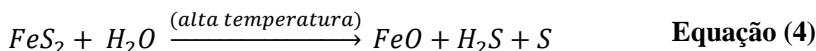
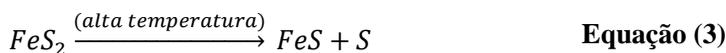
Segundo Mainer e Viola (2005), a geração natural de H₂S ocorre em ambientes geológicos diversos, nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações de formação deste composto. Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre e de um mediador para a formação do sulfeto de hidrogênio. As fontes se apresentam na forma de sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄). Os mediadores para a formação de H₂S são as bactérias - ou as elevadas temperaturas de sub-superfície - e um agente

catalisador cuja presença tem efeito sobre a velocidade da reação de oxirredução.

Na formação de H₂S a partir da ação de bactérias redutoras de sulfato, são fundamentais neste mecanismo de geração parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e a ausência de oxigênio, conforme a Equação 2. Este mecanismo pode gerar H₂S com concentrações que podem variar entre 10 e 100.000 ppm.



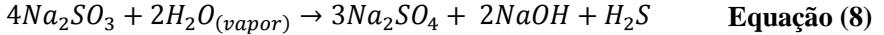
Na erupção de um vulcão, a formação de enxofre e H₂S é explicada pela decomposição térmica e/ou pela vaporização em altas temperaturas de minerais sulfetados (FeS₂, CuS, NiS, CuFeS₂) conforme mostram a Equação 3 e Equação 4.



Fontes Industriais

O H₂S oriundo de processos industriais provém geralmente de processos de remoção química e/ou lavagem de gases ácidos, sistemas de tratamento de efluente, de fermentações e de decapagens ácidas. As reações apresentadas nas Equações 5, 6 7 e 8 representam a formação de H₂S em alguns processos industriais (MAINIER;VIOLA, 2005).





Toxicidade do H₂S

A exposição ao sulfeto de hidrogênio em baixas concentrações pode causar irritação nos olhos, nariz ou garganta, podendo também causar dificuldade de respiração para pessoas com asma. Pequenas exposições a altas concentrações de sulfeto de hidrogênio (acima de 500 ppm) podem levar à perda de consciência. (ATSDR, 2006). Na Tabela 5 encontram-se os efeitos na saúde humana para vários limites de exposição de H₂S.

Tabela 5 – Efeitos na saúde humana para vários limites de exposição de H₂S

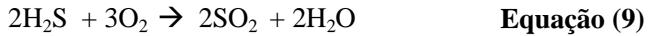
Concentração de H₂S (ppm)	Efeito
0,01 – 0,03	Limite sensorial (altamente variável)
1 – 5	Odor moderadamente ofensivo, pode estar associado a náusea, olhos lacrimejantes, dor de cabeça ou perda de sono devido à exposição prolongada.
20 - 50	Irritação dos olhos e pulmões. Possível dano aos olhos após vários dias de exposição. Pode causar distúrbio digestivo e perda de apetite.
100	Irritação dos olhos e pulmões. Paralisia do olfato, odor desaparece
150 - 200	Paralisação da percepção olfativa. Irritação severa dos olhos e pulmão.
250 - 500	Pode provocar edema pulmonar, especialmente se a exposição for prolongada.
500	Sérios danos aos olhos após 30 min de exposição. Forte irritação dos pulmões. Inconsciência e morte em 4h a 8h. Amnésia devido ao período de exposição.
1000	Respiração pode parar após uma ou duas inalações. Colapso imediato.

Fonte: GUIDOTTI (1996)

A NR-15 - Atividades e Operações Insalubres estabelece uma tolerância máxima de 8 ppm de H₂S para exposição de até 48h por semana (BRASIL, 2011).

Combustão do H₂S

Segundo Muche e Zimmermann (1985), a queima de biogás contendo H₂S em teores desaconselháveis pode reduzir de 10% a 15% a vida útil dos motores. A queima do sulfeto de hidrogênio acarreta a formação de dióxido de enxofre e água, conforme a reação descrita na Equação 9.

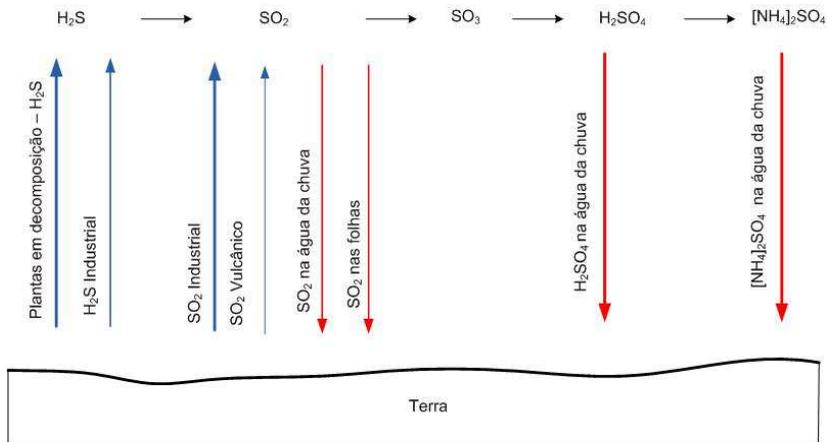


O dióxido de enxofre gerado reage com o vapor d'água presente no biogás, formando o ácido sulfúrico - Equação 10 - e promovendo então a corrosão dos componentes metálicos dos motores. O teor de sulfeto de hidrogênio presente no biogás, aceitável para sua queima, deve ser menor que 0,15 % em volume (FNR, 2006).



O SO_2 originado a partir da combustão é também liberado para a atmosfera, sendo então convertido em H_2SO_4 , contribuindo para a formação de chuva ácida (Figura 2), seguindo o ciclo atmosférico do enxofre (STOKER E SEAGER, 1981).

Figura 2 - Destino dos SOx atmosféricos



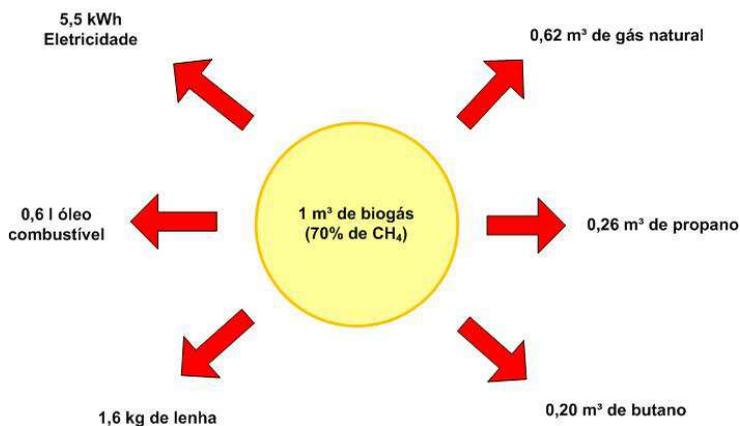
Fonte: STOKER; SIEGER, 1981

O ácido sulfúrico então, depois de formado, retorna para o meio ambiente na forma de chuva ácida (STOKER E SEAGER, 1981).

4.1.4 Aproveitamento energético do biogás

O biogás gerado em aterros sanitários e biodigestores pode ser convertido em energia elétrica e térmica, através da sua queima em motores e turbinas (CETESB, 2009). Segundo CCE (2000) o interesse no biogás como recurso energético deve-se ao seu principal constituinte, que é o metano. O metano puro, em condições normais de temperatura e pressão (temperatura de 0°C e pressão de 1 atm) possui poder calorífico inferior (PCI) de 9,44 kWh.m⁻³. Sendo assim, o biogás que apresente teor de CH₄ entre 50 e 80% terá um poder calorífico inferior entre 4,72 e 7,55 kWh.m⁻³. Para biogás com 70% de CH₄, apenas com base no PCI e sem levar em conta eficiências de conversão, a equivalência energética bruta pode ser vista na Figura 3. Convertendo-se ainda 1 Nm³ de biogás para energia elétrica, pode-se alcançar valores de 1,5kWhel a 3,0 kWhel (FNR, 2008).

Figura 3 - Equivalência energética bruta do biogás



Fonte: CCE (2000)

Outros valores de equivalência energética para 1 Nm³ de biogás podem ser vistos na Tabela 6.

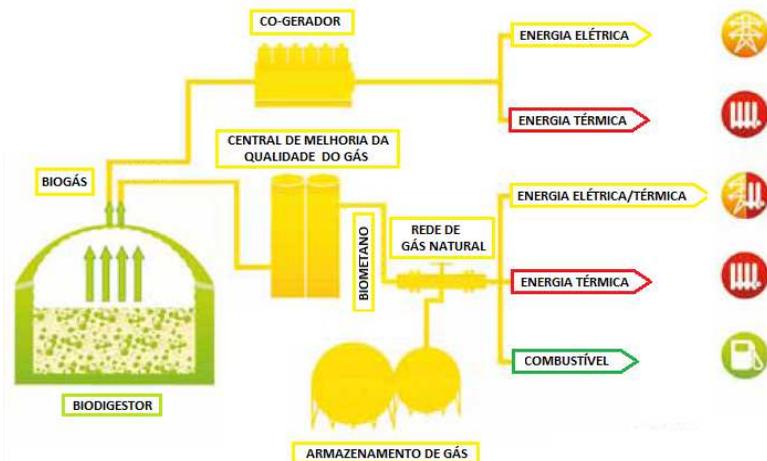
Tabela 6 - Equivalência energética de 1,0 Nm³ de biogás

Combustível	Quantidade equivalente a 1 Nm ³ de biogás
Carvão Vegetal	0,8 kg
Lenha	1,5 kg
Óleo Diesel	0,55 L
Querosene	0,58 L
Gasolina Amarela (Tipo A – 73 octanas)	0,61 L
Álcool Carburante	0,80 L
Carvão Mineral	0,74 kg

Fonte: CARDOSO FILHO, 2001 *apud* PECORA, 2006)

O biogás oferece um grande número de opções de uso, tais como, produção descentralizada de energia elétrica e térmica, distribuição em redes de aquecimento, alimentação da rede de gás natural e ainda utilização como combustível (FNR, 2008). A Figura 4 apresenta os vários modos de uso do biogás.

Figura 4 - Possibilidades de uso do biogás



Fonte: FNR (2008)

4.1.5 Impurezas do biogás

O biogás pode ser utilizado de maneira eficiente em fontes que utilizem gás natural como combustível. O biogás destinado ao uso como gás natural é definido como biometano (FNR,2008). Os limites de concentração dos gases do biometano podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentrações dos componentes para biogás e biometano

Componente	Biogás cru	Biometano
Metano – CH ₄	45 – 70 %	80 – 99 %
Hidrogênio – H ₂	< 200 ppm	< 500 ppm
Dióxido de Carbono – CO ₂	30 – 45 %	< 1 – 5%
Nitrogênio – N ₂	0 – 2 %	0 – 2 %
Oxigênio – O ₂	0 – 0,5 %	0 – 0,5 %
Sulfeto de Hidrogênio – H ₂ S	< 300 mg.Nm ⁻³	< 1 mg.Nm ⁻³
Siloxanas – Si _x O _x	< 100 mg.m ⁻³	< 1mg.m ⁻³
Hidrocarbonetos – C _x H _y	< 100 ppmv	< 10 ppmv
Água – H ₂ O	saturado	< 0,3 mg/Nm ³
Poder calorífico (superior – inferior)	5,5 – 7,5 kWh.Nm ⁻³	9 – 11 kWh.Nm ⁻³
Índice Wobbe (superior – inferior)	5,5 – 10 kWh.Nm ⁻³	11-15 kWh.Nm ⁻³

Fonte: FNR,2008

A concentração de H₂S exigida no biogás depende da tecnologia escolhida para a combustão deste, conforme pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 - Usos do biogás e requisitos de concentração de H₂S

Tecnologia	Requisitos necessários para o processamento do gás
Aquecimento (queima em caldeiras)	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S < 1000 ppm; • Pressão de 0,8 - 2,5 kPa; • Necessária a remoção de vapor d'água; • Para fogões de cozinha, H₂S < 10 ppm.
Motores de combustão interna	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S < 100 ppm; • Necessária a remoção de vapor d'água e siloxanas; <p>Observação: Motores de quatro tempos são</p>

	mais suscetíveis ao H ₂ S que motores a diesel.
Microturbinas	<ul style="list-style-type: none"> • Tolerância a H₂S até 70.000 ppm; • Índice de Wobbe: 350 BTU.scf⁻¹; • 520 kPa de pressão; • Necessária a remoção de vapor d'água e siloxanas.
Células de combustível	<ul style="list-style-type: none"> • PEM (Membrana Eletrolítica Polimérica): CO < 10 ppm, além de necessária remoção H₂S • PAFC (Célula de Combustível Ácido Fosfórica) H₂S < 20 ppm, CO < 10 ppm, halogênios < 4 ppm • MCFC (Célula de Combustível de Carbonato Fundido) H₂S < 10 ppm em combustível, halogênios < 1 ppm • SOFC (Célula de Combustível Óxido Sólido) H₂S < 1 ppm, halogênios < 1 ppm
Similar ao gás natural	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S < 4 ppm • CH₄ > 95% • CO₂ < 2% • H₂O < 0,00005 ppm • Necessária a remoção de partículas e siloxanas • > 3.000 kPa de pressão

Fonte: ARIAS (2010)

4.2 Métodos para remoção de H₂S do biogás

Para promover a remoção do H₂S do biogás, podem ser utilizados métodos biológicos, químicos e físicos. A Tabela 9 descreve alguns destes métodos, seus princípios e processos.

Tabela 9 - Tipos de processos para remoção de H₂S

Processo		Princípio Físico/Químico	Processo Típico	Produto Final
Processo Úmido	Lavagem física	Absorção em líquido de lavagem apropriado: Desorção através de troca de pressão/temperatura	Rectisol®	Gás rico em H ₂ S
	Lavagem químico-física	Ligação do H ₂ S por meio de reação com solução lavadora alcalina. Desorção térmica	Sulfinol®	Gás rico em H ₂ S
	Lavagem química neutralizadora	Remoção do H ₂ S por meio de neutralização (sulfeto, sulfeto de hidrogênio), com uso de lavagem por solução alcalina. Regeneração por meio de aquecimento e <i>stripping</i>	Carbonato de potássio	Gás rico em H ₂ S
	Lavação química oxidativa	Remoção de H ₂ S por meio de oxidação para enxofre elementar, em presença de transportadores de oxigênio adequados.	Processo de Stretford	Enxofre
Processo Seco	Adsorção	Adsorção de H ₂ S a partir de gases sem presença de oxigênio, em carvão ativado ou peneira molecular.	Peneira Molecular	Gás rico em H ₂ S
	Adsorção com reação química	Conversão química por meio de óxido de zinco	Dessulfurização com óxido de zinco (ZnO)	Sulfeto de Zinco (ZnS)
	Adsorção com reação química e oxidação	Conversão de H ₂ S em sulfeto de ferro (Fe ₂ S ₃) por meio de massas contendo ferro. Regeneração do Fe ₂ S ₃ por meio de oxidação em óxido de ferro e enxofre elementar	Material contendo ferro	Enxofre e Sulfato de Ferro
	Catálise adsorptiva	Oxidação do H ₂ S - em presença de oxigênio - para enxofre, sob a influência catalítica do carvão ativado	Dessulfurização com uso de carvão ativado	Enxofre
Regeneração por meio de extração ou desorção				
Processo de Membrana	Processo de separação por membrana	Passagem de gás através de membrana com diferentes taxa de difusão	-	Gás rico em H ₂ S e CO ₂
	Absorção por membrana a baixa pressão	Combinação de processos de difusão e absorção em membranas	-	Gás rico em H ₂ S e CO ₂
Processos Biológicos	Dessulfurização biológica	Conversão do H ₂ S em enxofre por meio de microorganismos	BIO-Sulfex	Enxofre

Fonte: IWT (2006)

4.2.1 Dessulfurização Biológica

A remoção por meio de bactérias é uma das técnicas mais utilizadas na redução de H₂S no biogás. O processo é considerado eficiente até concentrações de 3000 mg.Nm⁻³ (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Microrganismos ideais para este processo possuem a capacidade de transformar H₂S em enxofre elementar, utilizando CO₂ como fonte de carbono e eliminando, assim, a necessidade de nutrientes para estes microrganismos. Segundo Siefers (2010), as bactérias mais utilizadas são as do gênero *Thiobacillus*, as quais conseguem suportar uma variedade de condições ambientais, tais como flutuações na temperatura, umidade, pH e razão entre O₂/H₂S. Estas bactérias podem trabalhar tanto em ambiente aeróbico quanto anaeróbico. Neste tipo de dessulfurização, ocorre primeiramente a dissociação do H₂S, conforme a Equação 11.



Se as condições de oxigênio forem limitadas, ocorre a formação de enxofre elementar, conforme a Equação 12.



Caso as condições ambientais sejam de excesso de oxigênio, ocorre a produção de SO₄²⁻, o que leva à acidificação, conforme a Equação 13.



A desulfurização biológica também pode ocorrer por meio da bactéria *Sulfobacter oxydans*. Na presença de oxigênio, esta bactéria consome H₂S e o transforma em enxofre elementar. Este é o método mais utilizado em usinas de biogás, onde a dessulfurização ocorre dentro do próprio fermentador. A inserção de oxigênio é controlada, de modo que a alimentação deve manter um percentual de oxigênio entre 3% e 5% do volume total de biogás no fermentador. (FNR, 2008).

A remoção biológica de H₂S pode ser feita também em biofiltros e lavadores biológicos. Abatzoglou e Boivin (2009) citam o uso do

Thiopaq®, um sistema comercial de remoção biológica de H₂S, que utiliza tiobactérias em um ambiente alcalino. Estas bactérias oxidam o H₂S em enxofre elementar e ainda realizam a regeneração simultânea de hidróxido, que é utilizado para dissociar o H₂S. O sistema é capaz de atender vazões entre 200 Nm³.h⁻¹ e 2.500 Nm³.h⁻¹ e concentrações de entrada de H₂S de até 100 %, com eficiências de remoção que podem atingir até 4 ppmv após o tratamento.

4.2.2 Fixação química em zinco

O óxido de zinco (ZnO) é o adsorvente mais utilizado para a remoção de traços de sulfeto de hidrogênio do gás natural, para alimentar reformadores a vapor de hidrocarbonetos. O material adsorvente se apresenta tipicamente na forma de cilindros extrudados com diâmetro entre 3 e 4 mm e comprimento entre 4 e 8 mm. Há várias formas para operações em temperaturas que podem variar entre 205 e 400 °C (KOHL e NIELSEN, 1997).

O óxido de zinco reage com o sulfeto de hidrogênio, formando sulfeto de zinco, conforme a Equação 14.



A constante de equilíbrio para esta reação é dada pela Equação 15.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \text{Equação (15)}$$

onde:

- $P_{\text{H}_2\text{O}}$ é pressão de vapor parcial do vapor d'água;
- $P_{\text{H}_2\text{S}}$ é a pressão parcial de vapor do sulfeto de hidrogênio.

Sánchez- Hervás *et al* (2005) realizaram testes em bancada de um adsorvente comercial contendo 50 % de seu peso de óxido de zinco

e 10% de seu peso de óxido de níquel. Cada *pellet* de adsorvente possuía dimensões de 3,2 mm de diâmetro e comprimento entre 6,4 e 9,5 cm. A densidade aparente era de 0,88 g/cm³. O reator foi preenchido com 2.500 g de adsorvente, sendo que foram adotados dois tipos de concentração de gases, conforme pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição do gás sintético

Componente (% v/v)	Valor	
	Gás Sintético 1 ⁽¹⁾	Gás Sintético ⁽²⁾
CO	56	16
H ₂	20	15
CO ₂	4	8,5
N ₂	9	45,2
H ₂ S	1	0,05
H ₂ O	10	15

⁽¹⁾ Fabricante: ELCOGAS ; ⁽²⁾ Fabricante: ABGC

Fonte: (SÁNCHEZ- HERVÁS et al.,2005)

Os testes de Sánchez–Hervás *et al.* (2005) demonstraram que, mantidas a vazão, pressão e concentração inicial de H₂S no gás, as eficiências de remoção de H₂S crescem com o aumento da temperatura. Os testes demonstraram ainda que o adsorvente apresenta boas condições de operação em uma grande faixa de temperatura (250 a 650 °C), pressão (2 a 20 atm) e velocidade do gás (3.500 a 10.000 h⁻¹), com baixo vazamento de H₂S e características nítidas de curvas de saturação.

4.2.3 Remoção física em carvão ativado

O sulfeto de hidrogênio molecular adsorve na superfície do carvão ativado se o biogás estiver livre de oxigênio e possuir média ou alta concentração de sulfeto de hidrogênio. A eficiência deste processo não é geralmente suficiente e, por isso, o carvão ativado é impregnado com catalisadores, tais como iodeto de potássio (KI), carbonato de potássio (K₂CO₃) e permanganato de potássio (KMnO₄) (DEUBLEIN; STEINHAUSER., 2011).

Sitthikhankaew *et al.* (2011) conduziram um estudo comparativo de adsorção de sulfeto de hidrogênio utilizando carvão ativado comercial impregnado com Hidróxido de Potássio (KOH), Hidróxido de Sódio (NaOH), Carbonato de Sódio (Na₂CO₃) e Iodeto de Potássio (KI). Os testes de adsorção do sulfeto de hidrogênio demonstraram que para a temperatura de 30 °C, as capacidades de adsorção encontradas para os carvões ativados impregnados com compostos alcalinos foram ligeiramente menores do que o carvão ativado comercial. Nos ensaios com a temperatura variando de 30 °C a 550 °C, os carvões ativados impregnados com compostos alcalinos, ao contrário, apresentaram capacidades de adsorção maiores que as do carvão ativado comercial.

As reações do H₂S nos carvões ativados impregnados com compostos alcalinos apresentam adsorções químicas como reação principal. Estas reações são endotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura reflete no aumento da capacidade de adsorção dentro do reator. Esta premissa foi provada pelos maiores valores de adsorção de H₂S constatados nas análises do experimento.

As reações do H₂S com os compostos alcalinos utilizados são:

KOH – Hidróxido de Potássio



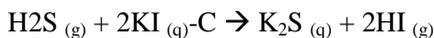
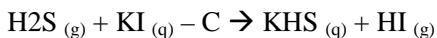
NaOH – Hidróxido de Sódio



Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio



KI – Iodeto de Potássio



Bonatto (2013) conduziu um estudo comparativo entre dois tipos comerciais de carvão ativado granular, Norit e Pelegrini. Os testes foram realizados conduzindo-se um mistura sintética contendo 200 ppm de H₂S e balanço em N₂ através de uma coluna de vidro com diâmetro interno de 1,5 cm e preenchida com 6,0 cm de material. Foram avaliadas a eficiência de remoção para o gás seco e úmido, para as velocidades lineares de 3,5 cm.s⁻¹, 6,5 cm.s⁻¹ e 10,0 cm.s⁻¹. Para o ensaio com gás seco, os maiores tempos de ruptura foram observados para o carvão ativado da marca Norit, em comparação com aquele da marca Pelegrini. Tendo em visto que a capacidade de remoção por adsorção está diretamente relacionada com a superfície específica dos materiais, essa diferença de eficiência foi comprovada através de análises de superfície específica BET, que indicaram valores de 782,83 m².g⁻¹ para carvão ativado Norit e 49,77 m².g⁻¹ para carvão ativado Pelegrini. Ao se conduzir ensaios com gás previamente umidificado, o tempo de ruptura observado para a marca Norit foi ainda maior, sendo que o da marca Pelegrini não teve seu tempo de ruptura alterado em comparação com aquele observado no ensaio com gás seco.

4.3 Adsorção em meio suporte contendo ferro

4.3.1 Fenômeno da adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente (MASEL, 1996). A adsorção se refere geralmente ao aumento na concentração de um composto na superfície sólida de um material poroso, selecionado para ser o adsorvente. (BUEKENS *et al.*, 2010). Segundo Letterman (1999) , a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química, conforme a Equação 16.



onde:

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

Segundo Kohl e Nielsen (1997), as forças que mantêm as moléculas adsorvidas presas à superfície podem ser tanto fracas quanto fortes. As forças de ligação fracas são regidas por forças físicas ou ligações de Van der Waals, e são responsáveis por grande parte dos fenômenos de adsorção.

Existem dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. Em certas ocasiões, porém, ambos os tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

A adsorção física é o resultado de interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Estas forças são fracas e caracterizadas por uma pequena mudança de entalpia, a qual é insuficiente para levar à quebra das ligações. A adsorção física não envolve o compartilhamento ou transferência de elétrons, o que mantêm todas as espécies envolvidas com suas identidades (BUEKENS; ZYAYKIN, 2010).

A adsorção química ou quimiosorção é caracterizada pela formação de uma ligação química entre a molécula adsorvida e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). As principais características que distinguem a adsorção química da adsorção física podem ser vistas na Tabela 11.

Tabela 11 - Características principais da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (entre 2 a 3 vezes menor que o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (entre 2 a 3 vezes maior que o calor latente de evaporação)
Não-específico	Altamente específico
Mono ou multicamada	Apenas monocamada.
Não ocorre dissociação de espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer dentro de uma grande faixa de temperatura
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ocorrer de forma lenta, irreversível
Não há transferência de elétrons, porém pode ocorrer polarização do adsorvato	Ocorre transferência de elétrons, levando à formação de ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente

Fonte: Ruthven (1984)

O processo de adsorção é geralmente estudado através de gráficos, denominados isotermas de adsorção. O equilíbrio entre o estado adsorvido e livre das moléculas depende da temperatura e pressão e pode ser definido em termos da função empírica descrita na Equação 17 (BUEKENS; ZYAYKIN, 2010).

$$q = f(P,T) \qquad \text{Equação (17)}$$

onde:

- q é a quantidade adsorvida;
- P é a pressão;
- T é a temperatura.

Para temperatura constante, surge então a isoterma de adsorção, que é dada em função da pressão do gás. O modelo teórico mais simples

para adsorção em monocamada foi proposto por Irving Langmuir, em 1918. Este modelo foi baseado nas seguintes suposições básicas (RUTHVEIN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem localizados e definidos;
- Cada sítio pode segurar uma molécula adsorvida;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

Considerando a troca de moléculas entre a fase adsorvida e a fase gasosa, as taxas de adsorção e dessorção são dadas pelas Equações 18 e 19.

$$\text{Taxa de adsorção} = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad \text{Equação (18)}$$

$$\text{Taxa de dessorção} = k_d \cdot \theta \quad \text{Equação (19)}$$

onde:

- k_a é a constante de equilíbrio de adsorção;
- k_d é a constante de equilíbrio de dessorção;
- p é a pressão;
- θ é a razão entre o número de sítios ocupados por moléculas gasosas e o número total de sítios existentes.

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais, conforme pode ser visto na Equação 20.

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{1 - \theta} &= \frac{K_a}{K_p} p \\ &= K \cdot p \end{aligned} \quad \text{Equação (20)}$$

Sendo $K = \frac{K_a}{K_p}$ a constante de equilíbrio de adsorção. Rearranjando-se a Equação 20, temos a Equação 21:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{Equação (21)}$$

onde:

- q_s é número total de sítios por unidade de peso ou volume de adsorvente;
- q é o número de sítios ocupados por moléculas gasosas por unidade de peso ou volume de adsorvente;
- θ é a razão entre os sítios ocupados e os sítios totais ;
- p é a pressão;
- K é a constante de equilíbrio.

Para pequenas pressões, $K \cdot p$ é tão pequeno que o denominador pode ser praticamente ignorado, o que resulta na Equação 22.

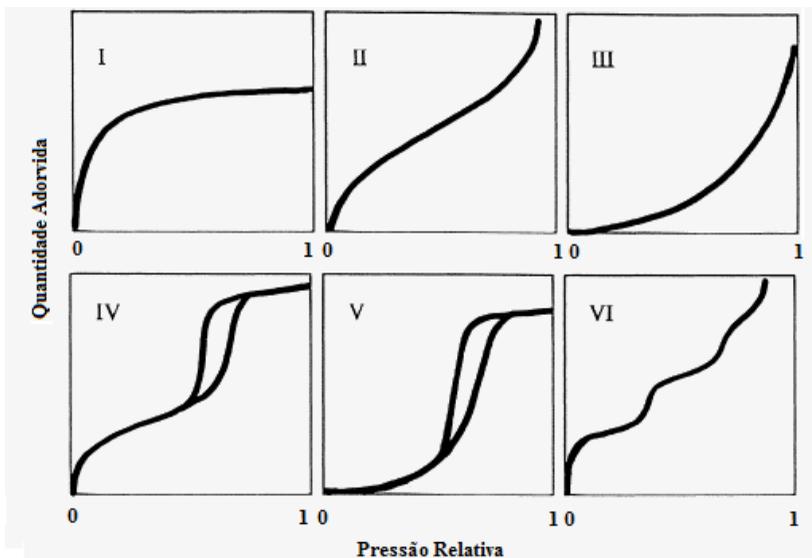
$$\theta = K \cdot p \quad \text{Equação (22)}$$

Para pressões elevadas, o valor de $K \cdot p$ é alto, de modo que o denominador é quase igual a $K \cdot p$. A equação de Langmuir se reduz então à Equação 23.

$$\theta = \frac{K \cdot p}{K \cdot p} = 1 \quad \text{Equação (23)}$$

Ruthven (1984) classificou as isotermas de adsorção física em 5 tipos, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Classificação de isotermas de Brunauer



Fonte: RUTHVEIN (1984)

Segundo Ruthvein (1984), as características de cada uma das isotermas da Figura 5 são:

Tipo I: Isotermas no qual o adsorvente apresenta microporos, sendo que o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro da molécula adsorvida. Para estes tipos de adsorventes, há um limite de saturação bem definido, que corresponde ao completo preenchimento dos microporos.

Tipos II e III – Característica encontrada em adsorventes que possuem uma grande faixa de tamanhos de poros. Nestes sistemas ocorre uma contínua progressão com o aumento do carregamento, de adsorção monocamada para adsorção multicamada e então para condensação capilar. O aumento da capacidade em altas temperaturas se deve à condensação capilar que ocorre nos poros de diâmetros maiores à medida que se eleva a pressão

Tipo IV – Esta isoterma sugere a formação de duas camadas superficiais, tanto na superfície do adsorvente quanto na parede do poro, que no caso deste último, tem seu diâmetro muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato.

Tipo V – Esta isoterma ocorre caso os efeitos das atrações intermoleculares sejam grandes

4.3.2 Remoção com óxido de ferro

O processo de purificação de gás com óxido de ferro é um dos métodos mais antigos para a remoção de compostos de enxofre de gases industriais. O processo é em geral aplicado para o tratamento de pequenos volumes de gás onde a quantidade de enxofre removida não justifica o uso e complexidade de um processo de regeneração com a recuperação de enxofre (KOHL e NIELSEN, 1997).

A remoção do sulfeto de hidrogênio (H₂S) do biogás pode ser feita através de adsorção, onde os materiais utilizados devem conter óxidos, óxidos hidratados ou hidróxidos de ferro. Nos materiais utilizados há comumente o óxido de ferro - Fe₂O₃ - e o hidróxido de ferro - Fe(OH)₃ - os quais capturam o sulfeto de hidrogênio em sua superfície, formando sulfeto de ferro e água (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008).

As Equações 24 e 25 descrevem estas reações.



As reações de formação do sulfeto de ferro para o óxido e hidróxido de ferro são levemente endotérmicas, sendo que é necessário uma temperatura mínima de 12 °C para que as mesmas ocorram (RYCKEBOSCH, 2008).

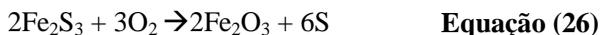
Deublein e Steinhauser (2011) citam que os elementos contendo óxido e/ou hidróxido de ferro são empilhados em camadas em uma coluna, que tanto podem ser de lâ de ferro, lascas de madeira impregnadas com ferro ou *pellets* impregnados com ferro. O biogás flui em direção perpendicular às camadas dentro da coluna, promovendo a retirada do H₂S por adsorção. A Tabela 12 apresenta algumas características de torres de remoção de H₂S por processo de adsorção.

Tabela 12 - Dados característicos de uma torre de dessulfurização

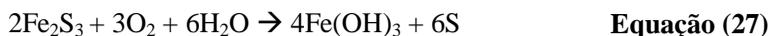
Parâmetro	Valor
Fluxo de biogás	~ 1000 m ³ .d ⁻¹
Teor de H ₂ S antes da torre	1,0 – 2,0 g.Nm ⁻³ (658,2 – 1316,4 ppm)
Teor de H ₂ S depois da torre	0 – 20,0 mg.Nm ⁻³ (0 – 13,1 ppm)
Consumo de óxido de ferro	2,2 m ³ .a ⁻¹
Ar consumido no processo	1,0 Nm ³ .h ⁻¹
Diâmetro da torre	1 – 3 m
Altura da torre	2 – 3 m
Material	Aço inoxidável 1.4571
Queda de pressão	25 mbar
Custos de operação	US\$13 para cada 1000 Nm ³ de biogás

Fonte: DEUBLEIN e STEINHAUSER, (2011) *apud* bmvit (2006)

O tempo de vida do leito pode ser estendido, admitindo-se ar para oxidar parte do sulfeto de ferro em enxofre elementar, regenerando assim o óxido de ferro (KOHL e NIELSEN, 1997). Para ambos os elementos, a regeneração pode ser feita introduzindo-se ar na torre de dessulfurização. A regeneração do óxido de ferro obedece à reação descrita na Equação 26 (RYCKEBOSCH, 2008):



Para a regeneração do hidróxido de ferro, é então obedecida a reação descrita na Equação 27 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011):



No processo de regeneração de ambos (óxido e hidróxido de ferro) ocorre liberação de calor, ou seja, ambos são processos

exotérmicos. No caso do material adsorvente ser composto por lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro, a dosagem de O_2 deve ser feita de maneira controlada, para evitar a combustão do material (RYCKEBOSCH, 2008). A regeneração também não poderá ser feita indefinidamente, visto que após certo tempo de uso, o adsorvente se torna coberto com enxofre elementar, e seus poros ficam entupidos (Muche e Zimmermann, 1985)

Benzinger *et al.* (1996) fizeram uso do lodo proveniente do processo de decantação de uma estação de tratamento de água, o qual continha $Fe(OH)_3$ em sua composição. O teor de ferro presente no resíduo seco do lodo se encontrava na faixa de 230 a 450 g $Fe.kg^{-1}$ de resíduo seco. O teor de resíduo seco no lodo se encontrava na faixa de 6 a 49 gramas de resíduo seco para cada quilograma de lodo.

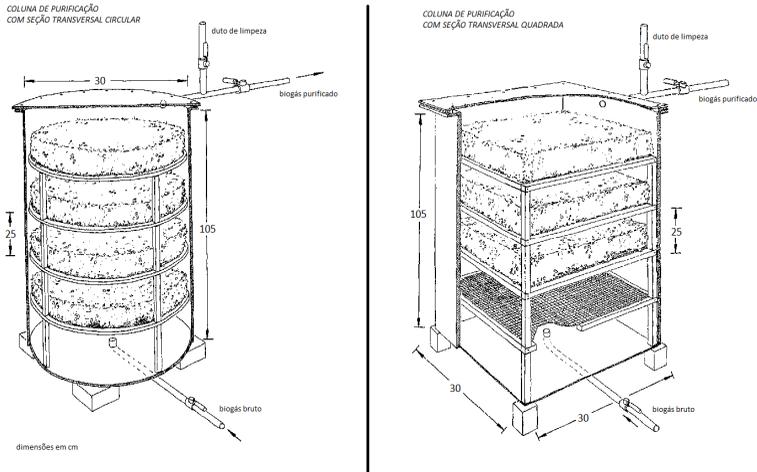
O experimento foi feito comparando-se duas mangueiras em paralelo, que foram alimentadas permanentemente com esgoto da mesma fonte. Em uma mangueira foi feita a introdução do lodo contendo $Fe(OH)_3$. Benzinger *et al.* (1996) observaram que a mangueira alimentada alternadamente com lodo contendo $Fe(OH)_3$ obteve a maior redução de sulfato a sulfeto, quando comparado à mangueira de referência, onde não foi introduzido o lodo. O teor de H_2S presente no esgoto foi reduzido em até 90% com o uso de $Fe(OH)_3$.

Muche e Zimmermann (1985) propuseram o dimensionamento de uma coluna de dessulfurização, na qual as dimensões - altura e área de seção transversal - foram calculados em função dos seguintes parâmetros:

- Vazão afluente de biogás;
- Quantidade de H_2S presente no biogás;
- Velocidade máxima do fluxo de gás a percorrer a coluna, adotada como sendo $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$;
- Quantidade de enxofre elementar adsorvido no material:
Sem regeneração: cerca de $15 \text{ g enxofre.kg}^{-1}$ de adsorvente
Com regeneração: cerca de $150 \text{ g de enxofre.kg}^{-1}$ de adsorvente;
- Altura de cada camada dentro da coluna de 25 cm.

A Figura 6 exhibe a configuração da coluna proposta por Muche e Zimmermann (1985), para compartimentos de seção circular e quadrada.

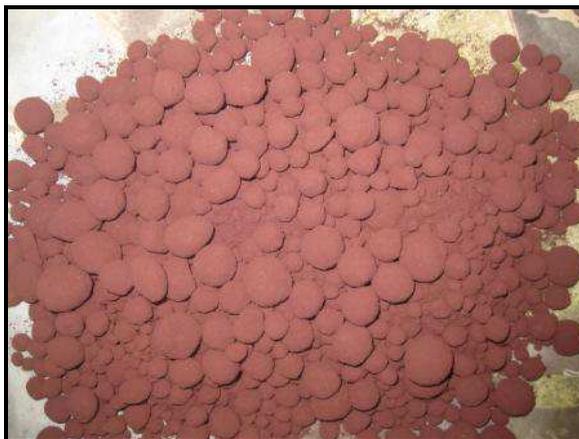
Figura 6 - Colunas de dessulfurização



Fonte: Muche e Zimmermann (1985)

Mercado (2010) se baseou no trabalho de Muche e Zimmermann (1985) e desenvolveu uma coluna piloto para dessulfurização do biogás proveniente de um reator UASB. No experimento, foi utilizado como adsorvente um material granular, não-comercial, contendo 84,17 % de óxido de ferro - Fe_2O_3 , além de outras impurezas (Figura 7). Este material é um subproduto da obtenção do ácido sulfúrico, o qual é produzido a partir do processo de ustulação da pirita carbonosa.

Figura 7 - Material adsorvente contendo óxido de ferro



Fonte: MERCADO (2010)

Mercado (2010) testou as eficiências de remoção do H_2S para três tipos de granulometria diferentes, sendo que o material com granulometria mais fina foi aquele que apresentou a melhor capacidade de remoção de H_2S , com eficiência de remoção de 88,3 %.

Truong e Abatzoglou (2005) estudaram, em escala de laboratório, uma tecnologia de adsorção para a remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás. O estudo gerou dados sobre a eficiência do processo em função das seguintes variáveis:

- Natureza e propriedades do material adsorvente;
- Taxa de fluxo do biogás e o tempo de contato do biogás com o adsorvente;
- A geometria das colunas de adsorção e a velocidade linear do fluxo;
- A concentração do contaminante (H_2S) e a umidade do gás.

Para o estudo foi utilizado um adsorvente comercial, o Sulfatreat 410 HP®, que possui uma combinação de óxidos de ferro Fe_2O_3 e Fe_3O_4 e um óxido ativador fixado a uma matriz feita de montmorilonita calcinada. Foi constatado que a variação da altura, e conseqüente variação do tempo de detenção do gás dentro da coluna,

possui influência direta na capacidade de remoção do material. Nos experimentos realizados com biogás sintético com concentração de 10.000 ppmv de H₂S, a concentração de saída observada foi praticamente a metade, para um tempo de detenção de 60 s, se comparada à concentração de saída para um tempo de detenção de 30 s.

Wiertel et al. (2010) cita que óxidos de ferro nanoestruturados tem encontrado diferentes interesses em tempos recentes. Óxidos de ferro e materiais a base de ferro revelam, frequentemente, propriedades físicas, óticas, magnéticas e catalíticas únicas. Nanopartículas de óxido de ferro são relativamente baratas e não tóxicas, e possuem muitas aplicações de alta tecnologia, tais como contrastes para ressonância magnética, agente carreador de drogas e genes e agentes catalíticos.

A Tabela 13 apresenta um resumo de vários experimentos realizados de acordo com a literatura, com os tipos de óxido de ferro e suas características.

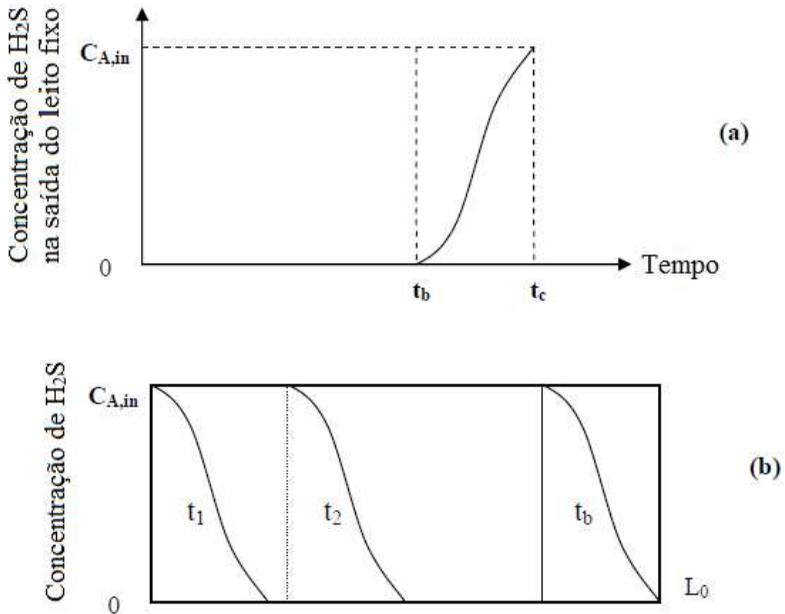
Tabela 13 - Experimentos realizados com óxido de ferro

Autor	Parâmetros							
	Velocidade Linear (cm.s ⁻¹)	Temperatura do Ensaio (°C)	Tamanho da partícula (mm)	Concentração de H ₂ S (ppm)	Pressão (atm)	Altura (cm)	Diâmetro Interno da Coluna (cm)	Eficiência de Remoção (%)
Anerousis & Whitman (1984)	1,00- 5,00	26,7	0,25 - 0,59	80	52,7	3.000	40,60	-
Abatzoglou & Truong (2005)	0,18 e 0,49	21,0	4,00 - 6,50	3.000 - 10.000	1,0	5 - 30	3,81 e 6,35	90,0
Muche et al (1985)	0,50	15,0 - 25,0	2,00 - 5,00	2.150	1,0	100	29,75	-
Mercado (2010)	1,25 - 9,44	26,6 - 31,0	0,10 - 15,00	755 - 3.870	1,0	160	7,50	88,3
Wang (2008)	9,00 - 26,00	21,0 - 23,0	2,00 - 6,50	5.000 - 60.100	4,0 - 50,0	600	11,00	98,0

4.3.3 Determinação da capacidade de saturação e curvas de saturação do material

Uma curva de saturação fornece uma indicação da maneira como um adsorvato (neste caso, o H_2S) é distribuído em um leito fixo, quando um fluxo gasoso contendo um percentual fixo deste adsorvato atravessa este leito, até o momento em que o mesmo emerge no final do leito. A Figura 8 mostra uma típica curva de saturação.

Figura 8 - Perfil da concentração de H_2S no leito fixo de adsorvente



Fonte: KOHL e NIELSEN (1997)

A Figura 8 (a) exibe uma típica curva de saturação. A Figura 8 (b) exibe a concentração de adsorvato na fase gasosa em qualquer ponto dado ao longo do leito, em função do tempo, pois isto resulta do movimento da frente de concentração no leito. Com a entrada inicial da corrente de gás no leito, o adsorvente é rapidamente saturado na entrada, e a

concentração do adsorvato cai rapidamente ao longo do leito, formando então um perfil de concentração, o qual é chamado de zona de transição. Se, ao longo do experimento, este perfil de concentração na zona de transição permanecer inalterado, um padrão constante é então desenvolvido e se move na mesma direção do fluxo gasoso, devido à progressiva saturação dos sítios adsorptivos na entrada do leito. Na Figura 8 (b), t_1 demonstra a formação inicial do perfil de concentração, t_2 demonstra um perfil em algum tempo intermediário e t_b demonstra um outro perfil, pouco antes da ruptura. O valor de t_b indica o ponto onde o adsorvato - neste caso, o H_2S - é pela primeira vez detectado na saída da coluna. Após a ruptura, a concentração de adsorvato no fluxo do efluente aumenta de maneira abrupta, até o valor da concentração de entrada, no intervalo de tempo compreendido entre t_b e t_c , como indicado na Figura 8. O valor t_c indica o tempo total para a saturação do material, ou seja, o momento onde a concentração de saída da coluna se iguala ao valor da concentração de entrada.

O formato da curva de saturação representa a cinética de adsorção global, e é determinada pelo balanço de massa e energia no leito, junto com a reação de adsorção que ocorre no leito fixo. Na maioria dos processos de adsorção, os efeitos de transferência de calor dentro do grão de adsorvente podem ser desconsiderados, pois a maioria dos gases que são removidos por adsorção estão presentes em concentrações muito pequenas junto com um gás carreador inerte (NOLL *et al.* 1992). Seria necessário considerar efeitos de transferência de calor somente se a reação fosse extremamente exotérmica.

A massa de enxofre adsorvido pela massa de adsorvente, no ponto de ruptura da curva de saturação, t_b , será calculada pela Equação 28:

$$H_2S \text{ retido} = \frac{V_{H_2S} \times t_b \times C_{a,in} \times PM_S}{M_{adsorvente}} \quad \text{Equação (28)}$$

onde:

- V_{H_2S} é a taxa volumétrica do fluxo de entrada, em $m^3.s^{-1}$;
- t_b é o de saturação, em segundos;

- $C_{A,in}$ é a concentração de entrada, em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$;
- PM_S é o peso molecular do enxofre elementar, em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- $M_{\text{adsorvente}}$ é a massa de adsorvente na coluna, em gramas.

Após a ruptura do material, entre os tempos t_b e t_c , a quantidade de enxofre retido na coluna será dada pela Equação 29.

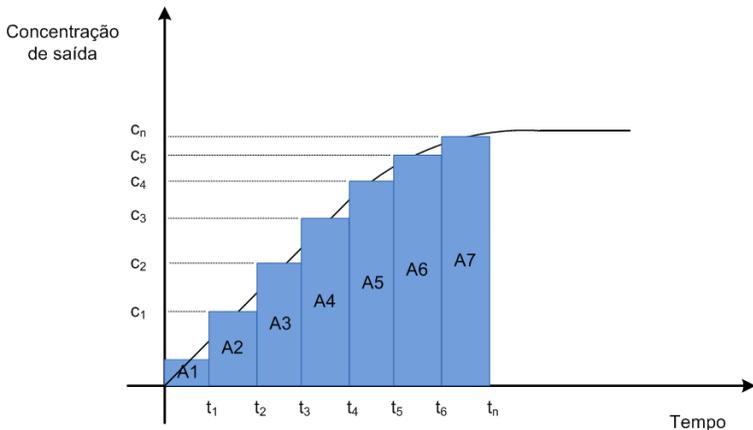
$$q_{\text{ads}} = Q \cdot A \quad \text{Equação (29)}$$

onde:

- q_{ads} é quantidade adsorvida de H_2S , em mg;
- Q é a vazão do gás, em m^3/s .
- A é a área sob a curva, em $\text{mg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$.

O valor da área total sob a curva de saturação (exibido na Figura 9) será obtido pela soma das áreas entre cada mudança de concentração ao longo do tempo. Com isso, tem-se que:

Figura 9 - Áreas das concentrações ao longo do tempo



O cálculo das áreas será feito de acordo com a Tabela 14.

Tabela 14 - Cálculo das áreas sob a curva de concentração

A_1	=	$(t_1 - t_0)$	x	C_1
A_2	=	$(t_2 - t_1)$	x	C_2
A_3	=	$(t_3 - t_2)$	x	C_3
A_4	=	$(t_4 - t_3)$	x	C_4
A_5	=	$(t_5 - t_4)$	x	C_5
A_n	=	$(t_n - t_5)$	x	C_n

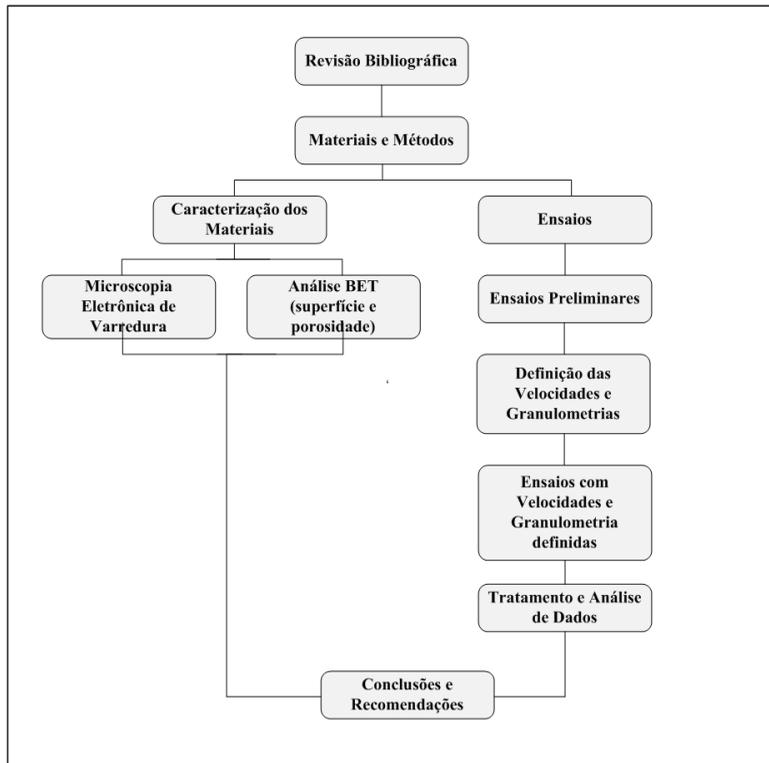
O valor da quantidade de H₂S adsorvido será dado então pelo somatório das áreas da Tabela 14, multiplicado pela vazão do gás sintético, conforme Equação 30.

$$q_{ads} = Q \sum_1^n A \quad \text{Equação (30)}$$

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos adotados na pesquisa. A Figura 10 exibe o fluxograma que foi adotado para este trabalho.

Figura 10 - Fluxograma da metodologia



A metodologia deste trabalho compreendeu duas atividades principais, sendo 1) a caracterização dos materiais quanto à sua composição e 2) os experimentos de adsorção de H_2S em óxido de ferro na forma granular .

5.1 Caracterização do óxido de ferro granular

5.1.1 Origem, composição e preparação do material

O óxido de ferro que foi utilizado no experimento foi fornecido pela empresa Sul Gesso, de Imbituba, Santa Catarina. Este material é proveniente do processo de ustulação da pirita carbonosa, que objetiva a obtenção do ácido sulfúrico (H_2SO_4). Segundo Filho e Moraes (2009), a pirita carbonosa é um rejeito da extração de carvão, atividade esta realizada na região Sul do Estado de Santa Catarina. Após o início das atividades da Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), em 1979, a pirita carbonosa, que correspondia a 75% em peso do carvão explorado e era considerada um rejeito, passou a ser destinada à fabricação de ácido sulfúrico.

O rejeito da fabricação do ácido sulfúrico pelo processo de ustulação é um material pulverulento, e que possui em sua composição grande quantidade de óxido de ferro na forma de hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), além de outros elementos. Na Tabela 15 pode ser vista a análise química fornecida pela empresa que comercializa este material.

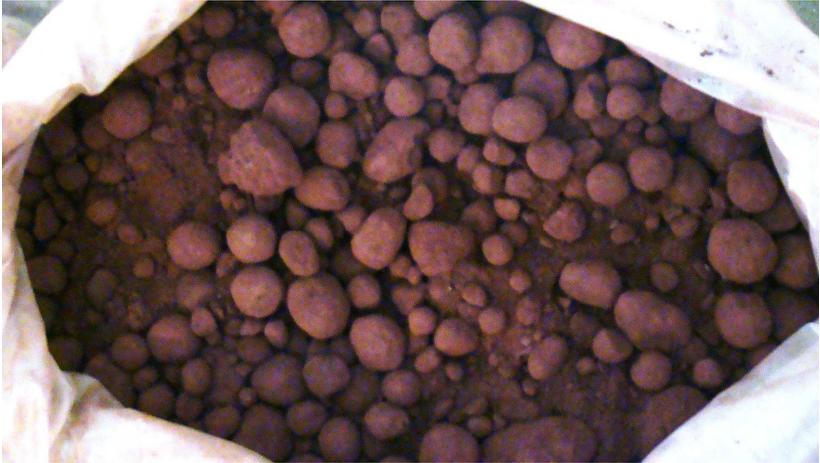
Tabela 15 - Análise química do resíduo, por Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	MnO (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)
98,71	0,05	0,06	<0,01	0,01	0,27	0,03	0,04

Fonte: Sul Gesso Indústria e Comércio Ltda.

Por se encontrar inicialmente na forma pulverulenta, foi necessário que o material sofresse um processo de formação de grãos para que pudesse ser utilizado no experimento. O material granular resultante possui uma granulometria variada, conforme pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Óxido de ferro granular



A partir do material obtido, com granulometria variada, foi realizado então o peneiramento do mesmo. Para os ensaios, foram adotadas granulometrias diferentes, sendo que:

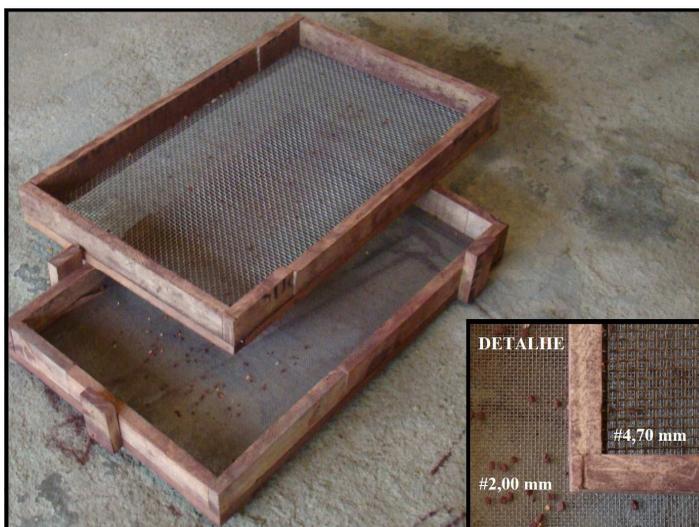
- Para os **ensaios preliminares**, o peneiramento do material foi realizado com peneiras granulométricas para amostras de solos, cedidas pelo Laboratório de Mecânica dos Solos da UFSC, como as que podem ser vistas na Figura 12. A granulometria adotada consistiu de material passante na peneira 6,35 mm e retido na peneira 4,70 mm.

Figura 12 - Peneiras granulométricas



- Para os **ensaios definitivos**, buscou-se uma granulometria mais fina, em função das conclusões obtidas a partir dos ensaios preliminares (a serem posteriormente explanados no item 6 - Resultados e Conclusões). Para tanto, a granulometria adotada consistiu de material passante na peneira 4,70 mm e retido na peneira 2,00 mm. Devido à grande quantidade de material que foi utilizada, foram montadas 02 (duas) peneiras com telas contendo as aberturas citadas, para assim se ter maior rapidez na obtenção do material granular (Figura 13). Salienta-se que as telas metálicas com aberturas de 4,70 mm e 2,00 mm utilizadas estão de acordo com a ABNT NBR NM-ISO 2395:1997.

Figura 13 - Peneiras com aberturas de 4,70 mm e 2,00 mm



5.1.2 Análise de área superficial (BET) e porosidade

A área superficial e a porosidade são fatores cruciais para a determinação das atividades catalíticas de óxidos de ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). A determinação destas informações, por meio da adsorção de um gás por um sólido pode fornecer informações valiosas sobre a área superficial e a estrutura dos poros deste sólido

(GREGG e SING, 1982). Para esta análise, o método de BET é comumente utilizado para se avaliar dados sobre adsorção de gás em um sólido e então fornecer informações sobre a área de superfície específica deste, geralmente expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, além do volume dos poros e seu tamanho (FAGERLUNG, 1973). Caso haja dados suficientes, obtidos a partir do ensaio, um processamento adicional destes pode fornecer informações sobre o tamanho médio dos poros e a distribuição dos poros no substrato.

Para a realização do ensaio BET, as amostras devem passar primeiramente por um tratamento prévio, para a limpeza dos poros. Caso este tratamento prévio não seja realizado, as impurezas existentes nos poros podem distorcer os resultados de área superficial e porosidade, fornecendo dados errados.

As amostras a serem ensaiadas pelo método BET foram separadas em óxido de ferro granular e óxido de ferro na forma de pó e enviadas para análise. O ensaio BET foi realizado pelo Laboratório de Química Analítica da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus Erechim, no equipamento *Quantachrome*, modelo *Nova 2200e*. A análise dos dados e os resultados gerados para área superficial, volume e tamanho dos poros foi realizada pelo *software Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction*.

Para todas as amostras foram solicitadas análises sobre a área superficial e porosidade, com exceção do material em forma pulverulenta, onde se pode apenas determinar sua área superficial. Por fim, para cada uma das formas, foi solicitada uma análise destas, com e sem o tratamento prévio. Para as amostras que passaram pelo tratamento prévio, este consistiu na lavagem destas com água deionizada e posterior secagem em estufa pelo período de 12h, a uma temperatura de 250 °C.

A Tabela 16 exhibe um resumo das amostras enviadas e das análises solicitadas.

Tabela 16 - Separação de materiais para Análise BET

Amostras	Dados do Material		Análise BET	
	Forma	Pré-Tratamento	Superfície Específica	Porosidade
Amostra 1	Granular	Com	Sim	Sim
Amostra 2	Granular	Sem	Sim	Sim
Amostra 3	Pulverulenta	Com	Sim	Não
Amostra 4	Pulverulenta	Sem	Sim	Não

Durante o ensaio BET, a amostra foi mantida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, que é de -196°C . O fluxo de N_2 gasoso foi admitido no equipamento, entrando em contato com a amostra. A pressão foi então aumentada gradativamente, à medida que ocorria a adsorção do N_2 sobre a superfície da amostra. A cada equilíbrio de pressão, o volume de N_2 admitido no equipamento foi medido, até o ponto onde a pressão relativa atingiu a unidade, ou seja, a relação entre pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do N_2 foi igual a 1 (um). Após este ponto, foi realizada a dessorção, ou seja, a remoção do N_2 admitido. Com os valores de volume de N_2 e pressão relativa, foi construída então uma curva de adsorção/dessorção, que serviu de base para a obtenção da área superficial, do volume dos poros e de seu raio médio. Ao fim do ensaio, as amostras foram pesadas novamente, para a geração das isotermas de adsorção.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectroscopia de Energia Dispersiva por Difração de Raios X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica analítica de microscopia, que produz imagens de amostras a partir da varredura de um feixe de elétrons. Os sinais emitidos pelo bombardeio dos elétrons na amostra são captados e a interpretação destes dados fornece então informações importantes sobre a morfologia da mesma. No caso da espectroscopia de energia dispersiva por difração de raios X, as análises são feitas por meio de um sistema acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Estas análises servem para identificar de forma qualitativa e quantitativa os elementos químicos presentes na amostra. A

quantidade de energia dos fótons resultantes do feixe de elétrons que incide sobre as amostras é captada e convertida em dados quantitativos e qualitativos sobre a composição química das mesmas (GOLDSTEIN *et al.* 2003).

A análise dos materiais por meio da microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-5510, da marca Jeol, que possui também um sistema para realizar a espectroscopia de energia dispersiva por difração de raios X, acoplado ao microscópio.

Os ensaios de MEV e EDX foram realizados com o objetivo de se detectar possíveis diferenças na morfologia das amostras e também a presença de elementos químicos, em amostras virgens e saturadas, estas últimas coletadas após ensaios de adsorção de H₂S.

Foram analisadas nos ensaios as amostras identificadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Amostras separadas para análise MEV e EDX

Material	Condição
Óxido de Ferro em Pó	Virgem
Óxido de Ferro em Pó	Saturado
Óxido de Ferro Granular	Virgem
Óxido de Ferro Granular	Saturado

Para a análise foi realizada previamente a preparação da amostra. Esta preparação consiste na metalização da amostra, onde primeiramente é adicionada uma fita dupla face de carbono, que tem como função a condução e escoamento dos elétrons do feixe gerado pelo microscópio. O revestimento com carbono é adotado para que se possam recobrir regiões da superfície da amostra onde os átomos de ouro não apresentam cobertura efetiva. Em seguida, é feito o recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro, em um equipamento chamado de evaporador, modelo JEE4C.

As quatro amostras prontas foram encaminhadas ao microscópio para a obtenção das imagens da estrutura morfológica, além dos resultados das análises sobre a composição química presente no material. Os dados obtidos nos ensaios foram tratados no *software System SIX*, da fabricante Thermo Noran.

5.2 Testes de remoção de H₂S

O experimento foi realizado em condições de bancada, nas instalações do Laboratório Integrado de Meio Ambiente – LIMA, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Os ensaios de remoção do H₂S do gás foram feitos submetendo-se um fluxo de mistura de gás sintético através de uma coluna de vidro, preenchida com óxido de ferro granular, à temperatura ambiente média de 25°C e à pressão ambiente, de 1 atm. A mistura de gás sintético tinha em sua composição 200 ppm de H₂S e balanço em N₂. O gás metano (CH₄) é tido como inerte e por isso foi adotado N₂ na mistura, conforme comprovado por Svärd (2004). Um esquema do ensaio em bancada pode ser visto na Figura 14 e uma foto do experimento montado pode ser visto na Figura 15.

Figura 14 - Esquema do ensaio em bancada

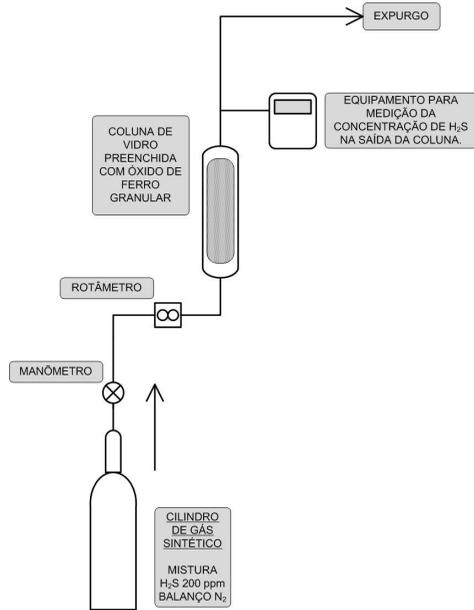
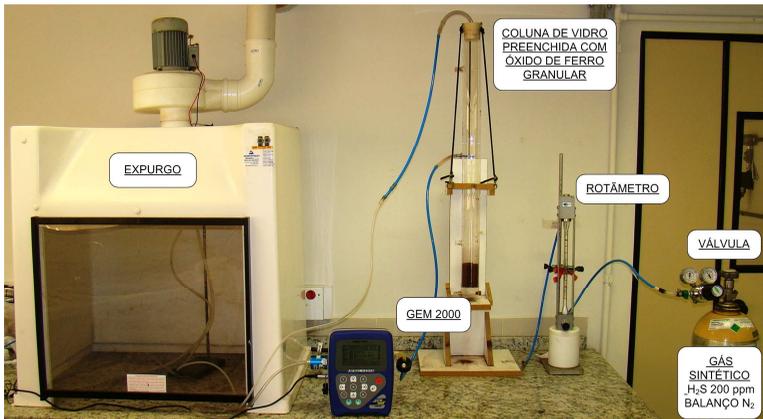


Figura 15 - Experimento montado



Foram conduzidos inicialmente ensaios preliminares, que buscaram obter informações sobre os parâmetros definitivos a serem adotados para os ensaios finais. Os ensaios finais foram então conduzidos em triplicata, para cada uma das velocidades lineares definidas.

Com os dados de concentração de saída ao longo do tempo, foram então traçadas as curvas de saturação do óxido de ferro granular devido à remoção do H_2S , e conseqüente formação de Fe_2S_3 .

A medição da concentração de saída de H_2S na saída da coluna foi realizada com o uso do equipamento GEM 2000, da marca Landtec (Figura 16). Esta medição foi realizada automaticamente, a cada intervalo de 02 (dois) minutos, gerando um banco de dados na própria memória do equipamento.



Figura 16 - Equipamento GEM 2000, da marca Landtec

A leitura da concentração de H_2S no GEM 2000 foi feita com uma célula específica do próprio fabricante para a detecção deste gás, e que possui uma faixa de medição de 0 a 200 ppm, com erro de medição de +/- 0,2 ppm.

O controle da vazão no sistema foi feito com uso de um rotâmetro da marca Omel, com faixa de medição de 0 a 500 $Nl.h^{-1}$ (Figura 17). Este rotâmetro foi calibrado para utilização com gás

nitrogênio, a 21°C e pressão de 1 atm. Apesar de o rotâmetro ter sido fabricado e calibrado para uso apenas com gás N₂, sua utilização para controle da vazão da mistura H₂S/N₂ é passível de ser feita, pois a quantidade de H₂S presente na mistura de gás sintético é insignificante se comparada com a quantidade de N₂ da mistura. O cálculo que comprova tal fato pode ser visto no APÊNDICE A.

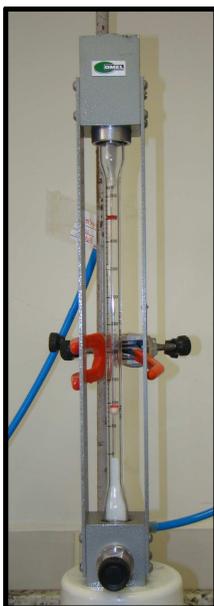


Figura 17 - Rotâmetro - Faixa de medição 0 - 500 NL.h-1

Por ter sido o rotâmetro projetado para medição de vazão de gases com pressão de 1 atm e temperatura de 21°C, foi necessário um ajuste da leitura na escala deste equipamento, para se obter a leitura correta de vazão para cada velocidade linear a ser testada. Para tanto, antes de cada início de experimento, a temperatura ambiente foi medida, e feito então a aplicação de um fator multiplicativo para a vazão do ensaio, para a correta leitura da vazão no rotâmetro, no caso dos ensaios com temperatura ambiente diferente de 21 °C (adotando-se temperatura ambiente igual à temperatura do gás antes de entrar na coluna do

experimento). Os cálculos para obtenção do fator de correção podem ser vistos no APÊNDICE B.

5.2.1 Ensaios Preliminares

Foram conduzidos inicialmente 3 (três) ensaios, com duas repetições cada, a fim de avaliar o comportamento de remoção de H₂S do material. As velocidades lineares e alturas adotadas foram escolhidas a partir da bibliografia consultada e dos ensaios anteriormente realizados por MERCADO (2010).

Nestes ensaios foram utilizados o óxido de ferro granular com granulometria compreendida entre 6,35 mm (passante) e 4,70 mm (retido). A Tabela 18 demonstra quais velocidades foram adotadas nos ensaios e também as alturas de material na coluna.

Tabela 18 - Ensaios preliminares - Velocidades e alturas adotadas

Velocidade Linear do Gás - V_L (cm.s ⁻¹)	Vazão Nominal (L.s ⁻¹)	Altura de Material na Coluna 15,0 cm	Altura de Material na Coluna 30,0 cm
		Tempos de Detenção (s)	
1,0	95,1	15,0	30,0
2,0	237,8	-	15,0

Para cada ensaio foram geradas as curvas de saturação do material, com a concentração de saída de H₂S (em ppm) ao longo do tempo (em minutos).

5.2.2 Ensaios Definitivos

Foram realizados testes para uma faixa de velocidades lineares do gás, para três diferentes alturas de material na coluna: 7,5 cm, 15,0 cm e 30,0 cm. A Tabela 19 fornece um resumo dos parâmetros de cada experimento.

Tabela 19 - Parâmetros dos ensaios finais

Velocidade Linear do Gás - V_L (cm.s ⁻¹)	Vazão Nominal (L.s ⁻¹)	Altura de Material na Coluna	Altura de Material na Coluna	Altura de Material na Coluna
		7,5 cm	15,0 cm	30,0 cm
Tempo de Detenção (s)				
1,0	95,1	7,5	15,0	30,0
2,5	237,8	-	6,0	12,0
5,0	475,6	-	3,0	6,0

A leitura da concentração de H₂S na saída da coluna, ao longo do tempo, irá dar origem aos gráficos de saturação do óxido de ferro granular.

Os ensaios para as velocidades foram todos realizados em triplicata, para cada uma das velocidades lineares e alturas de coluna. A única exceção ocorreu para coluna preenchida com altura de 7,5 cm, para a qual foi avaliada a reação de remoção de H₂S apenas para a velocidade linear de 1,0 cm.s⁻¹. Este único ensaio para altura de 7,5 cm foi realizado com base nas conclusões parciais que foram obtidas ao longo dos ensaios definitivos, a serem explanadas nos resultados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do óxido de ferro

O material utilizado no experimento possui em sua composição uma grande quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3), conforme pode ser visto na Tabela 15, com os resultados da espectrometria de fluorescência por raios X apresentada pela empresa que comercializa o produto.

Além destas informações já existentes sobre a composição do material, o mesmo ainda foi submetido a ensaios de superfície específica BET, em Microscópio Eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX).

6.1.1 Análise da superfície específica – Superfície BET

Os resultados das análises de área superficial pelo método BET demonstraram que a amostra de óxido de ferro granular que passou pelo processo de tratamento prévio foi aquele que apresentou o maior valor de área superficial de $20,59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, conforme pode ser visto na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de área superficial para óxido de ferro granular, em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com e sem tratamento prévio

Método	Com tratamento prévio	Sem tratamento prévio	Diferença
Multipoint BET	11,49	6,076	52,9%
Langmuir	20,59	10,12	49,2%
BJH Adsorption	7,59	3,739	49,2%
BJH Desorption	8,96	4,941	55,1%
DH Adsorption	7,74	3,827	49,4%
DH Desorption	9,11	5,028	55,2%
t-method	11,49	6,076	52,9%

Os resultados demonstram que, para qualquer um dos métodos utilizados para se obter o valor da área superficial, os de área superficial valores para o material que passou pelo tratamento prévio são sempre maiores, em média, 52%, se comparado com aquele que não passou pelo tratamento prévio. Isto demonstra que o pré-tratamento é essencial para a retirada de impurezas dos poros e da superfície do adsorvente, tornando o material com maior área superficial disponível para seu uso, e conseqüentemente, mais eficiente.

Wiertel *et al.* (2010) analisaram as propriedades de óxido de ferro preparado pela técnica de nanomontagem, em dois materiais suportes de sílica. Os valores de área superficial obtidos pelo método BET foram de $331,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para óxido de ferro impregnado em sílica gel e $742,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para óxido de ferro impregnado em sílica suporte do tipo MCM-48. Em comparação com os valores encontrados pelo ensaio BET para o material adotado nos ensaios, fica evidente que o óxido de ferro granular utilizado apresenta valores baixos de área superficial, o que tem conseqüência direta em sua capacidade de remoção de H_2S .

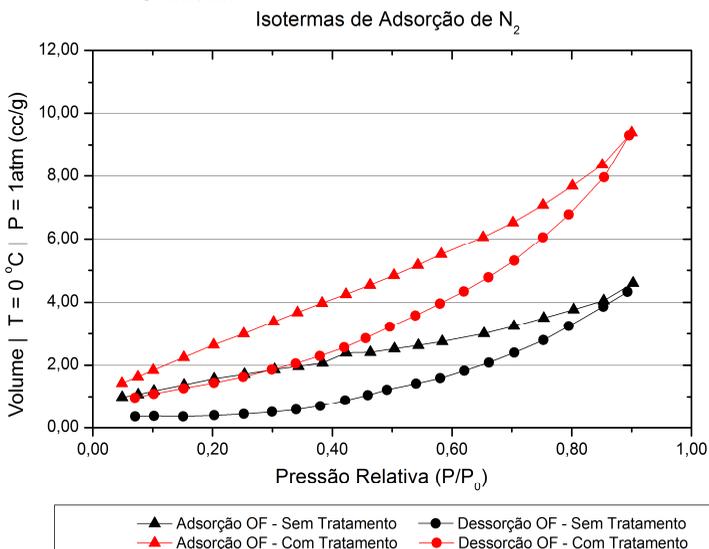
Svärd (2004) também avaliou a superfície BET de três tipos de adsorvente contendo óxido de ferro. Para o adsorvente contendo 69,94%

de hematita (Fe_2O_3), foi encontrada uma área superficial de $8,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Já para o adsorvente contendo 72,36 % de magnetita (Fe_3O_4), foi encontrada uma área superficial de $6,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. E para o adsorvente comercial SulfaTreat[®], foi encontrada uma área superficial de $55,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

O resultado encontrado para a área superficial do óxido de ferro granular demonstra que o valor de $20,59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ é baixo e indica que o material não apresenta grande capacidade de remoção de H_2S . Ao se levar em conta que o material utilizado nos ensaios não passou por qualquer tipo de pré-tratamento, o valor de área superficial encontrado, e efetivamente utilizado nos experimentos foi de $10,12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ainda menor.

O comportamento das isotermas geradas a partir da adsorção de N_2 no material apresentou comportamento similar àquela do Tipo III, conforme a classificação apresentada por Brunauer et al. (1938). As isotermas podem ser vistas na Figura 18.

Figura 18 - Isotermas de Adsorção de N_2 para Óxido de Ferro Granular



De acordo com a classificação apresentada por Brunauer *et al.* (1938), o comportamento apresentado para as isotermas de adsorção de N_2 obtidas para os materiais são do Tipo III. Isto indica a presença de macroporos

com fraca afinidade entre adsorvente e adsorbato, ou seja, entre o óxido de ferro granular e o H₂S. Esta informação é complementada pelos resultados apresentados para o raio médio dos poros, demonstrado na Tabela 21.

Tabela 21 - Raio médio dos poros para óxido de ferro granular, em Å, com e sem tratamento prévio

Método	Sem tratamento prévio	Com tratamento prévio
Raio médio dos poros	26,72	30,58
Método BJH - Adsorção - Modo Dv(r)	16,25	16,22
Método BJH - Dessorção - Modo Dv®	19,11	19,16
Método DH - Adsorção - Modo Dv®	16,25	16,22
Método DH - Dessorção - Modo Dv®	19,11	19,16
Método HK	18,38	1,84
Método SF	22,61	2,23

O raio médio dos poros encontrado foi de 26,72 Å, ou de 267,2 nm. Comparando este valor com aqueles fornecidos pela IUPAC para o tamanho dos poros, conclui-se que o óxido de ferro granular apresenta macroporos, visto que são considerados macroporos aqueles que possuem larguras superiores a 50 nm (ROQUEIROL *et al.*, 1999).

6.1.2 Avaliação de saturação com uso de MEV

A contagem dos átomos de enxofre realizados na amostra virgem e na amostra saturada retornou informações sobre a presença deste elemento na amostra. Nas informações fornecidas, são informados o peso do elemento encontrado na superfície analisada, e também o

número de elementos encontrados. Todas essas informações são fornecidas em percentual em relação número total de elementos encontrados na superfície analisada. Esta avaliação de saturação do óxido de ferro granular foi realizada no MEV, nas instalações do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, com o equipamento JEOL JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope*. O equipamento é um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio, que possui voltagem de aceleração de 0,5 a 30,0 kV e magnificação 25x a 300.000x. Os resultados da varredura feita pelo equipamento podem ser vistas na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da análise de presença de enxofre - MEV

	Elemento	Peso do Elemento (%)	Erro de leitura (%)	Presença do Átomo (%)	Erro de leitura (%)
Amostra Virgem	S	1,29	+/-0,14	1,43	+/- 0,15
Amostra Saturada	S	2,05	+/-0,05	2,22	+/- 0,06

Os resultados da análise demonstraram que houve um aumento de 58,9 % na presença de enxofre no material saturado, o que evidencia o acúmulo de enxofre na superfície da amostra saturada, como resultado do processo de adsorção de H₂S em óxido de ferro.

6.2 Comportamentos de saturação do óxido de ferro granular

Os ensaios de saturação de óxido de ferro granular foram conduzidos de forma a, primeiramente, ter-se uma idéia do comportamento das curvas de saturação, para então partir-se para os ensaios definitivos. Nestes ensaios definitivos, buscou-se determinar para qual velocidade linear e altura da coluna o óxido de ferro granular apresentaria melhor capacidade de remoção de H₂S.

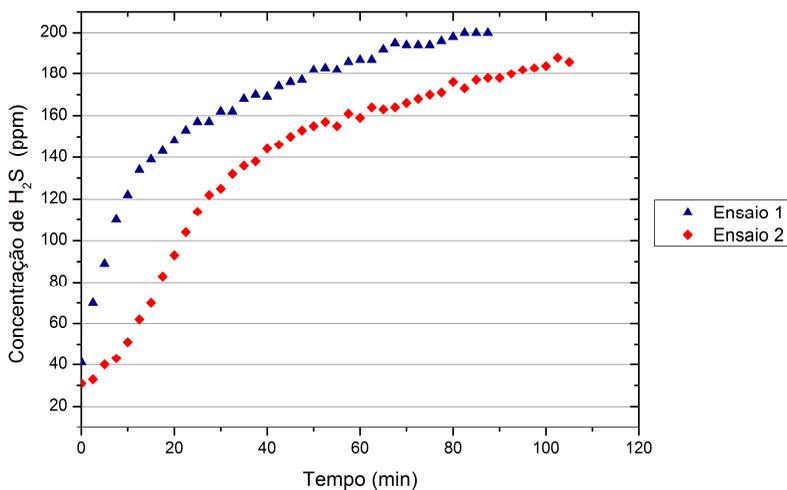
Para todos os ensaios definitivos, admitiu-se a saturação do material quando a concentração de saída de H₂S da coluna, indicada pelo

aparelho GEM 2000, atingiu 90 % da concentração inicial, ou seja, 180 ppm. Tal atitude foi tomada em virtude das conclusões obtidas a partir da análise das curvas de saturação dos ensaios preliminares, onde se observou que a partir de 180 ppm (ou até mesmo a partir de valores inferiores de concentração de saída da coluna registrada no aparelho) o comportamento da curva se demonstrava linear, e com isto, já podia-se prever o tempo necessário para que a concentração de saída atingisse 200 ppm. Sendo assim, o término do ensaio para uma relação $C_s/C_o = 0,9$ já se mostrou suficiente para as análises da curva de saturação do material.

6.2.1 Ensaios Preliminares

Os resultados de remoção de H_2S pelo óxido de ferro granular nos ensaios preliminares foram realizados de modo a se conhecer, em um primeiro momento, a evolução das curvas de saturação, como pode ser visto na Figura 19 onde estão plotados os valores de concentração de saída ao longo do tempo para velocidade linear de $2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e coluna preenchida com óxido de ferro granular até a altura de 30 cm.

Figura 19 - Ensaio Preliminar - Velocidade de $2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h=30 \text{ cm}$



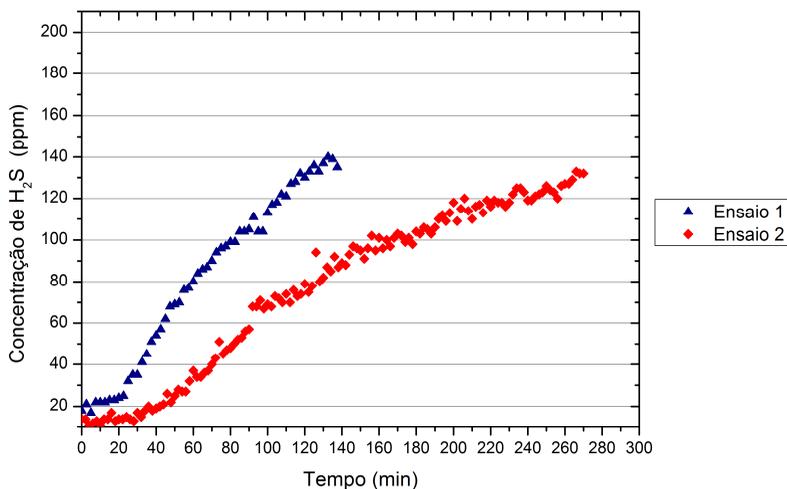
As curvas de saturação da Figura 19 apresentam comportamento similar, apesar da diferença constante que pode ser observada. A concentração de saída de H_2S no início do Ensaio 2 foi de 31 ppm, menor que os 41 ppm registrados inicialmente para o Ensaio 1. A diferença registrada entre as leituras de ambos os ensaios para esta configuração do experimento pode ser justificada pela acomodação do material dentro da coluna, que foi constatado inicialmente e depois comprovado nos experimentos posteriores.

Apesar da diferença registrada ao longo da duplicata, percebe-se que este valor de diferença entre os dados registrados nos ensaios assume um valor praticamente constante, com pouca oscilação. Ao se analisar a curva de saturação, não se observou um tempo de rompimento da curva, visto que ambas as leituras iniciais registradas foram acima de zero. No tempo médio de 15 min são atingidos 50% de saturação do óxido de ferro granular, quando a concentração de saída registrada é maior ou superior a 100 ppm. Percebeu-se um avanço rápido da saturação do material até sua saturação e, por isso, duas questões foram levantadas: 1) a necessidade de se testar uma velocidade linear menor, a fim de se avaliar se o material atingiria sua saturação em um ensaio com maior duração e 2) a necessidade de se utilizar um material com granulometria

mais fina, visto já ter sido provado por Mercado (2010) que para este mesmo material, quanto menor sua granulometria, melhor sua capacidade de retenção de H_2S .

O ensaio seguinte foi realizado também para altura da coluna preenchida com 30 cm, mas com velocidade linear menor, de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$. As curvas e saturação da duplicata podem ser vistas na Figura 20.

Figura 20 - Ensaio Preliminar - Velocidade de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h=30 \text{ cm}$

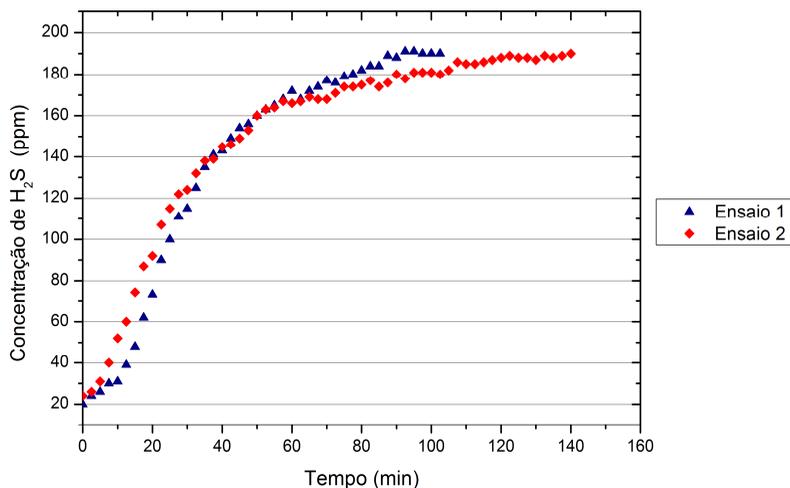


Apesar dos ensaios terem sido interrompidos antes da concentração de saída atingir os 200 ppm, observou-se que a saturação de 50% do óxido de ferro granular foi atingida em um tempo médio maior, de 120 min, se comparado com aquele para velocidade linear de $2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ (que foi de 15 min). Conclui-se que para um tempo de detenção de 30 s (para $V_L = 1,0 \text{ cm.s}^{-1}$), a mesma quantidade de óxido de ferro granular conseguiu reter maior quantidade de H_2S se comparado com o tempo de detenção de 15 s (para $V_L = 2,0 \text{ cm.s}^{-1}$). Sendo assim, em princípio, conclui-se que tempos de detenção maiores irão proporcionar maiores retenções de H_2S .

A fim de confirmar que o tempo de detenção é o parâmetro que rege a remoção de H_2S nas condições experimentais propostas na metodologia, foi realizado um ensaio com a coluna preenchida com material a uma

altura de 15 cm, tendo sido testada a velocidade linear de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$. Esta configuração resultou em um ensaio com tempo de detenção de 15,0 s, mesmo tempo de detenção do ensaio com $V_L = 2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30 cm. A curva de saturação deste ensaio pode ser vista na Figura 21.

Figura 21 - Ensaio Preliminar - Velocidade de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h=15 \text{ cm}$



Neste ensaio observa-se que o comportamento da curva de saturação é idêntico ao ensaio onde foi adotada $V_L = 2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30 cm. A saturação de 50% do óxido de ferro granular ocorre no tempo médio de 22,5 min, valor pouco acima da média registrada de 15 min, porém bem abaixo do tempo médio para se atingir os 50% de saturação do material, registrada para o ensaio com tempo de detenção de 30 s. Neste caso também não se constata a presença de tempo de rompimento da curva, sendo que logo no início de cada duplicata foram registradas concentrações de saída de H_2S de 20 e 24 ppm.

Com base nestes experimentos preliminares, decidiu-se, para os ensaios finais, pela adoção de uma granulometria mais fina para o óxido de ferro granular e uma faixa de velocidades lineares a ser testada. Estes novos parâmetros foram escolhidos com o objetivo de se testar diferentes tempos de detenção nos experimentos, que pudessem fornecer melhores respostas para a eficiência de remoção de H_2S .

6.2.2 Ensaios Definitivos

Os ensaios definitivos foram realizados em ordem crescente de tempos de detenção (TD), ou seja, a sequência dos ensaios foi iniciada a partir do menor TD (3,0 s) para o maior (12,0 s). Esta ordem foi adotada com o intuito de se descobrir se o TD possui alguma influência na duração do ensaio, ou seja, até o momento em que o material atinge sua saturação. Ao total, foram realizados 5 (cinco) triplicatas, sendo que os TD de cada triplicata podem ser vistos na Tabela 23.

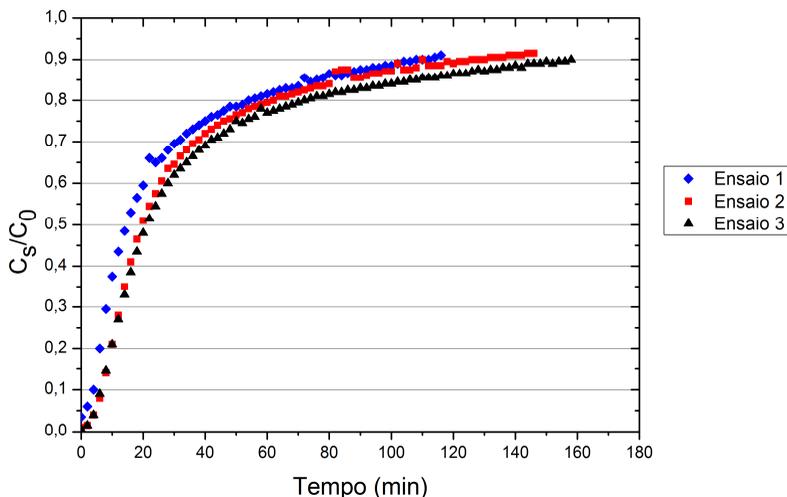
Tabela 23 - Parâmetros dos ensaios definitivos

Legenda do Ensaio*	Velocidade Linear (cm.s⁻¹)	Altura Preenchida na Coluna (cm)	Tempo de Detenção (s)
V5,0_H15	5,0	15,0	3,0
V5,0_H30	5,0	30,0	6,0
V2,5_H15	2,5	15,0	6,0
V2,5_H30	2,5	30,0	12,0
V1,0_H7,5	1,0	7,5	7,5

* Na legenda do ensaio, a valor após a letra "V" indica a velocidade linear adotada, e o valor após a letra "H" indica a altura da coluna preenchida com óxido de ferro granular.

Inicialmente, foram feitos três ensaios em condições idênticas para velocidade linear de 5,0 cm.s⁻¹ e coluna preenchida com 15 cm de material, resultando em um tempo de detenção de 3,0 s. As curvas de saturação resultantes podem ser vistas na Figura 22.

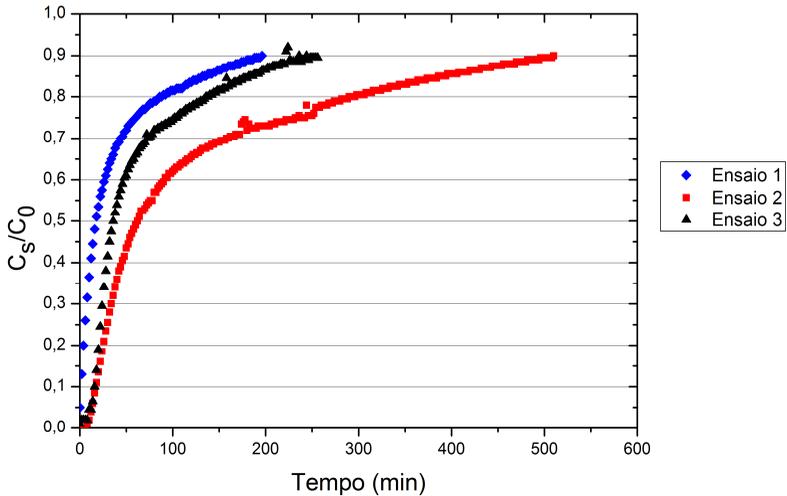
Figura 22 - Curvas de saturação para $V = 5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 15 \text{ cm}$



A análise do formato das curvas demonstra que as repetições evidenciam um comportamento similar para remoção de H_2S para os parâmetros de velocidade e altura fixados. O material atinge 90 % de sua saturação com tempo médio de 140 min, sendo que metade de sua saturação ($C_s/C_0 = 0,5$) ocorre em um tempo médio de 17 min. Não houve para estas condições de experimento um tempo de rompimento, visto que no instante inicial de cada um dos três ensaios já foi detectada a presença de H_2S na saída da coluna.

O ensaio seguinte foi realizado com tempo de detenção maior, $\text{TD} = 6,0 \text{ s}$, onde foi adotada velocidade linear de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30 cm. A Figura 23 ilustra as curvas de saturação para a triplicata de ensaios.

Figura 23 - Curvas de saturação para $V = 5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 30 \text{ cm}$



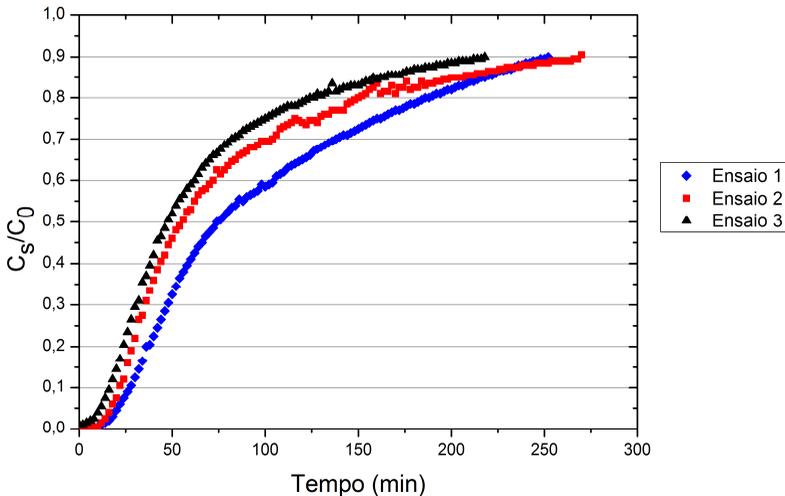
Neste caso, percebe-se que o comportamento das curvas de saturação se difere para cada caso, especialmente para o Ensaio 2, que apresentou a maior diferença em relação aos demais ensaios. Esta diferença entre as curvas deve-se à maneira como o material foi inserido na coluna. Os grãos de óxido de ferro são frágeis e quebram-se facilmente. A colocação dos grãos na coluna, feito a partir de sua abertura superior propicia a queda dos grãos de uma altura elevada, quebrando-os e fazendo com que seu tamanho diminua. Esta diminuição da granulometria acaba por aumentar a área de contato para a reação com o fluxo gasoso. Esse fato pode ser comprovado pela curva do Ensaio 2, que provavelmente foi aquela em que o material mais teve grãos quebrados devido ao impacto da colocação do material dentro da coluna. Esta diminuição da granulometria, mesmo que ocorrida por acidente, evidencia que grãos menores proporcionam maior área de contato e maiores eficiências de remoção de H_2S .

Mesmo assim, pode-se observar um aumento no tempo de saturação do material, que no Ensaio 1 atingiu 196 min, sendo que o tempo para se atingir 50% de saturação do material, neste caso, foi de 15 min. O tempo médio para se atingir a saturação de 90% do material foi de 320 min. Porém, se desconsiderarmos o Ensaio 2, o tempo médio do ensaio

seria de 226 min, ainda neste caso maior que o caso anterior, para tempo de detenção de 3,0 s e que foi de 140 min.

Com o objetivo de se provar que o tempo de detenção é o parâmetro principal para a eficiência de remoção do H_2S pelo óxido de ferro granular deste experimento, no ensaio seguinte foi mantido o tempo de detenção, $TD = 6,0$ s, porém os parâmetros de velocidade linear e altura da coluna foram alterados: a velocidade linear adotada foi de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e a altura da coluna adotada foi de 15 cm. As curvas de saturação desta triplicata podem ser vistas na Figura 24.

Figura 24 - Curvas de saturação para $V = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 15 \text{ cm}$

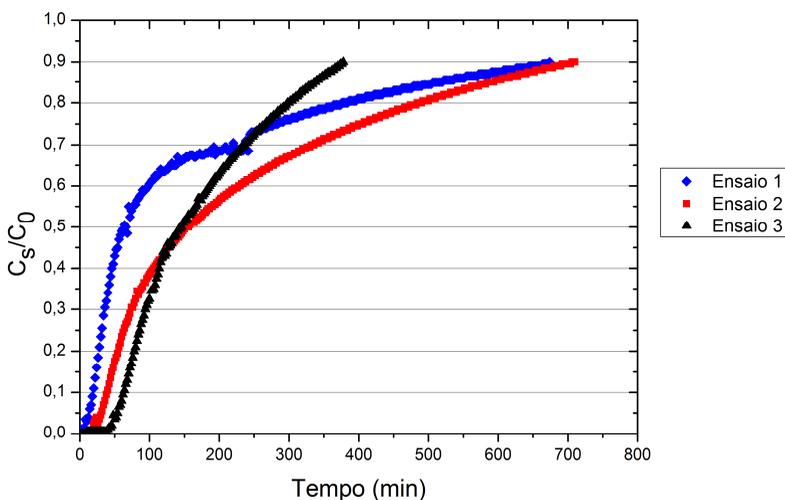


As curvas de saturação apresentam mesmo comportamento, sendo que os tempos finais de ensaio, quando a relação C_s/C_0 atinge 0,9 são muito próximos. O ensaio teve duração média de 246 min, o que indica uma duração de ensaio próxima do ensaio anterior, onde o TD também foi de 6,0 s e o tempo de duração foi de 226 min. Esta conclusão é importante, pois demonstra que o parâmetro que rege a reação de adsorção para remoção do H_2S é o tempo de detenção, independente da velocidade linear e altura da coluna adotada. O tempo médio para se atingir 50% da saturação do material foi de 52 min, valor acima do tempo médio para se

atingir o mesmo patamar de saturação do material no ensaio anterior, também com TD = 6,0 s, que foi de 34 min.

Para se certificar que o tempo de detenção é o parâmetro principal para a remoção de H₂S do fluxo gasoso, por meio de óxido de ferro granular, o experimento seguinte foi realizado para um TD = 12,0 s. Para se atingir este tempo de detenção, foram adotados velocidade linear de 2,5 cm.s⁻¹ e coluna preenchida com material até a altura de 30 cm. A Figura 25 apresenta as curvas de saturação desta triplicata.

Figura 25 - Curvas de saturação para V = 2,5 cm.s⁻¹ e h = 30 cm



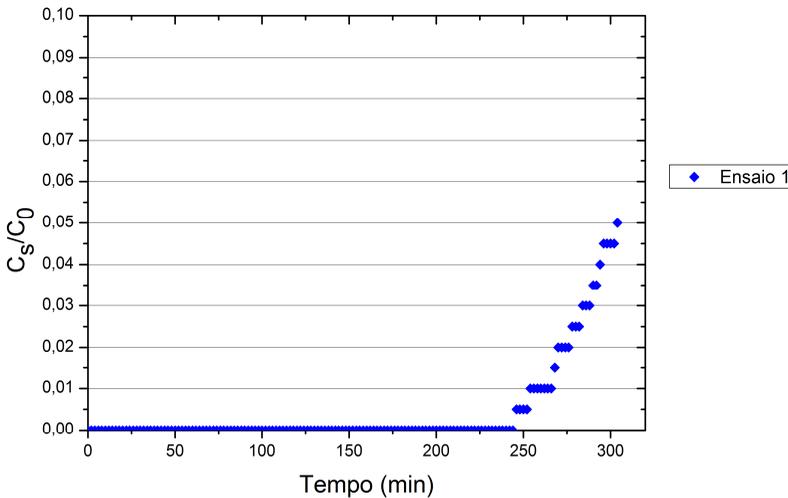
Neste caso, as curvas de saturação apresentaram comportamento diferente, principalmente a curva do Ensaio 3. Para os Ensaios 1 e 2, os tempos de duração total dos ensaios foram de 674 min e 710 min respectivamente. Entre os Ensaios 1 e 2, a diferença observada ocorreu na evolução das curvas, o que é evidenciado pelo tempo para se atingir a saturação de 50 % do material: 54 min para o Ensaio 1 e 126 min para o Ensaio 2.

Em relação à duração média dos ensaios para TD = 12,0 s, observou-se um tempo médio de 692 min para se atingir uma relação C_s/C_0 igual a 0,9, se considerados apenas os Ensaios 1 e 2. Esta duração é o maior

valor encontrado para os experimentos, e demonstra uma tendência do material a reter maior quantidade de H_2S , tanto maior for o tempo de detenção deste no leito fixo de óxido de ferro granular na coluna.

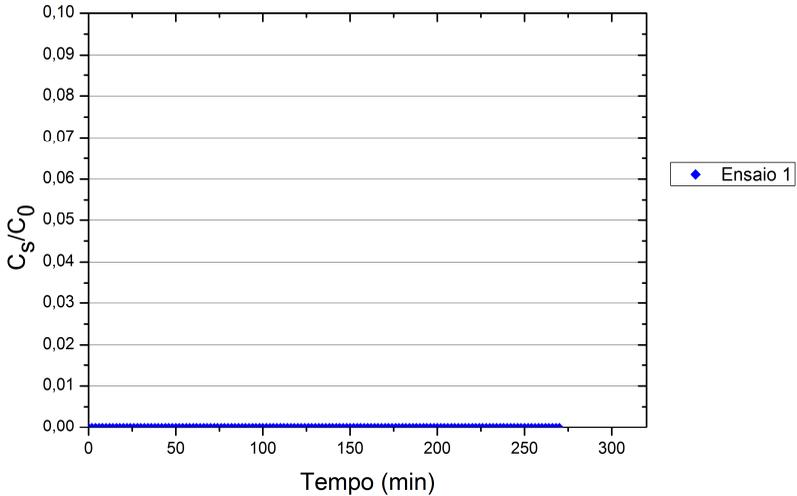
Outros dois ensaios foram realizados com o objetivo de se avaliar a remoção de H_2S para tempos de detenção ainda maiores. Para tanto, foi primeiramente realizado um ensaio com velocidade linear de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30 cm, o que resultou em um tempo de detenção de 30,0 s. A curva de saturação pode ser vista na Figura 26.

Figura 26 - Curva de saturação para $V = 1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 30 \text{ cm}$



O ensaio teve duração total de 304 min, sendo que o rompimento da curva ocorreu aos 246 min de ensaio. O ensaio foi finalizado quando a concentração de saída detectada foi de 10 ppm, ou seja, $C_s/C_0 = 0,05$. Este ensaio demonstrou claramente que, quanto maior o tempo de detenção, maior é a eficiência de retenção de H_2S pelo óxido de ferro granular. Um ensaio para a mesma altura de material, de 30 cm, também foi realizado, mas com velocidade linear de $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$, resultando em um tempo de detenção de 60 s. A Figura 27 demonstra a curva de saturação, onde se pode observar que não ocorreu rompimento do material, visto que a concentração de H_2S de saída foi nula.

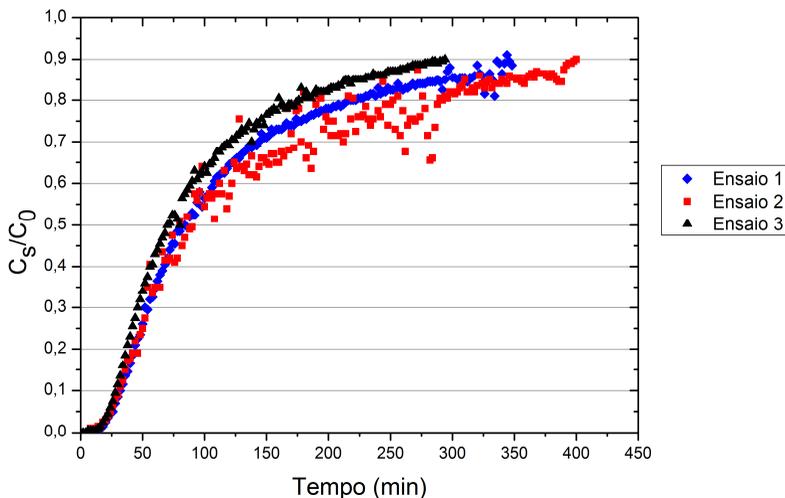
Figura 27 - Curvas de saturação para $V = 0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 30 \text{ cm}$



O tempo de duração deste ensaio foi de 270 min, sendo que não foi registrado qualquer detecção de H_2S na saída da coluna até o final do ensaio, diferente do ensaio com $\text{TD} = 30,0 \text{ s}$, onde aos 246 min ocorreu o rompimento do material.

O último dos ensaios foi realizado para velocidade linear de $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$, com o objetivo de verificar se esta velocidade poderia ser a responsável pela melhora na eficiência de remoção de H_2S pelo óxido de ferro granular. Sendo assim, foi também realizada uma triplicata, para altura de 7,5 cm, resultando em um $\text{TD} = 7,5 \text{ s}$. As curvas de saturação destes ensaios podem ser vistas na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de saturação para $V = 1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 7,5 \text{ cm}$



O tempo médio de duração dos ensaios foi de 347 min, sendo que o tempo médio para se atingir a saturação de 50% do material foi de 72 min. Estes valores encontrados estão dentro da faixa de tempo médio de duração encontrada para o tempo de detenção de 6,0s (226 min e 246 min) e o tempo de detenção de 12,0 s (692 min). A realização deste experimento final, com tempo de detenção intermediário, prova que existe uma relação direta entre o tempo de detenção e a capacidade de remoção de H_2S , mesmo que nos experimentos tenham sido variadas as velocidades lineares e as alturas de preenchimento da coluna. Na Tabela 24 encontram-se resumos, em ordem crescente de tempos de detenção das triplicatas, os valores médios de duração total e até se atingir a saturação de 50% do material, para todos os experimentos.

Tabela 24 - Duração média das triplicatas

Legenda do Ensaio	Tempo de Detenção (s)	Duração Média Total do Ensaio (min)	Duração Média até Saturação de 50% (min)
V5,0_H15	3,0	140	17
V5,0_H30	6,0	226 ⁽¹⁾	34
V2,5_H15	6,0	246	52
V1,0_H7,5	7,5	347	72
V2,5_H30	12,0	692 ⁽²⁾	90
⁽¹⁾ Tempo médio entre os Ensaios 1 e 2			
⁽²⁾ Tempo médio entre os Ensaios 1 e 2			

Pelos resultados encontrados, conclui-se que o aumento do tempo de detenção do gás na coluna tem relação direta com aumento do tempo de duração do ensaio. Wang (2008) obteve esta mesma conclusão, ao manter a velocidade linear constante e aumentar somente a altura de preenchimento da coluna. As curvas de saturação obtidas demonstraram que, quanto maior o tempo de detenção, maior foi a duração do ensaio obtida. Abatozoglou e Troung (2005) também observaram que as curvas de saturação são diferentes para tempos de contato diferentes, sendo que para tempos de contato maiores, as durações dos ensaios também o foram.

Abatozoglou e Truong (2005) observaram em seus ensaios que não era possível garantir a reprodutibilidade dos ensaios, visto que o óxido de ferro granular utilizado nos experimentos era de natureza frágil, sendo difícil garantir que cada enchimento da coluna fosse resultar em uma configuração idêntica no arranjo dos grãos de óxido de ferro. Esta

explicação se aplica aos experimentos realizados onde foram observadas curvas de saturação diferentes nas triplicatas. O óxido de ferro granular utilizado, devido ao processo de formação de grãos, é quebradiço. Buscou-se em cada enchimento da coluna manter a uniformidade dos grãos, porém pode-se observar em alguns casos que as curvas de saturação resultantes diferiram das demais, como ocorreu para $V = 5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 30 \text{ cm}$ e $V = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e $h = 30 \text{ cm}$.

6.2.3 Quantidade de H₂S removido

A quantidade de H₂S removido foi calculada de acordo a metodologia explicada no item 4.4. Para os experimentos realizados, foram então obtidas as quantidades de H₂S removidos, em mg de enxofre (S). Os valores podem ser vistos na Tabela 25.

Tabela 25 - Quantidades adsorvidas de H₂S, em mg S . g⁻¹ Fe₂O₃

Legenda do Ensaio	TD (s)	V _{linear} (cm/s)	Altura Preenchida (cm)	Quantidade Adsorvida de H ₂ S (mg)	Peso Médio Mat. (g)	mg H ₂ S. g ⁻¹ Fe ₂ O ₃
V0,5_30	60,0	0,5	30,0	60,92	1.167,50	0,052
V1,0_7,5	7,5	1,0	7,50	60,67	290,70	0,209
V1,0_30	30,0	1,0	30,0	136,46	1.173,90	0,116
V2,5_15	6,0	2,5	15,0	105,28	580,20	0,181
V2,5_30	12,0	2,5	30,0	253,72	1.239,40	0,205
V5,0_15	3,0	5,0	15,00	91,56	574,40	0,159
V5,0_30	6,0	5,0	30,00	272,65	1.171,20	0,233

Para as velocidades de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$, a quantidade de material na coluna apresentou relação direta com a quantidade de H_2S adsorvido. Para o ensaio com velocidade de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna preenchida com óxido de ferro na altura de 15 cm, foram removidos $0,181 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro. Para a altura de 30 cm, foram removidos $0,205 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro, ou seja, um aumento de 13,2% na quantidade removida. Para a velocidade de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$, a quantidade removida para coluna com 15 cm de material foi de $0,159 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro. Para altura de 30 cm, foram removidos $0,233 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro, um aumento de 46,5 %.

Se a base de comparação for o mesmo tempo de detenção de 6,0 s, nota-se que para velocidade de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ houve uma maior quantidade de H_2S retida ($0,233 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro) se comparado com a velocidade de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ ($0,181 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro). Para a velocidade de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$, porém, a altura de material na coluna era de 30 cm, sendo que para a velocidade de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$, a altura era de 15 cm. Mesmo com velocidade linear maior, a razão para haver maior quantidade de H_2S retido para a velocidade de $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ se deve à maior quantidade de material na coluna.

Para $V=1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 7,5 cm, foram retidos $0,209 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro. Este valor se aproxima de valores de retenção encontrados para $V = 2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30 cm (onde foram retidos $0,205 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro) e também para $V = 5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura de 30 cm (quando foram retidos $0,233 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro). Neste ponto, percebe-se que uma velocidade linear menor, propiciou uma melhor capacidade de remoção de H_2S , mesmo que a quantidade de material seja pequena, como ocorreu para $V = 1,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 7,5 cm. Velocidades lineares maiores devem ser acompanhadas de aumento da quantidade de material retido na coluna, para manter a capacidade de remoção, conforme pode ser visto para $V = 5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura da coluna de 30,0 cm.

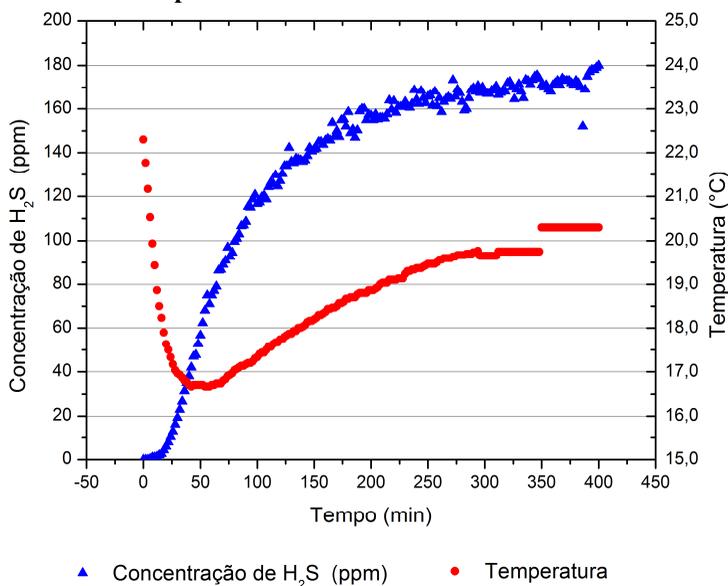
Ao se comparar o maior valor de H_2S adsorvido dentre os experimentos, $0,233 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$ óxido de ferro, percebe-se que este valor está aquém daqueles encontrados para adsorventes comerciais. Abatzoglou and Truong (2005) calcularam a capacidade de remoção do óxido de ferro comercial Sulfatreat 410-HP® até a concentração de H_2S de saída

atingir 500 ppmv, e encontraram uma capacidade de remoção de cerca de 150 mg H₂S/g de adsorvente. Para velocidade linear de 1,0 cm.s⁻¹ e altura da coluna de 7,5 cm, o valor de H₂S adsorvido foi de 0,209 mgH₂S.g⁻¹ óxido de ferro.

6.2.4 Temperatura da reação ao longo do tempo

Para a triplicata realizada para velocidade linear de 1,0 cm.s⁻¹ e coluna preenchida com óxido de ferro granular a uma altura de 7,5 cm, foram medidas as temperaturas ao longo do ensaio. O gráfico da Figura 29 ilustra o avanço da concentração de H₂S de saída da coluna e também da temperatura, ao longo do tempo.

Figura 29 - Concentração Média de H₂S e Temperatura Média ao Longo do Tempo



No início dos ensaios, a temperatura ambiente inicial possui valor médio de 22,3 °C. Este valor decai, até atingir o valor médio de 16,7 °C, valor mais baixo de temperatura registrado. O valor da concentração de saída

registrada neste período varia de 38 PPM a 77 ppm. Esta temperatura média é registrada em um período de 22 min, entre o período de 40 e 62 min. Após este intervalo, a temperatura volta a subir, até atingir o valor médio final de 20,3 °C, quando ocorre a concentração média de saída de 180 ppm.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os experimentos realizados neste trabalho buscaram comprovar a viabilidade de uso de um tipo de óxido de ferro não comercial, material pulverulento, que é um resíduo da produção de ácido sulfúrico a partir da pirita carbonosa. O material possui em sua composição concentração de óxido de ferro na forma de hematita (Fe_2O_3) acima de 98%. A partir dos resultados das análises do material e dos experimentos realizados, pode-se concluir que:

- O material ensaiado proporcionou a remoção de H_2S , o que pode ser comprovado com o aumento de cerca de 58,9 % na quantidade de enxofre detectado nas amostras virgens e saturadas, analisadas na microscopia eletrônica de varredura;
- O material apresenta valores reduzidos de superfície específica, sendo que o resultado encontrado, de $20,59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, é baixo e indica que o material não apresenta grande potencial de remoção de H_2S . Esta conclusão é corroborada pelo tamanho médio dos poros obtido pelo Ensaio BET e também pelo formato da curva de adsorção/dessorção de N_2 , que é do Tipo III, típica de materiais que contém macroporos.
- O óxido de ferro granular utilizado é frágil, e sua acomodação dentro da coluna deve ser feita de maneira cuidadosa. Comprovou-se que diferenças na forma das curvas de saturação para os mesmos parâmetros de experimento ocorreram devido à maneira como o material foi acomodado na coluna.
- Os resultados dos ensaios demonstraram que a capacidade de remoção do material está diretamente ligada à velocidade linear do gás que passa através da coluna. O ensaio em triplicata com velocidade linear de $1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e coluna preenchida com material a uma altura de 7,5 cm demonstrou que, para a granulometria adotada nos ensaios, esta foi a condição que apresentou a melhor eficiência de remoção. Sendo assim, a adoção de velocidades lineares baixas e de colunas com grandes alturas de material

proporcionam a melhor condição para uma ótima eficiência de remoção de H_2S .

- A adoção de uma granulometria mais fina, com grãos de menores dimensões, proporciona uma melhor eficiência de remoção de H_2S . Uma menor granulometria implica em maior valor de área superficial para que as reações ocorram, e conseqüentemente, melhores eficiências de remoção. Esta conclusão se torna evidente ao se comparar os tempos para se atingir a saturação nos ensaios com as colunas preenchidas com material a uma altura de 30 cm, porém com granulometrias diferentes: aquela adotada para os ensaios preliminares e para os ensaios finais, com velocidade linear de $2,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$, respectivamente. Para velocidades lineares muito próximas, para granulometria menor (ensaios definitivos), o tempo médio para se atingir 90 % da saturação do material foi de 692 min, valor muito superior ao valor médio de 96 min registrado para a granulometria maior (ensaios preliminares).

7.1 Recomendações

- Realizar ensaios com óxido de ferro granular com granulometrias menores, o que provavelmente irá aumentar a capacidade de remoção de H_2S ;
- Realizar ensaios com gases umidificados para averiguar a possibilidade de melhores resultados de remoção de H_2S por este material;
- Realizar ensaios com temperaturas do gás próximas à temperatura média do biogás, a fim de avaliar condições mais reais de ensaio em campo.
- Desenvolver uma metodologia de impregnação do óxido de ferro pulverulento em uma matriz porosa de sílica, como ocorre em alguns óxidos de ferro comerciais. Adotar também uso de algum óxido metálico ativador para reação do H_2S com o óxido de ferro;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. **A review of biogas purification processes**. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3, 42-71. 2009

ABNT NBR NM-ISSO 2395:1997 **Peneiras de ensaio e ensaio de peneiramento - Vocabulário**

AGA. **Dióxido de carbono. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - AGA**. Disponível em <http://www.aga.com.br/>. Acesso em 15 jan. 2012

AGA. **Metano - Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - AGA**. Disponível em <http://www.aga.com.br/>. Acesso em 15 jan. 2012

AGA. **Sulfeto de Hidrogênio - Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico -**. Disponível em. <http://www.aga.com.br/>. Acesso em 15 jan. 2012

ANEROUSIS, John Peter. WHITMAN, Stephen K. **An Updated Examination of Gas Sweetening by the Iron Sponge Process**. Society of Petroleum Engineers of AIME. Texas, USA, 1984.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry - **Hydrogen Sulfide**. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=388&tid=67>. EUA. 2006

BAIRD, Colin. CANN, Michael. **Environmental Chemistry** W. H. FREEMAN: Fourth Edition COLIN AND COMPANY. New York. 2008

BELLI F^o, Paulo. LISBOA, Henrique de Melo. **Odor e desodorização de estações de tratamento de efluentes líquidos**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1999

Bonatto, Isabela da Cruz. **Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado**. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2013.

BRASIL, Portaria Ministério do Trabalho n.º 3.214, de 08 de junho de 1978 . **NR 15 - Atividades e operações insalubres**. Poder Executivo, Brasília, 1978

BRUCE, Paula Yurkanis. **Organic Chemistry**. Academic Internet Publishers. 4th edition. New Jersey, 2007

BUEKENS Alfons., ZYAYKINA, Nadezhda, XIANWEI, Li. **Adsorption of gaseous pollutants**. Encyclopedia of Life Support Systems, 2010. Disponível em <<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C09/E4-14-02-02.pdf>>. Acesso em 15 jan. 2012

CCE - Centro de Conservação de Energia. **Guia Técnico de Biogás**. Direção Geral de Energia. Portugal. 2000

CHEREMISINOFF, Paul N., ELLERBUSCH, Fred. **Carbon Adsorption Handbook**. Ann Arbor Science Publishers, United Kingdom. 1978

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997

CORNELL, Rochelle M., SCHWERTMANN, Udo. **The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co KGaA. Weinheim 2011

DEUBLEIN, Dieter. STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from Waste and Renewable Resources**, 2nd Edition.: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co KGaA. Weinheim 2011

Fachverband Biogas E.V. **Biogas can do it - Facts, Arguments, Potentials**. Berlin. 2011

FAGERLUNG, G. **Determination of specific surface by the BET method.** Matériaux et Construction. MAI-JUIN 1973, Volume 6, *Issue* 3, p. 239-245, 1973

FILHO, Alcides Goulart, MORAES, Fabio Farias de , **Formação, Expansão e Desmorte Parcial do Complexo Carbonífero Catarinense.** Histórias e Perspectivas (40), p. 524-267, Uberlândia, 2009

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. **Handreichung Biogasgewinnung und – nutzung** . Gülzow, 2006

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Engineering.** 4th ed., Prentice Hall Professional, New Jersey, 2006

GOLDSTEIN, Joseph I., NEWBURY, Dale E., ECHLIN, Patrick, JOY, David C., LYMAN, Charles E., LIFSHIN, Eric, SAWYER, Linda, MICHAEL, Joseph. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, Third Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003

GREGG, S.J. SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 2nd. Edition, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1982

GUIDOTTI, Tee L. **Hydrogen Sulfide** Occupational Medicine Vol. 46, No. 5. pp. 367-371.1996

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

Institut für Solare Energieversorgungstechnik Verein an der Universität Kassel e.V. (ISET). **Biogasaufbereitung zu Biomethan.** Kassel,2008

IPCC **Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** - Synthesis Report. Geneva, 2007

IWT - Institut für Warmtechnik **Endbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas**, Graz, Österreich, 2006

KOHL A.; NEILSEN R, **Gas Purification**, 5th edition. Houston, Texas, Gulf Professional Publishing, 1997

LEITE, Wanderli Rogério Moreira. **Digestão anaeróbia mesofílica de lodo adensado de estação de tratamento de esgoto [dissertação]**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 2011

LETTERMAN, Raymond D. **Water Quality And Treatment - A Handbook of Community Water Supplies**. American Water Works Association. Fifth Edition. McGRAW-HILL, INC. USA. 1999

MAINIER, Fernando B., VIOLA, Eliana Delaidi Monteiro. **Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente**. Universidade Federal Fluminense. 2005

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces**, John Wiley e Sons Inc. 112, 1996.

MCBEAN, Edward A.; ROVERS, Frank A.; FARQUHAR, Grahame J. **Solid waste landfill engineering and design**. Prentice-Hall, 1995

MERCADO, Álvaro Guzmán. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. 124p. Florianópolis, SC Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, 2010

NOLL, Kenneth E., GOUNARIS, Vassilios, HOU, Wain-Sun. **Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control**. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 1992.

Relatório de Ensaio – Óxido de Ferro – Engessul. Disponível em http://www.engessul.com.br/downloads/analises_quimicas/analise_quimica_oxido_de_ferro_pt.pdf. Acesso em 10 out. 2011

RESOLUÇÃO NORMATIVA N° 77, DE 18 DE AGOSTO DE 2004 - ANEEL - <http://www.aneel.gov.br/cedoc/ren2004077.pdf>

ROUQUEROL, Françoise, ROUQUEROL Jean, SING, Kenneth S.W., **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications.** Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS and Université de Provence, Academic Press, Marseille, France, 1999

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** Wiley-Interscience, 1984

SÁNCHEZ-HERVÁS, J.M.; OTERO, J.; RUIZ, E. **A study on sulphidation and regeneration of Z-Sorb III sorbent for H₂S removal from simulated ELCOGAS IGCC syngas** Chemical Engineering Science Vol 60 p. 2977 – 2989, 2005

SANTOS, P. **Guia Técnico de Biogás.** Portugal: CCE – Centro para a Conservação de Energia, 2000.

SIEFERS, Andrea Mary. **A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology.** Iowa State University. Ames, Iowa. 2010

SITTHIKHANKAEW, Russamee *et al.* **Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification.** 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Energy Procedia Vol. 9 p. 15 -24. 2011

STOKER, Howard Stephen. SEAGER, Spencer L . **Química ambiental : contaminación del aire y del agua.** Barcelona: Blume, 1981. 320p.

SVÄRD, Tove. **Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperature.** Department of Chemical Engineering II, Lund University, Sweden. 2004

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.

U.S. Department of Health and Human Service (HHS). **Toxicological profile for hydrogen sulfide** . Georgia, 2006

WIERTEL, M., SUROWIEC Z., GAC, W. **The Synthesis and Properties of High Surface Area Fe₂O₃ Materials**. Acta Physica Polonica A, Vol. 119, Poland, 2010

APÊNDICE A

CÁLCULO PARA VERIFICAÇÃO DE ERRO DE MEDIÇÃO DE USO DO ROTÂMETRO PARA N₂ EM MISTURA DE N₂ E H₂S.

O gás sintético a ser utilizado é uma mistura de N₂ e H₂S, sendo:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 200 \text{ ppm}$$

$$[\text{N}_2] = \text{balanço (ou } 999.800 \text{ ppm)}$$

Ambas as concentrações valem para:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

Para se medir a vazão de uma mistura gasosa sintética, contendo em sua composição H₂S e maioria de N₂, em um rotâmetro inicialmente especificado apenas para N₂, deve-se proceder ao cálculo de um fator de correção de densidade do gás. O fator (F) é dado pela seguinte expressão:

$$F = \sqrt{\frac{D_0}{D_1}}$$

D₀ = Densidade do gás para o qual o rotâmetro foi dimensionado;

D_1 = Densidade do gás nas novas condições normais (se utilizar outro gás).

A. CÁLCULO DA DENSIDADE DO GÁS PARA O QUAL O ROTÂMETRO FOI DIMENSIONADO – N₂

Para $T = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$

$$P.V = n.R.T$$

onde:

P é a pressão (atm)

V é o volume (l)

n é o número de mols

R é a constante universal dos gases = 0,082

T é a temperatura (K)

E para:

$$n = \frac{m}{MM}$$

m é a massa (g)

MM é a massa molecular (g/mol) → para o N₂: MM = 28 g/mol

Com isso, temos que a densidade do gás a 21,1 °C e 1 atm é de:

$$P.V = n.R.T$$

$$P.V = \frac{m}{MM}.R.T$$

$$\frac{m}{V} = \frac{MM.P}{RT}$$

$$\frac{m}{V} = 1,16045 \text{ g.l}^{-1} = 1,16045 \text{ kg.m}^{-3}$$

B. CÁLCULO DA DENSIDADE DO GÁS SINTÉTICO (H₂S A 200 PPM + N₂ - BALANÇO)

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{1}{0,082 (273,15 + 21,1)}$$

$$\frac{n}{V} = 0,04144 \text{ mol. l}^{-1} = 41,44 \text{ mol. m}^{-3}$$

$$1 \text{ ppm} = 41,44 \text{ E-6 mol.m}^{-3}$$

Sulfeto de Hidrogênio - H₂S (MM = 34,064 g.mol⁻¹)

$$\rightarrow 200 \text{ ppm} = 0,0082890 \text{ mol.m}^{-3} = 0,2823549 \text{ g.m}^{-3}$$

Nitrogênio - N₂ (MM = 28 g.mol⁻¹)

$$\rightarrow 999.800 \text{ ppm} = 41,4364755 \text{ mol.m}^{-3} = 1.160,2213150 \text{ g.m}^{-3}$$

Para tanto, para 1 m³ de gás, temos que o peso total de moléculas de H₂S e N₂ é:

$$P_{\text{total}} = 0,2823549 + 1.160,2213150$$

$$P_{\text{total}} = 1160,5036699 \text{ g}$$

Com isso, a densidade D₁ da mistura a ser lida no rotâmetro é de:

$$D_1 = 1160,503669 \text{ g.m}^{-3}$$

C. CÁLCULO DO FATOR

$$F = \sqrt{\frac{D_0}{D_1}}$$

$$F = \sqrt{\frac{1,16045}{1,16050}}$$

$$F = 0,999978 \cong 1,0$$

D. CONCLUSÃO

Não há necessidade de se corrigir a vazão lida no rotâmetro, visto que o fator de correção pode ser considerado como unitário.

APÊNDICE B

CORREÇÃO DE LEITURA DO ROTÂMETRO PARA TEMPERATURAS DIFERENTES DAQUELAS PARA O QUAL O ROTÂMETRO FOI CALIBRADO.

Para

$$P.V = n.R.T$$

onde:

P é a pressão

V é o volume

N é o número de mols

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

O rotâmetro utilizado, da marca Omel e com faixa de medição de 0 - 500 Nl.h^{-1} foi fabricado para se obter leituras de vazão de gases que estejam com pressão de 1 atm e temperatura de 21 °C . Sendo assim:

$$P_{\text{ROTÂMETRO}} = 1 \text{ atm}$$

$$T_{\text{ROTÂMETRO}} = 1 \text{ atm}$$

Para a correção das vazões, será considerada para os ensaios:

$$P_{\text{ENSAIO}} = 1 \text{ atm}$$

T_{ENSAIO} = valor da temperatura ambiente, medida antes do início de cada ensaio.

Sendo assim, temos que a seguinte igualdade:

$$P_{\text{ENSAIO}} = P_{\text{ROTÂMETRO}} = 1 \text{ atm}$$

e portanto:

$$\frac{n \cdot R \cdot T_{\text{ENSAIO}}}{V_{\text{ENSAIO}}} = \frac{n \cdot R \cdot T_{\text{ROTÂMETRO}}}{V_{\text{ROTÂMETRO}}}$$

$$\frac{T_{\text{ENSAIO}}}{V_{\text{ENSAIO}}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{V_{\text{ROTÂMETRO}}}$$

Para leitura no rotâmetro:

$$V_{\text{ROTÂMETRO}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{T_{\text{ENSAIO}}} \times V_{\text{ENSAIO}}$$

Como o volume pelo tempo é a vazão:

$$Q = \frac{V}{t}$$

Rearranjando a equação, temos:

$$Q_{\text{ROTÂMETRO}} = \frac{T_{\text{ROTÂMETRO}}}{T_{\text{ENSAIO}}} \times Q_{\text{ENSAIO}}$$

A relação entre a temperatura de serviço do rotâmetro e a temperatura se torna então um fator de correção da temperatura (F_{TEMP})

$$Q_{\text{ROTÂMETRO}} = F_T \times Q_{\text{ENSAIO}}$$

Para se obter a leitura da vazão do ensaio no rotâmetro, deve-se multiplicar o valor do fator pela vazão para o ensaio. A Tabela 1 demonstra o valor deste fator para uma faixa de temperaturas de ensaio.

T_{ENSAIO} (°C)	Fator F_T	T_{ENSAIO} (°C)	Fator F_T
18,0	1,17	24,5	0,86
18,5	1,14	25,0	0,84
19,0	1,11	25,5	0,82
19,5	1,08	26,0	0,81
20,0	1,05	26,5	0,79
20,5	1,02	27,0	0,78
21,0	1,00	27,5	0,76
21,5	0,98	28,0	0,75
22,0	0,95	28,5	0,74
22,5	0,93	29,0	0,72
23,0	0,91	29,5	0,71
23,5	0,89	30,0	0,70
24,0	0,88	30,5	0,69

Tabela 1 - Fatores de correção F_T para leitura da vazão