

Djema Maria Cristiano

**REMOÇÃO DE H₂S COM ÓXIDO DE FERRO
NANOESTRUTURADO PARA FINS DE PURIFICAÇÃO DE
BIOGÁS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Florianópolis (SC)
2015

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

Cristiano, Djema Maria
REMOÇÃO DE H₂S COM ÓXIDO DE FERRO NANOESTRUTURADO PARA
FINS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS / Djema Maria Cristiano ;
orientador, Paulo Belli Filho - Florianópolis, SC, 2015.
160 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. Dessulfurização.
4. Óxido de ferro nanoestruturado. I. Belli Filho, Paulo .
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

“Remoção de H₂S com Óxido de Ferro Nanoestruturado para Fins de Purificação de Biogás”

DJEMA MARIA CRISTIANO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:



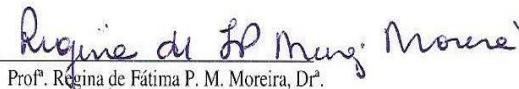
Prof. Paulo Belli Filho, Dr.
(Orientador)



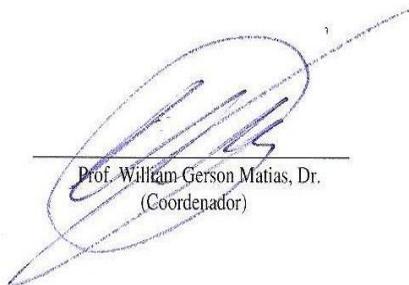
Prof. Armando Borges de Castilho, Dr.



Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.



Prof. Regina de Fátima P. M. Moreira, Dr.^a



Prof. William Gerson Matias, Dr.
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MAIO/2015

Dedico este trabalho aos meus pais,
João e Zoê, por todo apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta importante etapa de minha formação acadêmica, gostaria de agradecer a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito especialmente:

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS/UFSC), por me proporcionarem um ensino de qualidade durante a minha formação como Engenheira e Mestre;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA/UFSC), por toda a assistência prestada;

Ao professor Paulo Belli Filho, por me orientar na execução deste trabalho e por acreditar no meu potencial;

Ao professor Armando Borges de Castilhos Júnior, pela atenção e apoio no desenvolvimento desta pesquisa;

À professora Rejane Helena Ribeiro da Costa, pela disponibilidade e ajuda no fornecimento de materiais e espaço físico para a realização dos experimentos;

Aos membros da banca, por aceitarem meu convite prontamente e pelas grandiosas contribuições a este trabalho;

Ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU/UFSC), pelo acolhimento e pela estrutura de trabalho disponibilizada;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado;

À FINEP, FAPESC/PRONEX, FAPEU e projeto TSGA, pelo suporte financeiro a esta pesquisa;

À Carbonífera Criciúma S.A., principalmente à Priscila dos Reis Martins Barbosa, pela colaboração e doação de material adsorvente;

Ao Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE/UFSC), em especial à Luciana Valgas de Souza, pela disponibilidade e atenção na realização das análises de área superficial;

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC), pelo fornecimento de materiais e estrutura para a realização dos ensaios de microscopia;

Ao Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX/UFSC), pelo fornecimento de material e auxílio com os procedimentos de caracterização de nanopartículas;

À Isabela Bonatto e Hugo Becker, por todas as valiosas informações e explicações desde o início desta pesquisa;

Às bolsistas de graduação, Paula Megumi Kawahara e Débora Fernanda Horn Gonçalves, e à aluna voluntária, Jéssica Wilvert, pelo comprometimento com as atividades em laboratório e pela fundamental ajuda;

A toda equipe LABEFLU, pelos bons momentos e agradável convívio nestes dois anos de mestrado, em especial ao Rodrigo e à Lorena, por toda a ajuda ao longo deste trabalho;

Aos meus amigos queridos! Nem mesmo a distância é capaz de diminuir a importância deles na minha vida e em tudo o que eu faço;

Aos meus irmãos professores, Rodrigo e Rony, pelo exemplo e incentivo ao estudo e à vida acadêmica;

Aos meus pais, pelo amor incondicional e por me mostrarem desde criança que o conhecimento é o bem mais precioso;

A Leonardo Rhoden Rech, por ter vivido cada segundo deste mestrado ao meu lado, por ter me dado força e apoio nos momentos difíceis, por me fazer enxergar a vida de uma forma mais simples e descomplicada.

“Enquanto eu tiver perguntas e não houver resposta continuarei a escrever.”

(Clarice Lispector, 1977)

RESUMO

O biogás representa uma forma de energia limpa e sustentável, que pode ser potencialmente aproveitada nos aterros sanitários brasileiros. Entretanto, o seu uso energético encontra-se limitado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e acarretam dispendiosos custos de manutenção. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é o contaminante mais perigoso, tóxico e corrosivo presente no biogás e, portanto, sua eficiente remoção é fundamental para qualquer aplicação energética. O objetivo desta pesquisa é avaliar a remoção de H_2S com óxido de ferro nanoestruturado (OFN), visando ao estabelecimento de parâmetros para dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário. A fim de se determinar o desempenho do OFN, testes de adsorção e regeneração foram conduzidos em reator de fluxo ascendente e contínuo sob diferentes condições experimentais. Este estudo foi realizado em escala laboratorial, com o uso de gás sintético ($H_2S + N_2$). Os resultados demonstraram que a concentração inicial de H_2S e a umidade do gás são os parâmetros que mais influenciam a capacidade de adsorção do OFN. Mostrou-se que o uso de velocidades espaciais inferiores e iguais a 2.500 h^{-1} provoca a obtenção de eficiências de remoção superiores a 99%. A máxima capacidade de adsorção obtida até a ruptura do OFN foi $2,7 \text{ mgH}_2\text{S.g}^{-1}$, correspondente ao ensaio com maior coluna ($D_i=3,0\text{cm}$), menor concentração inicial de H_2S (200 ppmv), gás seco e velocidade espacial de 2.500 h^{-1} . Através de técnicas de caracterização das amostras de OFN, verificou-se que o óxido de ferro foi de fato convertido a sulfeto de ferro durante a saturação do leito e, também, que a regeneração do OFN com ar não foi satisfatória para as condições operacionais testadas. Ainda, as análises de caracterização mostraram que o OFN é um material adsorvente conformado por nanopartículas aciculares de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), cuja área superficial BET ($73,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é consideravelmente superior à de óxidos de ferro convencionais, o que justifica o seu bom desempenho. Os resultados alcançados foram úteis para a definição de parâmetros genéricos a serem adotados no dimensionamento de filtro com OFN aplicado à dessulfurização de biogás.

Palavras-chave: Biogás. Dessulfurização. Óxido de ferro nanoestruturado.

ABSTRACT

Biogas represents a form of clean and sustainable energy which can be potentially exploited in Brazilian landfills. However, its energetic use is limited by the presence of contaminants which hinder the process and generate excessive maintenance costs. Hydrogen sulfide (H_2S) is the most dangerous, toxic and corrosive contaminant in biogas, therefore its safe and efficient removal is essential to any kind of energy application. The aim of this research is to evaluate H_2S removal with nanostructured iron oxide (NIO), towards establishing parameters to design a desulfurization unit for biogas produced in landfills. In order to determine the performance of NIO, adsorption and regeneration tests were conducted in a continuous up-flow reactor over a range of different operating conditions. This study was performed on lab scale with the use of synthetic gas ($\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$). The results demonstrate that the H_2S inlet concentration and gas humidity are the most influencing parameters of the adsorption capacity of NIO. It was shown that the use of gas space velocity equal to or lower than $2,500 \text{ h}^{-1}$ induces removal efficiencies greater than 99%. The maximum breakthrough capacity obtained for NIO was $2.7 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{g}^{-1}$, corresponding to the trial with the greatest column ($D_i=3.0\text{cm}$), the lowest H_2S inlet concentration (200 ppm), dry gas and gas space velocity of $2,500 \text{ h}^{-1}$. Characterizing the NIO samples, it was found that the iron oxide was in fact converted into iron sulfide during the desulfurization test and also that bed regeneration with air was not satisfactory for the operating conditions tested. Furthermore, the characterization analysis showed that NIO is an adsorbent material formed by acicular hematite nanoparticles ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), with a BET surface area ($73.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) considerably higher than that in conventional iron oxides, which explains the good performance of NIO. The results were useful for the definition of generic parameters to be considered in the design of a filter with NIO for biogas desulfurization.

Keywords: Biogas. Desulfurization. Nanostructured iron oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Digestão anaeróbia com sulfetogênese.	36
Figura 2 – Desenho esquemático de um aterro sanitário com captação de biogás.	39
Figura 3 – Concentrações limites de H ₂ S no biogás por tipo de aplicação.	45
Figura 4 – Esquema de um sistema de purificação e enriquecimento de biogás.	48
Figura 5 – Remoção de H ₂ S de biogás com adsorção em colunas de carvão ativado.	58
Figura 6 – Instalação de purificação de biogás com duas colunas de óxido de ferro em paralelo.	61
Figura 7 – Típica curva de ruptura ou “Breakthrough”.....	68
Figura 8 – Esquema simplificado de experimento para remoção de H ₂ S de biogás.....	71
Figura 9 – Sistema de purificação de biogás: (a) peneira molecular; (b) óxido de ferro.	78
Figura 10 – Fluxograma metodológico.	81
Figura 11 – Pellets de óxido de ferro.	82
Figura 12 – (a) Coluna de adsorção; (b) Cilindro com mistura gasosa.	84
Figura 13 – (a) Controlador de vazão mássico; (b) Medidor de gases Gem 2000.	85
Figura 14 – Desenho esquemático do sistema piloto: (1) Cilindro com mistura gasosa H ₂ S/N ₂ ; (2) Controlador de vazão; (3) Reator de leito fixo; (4) Analisador de H ₂ S Gem 2000.	85
Figura 15 – Sistema experimental do teste de adsorção com gás úmido: (1) Cilindro com mistura gasosa H ₂ S/N ₂ ; (2) Controlador de vazão; (3) Umidificador; (4) Reator de leito fixo; (5) Analisador de H ₂ S Gem 2000.	93
Figura 16 – Aparato experimental do teste de regeneração: (1) Cilindro com mistura gasosa H ₂ S/N ₂ ; (2) Controlador de vazão; (3) Reator de leito fixo; (4) Analisador de H ₂ S Gem 2000; (5) Soprador de ar; (6) Rotâmetro; (7) Sensor de temperatura.....	94
Figura 17 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção I” (D _i =1,5 cm; h _{ads} =5cm; C ₀ =200 ppmv; gás seco).....	105
Figura 18 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção II” (v _e =3500 h ⁻¹ ; D _i = 1,5 cm; C ₀ =200 ppmv; gás seco).....	109
Figura 19 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção III” (h _{ads} =10 cm; D _i = 1,5 cm; C ₀ =200 ppmv; gás seco).....	112

Figura 20 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção IV” ($v_e=2500h^{-1}$; $h_{ads}=10cm$; $C_0=200$ ppmv; gás seco).....	115
Figura 21 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção V” ($Q=22$ l/h; $D_i=1,5$ cm; gás seco).	119
Figura 22 – Capacidade de adsorção, em função da velocidade espacial e da concentração inicial de H_2S , referente ao “Teste de adsorção V”...121	
Figura 23 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção VI” ($h_{ads}=10cm$; $D_i=1,5$ cm; $C_0=200$ ppmv).	122
Figura 24 – Capacidade de adsorção, em função da velocidade espacial e da umidade do gás, referente ao “Teste de adsorção VI”.....	123
Figura 25 – Curvas de ruptura relativas aos ciclos de adsorção I e II ($v_e=4500 h^{-1}$; $h_{ads}=5,0cm$; $D_i=1,5cm$; $C_0=200$ ppmv).	127
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) OFN Virgem; (b) OFN Saturado; (c) OFN Regenerado.	131
Figura 27 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do OFN virgem.	132
Figura 28 – Análise de DRX referente às amostras de OFN.	134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades gerais do biogás.	34
Quadro 2 – Composição de biogás de aterro sanitário e biogás de digestor.	34
Quadro 3 – Equivalência de 1Nm ³ de biogás em relação a outros combustíveis.	35
Quadro 4 – Concentração de H ₂ S no biogás conforme a origem.	38
Quadro 5 – Impurezas do biogás e suas consequências.	41
Quadro 6 – Efeitos do H ₂ S nos seres humanos.	42
Quadro 7 – Características das tecnologias mais usuais na conversão de biogás em energia elétrica.	43
Quadro 8 – Principais requisitos de qualidade do biogás para fins energéticos.	44
Quadro 9 – Métodos de remoção das principais impurezas do biogás.	48
Quadro 10 – Métodos de remoção de H ₂ S.	49
Quadro 11 – Características físicas dos óxidos de ferro mais comuns.	64
Quadro 12 – Diferenças entre adsorção física e química.	66
Quadro 13 – Estudos de remoção de H ₂ S com óxido de ferro em escala laboratorial.	76
Quadro 14 – Parâmetros de projeto para tecnologias comerciais de óxido de ferro: dados para 4000 ppmv de H ₂ S em biogás.	77
Quadro 15 – Eficiências de remoção de H ₂ S para colunas de óxidos de ferro em escala real.	79
Quadro 16 – Descrição do material adsorvente segundo o fabricante.	83
Quadro 17 – Descrição dos testes de adsorção.	87
Quadro 18 – Condições experimentais do Teste de adsorção I.	88
Quadro 19 – Condições experimentais do Teste de adsorção II.	89
Quadro 20 – Condições experimentais do Teste de adsorção III.	90
Quadro 21 – Condições experimentais do Teste de adsorção IV.	91
Quadro 22 – Condições experimentais do Teste de adsorção V.	91
Quadro 23 – Condições experimentais do Teste de adsorção VI.	92
Quadro 24 – Especificação das amostras e respectivas técnicas de caracterização empregadas.	99
Quadro 25 – Integração dos resultados referentes às capacidades de adsorção no ponto de ruptura do OFN, obtidas em diferentes condições operacionais.	125
Quadro 26 – Principais parâmetros a serem considerados no dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás com OFN.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre os óxidos de ferro estudados em Liu et al. (2013).	73
Tabela 2 – Tempo de ruptura para diversas configurações experimentais adotadas nos testes preliminares.....	103
Tabela 3 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção I”	107
Tabela 4 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção I”	107
Tabela 5 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção II”	110
Tabela 6 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção II”	111
Tabela 7 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção III”	113
Tabela 8 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção III”	114
Tabela 9 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção IV”	116
Tabela 10 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção IV”	117
Tabela 11 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção V”	120
Tabela 12 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção V”	121
Tabela 13 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção VI”	123
Tabela 14 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção VI”	124
Tabela 15 – Comparação entre as capacidades de adsorção do OFN virgem e regenerado.	128
Tabela 16 – Área superficial BET (S_{BET}) das amostras em m^2g^{-1}	130
Tabela 17 – Análise elementar das amostras de OFN em relação ao conteúdo de enxofre.	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ANEEL Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA Análise de Variância
BET Teoria de adsorção Brunauer, Emmett e Teller
CO₂ Dióxido de carbono
CH₄ Gás Metano
CNTP Condições Normais de Temperatura e Pressão
D_i Diâmetro interno
DRX Difração de Raios-X
EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
ETE Estação de Tratamento de Esgoto
FINEP Financiadora de Estudos e Projetos
GEE Gases do Efeito Estufa
GLP Gás Liquefeito de Petróleo
h_{ads} Altura de leito adsorvente
IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
H₂S Sulfeto de hidrogênio
C₀ Concentração inicial de H₂S
C Concentração de saída de H₂S
l Litro
M Massa de sulfeto de hidrogênio
m_{ads} Massa de adsorvente
MCFC Células de combustível de carbonato fundido
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
MET Microscopia de Transmissão Eletrônica
NBR Norma Brasileira
NH₃ Amônia não ionizada
O₂ Oxigênio
OFN Óxido de ferro nanoestruturado
pH Potencial Hidrogeniônico
PPGEA Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental
ppmv Partes por milhão por volume
PSA Pressure Swing Adsorption
Q Vazão
q Capacidade de adsorção
S_{BET} Área superficial BET
S₀ Enxofre elementar
SO₂ Dióxido de enxofre

SO_4^{-2} Sulfato

T_r Tempo de ruptura

t_c Tempo de contato

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

V Volume

v_e Velocidade espacial

ZTM Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 JUSTIFICATIVA	28
1.2 OBJETIVOS	30
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	30
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 BIOGÁS: DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	33
2.2 PROCESSO DE FORMAÇÃO DO BIOGÁS: DIGESTÃO ANAERÓBIA	35
2.2.1 <i>Formação de H₂S durante a digestão anaeróbia</i>	36
2.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM ATERRO SANITÁRIO	38
2.4 IMPUREZAS DO BIOGÁS E SUAS CONSEQUÊNCIAS ...	39
2.4.1 <i>Problemas relacionados à presença de H₂S no biogás</i> ...	41
2.5 FORMAS DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS	42
2.6 REQUISITOS DE QUALIDADE DO BIOGÁS.....	43
2.6.1 <i>Requisitos de concentração de H₂S no biogás para fins energéticos</i>	45
2.7 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS	46
2.8 TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE H ₂ S DO BIOGÁS.....	49
2.8.1 <i>Remoção de H₂S durante a digestão anaeróbia</i>	50
2.8.1.1 Adição de cloreto de ferro no digestor.....	51
2.8.1.2 Adição de oxigênio no digestor: micro-oxigenação.....	52
2.8.2 <i>Remoção de H₂S após a digestão anaeróbia</i>	53
2.8.2.1 Absorção física.....	54
2.8.2.2 Absorção química	54
2.8.2.3 Processos biológicos	55
2.8.2.4 Separação por membranas.....	57
2.8.2.5 Processos de adsorção.....	58
2.9 REMOÇÃO DE H ₂ S DE BIOGÁS COM ÓXIDO DE FERRO	60
2.9.1 <i>Reações de adsorção e regeneração de H₂S em óxido de ferro</i>	62
2.9.2 <i>Óxido de ferro</i>	63
2.9.2.1 <i>Óxido de ferro nanoestruturado</i>	64

2.9.2.2	Obtenção de óxido de ferro nanoestruturado a partir de resíduo da mineração.....	65
2.10	MECANISMOS DE ADSORÇÃO	65
2.10.1	<i>Adsorção em coluna de leito fixo</i>	67
2.11	ESTUDOS DE DESSULFURIZAÇÃO COM ÓXIDO DE FERRO EM ESCALA LABORATORIAL	70
2.12	REMOÇÃO DE H ₂ S DE BIOGÁS COM ÓXIDO DE FERRO (ESCALA REAL).....	76
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1	DESCRIÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	82
3.2	DESCRIÇÃO DO SISTEMA PILOTO	83
3.3	TESTES PRELIMINARES (1ª ETAPA)	86
3.4	TESTES DE ADSORÇÃO (2ª ETAPA)	87
3.4.1	<i>Efeito da velocidade espacial na saturação do OFN</i>	88
3.4.2	<i>Influência da altura do leito adsorvente na estabilização inicial do processo adsortivo</i>	89
3.4.3	<i>Relação entre tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial</i>	90
3.4.4	<i>Influência do diâmetro do reator na eficiência de adsorção</i> 90	
3.4.5	<i>Efeito da concentração inicial de H₂S na capacidade de adsorção do OFN</i>	91
3.4.6	<i>Efeito da umidade do gás no processo adsortivo</i>	92
3.5	TESTE DE REGENERAÇÃO (3ª ETAPA).....	93
3.6	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DESSULFURIZAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO	95
3.6.1	<i>Análise dos dados gerados nos ensaios</i>	95
3.6.2	<i>Curvas de ruptura</i>	95
3.6.3	<i>Balço de massa de H₂S</i>	96
3.6.4	<i>Capacidade de adsorção do material</i>	97
3.6.5	<i>Viabilidade de regeneração do óxido de ferro</i>	98
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO (4ª ETAPA)	98
3.7.1	<i>Análise de área superficial BET</i>	99
3.7.2	<i>Tamanho e morfologia</i>	99
3.7.3	<i>Composição química</i>	100
3.8	PARÂMETROS PARA O DIMENSIONAMENTO DE UNIDADE DE DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS COM OFN...101	
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103

4.1	TESTES PRELIMINARES	103
4.2	DESEMPENHO DO ÓXIDO DE FERRO NA REMOÇÃO DE H ₂ S	104
4.2.1	<i>Efeito da velocidade espacial na saturação do OFN</i>	104
4.2.2	<i>Efeito da altura do leito adsorvente na estabilidade inicial do processo adsorativo</i>	109
4.2.3	<i>Relação entre tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial.....</i>	111
4.2.4	<i>Efeito do diâmetro do reator na eficiência de remoção de H₂S</i>	115
4.2.5	<i>Efeito da concentração inicial de H₂S na capacidade de adsorção do OFN.....</i>	118
4.2.6	<i>Influência da umidade do gás no processo adsorativo....</i>	122
4.2.7	<i>Avaliação da capacidade de adsorção de H₂S no ponto de ruptura do OFN</i>	124
4.3	VIABILIDADE DE REGENERAÇÃO DO OFN.....	127
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE OFN	129
4.4.1	<i>Propriedades físicas</i>	129
4.4.2	<i>Propriedades morfológicas</i>	130
4.4.3	<i>Propriedades químicas</i>	132
4.5	PARÂMETROS PARA DIMENSIONAMENTO DE FILTRO COM OFN APLICADO À DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO	135
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	139
5.1	RECOMENDAÇÕES	140
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	APÊNDICE A – Conversão de unidades de concentração: ppmv para mg/m³.....	155
	APÊNDICE B – Comparação entre o efeito parede das colunas avaliadas.....	157
	APÊNDICE C – Determinação do volume de adsorvente necessário e das dimensões da coluna de adsorção para filtros com OFN	159

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia no mundo está crescendo rapidamente, e cerca de 88% desta demanda ainda é suprida por combustíveis fósseis (WEILAND, 2010). Este cenário é alarmante no que diz respeito à poluição do ar e às mudanças climáticas, já que a queima destes combustíveis é a principal contribuição para as altas concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera. Tendo em vista que os combustíveis fósseis são finitos e sua utilização degrada o meio ambiente, esforços devem ser orientados na busca de novas fontes de energia, que sejam adequadas ao desenvolvimento sustentável dos países. Neste contexto, o biogás é uma fonte potencial de energia renovável e uma alternativa competitiva em relação à sua eficiência e aos seus impactos ambientais (PERSSON e WELLINGER, 2006).

O biogás é um combustível formado durante a degradação anaeróbia da matéria orgânica, e suas principais fontes primárias de produção incluem aterros sanitários, estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial, digestores de resíduos animais e vegetais. Cerca de 98% do volume do biogás é tipicamente composto por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Outros componentes, tais como vapor d'água, nitrogênio (N_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e traços orgânicos, estão presentes em pequenas quantidades (PROBIOGAS, 2010).

A produção e utilização do biogás têm diversas vantagens, sendo que as principais se constituem na possibilidade de obtenção de energia limpa a partir do tratamento de resíduos, na sua utilização como substituto aos combustíveis fósseis e no seu relativo poder calorífico ($21,5 \text{ MJ.m}^{-3}$) (PETERSSON e WELLINGER, 2009). Além disso, o aproveitamento do biogás contribui para a mitigação do efeito estufa, visto que a queima deste combustível renovável libera menos poluentes que os combustíveis fósseis e, ainda, evita a liberação de metano, que possui potencial de aquecimento global 21 vezes superior ao gás carbônico (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

O biogás é uma fonte de energia versátil que pode ser empregada na geração de eletricidade e calor, como combustível para veículos, como fonte de hidrogênio para células a combustível, ou ainda ser introduzido na rede de gás natural. Entretanto, o uso do biogás como fonte de energia encontra-se limitado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e que acarretam dispendiosos custos de manutenção e interrupções na operação, o que, conseqüentemente, diminui os benefícios associados à valorização deste gás (WEILAND, 2010).

É importante, portanto, incluir etapas de purificação do biogás antes do processo final de seu aproveitamento energético, sendo que os principais parâmetros que precisam ser controlados são: umidade, H_2S , CO_2 , compostos halogenados e siloxanos (LINDBERG e WELLINGER, 2006; RASI et al., 2011). Mesmo em baixas concentrações, estes compostos têm efeitos deletérios sobre o meio ambiente, a saúde humana e os equipamentos de conversão de energia. O sulfeto de hidrogênio é o mais perigoso, tóxico e corrosivo entre eles, e a sua remoção é uma necessidade para qualquer eventual utilização do biogás (MONTELEONE et al., 2011).

Nos últimos anos, estudos sobre a purificação de biogás têm sido conduzidos no âmbito do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina - PPGEA/UFSC (MERCADO, 2010; BONATTO, 2013; BECKER, 2013). Estes estudos, bem como este trabalho, fazem parte do projeto “Desenvolvimento de soluções tecnológicas a partir do biogás produzido em sistemas de tratamento de esgotos e aterros sanitários para geração de energia elétrica”, o qual é desenvolvido por nove universidades brasileiras, incluindo a UFSC, e é financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos). Como forma de dar continuidade às pesquisas sobre purificação de biogás, este trabalho visa a avaliar o uso de óxido de ferro nanoestruturado na remoção de H_2S para aplicação na dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário.

1.1 JUSTIFICATIVA

A energia proveniente do biogás vem ganhando importância ao lado de outras fontes renováveis, contribuindo para a redução do consumo de combustíveis fósseis e da emissão de gases de efeito estufa. Como é obtido a partir da degradação anaeróbica de resíduos, o biogás representa uma alternativa interessante não só do ponto de vista ambiental, como também econômico, podendo trazer benefícios para ambos os setores de energia e saneamento.

No Brasil, segundo a Empresa de Pesquisa Energética (BEN, 2014), as fontes renováveis são bastante expressivas e alcançam 40% da matriz energética. No entanto, a oferta de energia hidráulica, principal fonte renovável adotada no país, vem sendo ameaçada pelas condições hidrológicas desfavoráveis nos últimos anos. Assim, frente à iminente crise energética, faz-se necessária a constituição de uma matriz de energia mais diversificada, com a participação de outras fontes renováveis, incluindo-se o uso do biogás de forma mais representativa.

O potencial de produção de energia a partir de biogás no Brasil é bastante significativo, especialmente devido à grande quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados, que chegou a 209,3 mil toneladas por dia em 2013 (ABRELPE, 2013-a). Como a principal destinação de resíduos no país são os aterros sanitários, é relevante a potencialidade de produção de energia nesses locais. Segundo o “Atlas Brasileiro de Emissões de GEE e potencial energético na destinação de resíduos sólidos” (ABRELPE, 2013-b), a geração de eletricidade pelos aterros sanitários no Brasil poderia atingir mais de 280 MW, volume suficiente para abastecer uma população de cerca de 1,5 milhão de pessoas.

Verifica-se que, embora haja um alto potencial de geração de biogás, são relativamente poucos os projetos de aproveitamento deste gás em operação no Brasil. O país apresenta apenas 23 usinas em aterros sanitários, com capacidade total de 80 MW. A maior produção ocorre no estado de São Paulo, que é responsável por mais de 50% da produção brasileira. É neste estado que se encontram as duas maiores usinas de biogás do Brasil, instaladas nos aterros sanitários de Bandeirantes (20MW) e São João (21MW) (ANEEL, 2014).

As principais dificuldades encontradas dizem respeito à viabilidade técnica e econômica e aos problemas operacionais do sistema de conversão do biogás em energia, indicando que há espaço para o aperfeiçoamento tecnológico e o emprego dessa fonte renovável. Ao mesmo tempo, no que tange à pesquisa brasileira na área, os incentivos são recentes e ainda pouco expressivos, tendo como resultado um número reduzido de trabalhos científicos sobre a recuperação eficiente de energia a partir do biogás. Deste modo, é preciso um esforço nacional no sentido de desenvolver tecnologias economicamente viáveis, potencializando a utilização do biogás no país.

Para o aproveitamento energético do biogás, a remoção de sulfeto de hidrogênio (dessulfurização) é um ponto crucial, uma vez que evita a corrosão de equipamentos de conversão de energia, reduzindo os custos de manutenção e operação do sistema, além de minimizar os teores de poluentes do gás de combustão. Existem muitas técnicas para a remoção de H_2S de biogás, entretanto, algumas desvantagens - como o alto custo e a alta produção de resíduos - ainda são recorrentes na maioria dessas técnicas. Assim, o estudo de novas tecnologias para remoção de H_2S é fundamental para contribuir com a viabilidade técnica, econômica e ambiental da valorização energética do biogás.

A adsorção é o método mais comumente aplicado quando há a necessidade de baixos níveis de H_2S no biogás. Em geral, o carvão

ativado tem provado ser a alternativa mais eficiente para adsorção, porém seu alto custo leva a busca de materiais mais acessíveis, com elevada área superficial e capazes de remover poluentes. Neste contexto, os óxidos de ferro são potenciais adsorventes para a dessulfurização, devido ao seu baixo custo e bom desempenho adsorvente, associados à sua fácil obtenção na natureza.

A aplicação de nanopartículas de óxido de ferro no desenvolvimento de novos adsorventes para remoção de H_2S de correntes gasosas vem sendo recentemente pesquisada (FAN et al., 2013-a; LIU et al., 2013; ZHANG et al., 2013). A maior área superficial destes materiais propicia o aumento na potencialidade de remoção de H_2S , o aumento da vida útil do leito e, por conseguinte, a redução de resíduos gerados. Além de apresentar essas vantagens, o óxido de ferro nanoestruturado a ser estudado neste trabalho é fabricado a partir de resíduos da mineração de carvão, de modo que se constitui numa alternativa sustentável para a remoção de H_2S .

Em face dos benefícios levantados, a avaliação do desempenho do óxido de ferro nanoestruturado (OFN) é necessária para a sua validação como uma tecnologia adequada na dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário. O estudo foi realizado em escala laboratorial, com o uso de gás sintético à baixa concentração de H_2S , definida com base na composição típica de biogás de aterro.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a aplicação de óxido de ferro nanoestruturado (OFN) na remoção de H_2S , visando ao estabelecimento de parâmetros para o dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho do óxido de ferro nanoestruturado na remoção de H_2S ;
- Avaliar a viabilidade de regeneração do óxido de ferro nanoestruturado;

- Definir parâmetros para o dimensionamento de uma unidade de remoção de H₂S de biogás, em escala real, através da adsorção em óxido de ferro nanoestruturado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados aspectos relacionados ao biogás e à remoção de H_2S , que compõem o embasamento teórico necessário para a execução deste trabalho. Considerou-se como relevante a busca de informações acerca dos seguintes itens: definição e caracterização do biogás; produção de biogás; formação de H_2S no biogás; impurezas do biogás; tecnologias de conversão de biogás em energia; processos de purificação de biogás, com ênfase na remoção de H_2S ; adsorção de H_2S em óxido de ferro; características do óxido de ferro e nanopartículas de óxido de ferro; mecanismos de adsorção; além de estudos em escala laboratorial e real sobre o tema.

2.1 BIOGÁS: DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Quando decomposta em meio anaeróbico, a matéria orgânica origina uma mistura gasosa chamada de biogás. Este processo é muito comum na natureza e ocorre, por exemplo, em pântanos, fundos de lagos, esterqueiras e no rúmen de animais ruminantes. A partir da degradação anaeróbia de resíduos de atividades humanas, o biogás pode ser produzido em estações de tratamento de esgoto, aterros sanitários, indústrias e digestores rurais (PROBIOGAS, 2010).

O biogás é composto principalmente de metano (40% - 75%) e dióxido de carbono (15% - 60%), mas contém ainda pequenas quantidades de vapor d'água (5 - 10%), sulfeto de hidrogênio (0,005 - 2%) e amônia (< 1%). Dependendo da origem do biogás, outros gases podem estar presentes, como é o caso do oxigênio (0 - 1%), monóxido de carbono (< 0,6%), nitrogênio (0 - 2%), siloxanos (0 - 0,02%) e compostos orgânicos voláteis (< 0,6%) (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O conteúdo energético do biogás é definido pela sua concentração de metano, sendo que 10% de CH_4 no gás seco corresponde a 1 $kWh.m^{-3}$ (PERSSON e WELLINGER, 2006). Em condições padrões de temperatura e pressão, o metano puro tem um poder calorífico de aproximadamente 34.300 $kJ.m^{-3}$. Já o biogás tem tipicamente entre 50-70% de metano e, portanto, seu valor calorífico varia entre 17.150 e 24.010 $kJ.m^{-3}$ (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

As propriedades gerais do biogás estão dispostas no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 – Propriedades gerais do biogás.

Propriedade	Valor
Limite de explosão	6 – 12 % de biogás em ar
Temperatura de ignição	650 – 750 °C
Pressão crítica	75 – 89 bar
Temperatura crítica	-82,5°C
Densidade normal	1,2 kg/m ³
Odor	Ovo podre
Massa molar	16,043 kg/kmol

Fonte: DEUBLEIN e STEINHAUSER (2008).

A composição e o conteúdo energético do biogás podem variar de acordo com o substrato orgânico e o processo através do qual este é produzido (PETERSSON e WELLINGER, 2009). O Quadro 2 apresenta a comparação entre os principais compostos de duas fontes de produção de biogás: aterro sanitário e biodigestor.

Quadro 2 – Composição de biogás de aterro sanitário e biogás de digestor.

Compostos	Biogás de aterro⁽¹⁾	Biogás de digestor⁽²⁾
Metano (vol-%)	40 - 60	60 - 70
Dióxido de carbono (vol-%)	25 - 50	30 - 40
Nitrogênio (vol-%)	3 - 15	0,2
Oxigênio (vol-%)	0 - 4	0
Sulfeto de hidrogênio (ppm)	0 - 200	0 - 4000
Amônia (ppm)	5	100

Fonte: (1) TERRAZA e WILLUMSEN (2009); (2) PETERSSON e WELLINGER (2009).

Em relação à concentração de metano, o biogás de aterro apresenta geralmente nível inferior ao biogás de digestor. O biogás de aterro contém maior concentração de nitrogênio (oriundo do ar que penetra no solo), enquanto suas concentrações de sulfeto de hidrogênio e amônia são bem inferiores às do biogás de digestor. Ainda comparando-se ao biogás de digestor, o gás de aterro possui um número maior de gases traços, tais como os compostos halogenados e os siloxanos (PETERSSON e WELLINGER, 2009).

A equivalência energética do biogás em relação a outros combustíveis é determinada a partir do poder calorífico e da eficiência

média de combustão (CARDOSO FILHO, 2001). A quantidade equivalente a 1Nm³ de biogás para alguns combustíveis é mostrada no Quadro 3. Com 1Nm³ de biogás, obtém-se a energia equivalente à de 0,61 l de gasolina ou 0,45 l de GLP (Gás liquefeito de Petróleo).

Quadro 3 – Equivalência de 1Nm³ de biogás em relação a outros combustíveis.

Combustível	Quantidade equivalente a 1Nm³ de biogás
Carvão vegetal	0,8 kg
Lenha	1,5 kg
Óleo Diesel	0,55 l
Gasolina Amarela	0,61 l
GLP	0,45 l
Álcool carburante	0,80 l
Carvão mineral	0,74 kg

Fonte: CARDOSO FILHO (2001).

2.2 PROCESSO DE FORMAÇÃO DO BIOGÁS: DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico de degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio livre, em que organismos anaeróbios específicos agem em diferentes rotas metabólicas. Estes microrganismos transformam a matéria orgânica complexa em compostos mais simples, como o gás metano (CH₄) e o gás carbônico (CO₂), principais constituintes do biogás (METCALF e EDDY, 2003).

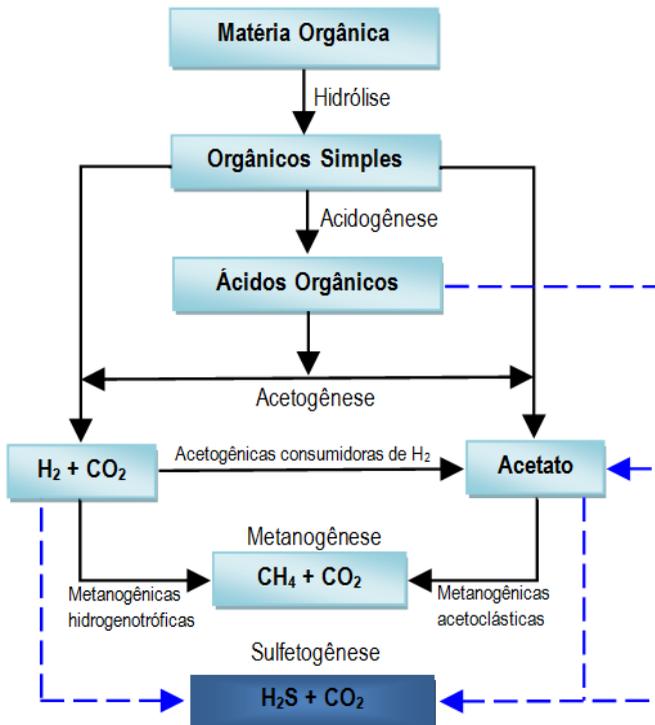
As diferentes rotas metabólicas da digestão anaeróbia podem ser divididas em 4 etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Durante a hidrólise, moléculas de longas cadeias são quebradas em moléculas menores. Os produtos da hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas (acidogênicas), sendo convertidos em compostos mais simples, como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico e hidrogênio. As bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário que produz substratos para as metanogênicas, tais como o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato. Na metanogênese, ocorre a formação de metano e dióxido de carbono, que compõem o biogás (CHERNICHARO, 2007).

O processo de digestão anaeróbia tem sido utilizado com sucesso no tratamento de efluentes industriais e domésticos, estabilização de lodo de efluentes, bem como no manejo de aterros sanitários, permitindo a reciclagem de nutrientes e a produção de biogás (METCALF e EDDY, 2003).

2.2.1 Formação de H_2S durante a digestão anaeróbia

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é produzido durante a digestão anaeróbia, especialmente quando substratos ricos em proteínas ou compostos contendo enxofre são utilizados. Com a presença de sulfato, muitos dos compostos intermediários da digestão anaeróbia, incluindo ácidos orgânicos, acetato e hidrogênio, são utilizados pelas bactérias sulfato-redutoras em uma rota metabólica denominada sulfetogênese (Figura 1) (CHERNICHARO, 2007).

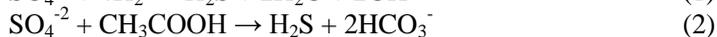
Figura 1 – Digestão anaeróbia com sulfetogênese.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Em condições anaeróbias, o sulfato é usado como um acceptor de elétron e por isso se reduz a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Dois grupos de BRS são responsáveis pela redução: as oxidantes incompletas e as oxidantes completas. O primeiro grupo oxida compostos somente até o acetato, enquanto o segundo converte os substratos orgânicos a CO_2 . Em ambos os processos, a meia-reação de redução transforma SO_4^{-2} em S^{-2} , produzindo o sulfeto de hidrogênio (APPELS et al., 2008).

As bactérias sulfato-redutoras são capazes de utilizar acetato e hidrogênio e, por isso, competem com as metanogênicas pelos mesmos substratos disponíveis. As Equações 1 e 2 abaixo expressam as reações de redução de sulfato a partir de hidrogênio e acetato, com a formação de H_2S (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).



De acordo com Deublein e Steinhauser (2008), o sulfeto de hidrogênio (H_2S) formado escapa como biogás ou permanece dissociado na forma de íon sulfídrico (HS^-) ou íon sulfeto (S^{-2}), sendo que este equilíbrio químico depende do valor do pH no meio. Se o pH está ácido, o sulfeto será volátil como H_2S . O HS^- é a forma predominante a um pH neutro, e S^{-2} é a forma predominante em um pH alcalino. A dissociação do sulfeto de hidrogênio ocorre segundo a reação abaixo (Equação 3).



Conforme o Quadro 4, dependendo da origem de produção, a concentração de H_2S no biogás pode variar de poucas centenas de ppm (partes por milhão) até 20.000 ppm. Segundo Deublein e Steinhauser (2008), a concentração de H_2S no biogás produzido a partir de esgoto doméstico pode chegar a 6.000 ppm, enquanto que, nos gases oriundos da digestão anaeróbia de resíduos animais, essa concentração varia entre 10 e 20.000 ppm. Em geral, a concentração de H_2S em biogás de aterro sanitário não ultrapassa 200 ppm (RASI et al., 2014).

Quadro 4 – Concentração de H₂S no biogás conforme a origem.

Origem	Concentração de H₂S (ppm)
Efluente sanitário	< 6.000 ⁽¹⁾
Dejetos animais	10 – 20.000 ⁽¹⁾
Aterro sanitário	< 200 ⁽²⁾

Fonte: (1) DEUBLEIN e STEINHAUSER (2008); (2) RASI et al. (2014).

2.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário, utilizado como destinação final de resíduos sólidos urbanos, é uma importante fonte mundial de biogás (RASI et al. 2014). Segundo a ABNT - NBR 8.419 (1992), o aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos é definido da seguinte forma:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores se for necessário.

No aterro sanitário, o processo de decomposição anaeróbia dos resíduos orgânicos produz o biogás, comumente denominado gás de aterro. Este processo envolve quatro fases, listadas a seguir (TERRAZA e WILLUMSEN, 2009).

Fase I: Aeróbia (poucas semanas)

Fase II: Anaeróbia não metanogênica (1 mês a 1 ano)

Fase III: Anaeróbia metanogênica (poucos meses a 2 anos)

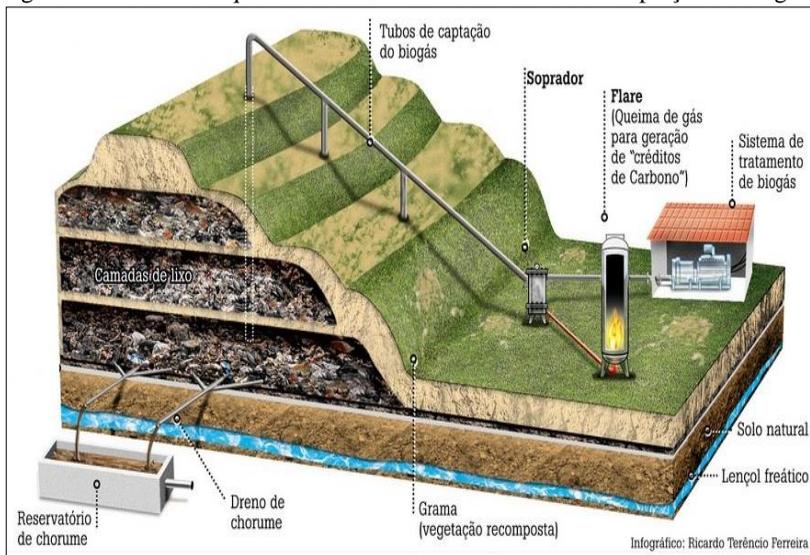
Fase IV: Anaeróbia metanogênica estacionária (10 a 50 anos)

A partir de 1 kg de resíduo orgânico degradado, obtém-se cerca de 2,0 m³ de biogás (com conteúdo de 50% de metano). A produção de biogás alcança a máxima capacidade após 3-8 anos e, normalmente, decresce depois dos 15-30 anos, quando a sua valorização energética não é mais rentável (TERRAZA e WILLUMSEN, 2009). A qualidade do gás de aterro depende do sistema microbiano, da quantidade e composição do substrato (resíduo), e de variáveis ambientais, tais como umidade, temperatura e pH. O biogás produzido é composto em grande

parte por metano e gás carbônico, com traços de outros gases, incluindo o sulfeto de hidrogênio (ESMAP, 2004).

Conforme o esquema da Figura 2, o aproveitamento do biogás se dá por um sistema de extração e um sistema de utilização. A captação consiste em tubos verticais perfurados ou canais, nos quais o gás produzido é coletado. O biogás é succionado do aterro por soprador ou por um compressor, que o direciona para a queima ou aproveitamento energético (ICLEI, 2009).

Figura 2 – Desenho esquemático de um aterro sanitário com captação de biogás.



Fonte: FERREIRA (2009).

2.4 IMPUREZAS DO BIOGÁS E SUAS CONSEQUÊNCIAS

O biogás possui uma série de diferentes impurezas que podem provocar muitos impactos e são, portanto, indesejáveis durante a sua valorização. As principais impurezas presentes no biogás constituem-se em H_2S , vapor d'água, CO_2 , siloxanos, compostos halogenados, amônia e material particulado (LINDBERG e WELLINGER, 2006; RASI et al., 2011).

Os compostos halogenados (tetracloroeto de carbono, clorobenzeno, clorofórmio e trifluormetano) estão frequentemente presentes em gás de aterro sanitário, e apenas raramente em biogás de

digestores e estações de tratamento de esgoto. Estes compostos são oxidados durante a combustão, e os produtos são corrosivos, especialmente na presença de água. Podem, também, iniciar a formação de dioxinas e furanos, se as condições de combustão forem favoráveis (PERSSON e WELLINGER, 2006). As concentrações de cloro e o flúor no biogás estão usualmente abaixo do limite de detecção de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

O gás de aterro sanitário, bem como o gás de estações de tratamento de esgoto, podem conter compostos de sílica voláteis, conhecidos como siloxanos. Estes compostos se originam a partir de diferentes produtos, tais como shampoo, detergentes e cosméticos. Durante a combustão, os siloxanos são convertidos em depósitos de silício inorgânico, que são prejudiciais por causar erosão ou bloqueio de peças (SOREANU et al., 2011).

Normalmente, a amônia (NH_3) está presente no biogás em pequenas quantidades, no entanto, altas concentrações deste composto podem ser encontradas. Em contato com a água, a amônia é convertida em compostos corrosivos. Além deste fator, a combustão de biogás com amônia provoca a formação de óxidos nitrosos (NO_x), reconhecidos pelo elevado poder de poluição na atmosfera (PERSSON e WELLINGER, 2006).

O dióxido de carbono (CO_2) não representa propriamente uma impureza no biogás. Este composto apenas dilui o conteúdo energético, no entanto, não tem significativo impacto no uso do biogás. Somente para a conversão de biogás a biometano, a sua remoção é essencial (LINDBERG e WELLINGER, 2006).

Uma variedade de compostos de enxofre pode fazer parte da composição do biogás, tais como sulfetos, dissulfetos e mercaptanas. O principal composto de enxofre é o sulfeto de hidrogênio, sendo o contaminante mais importante presente no biogás. Sabe-se que os compostos de enxofre oxidados (sulfatos) são corrosivos na presença de água, podendo afetar compressores, tanques de armazenamento e máquinas (PERSSON e WELLINGER, 2006).

O Quadro 5 apresenta o resumo dos impactos causados pelas principais impurezas do biogás descritas anteriormente, além dos impactos de outros compostos indesejáveis, como vapor d'água, poeiras, partículas e oxigênio.

Quadro 5 – Impurezas do biogás e suas consequências.

Impureza	Possível impacto
Vapor d'água	Formação de substâncias corrosivas com H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ .
Poeira e partículas	Entupimento de peças.
H ₂ S	Corrosão de peças, alta toxicidade, formação de SO ₂ e SO ₃ .
CO ₂	Baixo poder calorífico.
Siloxanos	Entupimento e erosão de peças.
Amônia	Corrosão quando dissolvida em água.
Oxigênio (O ₂)	Alta concentração de O ₂ no biogás é explosiva.
Compostos halogenados	Corrosão em máquinas de combustão.

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011).

2.4.1 Problemas relacionados à presença de H₂S no biogás

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é considerado o principal poluente do biogás formado durante a digestão da matéria orgânica. Este composto é um gás incolor, de cheiro desagradável característico e extremamente tóxico. O H₂S é bastante inflamável, com temperatura de auto-ignição de 260°C, e limite inferior de explosividade igual a 4,3% no ar (MAINIER e VIOLA, 2005). O limite de percepção olfativo é inferior a 1 ppm de H₂S, sendo que este gás é ofensivo mesmo em concentrações muito baixas (3 a 5 ppm). Em concentrações atmosféricas superiores a 300 ppm, pode ser letal dependendo do tempo de exposição (WANG, 2008).

O sulfeto de hidrogênio, devido à sua toxicidade, é capaz de irritar os olhos, atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode ser letal em minutos (MAINIER e VIOLA, 2005). O Quadro 6 mostra a ação fisiológica do H₂S no organismo humano.

Quadro 6 – Efeitos do H₂S nos seres humanos.

Concentração H₂S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER e VIOLA (2005).

Além de ser tóxico e gerar problemas de odor ao redor das instalações onde o biogás é produzido, o sulfeto de hidrogênio é um gás altamente solúvel e causa corrosão, reduzindo o tempo de vida dos equipamentos (DÍAZ et al., 2011). O H₂S é reativo com a maioria dos metais, e sua reatividade é aumentada com a concentração, a pressão, a presença de água e a elevação da temperatura (APPELS et al., 2008).

O impacto direto do H₂S nos sistemas de conversão de energia se constitui na corrosão de compressores, tanques de estocagem do gás e máquinas (RYCKEBOSCH et al., 2011). Ademais, este composto não é desejado na recuperação de energia, uma vez que pode ser convertido em compostos altamente corrosivos e tóxicos (SO₂ e H₂SO₄). O dióxido de enxofre (SO₂), formado na combustão do biogás com H₂S, combina com vapor d'água produzindo ácido sulfúrico, o qual corrói tubos de escape dos queimadores, lâmpadas de gás e motores (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

2.5 FORMAS DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS

O biogás é um excelente combustível para um grande número de aplicações energéticas e pode ser usado também como matéria-prima na indústria química. Quando sua qualidade é aprimorada por processos de purificação, este combustível pode ser adotado em todas as tecnologias desenvolvidas para o gás natural (LINDBERG e WELLINGER, 2006).

Existem três formas básicas em que o biogás pode ser aproveitado energeticamente:

- Produção de calor;
- Produção de eletricidade/ cogeração;
- Conversão a biometano.

A produção de calor a partir do biogás é dada pelo uso de caldeiras, sendo mais comumente adotada em pequenas usinas de biogás. Esta é uma tecnologia muito usada devido a seu baixo custo e sua simples operação (LINDBERG e WELLINGER, 2006). Entre as tecnologias mais utilizadas para a conversão elétrica de biogás, destacam-se os motores de combustão interna (Ciclo Otto) e as microturbinas. O motor ciclo Otto é o equipamento mais empregado na queima do biogás, devido ao maior rendimento elétrico e menor custo quando comparado às outras tecnologias (ICLEI, 2009). Já as microturbinas apresentam baixo custo de manutenção, além de baixo nível de emissões de NOx, conforme demonstrado no Quadro 7 (PECORA, 2006).

Quadro 7 – Características das tecnologias mais usuais na conversão de biogás em energia elétrica.

Tecnologia	Potência	Rendimento	Emissões de NOx
Motores a gás	30 kW – 20 MW	30% – 40%	250 ppm – 3.000 ppm
Turbinas a gás	500 kW – 150 MW	20% – 30%	35 ppm – 50 ppm
Microturbinas	30 kW – 100 kW	24% – 28%	< 9 ppm

Fonte: PECORA (2006).

Nos últimos anos, o biogás também passou a ser aplicado na geração de energia elétrica em células a combustível (SPRENGER, 2009). Ainda, o enriquecimento do biogás a biometano está sendo alvo de interesse para utilização deste gás como combustível veicular e substituto do gás natural (PERSSON e WELLINGER, 2006).

2.6 REQUISITOS DE QUALIDADE DO BIOGÁS

As tecnologias de aproveitamento energético do biogás apresentam diferentes requisitos em relação à qualidade deste gás. Os requisitos são estabelecidos com base na concentração máxima de cada impureza, que permita a adequada utilização do biogás nos equipamentos de conversão de energia ou como combustível. Para

utilização energética, os principais requisitos de qualidade do biogás podem ser resumidos conforme o Quadro 8.

Quadro 8 – Principais requisitos de qualidade do biogás para fins energéticos.

Aproveitamento energético	Requisitos
Aquecimento (caldeiras) ⁽¹⁾	H ₂ S < 1000ppm.
Motores de combustão interna ^{(2) (3)}	Remoção de umidade; H ₂ S < 130ppm; Siloxanos < 5 mg/m ³ .
Microturbinas ⁽²⁾	Remoção de umidade; Siloxanos < 0,03 mg/m ³ .
Células a combustível de carbonato fundido ^{(1) (2)}	Remoção de umidade; H ₂ S < 0,1 ppm; halogênios < 1ppm; Siloxanos < 100ppb.
Conversão a biometano ⁽¹⁾	Remoção de umidade; H ₂ S < 3,5ppm; CH ₄ > 95%; CO ₂ < 2%.

Fonte: (1) RASI et al. (2011); (2) SOREANU et al. (2011); (3) DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008.

No caso de caldeiras, é recomendada a redução do nível de sulfeto de hidrogênio para abaixo de 1.000 ppm, o que significa, em muitos casos, que o biogás pode ser usado diretamente sem nenhum tipo de tratamento. Além do H₂S, a presença de amônia (>100ppm) e siloxanos (>5 mg.m⁻³) também representam um problema a motores de combustão interna (RASI et al., 2011; SOREANU et al., 2011). Para microturbinas, a concentração de siloxanos não deve ultrapassar 0,03 mg.m⁻³ (SOREANU et al., 2011).

Em outras aplicações, como combustível veicular e injeção na rede de gás natural, requisitos mais restritos são estabelecidos em diversos países. Dependendo do país, é recomendado que o conteúdo de dióxido de carbono esteja abaixo de 2-6%. Máximas concentrações também são estabelecidas para sulfeto de hidrogênio (5-23 mg.m⁻³), amônia (<20 mg.m⁻³), poeira e partículas (<5 mg.m⁻³), compostos halogenados (<10 mg.m⁻³) e siloxanos (0,03-28 mg.m⁻³) (RASI et al., 2011). No Brasil, segundo a Portaria 128/2001 da ANP (Agência Nacional de Petróleo), a porcentagem mínima de metano no gás para uso veicular deve ser de 86% e máxima de CO₂ de 5% (ICLEI, 2009).

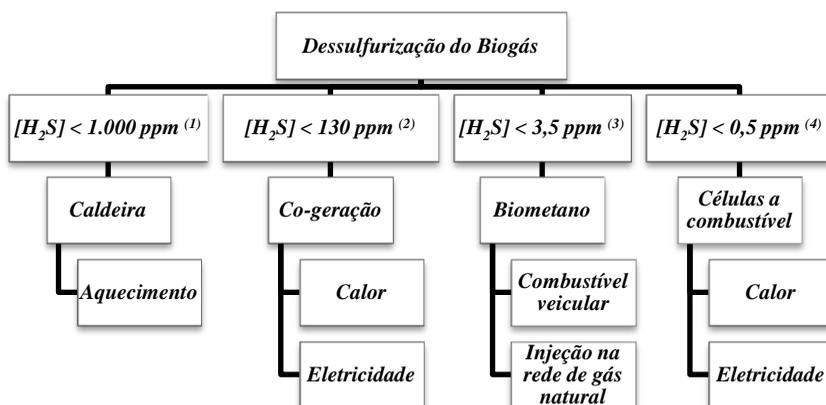
Para células a combustível, o conteúdo de CO₂ não é necessariamente limitado, no entanto, os limites de compostos traços são ainda mais rigorosos que em outras aplicações. Por exemplo, em célula a combustível de carbonato fundido, os limites tolerados têm sido estabelecidos para partículas (<100 ppm), compostos halogenados (<0,1

ppm), amônia (<0,1 ppm), siloxanos (<100ppb); sulfeto de hidrogênio (<0,1 ppm), COS, CS₂ e mercaptanas (<1 ppm) (RASI et al., 2011; SOREANU et al., 2011).

2.6.1 Requisitos de concentração de H₂S no biogás para fins energéticos

A qualidade do biogás depende fortemente do tipo de utilização, e o sulfeto de hidrogênio (H₂S) tem grande influência quando os diferentes usos do biogás são considerados, devido, principalmente, aos problemas de corrosão que este composto causa nas instalações de conversão de energia (WEILAND, 2010). A Figura 3 apresenta os principais usos do biogás e os limites estabelecidos de H₂S para cada um deles.

Figura 3 – Concentrações limites de H₂S no biogás por tipo de aplicação.



Fonte: (1) RASI et al., 2011. (2) DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008. (3) PERSSON e WELLINGER, 2006. (4) MONTELEONE et al., 2011.

Para o uso em caldeiras, os requisitos de qualidade do biogás são principalmente avaliados em relação ao H₂S, e recomenda-se que a concentração deste não ultrapasse 1.000 ppm (RASI et al., 2011). Segundo Deublein e Steinhauser (2008), a máxima concentração permitida de H₂S deve ser 130 ppm, quando o biogás é aplicado na produção combinada de calor e eletricidade (motores de combustão

interna). Para aplicação como combustível veicular e injeção na rede de gás natural, maiores restrições são feitas. Nestes casos, conforme Persson e Wellinger (2006), o conteúdo não deve ultrapassar 3,5 ppm. Em células a combustível de carbonato fundido, o limite de tolerância estabelecido é 0,5 ppm de H_2S , a fim de garantir a segurança no processo (MONTELEONE et al., 2011).

2.7 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS

Os sistemas de tratamento de biogás são desenvolvidos para corrigir as suas propriedades naturais ao reduzir o teor dos gases indesejáveis, de forma que o combustível atenda aos requisitos estabelecidos para cada aplicação energética e, assim, seja aproveitado de maneira mais produtiva e eficiente. O tratamento do biogás pode ter como objetivo: (1) a purificação, na qual os componentes traços perigosos são removidos (água, H_2S , siloxanos, compostos halogenados, etc.); (2) o enriquecimento, no qual o CO_2 é removido para produção de um gás com alto teor de metano, usualmente contendo 95-97% de CH_4 e 1-3% de CO_2 (BAUER et al., 2013).

Geralmente, métodos de condensação são usados como a primeira etapa nos sistemas de purificação de biogás. Este processo previne o contato de água com compressores, tubulações, dentre outras partes da usina de biogás e, desta forma, a corrosão é evitada. As principais técnicas de remoção de umidade do biogás são adsorção em alumina ou zeólitas e refrigeração. Outro processo que ocorre na primeira etapa de purificação é a remoção de partículas e poeiras por filtros mecânicos (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Por ser o principal poluente do biogás, o sulfeto de hidrogênio deve ser removido para qualquer tipo de uso. As concentrações de H_2S podem ser reduzidas no próprio digestor, em unidade de tratamento separada, ou juntamente com a remoção de CO_2 (PETERSSON e WELLINGER, 2009). As técnicas mais comumente utilizadas incluem absorção em solução aquosa e adsorção em coluna de leito fixo (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Os siloxanos, presentes normalmente em gás de aterro e de estações de tratamento de esgoto, podem ser removidos por: resfriamento do gás; por adsorção em carvão ativado, gel de sílica e alumina ativada; ou por absorção em misturas líquidas de

hidrocarbonetos. Siloxanos também podem ser separados do biogás durante a remoção de sulfeto de hidrogênio (SOREANU et al., 2011).

Os compostos halogênicos existem principalmente em gás de aterro sanitário e podem causar corrosão. O principal método para sua remoção é a adsorção em carvão ativado impregnado, em que as grandes moléculas dos compostos halogenados são adsorvidas, enquanto as moléculas menores (metano e dióxido de carbono) continuam no fluxo gasoso (PERSSON, 2003).

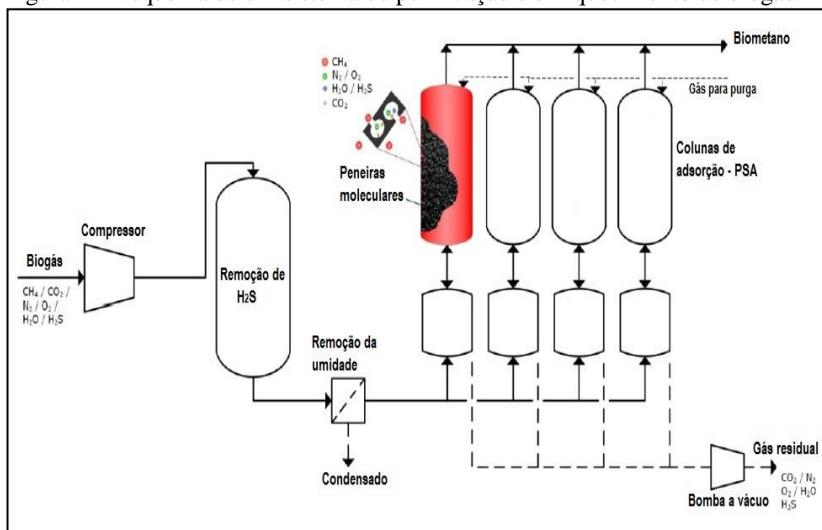
Outros compostos indesejáveis podem estar presentes no biogás, como é o caso do nitrogênio e o oxigênio. Estes gases podem ser removidos por adsorção em carvão ativado, peneiras moleculares ou membranas. O oxigênio e o nitrogênio também podem ser removidos em processos de dessulfurização (remoção de H_2S), ou em alguns processos de enriquecimento de biogás. Ambos compostos são difíceis de serem removidos e, por isso, devem ser evitados durante a produção de biogás, ao menos que este gás seja usado em motores e caldeiras (PETERSSON e WELLINGER, 2009). Pode-se encontrar, ainda, a amônia no biogás, mesmo que em baixas concentrações. Este composto é removido indiretamente pela condensação da água e em processos de lavagem com água para separação de CO_2 (PERSSON, 2003).

Além dos compostos supracitados, o dióxido de carbono também deve ser removido do biogás no processo de enriquecimento a biometano. Os métodos mais adotados para remoção de CO_2 incluem torre de lavagem (absorção em água) e adsorção por balanço de pressão (Pressure Swing Adsorption - PSA). Também, outros processos de absorção e tecnologia de membranas são usados (RASI et al., 2011).

Na Figura 4, apresenta-se o desenho esquemático de um sistema de purificação (remoção de H_2S e umidade) e enriquecimento de biogás (PSA). Segundo Warren (2012), a tecnologia de PSA (Adsorção por balanço de pressão) é a mais utilizada na Europa para transformação de biogás em biometano. Com o PSA, o dióxido de carbono é separado pela adsorção em zeólitas ou carvão ativado em diferentes níveis de pressão. Estes materiais também adsorvem H_2S , no entanto, a adsorção do CO_2 torna-se irreversível quando o H_2S está presente. Assim, o H_2S deve ser removido em uma etapa precedente. A umidade também é anteriormente removida para evitar danos no processo de adsorção (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O resumo dos métodos de remoção das principais impurezas do biogás é apresentado no Quadro 9.

Figura 4 – Esquema de um sistema de purificação e enriquecimento de biogás.



Fonte: Adaptado de Zhao et al. (2010).

Quadro 9 – Métodos de remoção das principais impurezas do biogás.

Impureza	Método	Material
Umidade	Adsorção	Sílica gel; peneira molecular. ⁽¹⁾
	Absorção	Selexol; etileno glicol. ⁽¹⁾
	Refrigeração	Refrigerador a 2 °C. ⁽¹⁾
Sulfeto de hidrogênio	Remoção no digestor	Injeção de oxigênio; injeção de cloreto ferroso. ⁽²⁾
	Adsorção	Óxido de ferro; carvão ativado. ⁽²⁾
	Absorção	Água; amina; sais alcalinos. ⁽²⁾
	Separação por membrana	Membrana de fibra oca. ⁽¹⁾
Siloxano	Biológico	Filtro biológico. ⁽²⁾
	Adsorção	Carvão ativado; gel de sílica; peneiras moleculares. ⁽³⁾
	Refrigeração	Câmara de refrigeração. ⁽³⁾
	Absorção	Soluções orgânicas polares; ácidos fortes; bases fortes. ⁽³⁾
Compostos halogenados	Separação por membrana	Membrana de fibra oca. ⁽¹⁾
	Adsorção	Carvão ativado. ⁽²⁾

Fonte: (1) PERSSON, 2003. (2) RYCKEBOSCH et al., 2011. (3) SOREANU et al., 2011.

2.8 TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS

O alto nível de sulfeto de hidrogênio (H₂S) reduz a qualidade do biogás para produção de energia renovável, sendo a dessulfurização fundamental para prevenir os problemas de corrosão e evitar concentrações tóxicas de H₂S (LINDBERG e WELLINGER, 2006). Para a remoção de H₂S do biogás, vários métodos são aplicados e estudados atualmente, conforme o Quadro 10. Dependendo do método e do local de produção de biogás, essa remoção pode ocorrer durante ou após a digestão anaeróbia.

Quadro 10 – Métodos de remoção de H₂S.

Fase	Método	Vantagens	Desvantagens
Durante a digestão anaeróbia	Dosagem de ar/oxigênio no digestor	Baixo custo: baixa demanda de eletricidade e calor; Simples manutenção e operação.	Concentrações ainda altas de H ₂ S; Excesso de O ₂ /N ₂ no biogás implica em dificuldades de adicionais tratamentos; Alta dose de ar resulta numa mistura explosiva.
	Adição de FeCl ₃ /FeCl ₂ no digestor	Baixo custo: baixa demanda de eletricidade e calor; Simples manutenção e operação.	Baixa eficiência; Operação de alto custo; Mudanças no pH e temperatura podem não beneficiar a digestão; A dosagem correta é difícil.
	Óxido de ferro	Alta eficiência (>99%); Mercaptanas são também capturadas; Baixo investimento.	Sensível à água; Alto custo de operação; A regeneração tem risco de ignição; A superfície de reação reduz a cada ciclo.
	Absorção em água	Boa eficiência para baixas cargas de H ₂ S; CO ₂ é removido.	Operação de alto custo; Dificuldades técnicas.

Fase	Método	Vantagens	Desvantagens
Depois da digestão anaeróbia	Absorção química: NaOH e FeCl ₃	Baixa demanda de eletricidade; Menor volume do leite de absorção; Baixa perda de CH ₄ .	Investimento e operação de alto custo; Técnica difícil; Não regenerativa.
	Absorção química: Fe(OH) ₃ , Fe-EDTA	Alta eficiência; Baixo custo de operação; Baixo volume; Regenerativo; Baixa perda de CH ₄ .	Dificuldades técnicas; Regeneração através de oxigenação.
	Membranas	Alta eficiência de remoção (>98% é possível); CO ₂ é removido.	Manutenção e operação de alto custo; Técnica complexa.
	Processos biológicos	Alta eficiência de remoção (>97% é possível); Baixo custo operacional.	Não é suficiente para alcançar os níveis de H ₂ S exigidos para o aproveitamento energético; O ₂ /N ₂ no biogás diminuem a sua qualidade.
	Adsorção em carvão ativado	Alta eficiência (H ₂ S < 3ppm); Alta taxa de purificação; Baixa temperatura de operação; Técnica compacta; Suporta grandes cargas.	Alto custo de investimento e operação; Perda de metano; H ₂ O e O ₂ necessários para remover H ₂ S; H ₂ O pode diminuir a superfície de reação; Regeneração a altas temperaturas.

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011).

2.8.1 Remoção de H₂S durante a digestão anaeróbia

Para o caso de produção de biogás em biodigestores, o sulfeto de hidrogênio pode ser tratado diretamente no tanque de digestão, principalmente, com a adição de cloreto de ferro ou oxigênio. Estes métodos são usados quando o biogás contém alta concentração de sulfeto de hidrogênio. Os processos durante a digestão são eficientes na

redução de altos níveis de enxofre, mas menos eficientes em alcançar um baixo e estável nível de enxofre no biogás (RASI et al., 2011).

2.8.1.1 Adição de cloreto de ferro no digestor

O cloreto de ferro pode ser dosado diretamente no digestor ou através do tanque de mistura afluenta. Este reage com o H₂S presente no biogás e forma FeS (sulfeto de ferro insolúvel). As reações de precipitação do sal de ferro podem ser escritas como segue nas Equações 4 e 5 (RYCKEBOSCH et al., 2011):



Devido à precipitação do FeS, a presença de H₂S no biogás é evitada. Este método é muito eficiente na redução de altas concentrações de H₂S, mas menos eficiente em obter um baixo nível necessário para células a combustível ou para injeção em gasoduto de gás natural. Concentrações abaixo de 100 ppm têm sido alcançadas com este método (RYCKEBOSCH et al., 2011), o que sugere que ele possa ser adotado para uso do biogás em caldeiras, motores e turbinas a gás.

No estudo em escala laboratorial realizado por Lar e Xiujin (2009), o reagente FeCl₃ foi usado para verificar a eficiência de remoção do H₂S produzido pela digestão anaeróbia de esterco de gado leiteiro. Resultados demonstraram que uma alta concentração de H₂S em forma de FeS pode ser removida do biogás usando dosagem de FeCl₃ em digestores. O estudo mostrou que a remoção de H₂S não é a única vantagem deste processo, ele também aumenta a produção de biogás em termos de conteúdo de metano. Portanto, a aplicação de cloreto férrico diretamente nos digestores em áreas rurais pode ser uma alternativa a unidades de pós-tratamento de H₂S, minimizando os custos e aumentando a eficiência na valorização energética do biogás.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de remoção de H₂S do biogás é combinar a adição de reagentes químicos, como o cloreto de ferro, e o pré-tratamento mecânico do lodo a ser digerido. Em estudos realizados por Dhar et al. (2011), a combinação de pré-tratamento mecânico do lodo e diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e cloreto ferroso (FeCl₂) ao lodo foi estudada para avaliar a diminuição do enxofre no biogás e no lodo digerido. Observou-se que, depois do tratamento mecânico, a redução de H₂S no biogás foi praticamente a mesma para todas as dosagens dos reagentes, o que

contribui para redução dos custos com produtos químicos. Ainda, a utilização do tratamento mecânico do lodo antes da digestão aumentou a produção de biogás em 8-10%. Assim, pode-se concluir que o pré-tratamento mecânico auxilia no aumento do rendimento e eficiência do tratamento químico para remoção do H₂S.

2.8.1.2 Adição de oxigênio no digestor: micro-oxigenação

Esta técnica está baseada na oxidação aeróbica do H₂S em enxofre elementar pela ação de um grupo especializado de microrganismos. A maioria destes microrganismos (*Thiobacillus*) são autotróficos e usam o CO₂ do biogás para atender suas necessidades de carbono. Devido ao fato que algumas bactérias responsáveis pela oxidação do sulfeto estão já presentes no lodo, a micro-oxigenação do biogestor é uma alternativa competitiva ao emprego de unidades adicionais para a remoção biológica do H₂S (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Uma pequena quantidade de O₂ (2-6%) é introduzida no sistema de biogás por uma bomba de ar, para que a reação da Equação 6 ocorra dentro do digestor (RYCKEBOSCH et al., 2011). Vale ressaltar que, sendo o biogás dissolvido no ar (a partir de 6%) uma mistura explosiva, questões de segurança têm que ser respeitadas para evitar uma superdose de ar.



Muitos digestores anaeróbios de resíduos agrícolas empregam processos introduzindo cerca de 4-6% de ar, relacionado à produção total de biogás, no *headspace* do digestor. Desta forma, as bactérias oxidantes de sulfeto se desenvolvem no digestor, alcançando concentrações de 200 ppm de H₂S no biogás efluente (WEILAND, 2010).

Estudos pilotos sugerem que a oxigenação moderada de biorreatores anaeróbios pode ser útil para a diminuição do nível de sulfeto no biogás (VAN DER ZEE et al., 2007). Os resultados de Díaz et al. (2011) mostram que a micro-oxigenação, numa taxa de 0,25 NL/L de lodo alimentado, obtém uma eficiência de remoção maior que 98%. Contudo, a concentração final de H₂S obtida foi cerca de 300 ppm, comprovando a necessidade de pós-tratamento de H₂S para a maioria das aplicações de conversão de energia.

A eficiência da micro-oxigenação para remover H_2S do biogás tem sido analisada a partir de diferentes parâmetros de controle do processo. Díaz et al. (2011) mostraram que a oxidação do H_2S é influenciada pela maneira de mistura (recirculação de lodo ou biogás) e pelo ponto de aplicação de oxigênio (*headspace* ou fase líquida). Enquanto a oxigenação com recirculação de lodo removeu apenas H_2S do biogás, o sulfeto dissolvido só foi removido quando a micro-oxigenação foi feita com recirculação de biogás (apesar de ter maior consumo de oxigênio). O trabalho também concluiu que a aplicação de oxigênio no *headspace* resultou em uma operação mais estável. Díaz et al. (2010) encontrou eficiências similares tanto para a adição de oxigênio quanto de ar, entretanto, o ar abaixou um pouco a concentração de metano no biogás, como consequência da diluição de nitrogênio. Entre 30% a 40% do oxigênio introduzido sob condições microaeróbias foram empregadas para a oxidação do sulfeto, enquanto o resto deixou o digestor com o biogás. Assim, a adição de oxigênio ou ar no digestor pode acarretar uma diminuição da qualidade do biogás.

O controle preciso das condições operacionais do processo é essencial para garantir uma boa eficiência de remoção de H_2S . Muitos estudos ainda estão sendo realizados no sentido de aumentar a eficiência deste método, já que, para atingir este objetivo, é necessário o conhecimento de todos os parâmetros envolvidos. Uma das incógnitas no processo é a microbiota responsável pela dessulfurização, a qual é ainda pouco conhecida. Há poucas informações na literatura sobre, por exemplo, quais bactérias oxidantes de sulfeto estão presentes e como eles crescem dentro do digestor. Os resultados de Kobayashi et al. (2012) indicam que o biofilme precisa estar localizado na parte mais baixa do *headspace*, perto do líquido do digestor de forma a manter condições ótimas para as bactérias. Ainda, segundo Weiland (2010), suportes de madeira devem ser pendurados no topo do digestor para garantir uma área superficial de fixação para os microrganismos, e aumentar a taxa de dessulfurização.

2.8.2 Remoção de H_2S após a digestão anaeróbia

Para o aproveitamento de biogás, a remoção de sulfeto de hidrogênio é normalmente realizada após a digestão anaeróbia. Os métodos mais aplicados e estudados atualmente envolvem processos físicos, químicos e biológicos.

2.8.2.1 Absorção física

Nos processos de absorção, a água é o mais comum solvente para lavagem contracorrente de biogás pré-comprimido (APPELS et al., 2008). Este método é aplicado para remoção de CO_2 e H_2S , tendo como princípio a absorção física que ocorre porque tanto o CO_2 como o H_2S são mais solúveis em água que o metano. O biogás é pressurizado e alimentado na parte inferior de uma coluna, enquanto água é alimentada no topo desta. A água contendo CO_2 e H_2S pode ser regenerada pela despressurização da água contaminada em outra coluna (ZHAO et al., 2010).

A absorção física em soluções apresenta grandes vantagens em relação à água pressurizada, tais como: maior quantidade de CO_2 e H_2S removida, colunas menores, menos demanda de água e energia. Entre os absorventes mais conhecidos, tem-se o éter dimetílico de polietilenoglicol, comercialmente denominado Selexol, porque consiste em um composto não tóxico e não corrosivo (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Segundo Ryckebosch et al. (2011), a remoção de H_2S ocorre por absorção física quando a concentração deste contaminante é inferior a 300 ppm. A absorção física apresenta, portanto, limitações na remoção de H_2S , obtendo-se baixa eficiência para grandes volumes de biogás, além de apresentar alto consumo de água e energia (ZHAO et al., 2010).

2.8.2.2 Absorção química

A absorção química envolve a formação de ligações químicas entre soluto e solvente, sendo que a regeneração do solvente, portanto, envolve a quebra destas ligações. Os solventes químicos podem ser soluções aquosas de aminas, soluções de sais alcalinos, ou soluções de ferro (ZHAO et al., 2010). Esses absorventes são atrativos, já que podem ser configurados com altas eficiências de remoção, e alguns ainda podem ser regenerados. As desvantagens envolvem perdas químicas, alta demanda energética e, por conseguinte, alto custo (ZICARI, 2003).

De acordo com Ryckebosch et al. (2011), a absorção química é realizada, principalmente, por: solução de NaOH (hidróxido de sódio), a qual reage com H_2S para formar Na_2S ou NaHS , que precipitam e não podem ser regenerados; solução de FeCl_2 , formando FeS que precisa ser removido; solução de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, resultando na formação de Fe_2S_3 , que pode ser regenerado por oxidação.

A absorção de H_2S em soluções de hidróxido de sódio tem sido investigada com a adição de agentes oxidantes, usualmente o peróxido de hidrogênio, para aumentar a seletividade do H_2S . Esta técnica se mostra favorável e estável mesmo em variações na qualidade e quantidade do biogás. Krischan et al. (2012) realizaram experimentos, em escala laboratorial, em uma coluna de lavagem contínua. O H_2S foi absorvido do gás por uma solução preparada com NaOH, bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Devido às reações irreversíveis de oxidação do H_2S dissolvido com H_2O_2 , altas eficiências de H_2S foram alcançadas. Em uma central de melhoramento de biogás, um piloto de purificação em escala industrial com uma vazão de $180m^3/h$ de biogás bruto apresentou uma média de eficiência de remoção de 97%, mesmo com altas flutuações no conteúdo de H_2S no biogás bruto.

Maia (2011) investigou a eficiência de absorção de H_2S em solução catalítica de Fe/EDTA para utilização energética do biogás. Foram realizados estudos experimentais com solução catalítica de Fe/EDTA e biogás sintético. O H_2S absorvido nesta solução catalítica participa de uma reação redox. Assim, o elemento enxofre no estado de oxidação 2- é convertido para o estado insolúvel S_0 , enquanto o cátion Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} . O S_0 , por ser insolúvel em água, permanece como uma fase sólida dispersa em solução. A solução de Fe/EDTA utilizada na absorção era filtrada para remover o enxofre sólido e regenerada para a forma Fe^{3+} por meio da oxigenação em uma segunda coluna de borbulhamento com ar em contracorrente com a solução. Os resultados do trabalho demonstraram que é possível eliminar totalmente o H_2S do biogás com a solução catalítica de Fe/EDTA em regime permanente com a regeneração da solução catalítica. O processo desenvolvido é, portanto, promissor para a aplicação na conversão do biogás em energia.

2.8.2.3 Processos biológicos

As tecnologias físicas e químicas para a remoção de H_2S são largamente mais empregadas em escala real, pois são bem consolidadas e possuem alta eficiência. No entanto, estas tecnologias geralmente apresentam alto custo de operação, requerem o uso de produtos químicos e a disposição de subprodutos, o que representa um dilema para o gerenciamento da valorização do biogás (KOBAYASHI et al., 2012). Neste sentido, os métodos biológicos são considerados soluções mais ambientalmente viáveis, já que eles necessitam de menores

temperaturas e pressões, e menor ou nenhum consumo de reagentes (SYED et al., 2006).

Os métodos biológicos de remoção de H_2S de biogás são similares à técnica de dessulfurização pela introdução de oxigênio ao tanque de digestão. Este processo forma enxofre elementar, como mostrado na reação (6) anteriormente apresentada, ou ainda outros compostos de enxofre. Para estas reações, segundo Deublein e Steinhäuser (2008), os microrganismos necessitam de carbono, sais inorgânicos (N, P, K) e alguns elementos traços (Fe, CO, Ni) como nutrientes.

A remoção biológica de H_2S do biogás é geralmente realizada por biofiltros, filtros percoladores e lavadores biológicos. O biofiltro consiste em um reator trifásico com um leito de filtração (materiais plásticos), onde o gás contaminado é continuamente adicionado, enquanto a solução nutriente é adicionada de forma descontínua. Antes de o biogás entrar no leito filtrante, 4 a 6% de ar é adicionado no biogás para que a oxidação do H_2S ocorra. O filtro percolador tem o mesmo princípio que o biofiltro, exceto pelo fato de que nesse o meio filtrante é continuamente alimentado pela solução nutritiva. Nos lavadores biológicos, o processo envolve dois estágios: primeiramente o H_2S é absorvido por um líquido constituído de soda caustica e nutrientes, e depois ocorre a oxidação do H_2S no líquido absorvente (SYED et al., 2006).

No caso do biofiltro e filtro percolador, o enxofre removido contendo nutrientes pode ser usado como fertilizante, já que não há adição de produtos químicos. A remoção de H_2S nestes processos pode chegar a 97%, contudo, somente para baixas cargas afluentes. Por este motivo, estas tecnologias são mais utilizadas no tratamento de odores, e não para a valorização energética do biogás (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

No tratamento biológico, é difícil o controle de todos os parâmetros de forma a manter uma concentração de H_2S baixa e estável exigida por equipamentos de conversão de energia. Alguns estudos estão focando no desenvolvimento de uma nova unidade de dessulfurização biológica, integrada ao digestor anaeróbio, para viabilizar o processo e aumentar sua eficiência (DUANGMANEE, 2009; RAMOS et al., 2013).

Ramos et al. (2013) elaboraram uma nova biotecnologia para a remoção de H_2S do biogás, em que as condições de dessulfurização presentes em digestores microaeróbios foram reproduzidos dentro de uma câmara externa chamada Unidade de Dessulfurização Microaeróbica. O lodo digerido oriundo do digestor piloto foi inoculado

na unidade e mostrou ser um eficiente meio de reação para a remoção de H_2S . Para aumentar a área suporte das bactérias, fios, tubos de plástico e tiras de papel foram amarradas numa grelha de metal pendurada no topo da unidade. Durante os 128 dias de pesquisa, a média de eficiência de remoção foi 94%. A unidade mostrou ser resistente a flutuações no tempo de residência do biogás (57-107 min), nas concentrações de entrada (0,17-0,39% v/v), na razão $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ (17,3-1,4 v/v), e temperatura (20-35°C). Análises microbiológicas confirmaram a presença de no mínimo três gêneros de bactérias oxidantes de sulfeto. Aproximadamente 60% de todo H_2S oxidado foi recuperado no fundo do sistema na forma de enxofre elementar. Portanto, este sistema poderia tornar-se uma alternativa viável para dessulfurização do biogás.

2.8.2.4 Separação por membranas

A remoção de H_2S pode ser feita pelo uso de membranas, através de dois tipos de técnicas: separação por alta pressão e absorção gás-líquido. A separação por alta pressão remove seletivamente o H_2S e CO_2 do biogás, sendo empregada, principalmente, em três estágios com a produção de gás contendo 96% de metano. A absorção gás-líquido é uma técnica mais recente que usa membranas microporosas hidrofóbicas como interface entre gás e líquido. O CO_2 e o H_2S são dissolvidos no líquido absorvente, enquanto o gás metano é coletado (ZHAO et al., 2010).

As vantagens da separação por membranas incluem pouca manutenção, processo compacto e alta eficiência (ZHAO et al., 2010). Na faixa de temperatura entre 25 a 35 °C, a concentração do H_2S no biogás pode ser reduzida de 20.000 ppm a 250 ppm, obtendo uma eficiência de 98% (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Como o alto custo do processo ainda é um dos maiores inconvenientes, novos estudos devem ser conduzidos para tornar esta tecnologia uma opção viável para a purificação do biogás. A adoção da separação por membranas para remoção de H_2S pode ser mais interessante quando a remoção do CO_2 também é necessária, como para o caso de células a combustível e transformação do biogás a biometano. Isto porque a remoção destes dois contaminantes numa única unidade pode viabilizar o sistema de purificação do biogás.

2.8.2.5 Processos de adsorção

A adsorção é o método mais aplicado quando há a necessidade de baixos níveis de H_2S no biogás, como é o caso de células a combustível e biometano (MESCIA et al., 2011). Entretanto, tal método possui algumas desvantagens, como o alto custo, regeneração complicada e descarte de resíduos, que podem inviabilizar a valorização energética do biogás. Diversos adsorventes são utilizados na remoção de H_2S de biogás, tais como peneiras moleculares (zeólitas), materiais carbonáceos e óxidos metálicos. No entanto, os adsorventes mais comumente aplicados são o carvão ativado e o óxido de ferro (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Carvão Ativado

O carvão ativado é uma substância adsorvente bastante usada em tratamento de efluentes líquidos e gasosos, sendo o processo realizado no interior de reatores de leito fixo (Figura 5). Para a remoção de H_2S , o carvão ativado impregnado, com iodeto de potássio ou ácido sulfúrico, é o mais utilizado. A sua regeneração pode ser feita em coluna separada com um gás inerte quente. Devido às exigências energéticas para regeneração, o carvão ativado é usualmente descartado sem reaproveitamento (LINDBERG e WELLINGER, 2006). Esta técnica de dessulfurização é extremamente eficiente com concentrações resultantes de menos de 5 ppm (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Figura 5 – Remoção de H_2S de biogás com adsorção em colunas de carvão ativado.



Fonte: PERSSON (2003).

A eficiência do carvão ativado na adsorção de H_2S depende das propriedades químicas e da porosidade de sua superfície. Uma superfície ácida promove a oxidação de H_2S a SO_2 e H_2SO_4 , mas exibe pequena capacidade de remoção; enquanto uma superfície alcalina impulsiona a conversão de H_2S em S_0 e alcança alta eficiência de remoção (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Muitos estudos têm focado esforços em investigar a eficiência do carvão ativado na dessulfurização de biogás. No estudo de Mescia et al. (2011), dois tipos de carvão ativado comerciais foram testados para a remoção de H_2S de biogás produzido em aterro sanitário. As análises mostraram que leitos de reação formados por diferentes tipos de carvão ativado têm demonstrado grandes eficiências na remoção do H_2S , garantindo as restrições exigidas, por exemplo, para o uso do biogás em células a combustível. Entretanto, os experimentos indicaram uma baixa seletividade do carvão ativado na absorção de apenas compostos de enxofre, o que pode aumentar os custos de operação. Os autores acreditam que um estágio preliminar de tratamento, como a lavagem de gás, pode tornar o uso do carvão ativado mais econômico e eficiente.

Monteleone et al. (2011) testaram a capacidade de adsorção de carvão ativado com diferentes tipos de impregnação (carvões alcalinos ou sais metálicos) na remoção de H_2S sem o fornecimento de oxigênio. O carvão ativado impregnado com sais metálicos revelou uma maior capacidade de adsorção do H_2S , devido à combinação de microporosidade e propriedades oxidativas. Os resultados obtidos sugerem que esse tipo de carvão ativado é adequado para um tratamento refinado do H_2S presente no biogás, cumprindo com exigências de tecnologias como células a combustível.

O uso de carvão ativado granular foi estudado em Bonatto (2013) a partir da comparação de duas marcas comerciais, CAG Norit e CAG Pelegrini. Os testes, conduzidos em escala laboratorial, avaliaram a eficiência dos adsorventes na remoção de H_2S em diferentes condições operacionais, variando-se a velocidade de fluxo de entrada e umidade do gás. Os resultados mostraram que as melhores eficiências de remoção se deram para o CAG Norit, que apresentou maiores tempos de ruptura. Já nos testes com gás úmido, para o CAG Norit, aumentaram-se os tempos de ruptura e de equilíbrio, enquanto que, para o CAG Pelegrini, não se visualizou o mesmo comportamento adsorptivo. A autora também verificou que a cinética de pseudoprimeira e segunda ordem não se ajustaram de maneira relevante aos experimentos, e que a teoria multilinear de difusão intrapartícula podia apresentar melhores explicações para o processo.

Hernández et al. (2011) desenvolveram um sistema inovador para dessulfurização de gás de aterro à temperatura ambiente. O sistema consistia em carvão ativado com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) dispersas em sua superfície para remoção simultânea de H₂S e moléculas organocloradas. Este sistema é capaz de remover para menos de 1 ppmv a concentração de H₂S no biogás, podendo ser adotado para o uso de biogás em células a combustível. A partir dos resultados, foi possível observar que o ZnO aumenta a capacidade de adsorção do carvão ativado. Este comportamento pode ser devido à formação de nanopartículas bem dispersas, que cobrem a superfície do carvão ativado, sem reduzir a capacidade física de adsorção do material.

Óxidos metálicos

Existem muitos óxidos metálicos que podem ser usados na adsorção de H₂S de correntes gasosas. Exemplos de tais óxidos incluem Fe₂O₃, Cu₂O, MnO e ZnO (WIHEEB et al., 2013). Segundo Pan et al. (2005), estudos que comparam o desempenho destes óxidos metálicos indicam que o óxido de ferro (Fe₂O₃) tem a maior capacidade para remoção de enxofre por grama de adsorvente, seguido de CaO e ZnO.

O óxido de ferro é considerado um adsorvente adequado para a dessulfurização (remoção de H₂S), já que apresenta boa adsorção, resistência e capacidade de regeneração. Além disso, a regeneração pode ser atrativa com a recuperação do enxofre elementar (ZHANG et al., 2013).

2.9 REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS COM ÓXIDO DE FERRO

A adsorção em óxido de ferro é um dos métodos mais antigos utilizados na remoção de H₂S de biogás. Neste processo, o óxido de ferro remove o enxofre do gás pela formação de sulfetos de ferro insolúveis. É possível o prolongamento da vida útil dos leitos de óxido de ferro por meio da adição de ar/oxigênio, formando o enxofre elementar e regenerando o óxido de ferro. Este método de remoção de H₂S é comumente conhecido como “esponja de ferro”, visto que materiais como palha de aço, cavacos e limalha são muito utilizados como leito de reação (ZICARI, 2003). Mais recentemente, pellets de óxido de ferro têm sido produzidos a partir de diversos resíduos contendo ferro e empregados na adsorção de H₂S. O principal ingrediente ativo da esponja de ferro é a hematita (Fe₂O₃), nas formas de estrutura cristalina alfa ou gama (LINDBERG e WELLINGER, 2006).

Tipicamente, duas colunas são instaladas em paralelo, sendo uma para remoção de H_2S , e a outra para regeneração do óxido de ferro (Figura 6). Neste caso, a regeneração é realizada após o processo de adsorção, pela injeção de um fluxo de ar/oxigênio na coluna saturada (modo batelada). Devido ao acúmulo de enxofre elementar, a atividade da esponja de ferro é reduzida em 1/3 depois de cada regeneração. Por isso, a regeneração é apenas praticada uma ou duas vezes antes de uma troca. Ainda, a regeneração pode ser realizada durante o processo de adsorção, pela circulação contínua de um fluxo de 2%-6% de ar/oxigênio juntamente com o biogás (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Figura 6 – Instalação de purificação de biogás com duas colunas de óxido de ferro em paralelo.



Fonte: LINDBERG e WELLINGER (2006).

Este processo apresenta alta eficiência (>99%) em muitos casos, mas tem como desvantagem os riscos de ignição e o descarte de resíduo químico (RYCKEBOSCH et al., 2011). Desta forma, muitos produtos alternativos à esponja de ferro foram desenvolvidos com óxido de ferro e estão disponíveis comercialmente, tais como SulfaTreat®, Media-G2® e Sulfur-Rite®. Estes produtos são mais fáceis e seguros para operação do sistema, pois não sofrem combustão. Também, são materiais menos tóxicos e perigosos, podendo ser descartados de forma mais segura que a esponja de ferro (ZICARI, 2003).

Mais recentemente, o uso de resíduos orgânicos tem sido investigado como material suporte para o óxido de ferro na remoção de H_2S , com o objetivo de tornar o processo economicamente viável. Cherosky e Li (2013) avaliaram a utilização de resíduos de jardim, resíduos de jardim digeridos e tabaco, como meio suporte para óxido de ferro. O estudo mostrou que os resíduos de jardim e os resíduos de jardim digeridos apresentaram desempenho comparável ao produto comercial SulfaMater®, quando utilizados como meio suporte para o sistema de óxido de ferro. Essas descobertas permitirão o desenvolvimento de novos produtos à base de óxido de ferro, com preços competitivos no mercado e capazes de garantir alta eficiência e segurança na remoção de H_2S .

Novos estudos estão sendo realizados para a aplicação de estruturas nanométricas de óxido de ferro na remoção de H_2S . Rakmak et al. (2010), Fan et al. (2013 a) e Liu et al. (2013) mostraram que este tipo de material é mais reativo e eficiente que o óxido de ferro convencional na dessulfurização de diferentes correntes gasosas (gás de carvão, gás liquefeito de petróleo, biogás). Isto porque as nanopartículas de óxido de ferro propiciam maior superfície de adsorção. Esta tecnologia ainda é incipiente e pouco conhecida, sendo que muitos estudos ainda são necessários para viabilizar sua aplicação na área de tratamento do biogás.

Para melhor entendimento do processo de remoção de H_2S de biogás com óxido de ferro, é necessário o estudo sobre as reações envolvidas, as propriedades químico-físicas do óxido de ferro, bem como as particularidades do óxido de ferro nanoestruturado.

2.9.1 Reações de adsorção e regeneração de H_2S em óxido de ferro

Na dessulfurização, o adsorvente a base de óxido de ferro reage com H_2S e produz sulfeto de ferro (FeS). Este, por sua vez, pode ser regenerado por oxigenação. As reações abaixo descrevem estes processos (KOHL e NEILSEN, 1997).



A reação entre óxido de ferro e sulfeto de hidrogênio (Equação 7) é levemente endotérmica, sendo que a temperatura mínima de 12°C é necessária para fornecer a energia requerida pela reação. A faixa de

temperatura ótima para esta reação está entre 25 e 50 °C. A condensação de água deve ser evitada, já que esta reduz a superfície de adsorção. Pelo cálculo estequiométrico da Equação 7, um quilograma de óxido de ferro remove 0,64 kg de H₂S (LINDBERG e WELLINGER, 2006).

A reação de regeneração do sulfeto de ferro (Equação 8) é exotérmica, o que exige um controle cuidadoso do processo para evitar autoignição (LINDBERG e WELLINGER, 2006). Segundo Slimane e Abbasian (2001), o sulfeto de ferro formado durante a dessulfurização pode ser mais convenientemente regenerado, pela oxidação com ar/oxigênio a baixas temperaturas, que outros óxidos metálicos.

Durante a adsorção de H₂S em óxido de ferro a altas temperaturas, tem sido relatada a formação de dióxido de enxofre (SO₂) (YUMURA e FURLMSKY, 1985; REN et al., 2010). Para Yumura e Furlmsky (1985), a formação do SO₂ pode estar associada à conversão de Fe₂O₃ a FeO, em temperaturas superiores a 700°C. Ren et al. (2010) sugerem que o H₂S pode capturar o oxigênio do Fe₂O₃, formando o SO₂. Também, o SO₂ pode ser produzido durante a regeneração do sulfeto de ferro pela sua oxidação a altas temperaturas (FAN et al., 2013 b).

Em geral, a formação do FeS é a responsável pela desativação dos adsorventes baseados em óxido de ferro (WANG et al., 2008). De acordo com Fan et al. (2013 a), devido à diferença do volume do oxigênio e do enxofre, o produto sólido (sulfeto de ferro) ocupa mais espaço que o reagente (óxido de ferro) e, então, a porosidade diminui no decorrer da reação e pode mesmo causar o fechamento do poro em alguns casos. Isto evita a difusão de gases reativos para o interior e pode cessar a reação antes do sólido reagente ser completamente usado.

2.9.2 Óxido de ferro

Óxido de ferro é a denominação dada aos óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos e outros compostos de ferro que contêm Fe, O e OH. Este tipo de material é relativamente abundante em sistemas naturais, tais como solo, rochas e águas subterrâneas. Os óxidos de ferro podem, dependendo de sua estrutura cristalina e de seu estado de oxidação, apresentar-se como várias fases. São conhecidos 16 tipos de óxidos de ferro, sendo que hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio ambiente (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). As características físicas destes óxidos estão sumarizadas no Quadro 11.

Quadro 11 – Características físicas dos óxidos de ferro mais comuns.

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

Fonte: CORNELL e SCHWERTMANN (2003).

Os óxidos de ferro frequentemente têm alta área superficial e boa capacidade de adsorção. Ainda, são potenciais adsorventes devido ao seu baixo custo e à sua fácil obtenção na natureza (BARBOSA, 2013). Como os óxidos de ferro são disponíveis geralmente na forma de pó fino, suas aplicações em larga escala são limitadas. Óxidos de ferro na forma de pellets ou suportados em sólidos porosos têm maior interesse para aplicação em larga escala, devido à facilidade de operação em colunas de adsorção em leito fixo (BERNAL, 2012).

2.9.2.1 Óxido de ferro nanoestruturado

Uma nanopartícula é uma pequena partícula sólida, que possui uma dimensão da ordem de 100 nm. Devido ao pequeno volume e efeitos de superfície, as nanopartículas apresentam desempenho especial como catalisadores e adsorventes (GAO et al., 2003). Nanopartículas de óxido de ferro podem ser preparadas por diferentes métodos como sol-gel, precipitação, síntese hidrotérmica, microemulsão ou tratamento térmico. As nanopartículas de óxido de ferro exibem características superiores quando comparadas às partículas de óxido de ferro convencional, podendo ser utilizadas em uma variedade de novas aplicações (LAURENT et al., 2008).

2.9.2.2 Obtenção de óxido de ferro nanoestruturado a partir de resíduo da mineração

As etapas de beneficiamento e mineração do carvão produzem um resíduo líquido, conhecido como a drenagem ácida da mineração (DAM). A DAM caracteriza-se pelo baixo pH, elevada concentração de metais dissolvidos (especialmente o ferro) e acidez elevada, sendo um efluente altamente poluidor de águas superficiais, subterrâneas e solos. O impacto desse efluente pode ser, portanto, minimizado pelo seu tratamento. O tratamento ativo da DAM baseia-se na precipitação dos íons metálicos dissolvidos, produzindo um lodo químico rico em óxidos e hidróxidos metálicos (ANDERSEN, 2011).

Alguns autores têm reportado a obtenção de óxido de ferro nanoestruturado a partir do lodo gerado durante o tratamento da drenagem ácida de mina (CHENG et al., 2011; WEI e VIADERO JR., 2007; ANDERSEN et al., 2012). Wei e Viadero Jr. (2007) sintetizaram nanopartículas de magnetita utilizando-se o lodo da DAM, por meio de coprecipitação em temperatura ambiente. Os autores concluíram que as características das nanopartículas de magnetita podem prover aplicações desses óxidos como adsorventes ou catalisadores para a engenharia ambiental.

MADEIRA (2010) apresentou um método inovador no Brasil para produção da goetita (α -FeO.OH) a partir do rejeito líquido (DAM) de uma empresa de mineração de carvão, localizada no Sul de Santa Catarina. A goetita produzida pode ser utilizada como uma matéria-prima para a produção de catalisadores de óxido de ferro (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4). Assim, outros trabalhos avaliaram a produção de óxidos de ferro peletizados a partir do lodo da DAM desta mesma empresa, para aplicação na adsorção em leito fixo (BERNAL, 2012; BARBOSA, 2013). Esses estudos mostraram que o óxido de ferro, mesmo na forma de pellets, é conformado por nanopartículas aciculares (formato de agulha).

2.10 MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A adsorção constitui-se em um fenômeno físico-químico, no qual um composto na fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de um sólido. O composto que é retido na superfície é chamado adsorvato, enquanto que a fase sólida é chamada adsorvente. A

dessorção é o processo contrário, em que ocorre a remoção do adsorvato da superfície (MASEL, 1996).

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química (Quadro 12). A adsorção química implica em uma ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, como é verificado entre o óxido de ferro e o H_2S . Já na adsorção física, ocorrem interações químicas fracas, como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio e, portanto, a estrutura química dos compostos não é alterada. A adsorção química é normalmente associada à maior entalpia de adsorção e menor taxa cinética, quando comparada com a adsorção física. Na adsorção física, formam-se multicamadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular cobrindo a superfície (CARABANTE, 2012).

Quadro 12 – Diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças eletrostáticas	Ligações químicas
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamada	Formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: RUTHVEN, 1984.

O processo de adsorção é determinado, principalmente, pelos fatores a seguir (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005; JIMENEZ et al., 2004).

- Área superficial: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade adsorvida;
- Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial do adsorvato, já que modifica o coeficiente de difusão;
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção;
- Temperatura: afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura aumenta a mobilidade

das moléculas do adsorvato, provocando um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.

O tamanho da partícula influencia fortemente o processo de adsorção, especialmente quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intraparticular (DOMINGUES, 2005). Segundo Sekar et al. (2004), a resistência à difusão aumenta com o aumento do tamanho das partículas, sendo que grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros do adsorvente podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (maior que 50 nm); mesoporos (entre 2 e 50 nm); microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm); e microporos primários (menor que 0,8 nm).

2.10.1 Adsorção em coluna de leito fixo

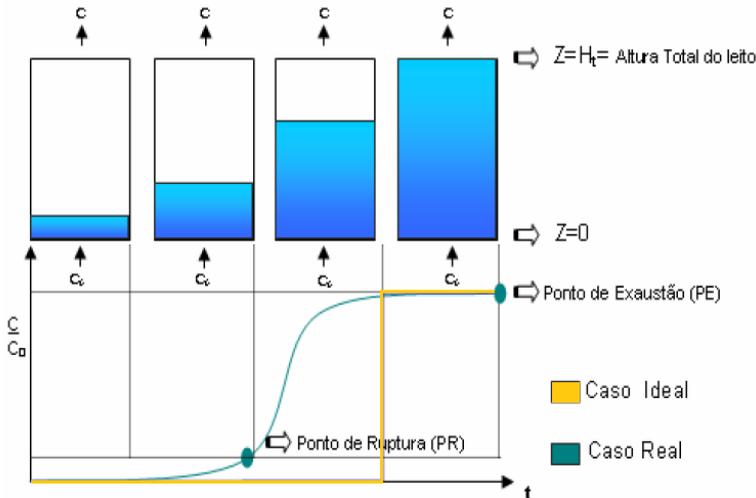
Em um sistema de leito fixo, o adsorvente é empacotado dentro de uma coluna, por onde a fase fluida passa continuamente até que não haja mais transferência de massa (VALÊNCIA, 2007). O fluido entra pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, deixando o sistema. O termo “leito fixo” é devido ao fato de a vazão ser suficientemente baixa para não permitir que as partículas do adsorvente se movimentem dentro da coluna (KLEINUBING, 2006).

Enquanto o fluido passa pelo leito fixo, a transferência de moléculas do adsorvato para o sólido ocorre inicialmente na entrada do leito. Uma vez que o adsorvente nesta região se torna saturado, a zona na qual a transferência de massa ocorre se desloca progressivamente ao longo do leito até a saída. No momento em que a zona de transferência de massa (ZTM) alcança a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente, o sistema atinge a ruptura. Neste estágio, o processo é geralmente parado, e o adsorvente deve ser regenerado ou substituído (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

A representação do processo de adsorção em coluna de leito fixo é dada pela curva de ruptura, conhecida também pelo termo em inglês “*Breakthrough*”. Esta curva apresenta-se na forma sigmoideal, relacionando as variáveis C/C_0 e t (Figura 7), em que C é a concentração do adsorvato no efluente, C_0 é a concentração de entrada e t é o tempo de experimento. O ponto de ruptura (PR) é considerado o ponto no qual uma quantidade específica de adsorvato é detectada no efluente. Normalmente, o ponto de ruptura é adotado entre 5 a 10 % da concentração inicial do gás (PETIT, 2012). A curva de ruptura é

utilizada na análise do processo de transferência de massa na coluna. Se a zona de transferência de massa (ZTM) é estreita, a curva é mais inclinada, enquanto que, se a ZTM for mais ampla, a curva de ruptura é mais alongada. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo do ideal (função degrau) é o processo, indicando uma maior eficiência de remoção (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Figura 7 – Típica curva de ruptura ou “Breakthrough”.



Fonte: Adaptado de Valência (2007).

Os fatores que afetam a curva de ruptura podem ser termodinâmicos, cinéticos e fluidodinâmicos. Os fatores termodinâmicos determinam a distribuição do soluto entre a fase fluida e a fase sólida, incluindo propriedades como: a concentração total do fluido; a porosidade do leito e da partícula; e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido, temperatura e pressão. Os fatores cinéticos determinam a velocidade de transferência de massa local em todo o sistema e são afetados pelos efeitos termodinâmicos e os fluidodinâmicos (TAVARES, 2007).

A capacidade de adsorção do leito, durante a operação da coluna em modo contínuo, pode ser estimada com o uso das curvas de ruptura. Através do balanço de massa, é possível demonstrar que a área limitada pela curva e pela ordenada é proporcional à quantidade total de

soluto adsorvido ao longo do ensaio (MCCABE et al., 2005; VALÊNCIA, 2007).

Na ausência de resistências à transferência de massa (condição ideal), a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t = t_{st}$ (tempo estequiométrico). O tempo estequiométrico corresponde ao tempo necessário para que toda a capacidade adsorviva do leito seja utilizada, e seu valor é dado pela Equação 9 (GEANKOPLIS, 2003; MCCABE et al., 2005).

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (9)$$

Sendo:

C_0 , concentração inicial de H_2S (mg/l);

C , concentração de saída de H_2S (mg/l).

Com o tempo estequiométrico, é possível calcular a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (q_{Total}) através do balanço de massa na coluna (Equação 10).

$$[\text{Moles Adsorvidos no Sólido}] = [\text{Moles Totais Retidos na Coluna}] - [\text{Moles na Fase Gasosa Dentro da Coluna}]$$

$$q_{Total} = \frac{QC_0 t_{st}}{V(1-\varepsilon)\rho} - \frac{\varepsilon C_0}{1-\varepsilon} \quad (10)$$

Sendo:

q_{Total} , capacidade máxima de adsorção (mg/g);

C_0 , concentração inicial de H_2S (mg/l);

Q , vazão de alimentação do gás (l/h);

t_{st} , tempo estequiométrico (h);

V , volume do leito (m^3);

ε , porosidade do leito;

ρ , densidade do adsorvente (mg/m^3).

A capacidade de adsorção de um material ($mg_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$) pode ser determinada para o tempo de ruptura, de acordo com a Equação 11, em que a porosidade do leito não é considerada (MCCABE et al., 2005).

$$q = \frac{Q C_0}{m_{ads}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (11)$$

Sendo:

q, capacidade de adsorção (mg/g);

C_0 , concentração inicial de H_2S (mg/l);

C, concentração de saída de H_2S (mg/l);

Q, vazão de alimentação do gás (l/h);

t_r , tempo de ruptura (h).

m_{ads} , massa de adsorvente utilizada no ensaio (g).

O tempo para atingir o ponto de ruptura geralmente reduz com a diminuição do comprimento do leito, o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, o aumento da vazão através da camada e o aumento da concentração inicial do contaminante (BRETSCHEIDER E KURFURST, 1987).

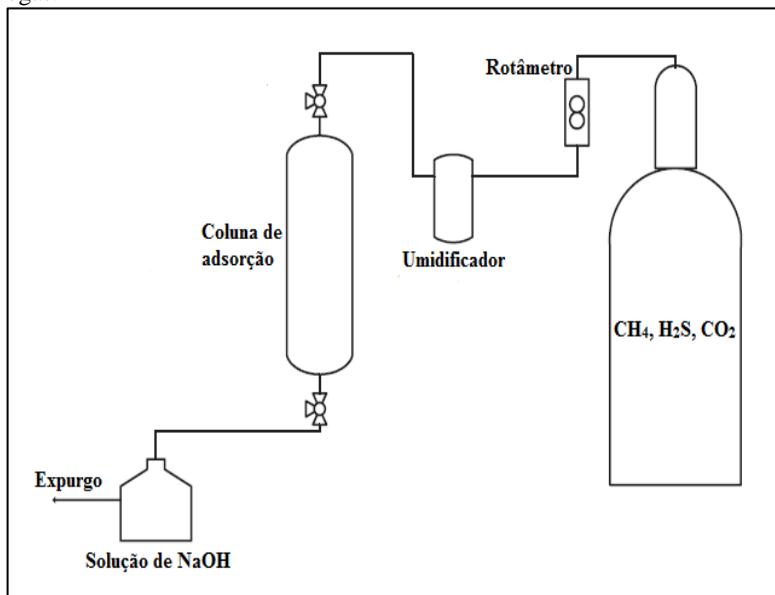
2.11 ESTUDOS DE DESSULFURIZAÇÃO COM ÓXIDO DE FERRO EM ESCALA LABORATORIAL

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido desenvolvidos a respeito do uso de óxido de ferro na remoção de H_2S para diversas aplicações. Com o propósito de aumentar a eficiência deste tipo de adsorvente, os estudos e experimentos laboratoriais têm focado: na avaliação de óxidos de ferro comerciais; na produção de adsorventes de óxido de ferro com novas estruturas e diferentes propriedades físicas; no entendimento do processo adsorptivo e da cinética de reação; bem como no aprimoramento da técnica de regeneração do óxido de ferro.

Truong e Abatzoglou (2005) estudaram, em escala laboratorial, uma tecnologia de adsorção reativa (química) para a remoção de H_2S a partir do biogás produzido em aterros sanitários ou em digestores anaeróbios (Figura 8). Este trabalho aplicou um promissor adsorvente disponível comercialmente, o SulfaTreat®. A adsorção de H_2S neste adsorvente, a partir de um gás sintético (H_2S : 3000 ppmv ou 10000 ppmv, CO_2 : 29% e CH_4 : balanço), foi estudada sob condições dinâmicas em função do tempo de contato, da geometria da coluna, da velocidade linear, da concentração inicial de H_2S e da umidade do gás. A vazão de alimentação do gás foi de 20 l.h^{-1} e a velocidade linear foi definida mantendo-se a mesma vazão e mudando-se o diâmetro da coluna: $0,18 \text{ cm.s}^{-1}$ para $6,35 \text{ cm}$ de diâmetro e $0,49 \text{ cm.s}^{-1}$ para $3,81 \text{ cm}$ de diâmetro.

Os dados experimentais provaram que 1 g de adsorvente adsorvia até 0,11 g de H_2S . Os resultados foram utilizados como base para ampliar a unidade a um sistema de aproveitamento de biogás em uma fazenda de suinocultura no Quebec, Canadá.

Figura 8 – Esquema simplificado de experimento para remoção de H_2S de biogás.



Fonte: TRUONG e ABATZOGLOU (2005).

Com o objetivo de compreender o comportamento intrínseco do óxido de ferro (Fe_2O_3) na remoção de H_2S a altas temperaturas, Ren et al. (2010) realizaram testes de dessulfurização em reator de leito fixo vertical (2,0 cm de diâmetro interno e 2,2 cm de diâmetro externo), localizado em um forno de aquecimento externo, com temperatura controlada. Cerca de 1 g de adsorvente era utilizado no reator, e o gás de entrada era constituído de N_2 (pureza 99,99%) e H_2S (~2500 ppmv), com vazão de $600 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A fase de cristal e o estado químico da superfície do Fe_2O_3 virgem e saturado com diferentes tempos de contato foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os resultados confirmaram a reação de Fe e H_2S com a produção de FeS e H_2 . Foi observado que o átomo de S tem 2 sítios de adsorção. Quando o átomo de S é adsorvido no átomo

de Fe, o FeS é formado. Quando o átomo de S é adsorvido no sítio do átomo de O, o SO_3^{2-} e SO_4^{2-} são formados, mas a alta temperatura os transforma em SO_2 , que foi detectado na superfície de amostras e no gás de saída.

O trabalho de Pan et al. (2005) apresenta a cinética de adsorção em óxido de ferro para a dessulfurização de um gás usando análises gravimétricas, sob condição isotérmica na faixa de 500 e 800 °C. O gás era composto de N_2 com 2% de peso de H_2S , sendo injetado no reator a $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O adsorvente utilizado possui área superficial de 16-18 m^2/g , diâmetro de 0,042 - 0,12 mm e porosidade de 48-52%. Experimentos realizados com o adsorvente indicaram que a capacidade de adsorção aumenta de forma acentuada com a temperatura entre 500-600 °C. Foi mostrado que o adsorvente tem sua máxima capacidade a 600 °C (saturação), correspondendo a $0,428 \text{ g S}\cdot\text{g}^{-1}$. A concentração de 2% vol. O_2 usada nos testes não converteu completamente sulfeto de ferro em óxidos de ferro no final da etapa da regeneração. Esta baixa eficiência de regeneração possivelmente foi devido à baixa pressão de vapor e à baixa temperatura de regeneração usada neste estudo.

Adsorventes de óxido de ferro com novas estruturas de macroporos tridimensionalmente ordenados (3DOM), variando de 60 a 550 nm, foram fabricados e usados como adsorventes para remoção de H_2S , a temperaturas médias de 300-350 °C, em Fan et al. (2013-a). Testes de adsorção usando análises termogravimétricas (TGA) e um reator de leito fixo mostraram que, em comparação com o óxido de ferro preparado pelo método convencional, o adsorvente fabricado com a estrutura 3DOM exibiu maior reatividade e eficiência. A capacidade de adsorção do material no ponto de ruptura foi equivalente a $0,37 \text{ g S}\cdot\text{g}^{-1}$. O excelente desempenho do óxido de ferro 3DOM como adsorvente de enxofre foi atribuído à sua especial textura, à grande área superficial, e às nanopartículas de óxido de ferro, as quais foram reveladas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios X (DRX).

No estudo de Fan et al. (2013-a), verificou-se ainda que a dessulfurização ocorreu com forte limitação de difusão intrapartícula, isso porque pequenos poros sofrem mais com o entupimento, o que resulta em uma maior resistência ao transporte. Os resultados da investigação do efeito do tamanho dos poros no desempenho do adsorvente mostraram que óxidos de ferro com poros de 150 nm de diâmetro têm melhor desempenho. A razão é que os poros deste tamanho são largos o suficiente para permitir que o gás passe mesmo se o canal está parcialmente bloqueado durante o processo de reação,

enquanto permanece uma grande área superficial que fornece mais sítios ativos para a reação.

No recente estudo de Liu et al. (2013), óxidos de ferro nanocristalinos e com mesoporos foram sintetizados via método de reação em estado sólido à temperatura ambiente. O desempenho de dessulfurização foi investigado usando gás de combustão com alta velocidade e alta concentração de H_2S . Os testes foram realizados em reator de leito fixo e fluxo contínuo, com cerca de 3 g de óxido de ferro entre areias de quartzo. O gás de combustão era composto de N_2 , H_2O (9,3%) e H_2S (~2900 ppm). A taxa de fluxo foi controlada por um controlador de fluxo de massa e a velocidade espacial foi 7000 h^{-1} . Neste estudo, a capacidade de dessulfurização do óxido de ferro foi proporcional ao volume do poro para os poros com diâmetros entre 2 e 4,5 nm. Isso indica que os poros com estes tamanhos podem ser ótimos para dessulfurização de H_2S (Tabela 1).

Tabela 1 – Informações sobre os óxidos de ferro estudados em Liu et al. (2013).

Amostra	Área superficial (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)	Tamanho do cristal (nm)	Capacidade de adsorção (%)
1	22	0,15	51,2	6,9
2	73	0,21	40,6	16,8
3	89	0,22	34,5	14,5
4	69	0,20	42,9	26,6

Estudos têm procurado modificar o óxido de ferro para obtenção de catalisadores com alta seletividade, atividade e estabilidade. No estudo de Zhang et al. (2013), foram preparados óxidos de ferro suportados sobre catalisadores de argila e alumina (Fe/Al-Lap) com estrutura de mesoporo e alta área superficial. Todos os testes foram realizados em um reator de leito fixo e fluxo contínuo à pressão atmosférica. A mistura gasosa contendo 5000 ppm H_2S , 2500 ppm O_2 e balanço em N_2 foi alimentada no reator a uma vazão de $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ e reagiu a uma temperatura variando de 120 - 200 °C. A área superficial e o volume do poro do Al-Lap foram determinados em $519 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,932 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. A alta área superficial e a estrutura de mesoporo do Al-Lap permitiram a adequada dispersão do óxido de ferro. A conversão de H_2S aumentou com o aumento da temperatura e completa conversão de H_2S foi alcançada a 180°C. Entretanto, a conversão diminuiu com o carregamento de óxido de ferro até 8%, devido à formação de maiores nanopartículas de Fe_2O_3 . O conteúdo total

de enxofre na amostra saturada foi de 2,2% em peso, o que corresponde a uma capacidade de adsorção de 22 mg S.g⁻¹.

Fan et al. (2013-b) investigaram o efeito dos aglomerantes de argila no desempenho do adsorvente óxido de ferro para a dessulfurização do gás de carvão a altas temperaturas. A avaliação dos ciclos de dessulfurização-regeneração foi realizada em reator de leito fixo de quartzo, no qual 20 ml do adsorvente (em formato cilíndrico Ø3mmx3mm) foram colocados. O gás simulado consistia em 2000-3000 ppm de H₂S, 43% de H₂, 30% de CO, 13% de CO₂, 15% de vapor d'água, e nitrogênio utilizado como balanço. A dessulfurização era mantida até o ponto de ruptura, o qual foi considerado o ponto em que o gás efluente era igual a 30% da concentração do gás de entrada ($C/C_0 > 0,3$). A regeneração do adsorvente foi realizada à temperatura controlada entre 400 e 750°C, usando uma mistura gasosa com 5% de O₂, 10% de vapor e balanço em nitrogênio. A velocidade espacial para dessulfurização e regeneração foi 2000h⁻¹ e 2500 h⁻¹, respectivamente. As amostras foram submetidas a 3 ciclos de dessulfurização/regeneração a fim de testar a estabilidade do adsorvente durante os múltiplos ciclos. A relação entre o volume dos poros e a capacidade de adsorção relevou que os adsorventes com grande número de poros maiores que 200 nm (diâmetro) exibem maior capacidade de adsorção de enxofre e maior estabilidade durante os ciclos. Dependendo da amostra, a capacidade de adsorção variou entre 0,094 e 0,247 g S.g⁻¹, com perda máxima na capacidade igual a 35% entre o primeiro e o terceiro ciclo.

A lixiviação de enxofre elementar, a partir de esponja de óxido de ferro regenerada, foi estudada em Wang et al. (2008). O adsorvente de esponja de óxido de ferro, em formato de pellets cilíndricos de 5-6 mm em diâmetro e 5-15 mm em comprimento, foi fornecido pelo fabricante Shanxi Clean Company, China. A adsorção de H₂S foi realizada em reator de leito fixo de 39 mm de diâmetro e 305 mm em comprimento, a 1 atm e temperatura ambiente. A velocidade espacial da mistura gasosa com H₂S e N₂ (concentração de H₂S igual a 4000 ppmv) foi 300 h⁻¹. O adsorvente foi considerado saturado quando a concentração de H₂S no gás de saída era 40 ppmv. Após a saturação, o adsorvente era retirado do reator e exposto ao ar por mais de 24 horas para permitir a reação de regeneração e, em seguida, era procedido o experimento de lixiviação usando amônia líquida anidra como solvente. A capacidade de adsorção foi de 0,14 g S.g⁻¹ e do adsorvente regenerado com lixiviação foi de 0,12 g S.g⁻¹. O experimento indicou que o adsorvente não pode ser regenerado por ilimitadas vezes usando o processo de lixiviação de amônia. Quando o adsorvente é regenerado e

usado 3 vezes, a quantidade de adsorvente para tratar 1 kg de H_2S diminui de 7,14 para 2,23 kg.

Becker (2013) avaliou o uso de um material rico em óxido de ferro, resíduo proveniente do processo de obtenção do ácido sulfúrico a partir da pirita carbonosa, na adsorção de H_2S para fins de aproveitamento do biogás. Os testes de dessulfurização foram realizados em coluna de leito fixo (5,8 cm de diâmetro e 40 cm de altura útil), com fluxo de gás sintético contendo concentração de sulfeto de hidrogênio igual a 200 ppmv e balanço em N_2 . Foram testadas diferentes velocidades lineares do gás (1,0; 2,5 e 5,0 cm/s) e diferentes alturas de leito (7,5; 15 e 30 cm), o que gerava diferentes tempos de contato (3, 6, 7,5, 12, 30, 60 s). A máxima capacidade de adsorção observada foi de $0,233 \text{ mg H}_2\text{S.g}^{-1}$, relativa à condição de velocidade linear igual a $5,0 \text{ cm.s}^{-1}$ e altura de leito adsorvente de 30,0 cm. Foi verificado, portanto, que este tipo de óxido de ferro granular apresenta baixa capacidade de adsorção de H_2S .

Em Yamamoto et al. (2015), a remoção de H_2S a partir de mistura gasosa foi estudada com o uso de oxihidróxido de ferro. O fluxo constante de gás (H_2S , balanço H_2) era introduzido no reator (diâmetro 8 mm), com massa de adsorvente igual a 80 mg. Diferentes condições experimentais foram testadas, tais como a concentração inicial de H_2S (50 a 400 ppmv), a velocidade linear do gás ($2,84$ a $6,97 \text{ cm.s}^{-1}$) e a temperatura do leito (273 a 400 K). A área superficial (BET) e o diâmetro médio dos poros foram determinados e seus valores correspondiam a $214 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e 42 nm, respectivamente. A capacidade de adsorção do material variou entre 0,0947 e $0,508 \text{ gH}_2\text{S.g}^{-1}$. Verificou-se que a adsorção de H_2S não era alterada pela velocidade linear do gás, enquanto a capacidade de adsorção dependia da concentração inicial de H_2S e da temperatura.

O Quadro 13 apresenta o resumo dos estudos de remoção de H_2S com óxido de ferro em escala laboratorial.

Quadro 13 – Estudos de remoção de H₂S com óxido de ferro em escala laboratorial.

Adsorvente	C ₀ (ppmv)	v _e (h ⁻¹)	q (g S .g ⁻¹)	Referência
Óxido de ferro comercial (SulfaTreat®)	3.000 e 10.000	21 a 325	0,103	Truong e Abatzoglou (2005)
Fe ₂ O ₃ .FeO preparado	20.000	-	0,428	Pan et al. (2005)
Nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas	2.900	7.000	0,069 a 0,266	Liu et al. (2013)
Nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas	300	34.000	0,370	Fan et al. (2013-a)
Nanopartículas de óxido de ferro em argila	5.000	-	0,022	Zhang et al. (2013)
Óxidos de ferro (barro vermelho) em argila	2.000-3.000	2.000–2.500	0,094 a 0,247	Fan et al. (2013-b)
Pellets cilíndricos de Fe ₂ O ₃	4.000	300	0,140	Wang et al. (2008)
Resíduo da mineração com 98% de Fe ₂ O ₃	200	600	0,0002	Becker (2013)
Oxihidróxido de ferro	50 a 400	-	0,0881 a 0,472	Yamamoto et al. (2015)

C₀=concentração inicial de H₂S; v_e= velocidade espacial; q= capacidade de adsorção.

2.12 REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS COM ÓXIDO DE FERRO (ESCALA REAL)

A aplicação de colunas de óxido de ferro (esponja de ferro) para remoção de H₂S em instalações de aproveitamento de biogás é uma técnica bastante consolidada e, geralmente, altas eficiências são

registradas. Anerousis e Whitman (1985) demonstraram que o processo de esponja de ferro é um método muito eficaz e econômico para a remoção de H_2S e mercaptanas do biogás, desde que o equipamento esteja devidamente projetado e operado. Segundo Zicari (2003), os níveis de H_2S de um digestor rural foram reduzidos de 3600 ppm para abaixo de 1 ppm, usando um reator com 1,5 m de diâmetro e 2,4 m de altura.

Recentemente, produtos comerciais à base de óxido de ferro têm sido utilizados como alternativa à esponja de ferro (SulfaTreat®, Media-G2® e Sulfur-Rite®). No Quadro 14, são mostrados exemplos de aplicação destes materiais em colunas para remoção de H_2S de biogás. Segundo Abatzoglou e Boivin (2009), a caracterização do adsorvente saturado é o fator principal para a avaliação da sustentabilidade técnica e econômica destas tecnologias. De fato, para pequenas ou grandes escalas (digestores, aterros sanitários, etc.), o custo associado com o destino e a substituição do adsorvente saturado é o que determina a viabilidade do projeto.

Quadro 14 – Parâmetros de projeto para tecnologias comerciais de óxido de ferro: dados para 4000 ppmv de H_2S em biogás.

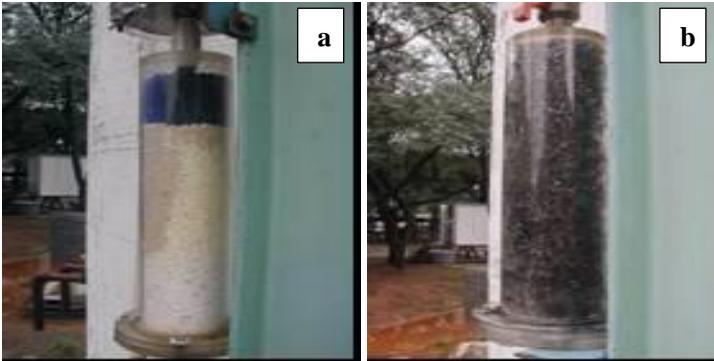
Parâmetros	SulfaTreat®	Sulfur-Rite®	Media-G2
Número de colunas	2 em série	1	2 em paralelo
Dimensões da coluna	1,22 m x 1,65 m x 1,83 m	2,29 m (D) x 3,43 m (H)	0,91 m (D) x 1,52 m (H)
Vazão do gás	0,94 m ³ /min	0,94m ³ /min	0,94 m ³ /min
Tempo de residência	8 min	15 min	1 min
Massa de adsorvente	3.636 kg	9.100 kg	760 kg
Tempo de vida do leito	86 dias	98 dias	47 dias
Adsorvente saturado	Resíduo perigoso	Resíduo não pirofórico	Não perigoso

Fonte: ABATZOGLOU e BOIVIN (2009).

No Brasil, o óxido de ferro foi adotado em um sistema de purificação de biogás em estação de tratamento de esgoto (ETE), desenvolvido no âmbito do projeto “Programa de Uso Racional de Energia e Fontes Alternativas”. Este projeto teve como objetivo a captação do biogás proveniente do tratamento do esgoto do Conjunto Residencial da Universidade de São Paulo, sua purificação e

armazenamento, para posterior geração de energia elétrica, utilizando como tecnologia de conversão energética um motor ciclo Otto. O sistema de purificação instalado era composto por dois compartimentos (Figura 9). O primeiro compartimento era formado por dois tipos de peneira molecular, sendo que uma delas visa à retirada da umidade e a outra à retirada do H_2S . O segundo era composto por cavaco de ferro (espoja de ferro), visando a assegurar a retirada de H_2S . A análise físico-química do biogás antes e após o sistema de purificação mostrou que a remoção de H_2S é realizada de forma eficiente, com a redução da concentração afluyente de 649 ppm para valores inferiores a 1 ppm no gás de saída (PECORA, 2006).

Figura 9 – Sistema de purificação de biogás: (a) peneira molecular; (b) óxido de ferro.



Fonte: PECORA (2006).

Para a purificação de biogás produzido em estação de tratamento de esgoto, Mercado (2010) desenvolveu um sistema piloto com adsorção de H_2S em um material rico em óxido de ferro (>98%). O autor avaliou uma coluna de multiestágio, preenchida com óxido de ferro em pó e granulado, em que diversas condições operacionais foram aplicadas para a remoção de H_2S . A vazão média mínima utilizada foi de $0,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, e a vazão média máxima de $1,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Foram obtidas eficiências de remoção do sulfeto de hidrogênio de 99%, que chegou a atingir até 0,2 ppm de H_2S para concentrações afluentes de H_2S da ordem de 2000 ppm (MERCADO, 2010).

A aplicação de óxido de ferro para redução dos níveis de H_2S no biogás apresenta um grande potencial, dado as ótimas eficiências de remoção obtidas nos reatores construídos em escala real, conforme é exposto no Quadro 15.

Quadro 15 – Eficiências de remoção de H₂S para colunas de óxidos de ferro em escala real.

Adsorventes de óxido de ferro	Concentração inicial de H₂S	Eficiência de remoção
Esponja de ferro tradicional ⁽¹⁾	3.600 ppm	99%
Lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro ⁽²⁾	200 ppm	80%
SulfaTreat® ⁽³⁾	4.000 ppm	99%
Sulfur-Rite® ⁽¹⁾	500 ppm	99%
Media-G2® ⁽¹⁾	30.000 ppm	99%
SulfaMaster ⁽⁴⁾	30.000 ppm	99%
Cavaco de ferro ⁽⁵⁾	649 ppm	99%
Óxido de ferro (resíduo da mineração) ⁽⁶⁾	2.000 ppm	99%

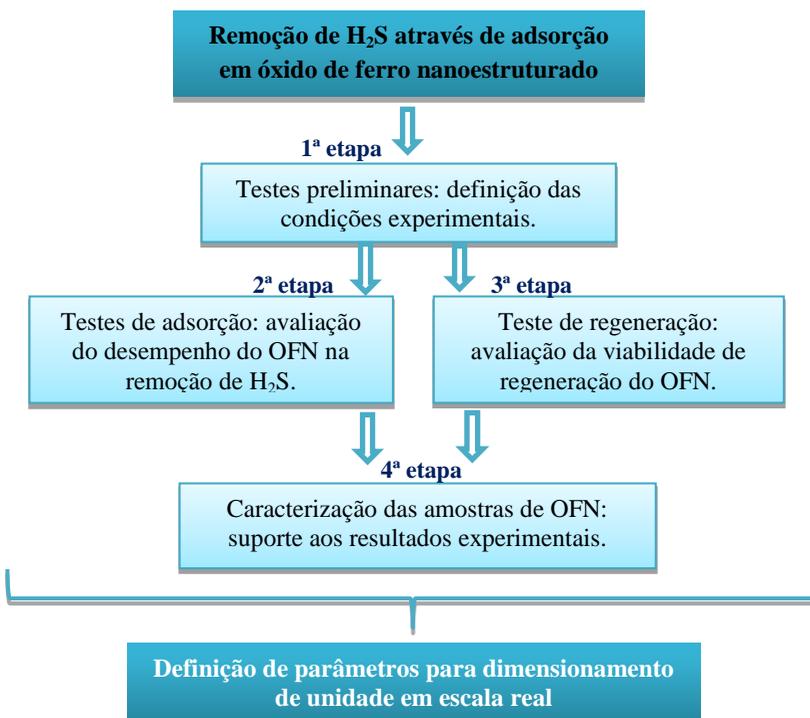
Fonte: (1) ZICARI, 2003; (2) ANEROUSIS e WHITMAN, 1985; (3) KOHL e NEILSEN, 1997; (4) CHEROSKY, 2012; (5) PECORA, 2006; (6) MERCADO, 2010.

Embora os benefícios do uso de óxido de ferro incluam grande eficiência e operação simples, há desvantagens críticas que levaram à diminuição do seu uso nos últimos anos. Os custos de operação podem ser altos e um contínuo fluxo de material utilizado é acumulado. A disposição segura do adsorvente saturado tem se tornado um problema, ao ser considerado resíduo perigoso e requerer procedimentos especiais de disposição (ZICARI, 2003). No entanto, novos materiais com nanopartículas de óxido de ferro podem ser aplicados na remoção de H₂S de biogás, provendo uma alta eficiência com o uso de pequenas quantidades de adsorvente e, conseqüentemente, gerando menos resíduos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para contemplar os objetivos propostos, esta pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas (Figura 10). Com a finalidade de se determinar as condições experimentais, a primeira etapa consistiu em testes preliminares de adsorção com o óxido de ferro nanoestruturado (OFN). A partir de parâmetros definidos, testes de adsorção e testes de regeneração com o material adsorvente foram realizados na segunda e terceira etapa, respectivamente. Em seguida, foi procedida a caracterização das amostras de óxido de ferro virgem, saturado e regenerado (quarta etapa). Após a conclusão destas quatro etapas, definiram-se parâmetros para o dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário (escala real), por meio da adsorção em OFN.

Figura 10 – Fluxograma metodológico.



3.1 DESCRIÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O material adsorvente selecionado para este trabalho consistiu em pellets de óxido de ferro, os quais são produzidos a partir da valorização de subproduto da indústria mineradora. Tal adsorvente foi fornecido pela empresa Carbonífera Criciúma S.A, localizada no sul de Santa Catarina (Figura 11). A matéria-prima empregada na fabricação do óxido de ferro é o lodo químico resultante do tratamento da drenagem ácida da mineração de carvão (DAM). A partir deste lodo, o adsorvente é obtido pelos processos de precipitação, peletização e tratamento térmico a 300°C (BARBOSA, 2013).

Figura 11 – Pellets de óxido de ferro.



Fonte: Carbonífera Criciúma S.A.

Recentes estudos têm investigado o uso de óxidos de ferro, produzidos nesta mesma planta industrial (Carbonífera Criciúma S.A), como fonte de catalisadores e adsorventes para tratamento de efluentes aquosos e/ou gasosos contendo poluentes orgânicos (MADEIRA, 2010; ANDERSEN, 2011; FLORES, 2012; BERNAL, 2012; BARBOSA, 2013). Estes trabalhos confirmaram que o adsorvente adotado neste estudo consiste em óxido de ferro nanoestruturado. Segundo Bernal (2012), os sólidos obtidos a partir do tratamento térmico do lodo da DAM são materiais cristalinos formados por nanopartículas aciculares. Também, em Andersen (2011), as partículas de óxido de ferro foram medidas e apresentaram tamanho em torno de 66,7 x 427,5 nm. Barbosa (2013) mostrou, através de técnicas de caracterização, que os adsorventes peletizados obtidos são constituídos por nanopartículas cristalinas de geometria acicular, onde o principal constituinte é o ferro na forma de hematita.

O óxido de ferro nanoestruturado apresenta-se conformado em pellets com diâmetro médio de 2 mm e comprimentos que variam de 3 a 10 mm. Segundo o fabricante, a área superficial deste material é da ordem de 150 a 200 m².g⁻¹, valor este bem superior à área superficial do óxido de ferro granular convencional (< 15 m².g⁻¹) descrita na literatura (BECKER, 2013). O Quadro 16 expõe a descrição do adsorvente.

Quadro 16 – Descrição do material adsorvente segundo o fabricante.

Parâmetro	Valor
Massa específica real	3,0 g/cm ³
Massa específica aparente	1,0 g/cm ³
Umidade	1,00 % em massa
Diâmetro médio dos pellets	2,00 mm
Comprimento dos pellets	3 a 10 mm
Área superficial	150 – 200 m ² /g
Fe ₂ O ₃	> 80% em massa

Fonte: Carbonífera Criciúma S.A..

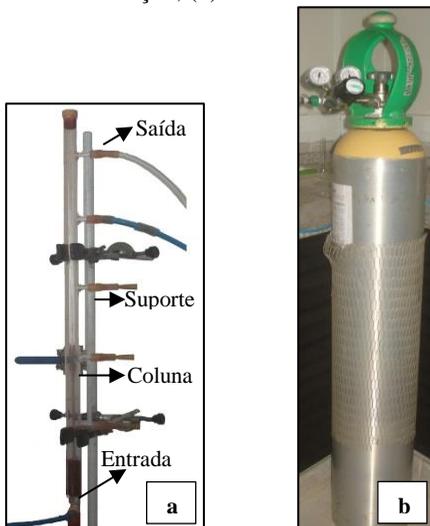
A caracterização química e estrutural do óxido de ferro virgem foi realizada de acordo com as técnicas apresentadas no Item 3.7, em conjunto com as amostras saturada e regenerada.

3.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA PILOTO

O desempenho do óxido de ferro nanoestruturado na dessulfurização foi avaliado a partir de testes de adsorção e regeneração em reator de leito fixo e fluxo ascendente contínuo. O sistema experimental para os ensaios foi instalado no Laboratório de Cromatografia Gasosa do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O sistema piloto era composto por um reator de leito fixo (coluna de vidro), com uma dada massa de OFN depositada em suporte perfurado (Figura 12-a). À coluna de adsorção, acoplou-se um cilindro contendo mistura gasosa com uma concentração inicial de H₂S (C₀) conhecida e balanço em N₂. O gás sintético, fornecido pela empresa White Martins, possuía teor de umidade inferior a 1 ppm segundo o fabricante e, por isso, foi denominado “seco” neste trabalho (Figura 12-b).

Figura 12 – (a) Coluna de adsorção; (b) Cilindro com mistura gasosa.



Fonte: Autora.

O fluxo de gás na entrada da coluna (parte inferior) era ajustado através de um controlador de vazão mássico (marca Aalborg), com intervalo de medição de 0-4 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, cuja leitura independe da temperatura e pressão a que está submetido (Figura 13-a). A concentração de H_2S na saída (C) do leito adsorvente era determinada por meio do aparelho medidor de gases GEM 2000 (marca Landtec), no qual foi conectada uma sonda de H_2S , com faixa de medição de 0-200 ppmv (erro de $\pm 0,2$ ppmv). O valor da concentração de H_2S era armazenado na memória do aparelho a cada 2 minutos e, através do software LSGAM (Landtec System Gas Analyzer Manager), estes dados eram transmitidos para o computador (Figura 13-b).

Além do sulfeto de hidrogênio, o oxigênio era também monitorado na saída da coluna com o analisador GEM 2000. No caso de detecção de oxigênio no sistema, os possíveis pontos de vazamento eram verificados e corrigidos, de modo a evitar erros no processo de adsorção. Ao final da linha experimental, os gases eram conduzidos ao sistema de exaustão.

Antes do início dos experimentos, a massa de adsorvente era determinada com balança analítica digital (erro $\pm 0,1$ mg).

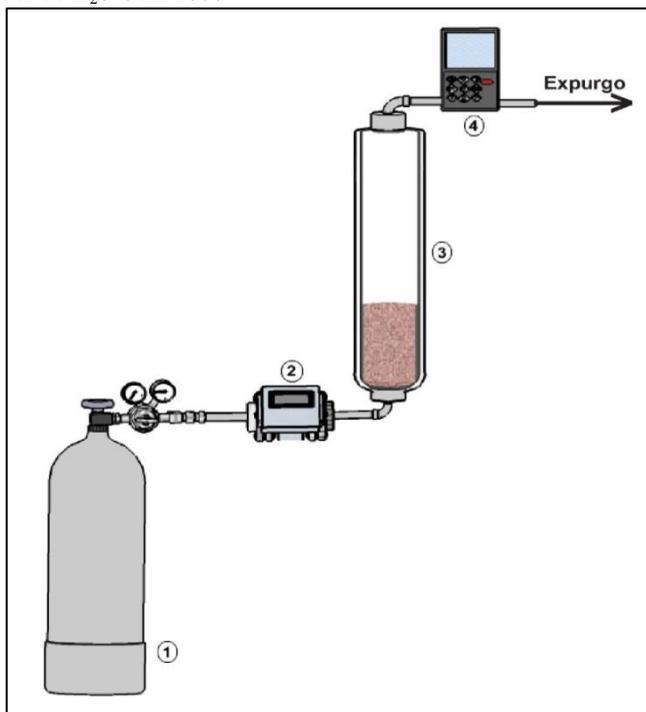
Figura 13 – (a) Controlador de vazão mássico; (b) Medidor de gases Gem 2000.



Fonte: Autora.

O sistema piloto desenvolvido para a realização dos ensaios de dessulfurização está representado na Figura 14 a seguir.

Figura 14 – Desenho esquemático do sistema piloto: (1) Cilindro com mistura gasosa H_2S/N_2 ; (2) Controlador de vazão; (3) Reator de leito fixo; (4) Analisador de H_2S Gem 2000.



3.3 TESTES PRELIMINARES (1ª ETAPA)

As condições experimentais dos ensaios de remoção de H₂S com OFN foram definidas através de testes preliminares. Durante estes testes, o fluxo de gás sintético (H₂S + N₂) era injetado pela base da coluna, e as concentrações de sulfeto de hidrogênio na saída eram medidas ao longo do tempo, segundo o esquema apresentado anteriormente (Figura 14). Com base na literatura, diversas configurações foram avaliadas, variando-se a altura de adsorvente (2,5 a 15 cm) e vazão do gás (20 a 80 l/h). O diâmetro interno da coluna adotada era de 1,5 cm, e a concentração inicial de H₂S era de 200 ppmv¹. Este valor é referente à concentração máxima de H₂S descrita na literatura para biogás produzido em aterro sanitário e, por este motivo, foi adotado neste trabalho (BOVE e LUNGHI, 2005).

Os testes preliminares foram conduzidos até o ponto de ruptura, considerado o ponto em que a concentração final de H₂S equivale a 10% da concentração de entrada ($C = 0,1C_0$) (FAN et al., 2013 a). O tempo de ruptura foi utilizado para a avaliação preliminar, sendo que este não deve ser muito pequeno, a fim de permitir a análise do processo adsorvivo, e nem muito grande, por questões de facilidade operacional dos experimentos de bancada.

A partir dos testes preliminares, foi possível determinar as faixas de vazões de gás e alturas de adsorvente adequadas ao experimento. Com a determinação destes dados, diferentes velocidades espaciais a serem aplicadas nos testes de adsorção foram obtidas. A velocidade espacial (h^{-1}) é dada pela relação entre a vazão de operação do gás (l/h) e o volume do leito adsorvente (l), de acordo com a Equação 16 (MONTELEONE et al., 2011).

$$v_{\text{espacial}} = \frac{Q_{\text{gás}}}{V_{\text{leito}}} \quad (16)$$

Sendo:

v_{espacial} , velocidade espacial (h^{-1});

$Q_{\text{gás}}$, vazão de alimentação do gás (l/h);

V_{leito} , volume do leito adsorvente, (l)

¹ Partes por milhão em volume (ppmv) não é realmente uma concentração, mas uma fração de volume adimensional, embora seja largamente referenciada como “concentração”.

Para reatores de leito fixo, tem sido reportado que o tempo de contato apresenta forte efeito na saturação do adsorvente. Entretanto, a velocidade espacial [T^{-1}] tem sido largamente utilizada em substituição ao tempo de contato nos estudos de adsorção de gases e foi, por isso, adotada como principal parâmetro neste trabalho (SÁNCHEZ-HERVÁS et al., 2005).

3.4 TESTES DE ADSORÇÃO (2ª ETAPA)

As condições experimentais para os testes de adsorção com o OFN foram definidas com base nos dados obtidos durante a primeira etapa (testes preliminares). Todos os testes seguiram o delineamento experimental do esquema da Figura 14, no entanto, dependendo da finalidade do teste de adsorção, os parâmetros de operação foram específicos para cada um deles (Quadro 17).

Quadro 17 – Descrição dos testes de adsorção.

Teste	Finalidade	Condições experimentais	
		Variável	Constante
I	Efeito da velocidade espacial na saturação do OFN	v_e (4.500 h^{-1} , 3.500 h^{-1} , 2.500 h^{-1})	$C_0=200$ ppmv, gás seco, $D_i=1,5$ cm, $h_{ads}=5$ cm.
II	Influência da altura do leito adsorvente na estabilidade inicial do processo adsorativo	h_{ads} (5, 10 e 15 cm)	$C_0=200$ ppmv, gás seco, $D_i=1,5$ cm, $v_e= 3.500$ h^{-1} .
III	Relação entre tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial	v_e (2.500, 1.750 e 1.250 h^{-1})	$C_0=200$, gás seco, $D_i=1,5$ cm, $h=10$ cm.
IV	Influência do diâmetro do reator na eficiência de adsorção	D_i (1,5 e 3 cm)	$C_0=200$ ppmv, gás seco, $h_{ads}=10$ cm, $v_e= 2.500$ h^{-1} .
V	Efeito da concentração inicial de H_2S na capacidade de adsorção do OFN	C_0 (200 e 500 ppmv) v_e (1.750 e 1.250 h^{-1})	$D_i=1,5$ cm, gás seco, $Q= 22$ l/h.
VI	Efeito da umidade do gás no processo adsorativo	Umidade do gás (seco e saturado) v_e (2.500 e 1.750 h^{-1})	$C_0=200$ ppmv, $D_i=1,5$ cm, $h_{ads}=10$ cm.

C_0 = concentração inicial de H_2S ; v_e = velocidade espacial; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno da coluna.

Os testes foram submetidos à pressão de 1 atm e à temperatura ambiente. Para melhor monitoramento dos ensaios, a temperatura local era verificada com termômetro digital a cada intervalo de 30 minutos. Salienta-se que, como a reação entre o H_2S e o óxido de ferro é endotérmica, a temperatura exerce grande influência na eficiência do processo de adsorção, porém, este parâmetro não foi controlado para se obter uma condição próxima àquela que o sistema de purificação de biogás com OFN estará sujeito na realidade.

Os testes de adsorção objetivaram avaliar a eficiência de remoção de H_2S em função de cinco parâmetros: velocidade espacial; altura do leito adsorvente; diâmetro do reator; concentração inicial de H_2S ; e umidade do gás. Com os resultados encontrados, foi feita uma avaliação para se determinar as melhores condições operacionais a serem aplicadas na remoção de H_2S .

3.4.1 Efeito da velocidade espacial na saturação do OFN

A fim de se verificar o efeito da velocidade espacial na saturação do óxido de ferro, ensaios de adsorção foram realizados com a aplicação de diferentes velocidades espaciais à mistura gasosa que entra no reator. O conjunto destes ensaios foi denominado “Teste de adsorção I” neste trabalho.

Com base nos testes preliminares, as velocidades espaciais de 2.500, 3.500 e 4.500 h^{-1} foram definidas como adequadas para a finalidade do “Teste de adsorção I”. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada velocidade espacial, com os outros parâmetros constantes, conforme descrito no Quadro 18.

Quadro 18 – Condições experimentais do Teste de adsorção I.

Ensaio	Gás afluente					Reator de leito fixo		
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	4.500	200	seco	40	0,8	5	1,5	8,5
2	3.500	200	seco	31	1,0	5	1,5	8,5
3	2.500	200	seco	22	1,4	5	1,5	8,5

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Como a finalidade do “Teste de adsorção I” envolve a análise da saturação do OFN, os ensaios foram conduzidos até o ponto em que a concentração final de H_2S na saída da coluna se igualava à concentração de entrada, momento este em que o adsorvente está completamente saturado. Nos casos em que a saturação não foi atingida devido à grande estabilidade no final do processo, os testes eram interrompidos em 10 horas de operação.

3.4.2 Influência da altura do leito adsorvente na estabilização inicial do processo adsorativo

Mesmo com diferentes alturas de leito na coluna de adsorção, o desempenho do adsorvente permanece idêntico se a velocidade espacial for igual em todos os casos (GADKAREE, 1998; WANG, 2008). Entretanto, a estabilidade inicial do processo e a curva de ruptura podem sofrer alterações. A finalidade do “Teste de adsorção II” é, então, avaliar se a altura do leito com OFN influencia a estabilidade do processo adsorativo para uma dada velocidade espacial.

As alturas de leito adsorvente adotadas foram 5, 10 e 15 cm, com a aplicação da velocidade espacial de $3.500h^{-1}$ em todos os testes, além de outros parâmetros constantes (Quadro 19). Os ensaios foram realizados em triplicata.

Quadro 19 – Condições experimentais do Teste de adsorção II.

Ensaio	Gás afluente					Reator de leito fixo		
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	3.500	200	seco	31	1,0	5	1,5	8,5
2	3.500	200	seco	62	1,0	10	1,5	17
3	3.500	200	seco	93	1,0	15	1,5	25,5

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Quando a concentração de H_2S na saída da coluna atingia 50% da concentração de entrada, os experimentos eram finalizados, já que não havia a necessidade da saturação completa do OFN para a avaliação da estabilização inicial do processo adsorativo.

3.4.3 Relação entre tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial

A maioria dos trabalhos sobre dessulfurização encontrados na literatura tem aplicado valores de velocidade espacial entre 1.000 e 2.000 h^{-1} (SÁNCHEZ-HERVÁS et al., 2005). Neste trabalho, baixas velocidades espaciais também foram consideradas para a análise do tempo de ruptura (definido anteriormente como $C=0,1C_0$). Assim, o “Teste de adsorção III” tem como finalidade avaliar a relação entre o tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial.

Além de 2.500 h^{-1} , outras duas velocidades espaciais inferiores foram testadas: 1.750 e 1.250 h^{-1} . A altura do leito adsorvente adotada foi de 10 cm, de forma a garantir condições experimentais adequadas aos testes com baixas velocidades espaciais. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada velocidade espacial, com os outros parâmetros constantes, segundo o Quadro 20.

Quadro 20 – Condições experimentais do Teste de adsorção III.

Ensaio	Gás afluyente					Reator de leito fixo		
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	2.500	200	seco	44	1,4	10	1,5	17
2	1.750	200	seco	31	2,0	10	1,5	17
3	1.250	200	seco	22	2,9	10	1,5	17

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Como o objetivo do “Teste de adsorção III” corresponde somente à análise do ponto de ruptura, os ensaios foram interrompidos antes da saturação completa do adsorvente.

3.4.4 Influência do diâmetro do reator na eficiência de adsorção

Assim como a altura do leito adsorvente, o diâmetro do reator também foi investigado quanto à sua influência no processo de adsorção de H_2S . O mesmo teste realizado com a coluna de 1,5 cm de diâmetro foi reproduzido em coluna com o dobro de diâmetro (3,0 cm), de acordo com o Quadro 21. Desta forma, a influência do diâmetro do reator na eficiência de adsorção foi avaliada com a mistura gasosa seca,

mantendo-se constante a velocidade espacial (2.500 h^{-1}), a altura do leito (10 cm) e a concentração inicial de H_2S (200 ppmv).

Quadro 21 – Condições experimentais do Teste de adsorção IV.

Ensaio	Gás afluente					Reator de leito fixo		
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	2.500	200	seco	44	1,4	10	1,5	17
2	2.500	200	seco	177	1,4	10	3,0	70

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Para cada diâmetro, os ensaios foram feitos em triplicata e finalizados em $C=0,5C_0$, conforme o sistema experimental do esquema da Figura 14.

3.4.5 Efeito da concentração inicial de H_2S na capacidade de adsorção do OFN

Como abordado na revisão bibliográfica, a concentração de H_2S no gás de entrada pode influenciar a capacidade de adsorção de um dado material. Deste modo, para se avaliar o efeito da concentração inicial de H_2S na eficiência de sua remoção pelo óxido de ferro, foram feitos ensaios com duas diferentes concentrações deste gás. Além da concentração de 200 ppmv (representativa para o caso de biogás de aterro), foi aplicada aos testes a concentração de 500 ppmv (Quadro 22).

Quadro 22 – Condições experimentais do Teste de adsorção V.

Ensaio	Gás afluente					Reator de leito fixo		
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	1.750	500	seco	22	2,0	7	1,5	12
2	1.750	200	seco	22	2,0	7	1,5	12
3	1.250	500	seco	22	2,9	10	1,5	17
4	1.250	200	seco	22	2,9	10	1,5	17

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Para cada concentração inicial de H_2S , os ensaios foram realizados com duas velocidades espaciais (1.750 e 1.250 h^{-1}), obtidas pela variação da altura do leito adsorvente à vazão constante (22 l/h). Os ensaios do “Teste de adsorção V” foram feitos em triplicata. Como a capacidade de adsorção do OFN foi avaliada com base no ponto de ruptura, os ensaios foram interrompidos antes da saturação completa do adsorvente.

3.4.6 Efeito da umidade do gás no processo adsorativo

Visto que o biogás apresenta vapor d’água em sua composição, as eficiências de remoção de H_2S apresentadas pelo OFN com a mistura gasosa seca e úmida foram comparadas. Para a realização do teste com gás umidificado, as condições a seguir foram adotadas: velocidades espaciais de 2.500 e 1.750 h^{-1} ; concentração inicial de H_2S igual a 200 ppmv ; altura de leito de 10 cm ; e diâmetro da coluna de $1,5 \text{ cm}$ (Quadro 23).

Quadro 23 – Condições experimentais do Teste de adsorção VI.

Ensaio	Gás afluente				Reator de leito fixo			
	v_e (h^{-1})	C_0 (ppm)	Umidade	Q (l/h)	t_c (s)	h_{ads} (cm)	D_i (cm)	M_{OFN} (g)
1	2500	200	seco	44	1,4	10	1,5	17
2	2500	200	úmido	44	1,4	10	1,5	17
3	1750	200	seco	31	2,0	10	1,5	17
4	1750	200	úmido	31	2,0	10	1,5	17

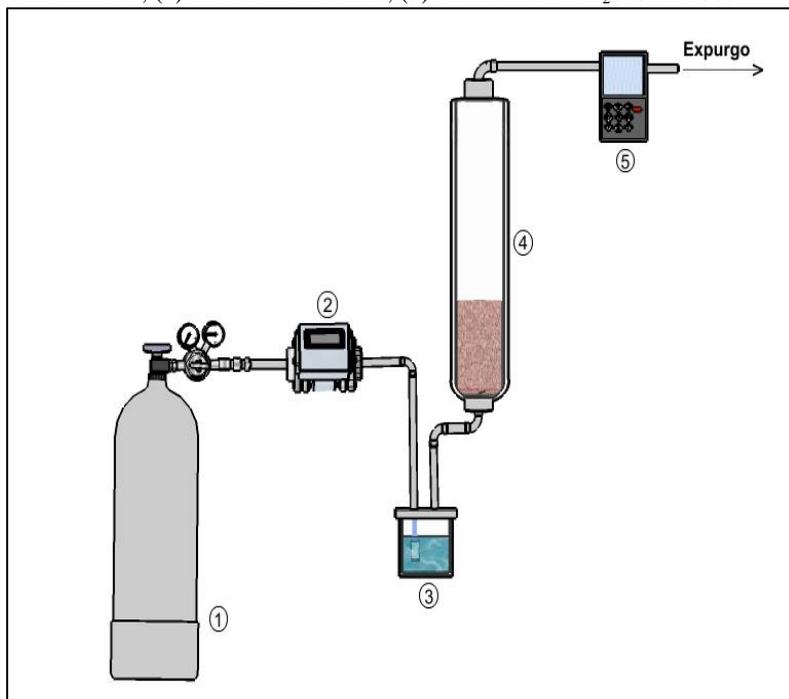
v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; t_c =tempo de contato; h_{ads} =altura do leito adsorvente; D_i =diâmetro interno; M_{OFN} =massa de óxido de ferro nanoestruturado.

Antes de entrar na coluna de adsorção, o gás sintético era umidificado através de seu borbulhamento em recipiente contendo água saturada com H_2S (Umidificador). Considerou-se a solubilidade do H_2S em água igual a $3,85 \text{ g.L}^{-1}$ a 20° C (MAINIER e VIOLA, 2005). Primeiramente, a concentração de H_2S na saída do umidificador foi constantemente medida até se atingir a concentração de entrada, o que revelava a umidificação da mistura gasosa (TRUONG e ABATZOGLOU, 2005; BONATTO, 2013). Em seguida, o fluxo de gás úmido era conectado à coluna e o teste de adsorção era iniciado.

Ressalta-se que a influência do teor de umidade do gás em cada ensaio não foi avaliada neste trabalho.

O sistema experimental destes ensaios é diferenciado pela inclusão do recipiente com água (umidificador), conforme a Figura 15. Os ensaios do “Teste de adsorção VI” foram realizados em triplicata e finalizados em $C=0,5C_0$.

Figura 15 – Sistema experimental do teste de adsorção com gás úmido: (1) Cilindro com mistura gasosa H_2S/N_2 ; (2) Controlador de vazão; (3) Umidificador; (4) Reator de leito fixo; (5) Analisador de H_2S Gem 2000.

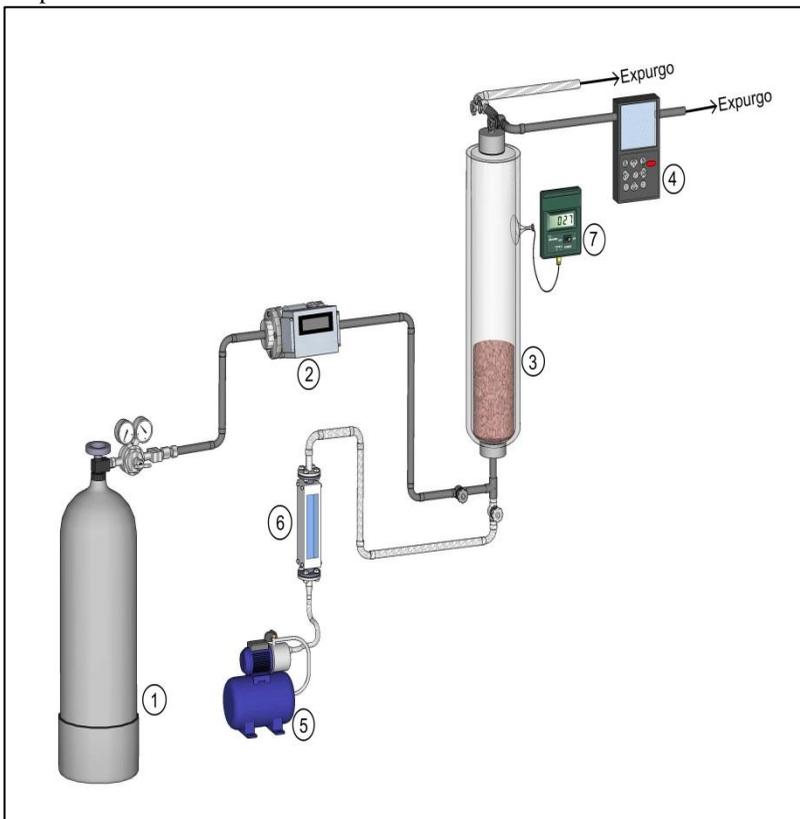


3.5 TESTE DE REGENERAÇÃO (3ª ETAPA)

A viabilidade de regeneração do óxido de ferro nanoestruturado foi avaliada por meio de ensaio com ciclos sucessivos de adsorção e regeneração. O ensaio envolveu a saturação do adsorvente virgem e, em seguida, a regeneração deste material, que foi utilizado novamente na

adsorção de H_2S . O aparato experimental para o teste com ciclos de adsorção-regeneração está representado na Figura 16.

Figura 16 – Aparato experimental do teste de regeneração: (1) Cilindro com mistura gasosa H_2S/N_2 ; (2) Controlador de vazão; (3) Reator de leito fixo; (4) Analisador de H_2S Gem 2000; (5) Soprador de ar; (6) Rotâmetro; (7) Sensor de temperatura.



A primeira etapa do ensaio consistiu no teste de adsorção (Ciclo I), com a injeção de gás sintético (200 ppmv de H_2S , balanço em N_2) através do leito adsorvente até a sua saturação ($C=C_0$). Em seguida, iniciou-se o processo de regeneração com a aeração da coluna pelo soprador de ar. A vazão de ar introduzida na coluna foi controlada por meio de rotâmetro (marca Omel), com faixa de medição de $0-100 \text{ l.h}^{-1}$. Como a reação de regeneração é altamente exotérmica, a temperatura do leito foi monitorada através de um sensor de temperatura. A regeneração

foi realizada por 8 horas e, após este período, o leito regenerado foi submetido a um novo teste de adsorção (Ciclo II), idêntico ao primeiro. Para ambos os ensaios de adsorção e regeneração, a velocidade espacial aplicada foi de 4.500 h^{-1} (KO et al., 2006). Ainda, os ciclos de adsorção e regeneração foram realizados com as seguintes condições experimentais: gás seco, altura de adsorvente de 5 cm; diâmetro da coluna de 1,5 cm; pressão de 1 atm e temperatura ambiente.

3.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DESSULFURIZAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO

O desempenho do óxido de ferro nanoestruturado na dessulfurização foi avaliado em cada ensaio de adsorção, considerando-se as curvas de ruptura, o balanço de massa de enxofre, e a capacidade de adsorção de H_2S . Os cálculos e gráficos foram feitos com o auxílio dos programas Excel e *OriginPro 8*, respectivamente.

3.6.1 Análise dos dados gerados nos ensaios

Todos os dados de concentração de H_2S ao longo do tempo e de temperatura local foram armazenados em planilhas. Depois de organizados os dados, os valores discrepantes decorrentes de interferências ou alterações no sistema experimental foram desconsiderados. A média e o desvio padrão das triplicatas foram determinados para cada tipo de ensaio.

3.6.2 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura foram traçadas tendo como base a relação entre a concentração de saída e inicial de H_2S (C/C_0) ao longo do tempo. Esta curva descreve o processo de adsorção de H_2S , enquanto o óxido de ferro é progressivamente saturado pelo gás que atravessa a coluna. No “Teste de adsorção I”, a curva de ruptura foi avaliada até o ponto de saturação do adsorvente ($C=C_0$). Para os demais testes, a curva foi analisada somente quanto ao tempo de ruptura ($C=0,1C_0$). Este parâmetro é essencial nos estudos de adsorção, sendo que grandes tempos de ruptura proporcionam melhores eficiências na remoção de H_2S (MICOLI et al., 2014; LIANG et al., 2014). Após o ponto de ruptura, as concentrações de H_2S no efluente não são mais interessantes para a aplicação energética.

A partir da curva de ruptura, a eficiência de remoção de H₂S (%) foi determinada, ao longo do tempo, segundo a Equação 17.

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (17)$$

Sendo:

E, a eficiência de remoção de H₂S (%);

C₀, a concentração inicial de H₂S (ppmv);

C, a concentração de saída (ppmv).

3.6.3 Balanço de massa de H₂S

O balanço de massa de H₂S no reator de leito fixo foi determinado a partir dos dados de concentração deste gás na entrada e na saída do reator. Além destes, os dados de vazão do gás, tempo de operação, temperatura e pressão foram também essenciais para os cálculos. Na obtenção do balanço de massa, considerou-se o tempo de ruptura do OFN em todos os testes de adsorção, com exceção do “Teste de adsorção I”, em que uma condição próxima à saturação foi avaliada (C/C₀=80%).

A massa de H₂S total alimentada à coluna foi calculada com o uso da Equação 18. A conversão de unidades de concentração (ppmv para mg.l⁻¹) está disposta no Apêndice A.

$$M_{H_2S_a} = C_0 \times Q \times t \quad (18)$$

Sendo:

M_{H₂S a}, massa de H₂S alimentada à coluna (mg);

C₀, concentração inicial de H₂S (mg/l);

Q, vazão de alimentação do gás (l/h);

t, tempo de operação do ensaio (h).

Conforme exposto na revisão bibliográfica (item 2.10.1), a massa de H₂S retida na coluna de adsorção, em um dado tempo de operação, pode ser obtida pela Equação 19. O valor da integral de (1-C/C₀) foi calculado pela área acima da curva de ruptura, por meio do programa *OriginPro 8*.

$$M_{H_2S_r} = C_0 \times Q \times \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (19)$$

Sendo:

$M_{H_2S_r}$, massa de H_2S retida na coluna (mg);

C_0 , concentração inicial de H_2S (mg/l);

C , concentração de saída de H_2S (mg/l);

Q , vazão de alimentação do gás (l/h);

t , tempo de operação do ensaio (h).

Por fim, considerando-se o balanço de massa na coluna (H_2S alimentado = H_2S retido + H_2S liberado), a quantidade de H_2S que sai da coluna com o gás efluente foi obtida. A partir da relação entre a massa de H_2S retida e a massa afluente, o percentual retido pode ser determinado.

3.6.4 Capacidade de adsorção do material

A capacidade de adsorção do óxido de ferro, definida como g H_2S /g adsorvente, foi obtida a partir do balanço de massa na coluna. Conhecendo-se o valor da quantidade de H_2S retida no leito e a massa de adsorvente utilizada no ensaio, a capacidade de adsorção foi dada conforme a Equação 20.

$$q = \frac{M_{H_2S_r}}{m_{ads}} \quad (20)$$

Sendo:

q , capacidade de adsorção (mg/g);

$M_{H_2S_r}$, massa de H_2S retida na coluna (mg);

m_{ads} , massa de adsorvente utilizada no ensaio (g).

Os valores de capacidade de adsorção foram calculados para o tempo de ruptura do OFN em cada ensaio ($C = 0,1C_0$). Somente no caso do “Teste de adsorção I”, a capacidade de adsorção foi determinada para uma condição próxima à saturação ($C=0,8C_0$). Vale ressaltar que, em grande parte dos trabalhos encontrados na literatura da área, a capacidade de adsorção no tempo de ruptura é a única adotada (WANG et al. 2008; MONTELEONE et al., 2011; FAN et al., 2013; LIU et al., 2013).

Pelo programa *OriginPro 8*, com o teste de variância ANOVA, os valores de capacidade de adsorção obtidos em cada tipo de ensaio foram avaliados em relação à significância. A análise de variância é um teste estatístico amplamente difundido e visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias. O nível de significância adotado foi de 5% (FERNANDES, 1999). Considera-se que há significância estatística quando o *p-value* é menor que o nível de significância adotado ($p < 0,05$). Com base nos testes de variância, foi possível determinar se os fatores, isto é, os parâmetros que sofreram variação (velocidade espacial, concentração inicial de H_2S , umidade, altura e diâmetro do leito), exercem alguma influência no valor da capacidade de adsorção.

3.6.5 Viabilidade de regeneração do óxido de ferro

Para a avaliação da viabilidade de regeneração do óxido de ferro nanoestruturado, foram traçadas as curvas de ruptura de cada ciclo de adsorção-regeneração, conforme o Item 3.6.2. Pelo balanço de massa, a capacidade de adsorção de H_2S (g H_2S / g óxido de ferro) foi determinada para os dois ciclos. A viabilidade de regeneração foi, então, avaliada pela percentagem de perda na capacidade de adsorção do segundo ciclo em relação ao primeiro (adsorvente virgem).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO (4ª ETAPA)

Segundo Fan et al. (2013 a), as propriedades físicas e estruturais do adsorvente devem ser consideradas na interpretação dos dados experimentais resultantes do processo de remoção de H_2S . As técnicas de caracterização fornecem informações adicionais aos experimentos, explicando e confirmando resultados. Elas determinam diversas características do adsorvente, tais como a área superficial disponível, a morfologia e a composição química.

Desta forma, técnicas de caracterização das amostras de óxido de ferro (virgem, saturada e regenerada) foram efetuadas como suporte aos resultados obtidos nos ensaios. As amostras e suas respectivas análises de caracterização estão especificadas no Quadro 24. A caracterização das amostras incluiu: análise de área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de

transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de raios X (DRX).

Quadro 24 – Especificação das amostras e respectivas técnicas de caracterização empregadas

Amostra de OFN	Técnicas de caracterização
Virgem	BET, MEV, MET, EDS e DRX
Saturada	BET, MEV, EDS e DRX
Regenerada	BET, MEV, EDS e DRX

BET = método de análise de área superficial; MEV = microscopia eletrônica de varredura; MET = microscopia eletrônica de transmissão; EDS = espectroscopia de energia dispersiva de raios X; DRX = difração de raios X.

3.7.1 Análise de área superficial BET

A área superficial do óxido de ferro foi determinada com o uso do equipamento NOVA® Surface Area Analyzer (Quantachrome Instruments), disponível no Laboratório de Materiais Elétricos da UFSC. Este equipamento determina a quantidade de adsorção/dessorção de N₂ na superfície de um sólido, submetido à temperatura de 77 K e a diferentes pressões relativas (p/p_0). Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas a 150° C por um período de 2 horas (WURM, 2010). A avaliação dos dados foi procedida com o auxílio de programa específico (*Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments, Version 10.1*).

3.7.2 Tamanho e morfologia

O tamanho e a morfologia das partículas foram avaliados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, mediante análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6390LV e o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-1011, respectivamente. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, sendo que permite a aquisição direta do tamanho e da forma de materiais. Entretanto, para a observação de nanopartículas, o MET apresenta-se como uma técnica

indispensável, já que possui resolução espacial inferior a 1 nm (LIN et al., 2014).

Para as análises de MEV, as amostras foram aderidas com cola prata ao *stub* metálico e, posteriormente, recobertas com camadas de ouro de 60 nm (DEDAVID et al., 2007). A amostra destinada à análise de MET foi preparada a partir de suspensão do óxido de ferro em água ultrapura, na unidade de preparação e manipulação de amostra do Laboratório de Toxicologia Ambiental da UFSC. A suspensão foi obtida por agitação em ultrassônico (Unique – 100W) durante 1 minuto. Na sequência, gotas desta suspensão foram depositadas sobre uma grade de carbono – Cu (300 meshes), deixando secar à temperatura ambiente.

3.7.3 Composição química

A composição química das amostras foi determinada através de análises de espectrometria por energia dispersiva (EDS) e de difração de raios X (DRX).

As análises EDS foram feitas por microanálise de raios X, com o uso do equipamento NORAM acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. O EDS é um acessório fundamental na caracterização de materiais, pois permite a identificação de cada elemento presente, além de sua proporção na amostra, através da análise química elementar (LIN et al., 2014).

A identificação das fases cristalinas dominantes nas amostras foi realizada por difração de raios X (DRX), no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Foi utilizado um difratômetro Phillips X'Pert, no qual difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, usando Cu $K\alpha$ (radiação $\lambda = 0,154$ nm), desde 10° até 80° (2θ), a uma velocidade de varredura de $0,02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As fases cristalinas foram identificadas por comparação das posições dos picos com os padrões do *Joint Committee on Power Diffraction Standards Data*, JCPDS, usando o software fornecido junto com o equipamento.

Além da especificação dos compostos químicos presentes, o DRX foi utilizado para determinação do tamanho médio dos cristais de óxido de ferro. A partir da análise dos picos de óxido de ferro, a fórmula de Scherrer foi aplicada, segundo a Equação 21 (UVAROV e POPOV, 2013).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

Sendo:

D, tamanho médio do cristal (nm);

K, constante (0,9);

λ , comprimento de onda (0,154 nm);

β , alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade (graus);

θ , ângulo de difração (graus).

3.8 PARÂMETROS PARA O DIMENSIONAMENTO DE UNIDADE DE DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS COM OFN

Os resultados obtidos a partir dos testes de bancada constituíram a base para a definição de parâmetros a serem adotados no dimensionamento de filtro com óxido de ferro nanoestruturado, visando à aplicação na dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário (escala real). As condições operacionais que obtiveram melhor desempenho durante os testes em laboratório foram utilizadas para se definir: a capacidade de adsorção máxima do OFN; a necessidade de remoção de umidade do biogás antes do filtro; a configuração do processo de regeneração do leito adsorvente; e ainda outros elementos essenciais ao desenvolvimento da unidade de dessulfurização de biogás.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares de adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado (OFN) com a aplicação de diferentes velocidades espaciais, obtidas variando-se a altura de leito adsorvente e a vazão de gás, resultaram em diferentes tempos de ruptura (Tabela 2).

Tabela 2 – Tempo de ruptura para diversas configurações experimentais adotadas nos testes preliminares.

v_e (h^{-1})	Q (L/h)	h_{ads} (cm)	Tempo de ruptura (min.)
2.580	41	9	170
3.000	80	15	144
3.300	41	7	102
3.900	41	6	74
4.000	20	2,5	*
4.500	41	5	60
6.000	63	6	6
8.000	41	3	2

h_{ads} =altura de leito adsorvente; v_e = velocidade espacial.

*Entrada de oxigênio no sistema.

A análise do tempo de ruptura é fundamental para o estudo do desempenho de um dado adsorvente (MICOLI et al., 2014; LIANG et al., 2014). Neste trabalho, adotou-se o tempo de ruptura mínimo de 1 hora, o qual era gerado pela aplicação de velocidade espacial igual ou inferior a $4.500 h^{-1}$. Esta velocidade espacial foi adotada como o valor máximo adequado para os testes de adsorção de H_2S em OFN. A partir dos testes preliminares, foram também definidas outras condições experimentais, como altura de leito adsorvente mínima igual a 5,0 cm e vazão de gás superior a 20,0 l/h. Tais valores foram estabelecidos para garantir o bom funcionamento do sistema, bem como evitar a entrada de oxigênio nas tubulações.

4.2 DESEMPENHO DO ÓXIDO DE FERRO NA REMOÇÃO DE H₂S

A avaliação do desempenho do óxido de ferro nanoestruturado (OFN) na remoção de H₂S se deu a partir da verificação da influência de diferentes parâmetros experimentais: velocidade espacial, altura do leito adsorvente, diâmetro do reator, concentração inicial de H₂S e umidade do gás.

4.2.1 Efeito da velocidade espacial na saturação do OFN

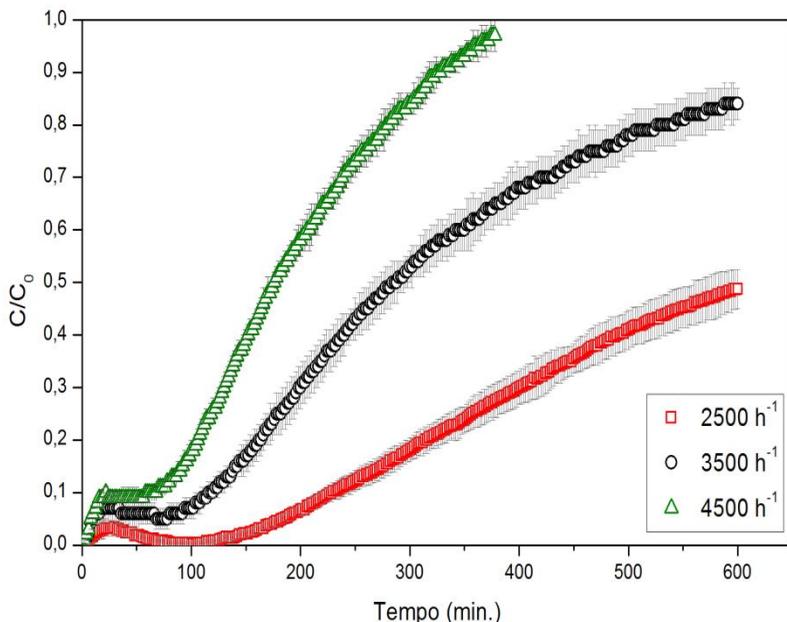
A velocidade espacial [T⁻¹] tem sido um parâmetro bastante utilizado na avaliação de processos de dessulfurização (SÁNCHEZ-HERVÁS et al., 2005; SISANI et al., 2014; LIANG et al., 2014). No presente estudo, diferentes velocidades espaciais foram aplicadas a ensaios de adsorção com o OFN, para se determinar o efeito deste parâmetro na saturação do adsorvente. A Figura 17 apresenta as curvas de ruptura referentes às três velocidades espaciais adotadas no “Teste de adsorção I”: 4.500, 3.500 e 2.500 h⁻¹. Cada curva corresponde à média das triplicatas dos ensaios, com o respectivo desvio padrão. A temperatura ambiente durante os ensaios foi 21,5 ± 1°C.

A reprodutibilidade das triplicatas foi relativamente significativa em cada tipo de ensaio, dado os pequenos valores de desvio padrão apresentados, especialmente no caso da velocidade espacial de 4.500h⁻¹ (±0,02). Os ensaios de adsorção com velocidades espaciais de 3.500 e 2.500 h⁻¹ exibiram como desvio padrão máximo os valores de ± 0,05 e ± 0,04, nesta ordem. Estas diferenças entre as triplicatas podem ser atribuídas a possíveis erros dos aparelhos de medição (vazão do gás, concentração de H₂S e massa do OFN), mas principalmente às diferentes formas de disposição do material adsorvente na coluna. Segundo Truong e Abatzoglou (2005), devido à natureza heterogênea do óxido de ferro, o preenchimento da coluna dificilmente se dá de forma uniforme em relação à forma, estrutura e acomodação do material.

A partir das curvas de ruptura, foi possível avaliar a evolução do processo de saturação do OFN pelo H₂S ao longo do tempo. No que se refere à maior velocidade espacial testada (4.500 h⁻¹), a concentração de H₂S no gás de saída da coluna atingiu valores próximos a 200 ppmv após 6,5 horas de operação, quando o adsorvente foi considerado saturado. Para as velocidades espaciais de 3.500 e 2.500 h⁻¹, o processo de adsorção alcançou grande estabilidade e, portanto, a saturação do meio não foi observada em 10 horas de ensaio. Ao final deste período, a

concentração de H_2S na saída chegou somente a 84 e 49% da concentração de entrada, quando a velocidade espacial era 3.500 e 2.500 h^{-1} , respectivamente.

Figura 17 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção I” ($D_i=1,5$ cm; $h_{ads}=5$ cm; $C_0=200$ ppmv; gás seco).



A saturação do OFN foi proporcional ao aumento da velocidade espacial. A razão para isto é que maiores velocidades espaciais geram menores tempos de contato entre o H_2S e o OFN, o que conduz a um pequeno tempo até a saturação do leito (NWABANNE E IGBOKWE, 2012). Altas velocidades espaciais fazem com que o tempo de contato não seja suficiente para o H_2S ser adsorvido antes de o gás deixar a coluna (LIANG et al., 2014). Em estudos de Truong e Abatzoglou (2005) sobre a adsorção de H_2S em óxido de ferro, observou-se que a concentração de saída de H_2S diminuía com o aumento do tempo de contato. Logo, pode-se inferir que o tempo para a saturação do leito aumentou com a diminuição da velocidade espacial, em acordo com os resultados aqui apresentados.

O traçado da curva de ruptura indica o comportamento do processo adsorptivo, o qual é determinado pelas condições de operação

(WANG, 2008). Quanto mais inclinada é a curva de ruptura, tanto menor é a zona de transferência de massa (ZTM) na coluna (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). Como as três curvas de ruptura obtidas são mais alongadas, a ZTM é ampla nestes casos e, assim, a coluna opera com fortes resistências difusionais. Conforme descrito por Sánchez-Hervás (2005), o alongamento da curva de ruptura assinala a baixa utilização do adsorvente, o que, por conseguinte, diminui o seu potencial de remoção de H_2S . Isto pode significar que as condições operacionais testadas não foram satisfatórias para o conhecimento do real desempenho do OFN.

Nos três diferentes ensaios, observou-se instabilidade no processo de adsorção durante os primeiros minutos. As concentrações de H_2S no gás efluente aumentaram rapidamente e, em seguida, mantiveram-se constante ou diminuíram por determinado período. Este comportamento foi também constatado em Bernal (2012), que estudou o uso deste mesmo material adsorvente (OFN) na remoção de contaminantes da água. A autora verificou que a adsorção nos pellets de OFN é instável durante os minutos iniciais, e após o equilíbrio é alcançado lentamente devido às restrições difusionais. Sugere-se que, com alturas de leito maiores, a adsorção seja mais estável no período inicial, e o ponto de ruptura possa ser mais bem observado.

Embora a instabilidade verificada, a análise da saturação do OFN demonstra que este possui potencial de adsorção comparável ao do carvão ativado. Bonatto (2013) avaliou duas marcas comerciais de carvão ativado na remoção de H_2S , com condições experimentais equivalentes a deste estudo ($D_i=1,5\text{cm}$, $h_{ads}=5,0\text{ cm}$ e $C_0=200\text{ ppmv}$). Utilizando-se a mesma velocidade espacial de 4.500 h^{-1} , o tempo de saturação foi 220 e 520 minutos para as marcas Norit e Pelegrini, respectivamente. No tocante ao OFN, a saturação foi alcançada em 380 minutos, indicando que este adsorvente apresenta boas eficiências na remoção de H_2S . Todavia, vale ressaltar que o carvão ativado exibiu maiores tempos com eficiência de 100% e melhor estabilidade no início da adsorção, o que é mais apropriado para um sistema de dessulfurização.

O balanço de massa na coluna mostra mais claramente a eficiência de remoção de H_2S pelo OFN, conforme Tabela 3. Desde o início do processo até um ponto próximo à saturação ($C=0,8C_0$), o adsorvente conseguiu remover entre 58 a 65% da massa de H_2S afluente.

Verificou-se que, em geral, a velocidade espacial influenciou pouco na eficiência de retenção, em termos de massa de H_2S que entra e sai da coluna. No entanto, como observado nas curvas de ruptura, o

tempo necessário para o OFN atingir a saturação é tanto maior quanto menor a velocidade espacial aplicada. Logo, maior volume de gás é tratado com uma menor velocidade espacial e, conseqüentemente, maior é a massa de H₂S retida.

Tabela 3 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção I”.

v_e (h⁻¹)	M_{H2S} afluente (mg)	M_{H2S} efluente (mg)	M_{H2S} retida (mg)	Percentual retido (%)
4.500	50,45	18,85	31,61	63
3.500	80,04	33,24	46,80	58
2.500*	87,92	30,51	57,41	65

v_e= velocidade espacial; M_{H2S}= massa de H₂S.

*Estimado pelo prolongamento da curva de ruptura.

Com base no balanço de massa de H₂S e na massa de adsorvente utilizada em cada ensaio, a capacidade de adsorção foi obtida e relacionada à velocidade espacial (Tabela 4). Verifica-se que a maior capacidade de adsorção foi alcançada no ensaio com 2.500 h⁻¹, que gerou o valor de 6,75 mg_{H2S}.g_{OFN}⁻¹. A análise estatística (ANOVA) dos valores de capacidade de adsorção do OFN determinou que há diferença estatística entre as médias ao nível de significância de 95% (p<0,05). Deste modo, a velocidade espacial aplicada tem influencia na capacidade de adsorção do OFN em 95% dos casos.

Ressalta-se que a capacidade total de adsorção de um material é função somente da concentração do fluido e da temperatura. No entanto, a menor velocidade espacial aplicada propiciou um maior tempo de contato entre o H₂S e o OFN, o que levou a uma maior eficiência no processo de adsorção (LIANG et al., 2014).

Tabela 4 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção I”.

v_e (h⁻¹)	Capacidade de adsorção (mg.g⁻¹)	Desvio padrão (mg.g⁻¹)	p
	Média		
4.500	3,718	0,020	
3.500	5,506	0,116	6,22E-05
2.500*	6,754	0,029	

v_e= velocidade espacial; p=p-value adotado em testes de significância.

*Estimado pelo prolongamento da curva de ruptura.

Os valores de capacidade de adsorção do óxido de ferro nanoestruturado foram bastante superiores aos estimados para o óxido de ferro granular (98% hematita) estudado em Becker (2013). O autor obteve a capacidade máxima de remoção de H_2S igual a $0,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, mediante testes de adsorção à mesma concentração inicial de H_2S (200 ppmv) e menor velocidade espacial (600h^{-1}). Pode-se concluir que, nas mesmas condições operacionais, o uso do OFN seria muito mais eficiente na remoção de H_2S .

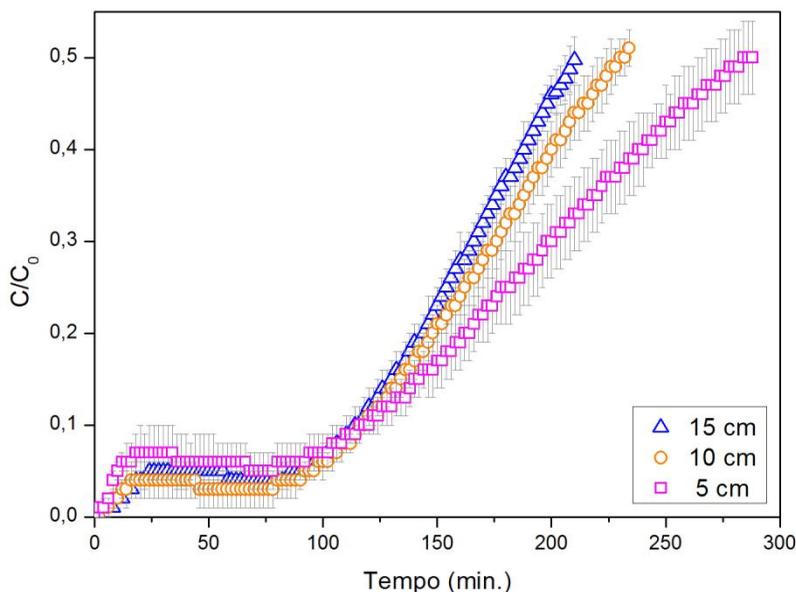
No que diz respeito ao produto comercial Sulfatreat 410 HP[®], o qual contém óxidos de ferro além de ingredientes ativadores, Truong e Abatzoglou (2005) encontraram o valor máximo de $110 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a capacidade de adsorção de H_2S na saturação completa do adsorvente. Entretanto, esta alta capacidade foi obtida por meio da aplicação de grande tempo de contato ($t_c=1\text{min.}$), o que produziu uma reduzida velocidade espacial de 60 h^{-1} . Já Di Felice e Pagliai (2015), com a adoção de velocidade espacial de 2500 h^{-1} ($t_c=1,42\text{s}$) e concentração inicial máxima de 150 ppmv de H_2S , atingiram uma remoção muito inferior, que correspondeu a 6,50 mg deste gás por grama de Sulfatreat 410 HP[®] até o ponto de saturação. Verifica-se que este último valor é próximo à capacidade de adsorção do OFN na mesma velocidade espacial ($6,75 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}_{\text{OFN}}^{-1}$). Isto denota que o potencial do OFN pode ser similar ao de produtos reconhecidamente comercializados com a finalidade de dessulfurização.

Neste “Teste de adsorção I”, a saturação do óxido de ferro nanoestruturado mostrou que o seu uso é promissor na remoção de H_2S . Contudo, o OFN não apresentou grandes períodos com eficiência de 100% de H_2S removido, em virtude da instabilidade do processo de adsorção inicial, que acelerou a ruptura do adsorvente. Sabe-se que, até o ponto de ruptura ($C=0,1C_0$), as eficiências de remoção são superiores a 90% e, após este ponto, o adsorvente diminui seu desempenho. Por este motivo, utiliza-se o adsorvente somente até a sua ruptura, quando este deve ser regenerado ou substituído (CRITTENDEN e THOMAS, 1998; WANG et al., 2008). Os próximos itens apresentam testes com outras condições experimentais, a fim de se obter uma melhor estabilidade do adsorvente até a sua ruptura e, assim, garantir grandes eficiências de adsorção.

4.2.2 Efeito da altura do leito adsorvente na estabilidade inicial do processo adsorptivo

Partindo-se do princípio que a estabilidade inicial do processo de adsorção pode variar conforme a configuração do leito adsorvente, o efeito de diferentes alturas de leito foi investigado no “Teste de adsorção II”. Para uma mesma velocidade espacial (3.500 h^{-1}), as curvas de ruptura relativas às alturas de leito de 5, 10 e 15 cm são apresentadas na Figura 18. As triplicatas dos ensaios foram significativas, exibindo desvio padrão máximo de $\pm 0,04$. Ao longo dos experimentos, a temperatura ambiente média foi $21,5 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Figura 18 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção II” ($v_e=3500 \text{ h}^{-1}$; $D_i= 1,5 \text{ cm}$; $C_0=200 \text{ ppmv}$; gás seco).



Com a aplicação da mesma velocidade espacial, as diferentes alturas de leito apresentaram baixa discrepância no traçado da curva de ruptura. Em particular, considerando-se o desvio padrão, as curvas de ruptura de 10 e 15 cm podem ser consideradas equivalentes. Em relação à curva do ensaio com 5 cm, nota-se que a instabilidade verificada no início da adsorção é reduzida com o uso de maiores alturas de leito. Isso porque o aumento do leito reduz os caminhos preferenciais e, assim, o

fluxo de gás é mais uniforme na coluna, favorecendo a remoção de H₂S pelo OFN.

Embora o traçado da curva de ruptura indique uma melhora na estabilidade do processo adsorptivo com o aumento do leito, as eficiências de remoção de H₂S nos testes com diferentes alturas são bastante similares. O ponto de ruptura ocorreu em 116 minutos para os três tipos de ensaios e, durante este período, eficiências superiores a 90% foram observadas. Gadkaree (1998) também observou que alturas diferentes de leito à mesma velocidade espacial resultam em um desempenho adsorptivo semelhante, com pequenas alterações na curva de ruptura. Igualmente a este trabalho, verificou-se que o aumento do leito provocou maior estabilidade inicial e maior inclinação da curva de ruptura, indicando um melhor perfil de adsorção.

O balanço de massa dos testes (Tabela 5) demonstra detalhadamente as eficiências de retenção de H₂S verificadas, em função da altura do leito de OFN.

Tabela 5 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção II”.

h_{ads} (cm)	M_{H₂S} afluente (mg)	M_{H₂S} efluente (mg)	M_{H₂S} retida (mg)	Percentual retido (%)
15	48,57	1,33	47,24	97
10	33,50	1,07	32,44	97
5	17,47	0,64	16,82	96

h_{ads}=altura de leito adsorvente; M_{H₂S}= massa de H₂S.

A duplicação e triplicação da altura do leito não geraram grandes divergências no balanço de massa da coluna, uma vez que a velocidade espacial é a mesma nos três casos. A eficiência global de retenção de massa de H₂S foi superior a 96%, até o leito de OFN atingir o ponto de ruptura, para todas as alturas testadas. Como esperado, a capacidade de adsorção (Tabela 6) obtida nos testes com diferentes alturas foi estatisticamente a mesma (cerca de 2,0 mg.g⁻¹), considerando-se os desvios padrão. Por meio da análise de variância, mostrou-se que não há diferença estatística entre as médias de capacidade de adsorção ao nível de significância de 95%.

Tabela 6 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção II”.

h_{ads} (cm)	Capacidade de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$) Média	Desvio padrão ($mg \cdot g^{-1}$)	p
15	1,853	0,129	0,465
10	1,908	0,085	
5	1,979	0,021	

h_{ads} =altura de leito adsorvente; p=p-value adotado em testes de significância.

4.2.3 Relação entre tempo de ruptura e a diminuição da velocidade espacial

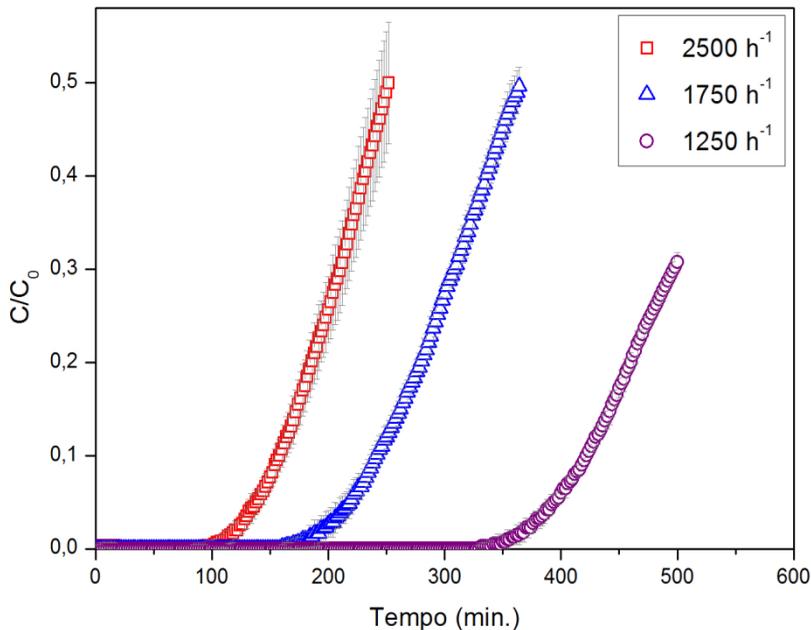
O efeito da diminuição da velocidade espacial no tempo de ruptura pode ser avaliado a partir do gráfico da Figura 19. Para os ensaios do “Teste de adsorção III”, a adoção da altura de leito igual a 10 cm possibilitou uma melhor estabilidade inicial do processo, visto que minimizou a formação de caminhos preferenciais do gás na coluna. Ainda, o emprego de menores velocidades espaciais ($2.500h^{-1}$, $1.750h^{-1}$ e $1.250h^{-1}$) garantiu o total equilíbrio do OFN até a sua ruptura.

As triplicadas de cada tipo de ensaio foram reproduzidas de forma significativa. Os valores de desvio padrão variaram entre $\pm 0,01$ e $\pm 0,02$, excetuando-se o ensaio com $2.500 h^{-1}$ que chegou a $\pm 0,07$. A temperatura ambiente foi, em média, $26,5 \pm 2^{\circ}C$ durante os testes. Constata-se, assim, que a temperatura superior em relação aos testes anteriores pode ter influenciado positivamente a reação entre o óxido de ferro e o H_2S , uma vez que esta é endotérmica. Não se pode, contudo, fazer maiores considerações acerca da temperatura, pois o efeito deste parâmetro não foi avaliado em testes à temperatura controlada.

Por meio das curvas de ruptura, é observado que a diminuição da velocidade espacial acarreta o aumento do tempo de ruptura ($C=0,1C_0$). Tal fato pode ser elucidado pela análise do tempo de contato, que é, na realidade, o inverso da velocidade espacial. O maior tempo de contato - ou menor velocidade espacial - minimiza as resistências difusionais na coluna, permitindo que o gás atinja a maioria dos sítios ativos para a adsorção e seja removido de forma mais eficiente, o que aumenta o tempo até a ocorrência da ruptura do leito (WANG, 2008). Efetivamente, o maior tempo de ruptura do OFN foi 7 horas, relativo ao

ensaio com 1.250h^{-1} , que consiste na menor velocidade espacial aplicada.

Figura 19 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção III” ($h_{\text{ads}}=10\text{ cm}$; $D_i=1,5\text{ cm}$; $C_0=200\text{ ppmv}$; gás seco).



Os resultados aqui apresentados corroboram com o estudo de Liang et al. (2014), que investigaram a adsorção de H_2S em carvão ativado, perante o emprego de diferentes velocidades espaciais e outros parâmetros constantes ($C_0=500\text{ ppmv}$ e temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$). Para 1.200 h^{-1} , o tempo de ruptura do carvão ativado correspondeu a 6 horas; e para 300 h^{-1} , 11 horas. Ao se comparar o tempo de ruptura do carvão ativado e do OFN, é observado que, na aplicação de velocidades espaciais aproximadas ($1.200\text{-}1.250\text{ h}^{-1}$), o tempo para a ruptura do OFN foi superior ao do carvão ativado. Isto não significa por si só que o desempenho do OFN é maior, tendo em vista que as outras condições experimentais não são as mesmas. Porém, este fato indica que o OFN pode atingir boas eficiências, equiparáveis às do carvão ativado, à temperatura ambiente.

O elevado tempo de ruptura alcançado pelo OFN proporcionou altas eficiências de remoção de H_2S ($>90\%$) por longos períodos.

Enquanto o sistema operou na velocidade espacial de 1.250h^{-1} , o óxido de ferro nanoestruturado obteve eficiência de remoção de H_2S igual a 100% por 5,6 horas. Em Sisani et al. (2014), o carvão ativado impregnado com KOH (hidróxido de potássio) apresentou remoção de 100% de H_2S durante apenas 3,3 horas, através de testes de adsorção em escala laboratorial ($v_e=10.000\text{ h}^{-1}$ e $C_0=200\text{ ppmv}$). Da mesma forma, devido às diferenças nas condições operacionais, não se pode afirmar que o OFN manifeste melhores eficiências que o carvão ativado. Entretanto, o material nanoestruturado se mostra competitivo a menores velocidades espaciais, em particular para o tratamento das baixas concentrações de H_2S encontradas em biogás de aterro sanitário.

Os tempos decorridos até o alcance da ruptura ($C/C_0=10\%$) do OFN são expostos na Tabela 7, juntamente com o balanço de massa de H_2S na coluna. O uso de velocidades espaciais inferiores e iguais a 2.500h^{-1} provoca a obtenção de expressivas eficiências na retenção de massa de sulfeto de hidrogênio, superiores a 99% até a ruptura do OFN. Ainda, verificou-se que a redução da velocidade espacial abaixo de 2.500h^{-1} produz um aumento progressivo no tempo de ruptura. Isso porque, para valores inferiores a 2.500 h^{-1} , o tempo de contato também cresce progressivamente, correspondendo a 1,4 segundo (2.500 h^{-1}), 2,0 segundos (1.750 h^{-1}) e 2,9 segundos (1.250 h^{-1}). Assim, a diminuição da velocidade espacial favorece cada vez mais o contato e a retenção do H_2S no OFN, o que prolonga o tempo até a ruptura e possibilita o tratamento de maior volume de gás afluente. A mínima velocidade espacial testada forneceu o maior tempo de ruptura, durante o qual ocorrem elevadas eficiências e, por isso, maior massa de H_2S é retida neste caso.

Tabela 7 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção III”.

T_r (min.)	v_e (h^{-1})	$M_{\text{H}_2\text{S}}$ afluente (mg)	$M_{\text{H}_2\text{S}}$ efluente (mg)	$M_{\text{H}_2\text{S}}$ retida (mg)	Percentual retido (%)
154	2.500	31,53	0,46	31,07	99
236	1.750	33,79	0,15	33,64	99,6
422	1.250	43,14	0,33	42,81	99

T_r = tempo de ruptura; v_e = velocidade espacial; $M_{\text{H}_2\text{S}}$ = massa de H_2S .

Do mesmo modo que a massa de H_2S retida no leito aumenta a partir da diminuição da velocidade espacial, a capacidade de adsorção do OFN também aumenta (Tabela 8). Para a menor velocidade espacial testada (1.250 h^{-1}), obteve-se a maior capacidade de adsorção média,

equivalente a $2,52 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{OFN}}$. A análise estatística (ANOVA) dos dados aponta a influência direta exercida pela velocidade espacial na capacidade de adsorção. Dado o valor de p ($p < 0,05$), o teste de variância mostra que há diferença estatística entre as médias de capacidade de adsorção ao nível de significância de 95%.

Tabela 8 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção III”.

v_e (h^{-1})	Capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) Média	Desvio padrão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	p
2.500	1,828	0,004	
1.750	1,979	0,001	0,001
1.250	2,519	0,020	

v_e =velocidade espacial; p = p -value adotado em testes de significância.

Lau et al. (2013) estudaram a remoção de H_2S em carvão ativado e, também, avaliaram a influência da velocidade espacial na capacidade de adsorção por meio de testes de variância ANOVA. O baixo valor de p ($< 0,0001$) encontrado pelos autores indicou que o efeito da velocidade espacial na capacidade de adsorção é bastante significativo, em conformidade com os resultados do OFN. Nos experimentos de Lau et al. (2013) também foi visto que altas velocidades espaciais conduzem a baixas capacidades de remoção de H_2S , e a principal razão apontada é o baixo tempo de contato na zona de adsorção.

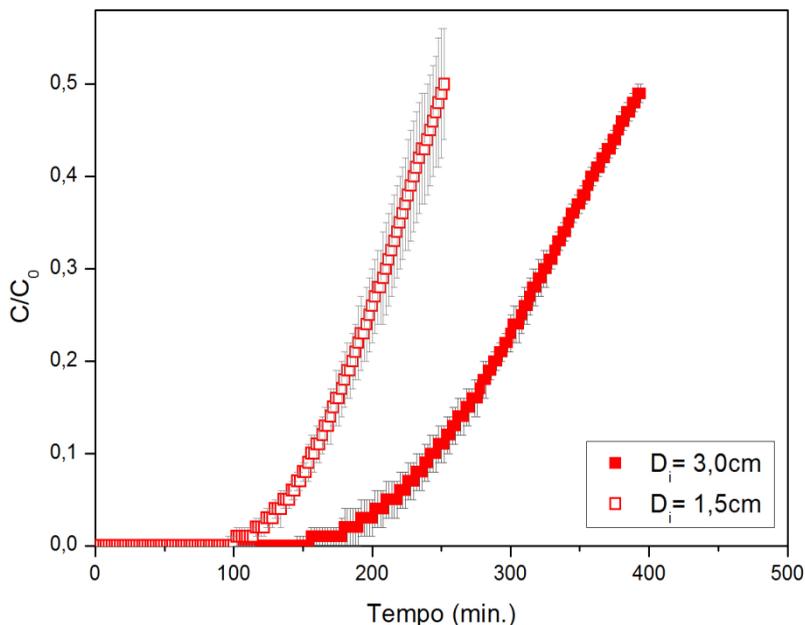
Na avaliação da adsorção de H_2S em carvão ativado, Liang et al. (2014) verificaram que a capacidade de remoção aumentou acima de 50%, quando a velocidade espacial foi reduzida de 1.200 para 300 h^{-1} . Entretanto, a maior elevação da capacidade foi obtida abaixo de 600 h^{-1} , sendo que a redução de 1.200 para 600 h^{-1} provocou apenas um aumento de 8%. Este comportamento também foi observado na remoção de H_2S com o OFN, em que o aumento da capacidade de adsorção no ponto de ruptura foi mais expressivo somente para velocidades espaciais inferiores a 1.750 h^{-1} . Acima deste valor, as capacidades de adsorção apresentadas pelo OFN podem ser consideradas similares. De acordo com Liang et al. (2014), devido à maior resistência de difusão externa existente, o aumento da capacidade de adsorção não se dá de forma notável nestes casos. Já a diminuição de 1.750 para 1.250 h^{-1} motivou o aumento de 27% na capacidade do OFN em remover H_2S . Acredita-se

que este aumento possa ser ainda mais relevante na utilização de velocidades espaciais menores que 1.000 h^{-1} , nas quais o tempo de ruptura do OFN deverá ser cada vez maior.

4.2.4 Efeito do diâmetro do reator na eficiência de remoção de H_2S

As curvas de ruptura dispostas na Figura 20 são relativas aos ensaios com colunas de diferentes diâmetros (1,5 e 3,0 cm). A reprodutibilidade das triplicatas foi significativa para ambos os ensaios, com valores máximos de desvio padrão de $\pm 0,07$ e $\pm 0,02$ correspondentes às colunas com diâmetro de 1,5 e 3,0 cm, nesta ordem. Em média, a temperatura ambiente foi $27,5 \pm 1^\circ\text{C}$ durante os testes.

Figura 20 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção IV” ($v_e=2500 \text{ h}^{-1}$; $h_{\text{ads}}=10 \text{ cm}$; $C_0=200 \text{ ppmv}$; gás seco).



Através das curvas de ruptura, pode-se inferir que há influência do diâmetro interno do reator no processo de adsorção de H_2S pelo OFN. À mesma velocidade espacial, a duplicação do diâmetro da coluna resultou na ampliação do tempo de ruptura de 154 para 246 minutos,

representando um acréscimo de 60%. Assim, a eficiência de remoção de H_2S permaneceu superior a 90% ($C < 20\text{ppmv}$) por um intervalo de tempo muito mais expressivo no caso da coluna com maior diâmetro interno.

O percentual de massa de H_2S retida pelo OFN foi igualmente 99% em ambos os ensaios, conforme o balanço de massa da Tabela 9. Portanto, em termos de massa, as duas configurações testadas apresentam a mesma eficiência de retenção até o ponto de ruptura. Evidentemente, a coluna de 3,0 cm de diâmetro tratou maior volume de gás, pois a vazão afluyente e a massa de OFN também foram maiores neste caso, de forma a garantir a mesma velocidade espacial.

Tabela 9 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção IV”.

D_i (cm)	M_{H₂S} afluyente (mg)	M_{H₂S} efluente (mg)	M_{H₂S} retida (mg)	Percentual retido (%)
1,5	31,53	0,46	31,07	99
3,0	195,75	2,19	193,55	99

D_i= diâmetro interno do reator; M_{H₂S}= massa de H_2S .

Embora a eficiência de retenção de massa de H_2S permaneça equivalente, a capacidade de adsorção do OFN sofre alteração ao se variar o diâmetro do reator (Tabela 10). O valor médio de capacidade de adsorção foi igual a 1,83 mg de H_2S por grama de OFN para a coluna de 1,5 cm de diâmetro. Já com o uso da coluna de 3,0cm de diâmetro, a capacidade média apresentada pelo OFN foi de 2,66 mg.g⁻¹. A análise de variância (ANOVA) dos dados confirma que a capacidade de adsorção é influenciada pelo diâmetro interno do reator. Isso porque, ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$), há diferença estatística entre as médias.

A coluna com 3,0 cm de diâmetro adsorveu muito mais massa de H_2S por massa de OFN utilizada, o que proporcionou um tempo de ruptura superior e, conseqüentemente, um maior período com baixas concentrações de H_2S no efluente. À mesma velocidade espacial, o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente é igual nas duas situações e, então, não poderia explicar o aumento na capacidade. Também, o fluxo de massa na coluna, apontado como determinante na capacidade de adsorção dos materiais (WANG et al. 2008), é idêntico nos dois casos, já que o aumento da área superficial do reator é compensado pelo aumento da vazão de gás, considerando-se mesma velocidade espacial e concentração inicial de H_2S .

Tabela 10 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção IV”.

D_i (cm)	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹) Média	Desvio padrão (mg.g ⁻¹)	p
1,5	1,828	0,004	0,0072
3,0	2,657	0,100	

D_i = diâmetro interno da coluna; p= p-value adotado em testes de significância.

Truong e Abatzoglou (2005) observaram semelhante comportamento ao avaliar a adsorção de H₂S em óxido de ferro, por meio de duas colunas de diâmetros diferentes (3,81 e 6,35 cm). Para o mesmo tempo de contato, isto é, mesma velocidade espacial, a capacidade de remoção de H₂S na coluna de maior diâmetro foi também superior à menor. A diferença substancial em relação aos testes aqui realizados é que o mesmo tempo de contato nas duas colunas foi obtido pela variação da altura, e não da vazão, o que alterou a velocidade linear do gás. O fato de uma melhor eficiência ser obtida no processo com o aumento do diâmetro e diminuição da velocidade linear foi considerado inexplicável. Segundo os autores, a menor velocidade linear não influencia positivamente nem a reação química nem a difusão interna e externa. No presente trabalho, a velocidade linear do gás foi igual nas duas colunas, já que o aumento do diâmetro foi balanceado pela elevação da vazão. Logo, comprova-se que a velocidade linear do gás realmente não é a variável responsável pela melhor eficiência na maior coluna.

O melhor desempenho do OFN com o uso da coluna de diâmetro maior pode estar associado ao efeito parede, o qual é proeminente em diâmetros menores (MOHANTY et al., 2009). De fato, de acordo com o Apêndice B, a coluna com diâmetro de 1,5 cm (D_1) apresenta uma relação entre área lateral (parede) e volume de leito duas vezes maior que a coluna de 3,0 cm (D_2). Assim, os efeitos da parede do reator são muito mais pronunciados na coluna de menor diâmetro, o que diminui a eficiência de adsorção.

O efeito parede é reduzido à medida que o diâmetro do reator (D) aumenta em relação ao da partícula (d) e, eventualmente, torna-se desprezível quando d/D é muito pequeno (CURTIS et al. 2010). A utilização da coluna com diâmetro de 1,5 cm não foi favorável para a adsorção do H₂S, dado que o diâmetro dos pellets de óxido de ferro ($d = 2$ mm) não era pequeno o suficiente para gerar uma baixa relação d/D .

Tal fato explica a menor eficiência e maior instabilidade do processo de adsorção nos ensaios com a menor coluna.

Com a ampliação do diâmetro da coluna, a capacidade de adsorção do OFN tende a aumentar até o efeito parede não ser mais significativo. Em escalas maiores, portanto, sugere-se que a influência do diâmetro do reator na eficiência de remoção de H₂S seja minimizada. Entretanto, sabe-se que a geometria do reator é um fator importante no contato entre o H₂S e o adsorvente e, assim, no seu desempenho. Em estudos de dessulfurização em leito fixo, Sisani et al. (2014) observaram que reatores com relação entre altura e diâmetro (h/D) superior a 1,0 permitem melhor distribuição do gás, o que leva ao aumento do tempo de ruptura e da capacidade do adsorvente. A influência desta relação h/D na eficiência do OFN, porém, não foi avaliada neste trabalho.

4.2.5 Efeito da concentração inicial de H₂S na capacidade de adsorção do OFN

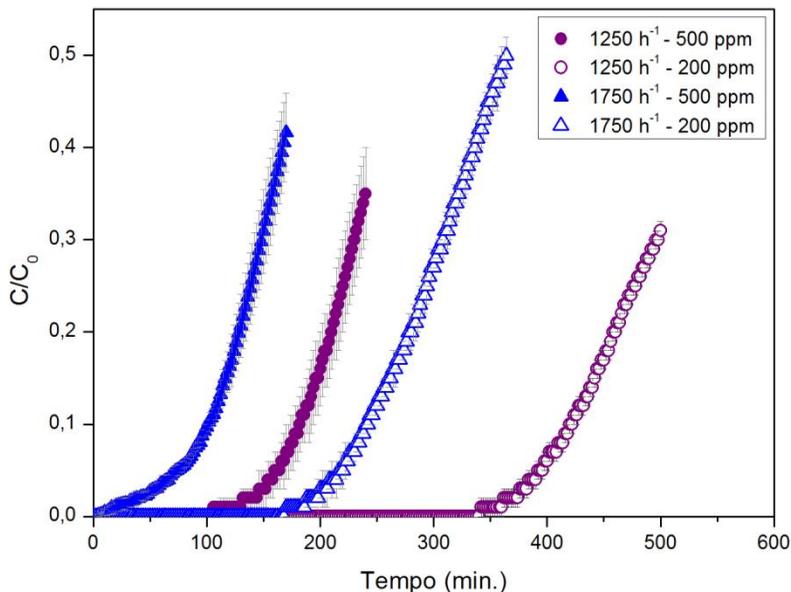
O efeito da concentração inicial de H₂S na capacidade de adsorção do OFN pode ser avaliado a partir das curvas de ruptura mostradas na Figura 21. Duas diferentes concentrações foram testadas, cujos valores correspondem a 200 e 500 ppmv. O desvio padrão entre as triplicatas foi maior no ensaio com 500 ppmv, alcançando o valor máximo de $\pm 0,05$. A temperatura ambiente foi, em média, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durante os ensaios.

A concentração inicial de H₂S exibiu relevante influência no traçado das curvas de ruptura. Para ambas as velocidades espaciais aplicadas (1.750 e 1.250 h⁻¹), o percentual de redução do tempo de ruptura foi aproximadamente 57%, a partir do aumento da concentração de 200 para 500 ppmv. Pode-se concluir, então, que a maior concentração inicial de H₂S origina um menor tempo de ruptura do OFN. Ainda, o aumento desta concentração torna a inclinação da curva de ruptura mais abrupta, indicando que um menor volume de gás possa ser tratado. Isto ocorre em razão de que maiores gradientes de concentração causam um transporte mais rápido do soluto, devido ao maior coeficiente de difusão ou coeficiente de transferência de massa (TAN et al., 2008; CHOWDHURY et al., 2013).

Xiao et al. (2008) observaram o efeito da concentração inicial de H₂S no processo de adsorção em carvão ativado. De acordo com os autores, a transferência de massa na coluna é pequena na alimentação com baixas concentrações, devido à redução da força motriz. Por outro lado, altas concentrações aumentam o movimento das partículas através

dos poros, resultando em curvas de ruptura mais abruptas e rápido equilíbrio. Em Yamamoto et al. (2015), o tempo de ruptura de um adsorvente, à base de hidróxido de ferro, diminuiu com o aumento da concentração inicial de H_2S , o que corrobora com os resultados desta pesquisa.

Figura 21 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção V” ($Q=22$ l/h; $D_i=1,5$ cm; gás seco).



A elevação da concentração inicial de H_2S pode modificar a taxa de adsorção através do leito, já que os sítios ativos tornam-se mais rapidamente saturados na coluna. Em certas condições operacionais, uma dada massa de adsorvente pode apenas adsorver uma quantidade definida de H_2S (TAN et al., 2008). Visto que o adsorvente tem um número fixo de sítios ativos, é normal que a saturação seja mais rápida se a concentração inicial de H_2S for maior (TRUONG e ABATZOGLOU, 2005).

O balanço de massa de H_2S na coluna preenchida com OFN, relativo aos ensaios com diferentes concentrações de H_2S no gás de entrada, é exposto na Tabela 11. A massa de sulfeto de hidrogênio retida, em termos percentuais, foi menor na condição de 500 ppmv de H_2S , em particular para a maior velocidade espacial testada (1.750 h^{-1}).

Desta forma, constata-se que o aumento da concentração inicial de H_2S promove a redução do potencial de retenção de massa até a ruptura do OFN. A menor massa de soluto adsorvida é explicada pelo transporte mais rápido do H_2S na coluna e menor tempo de ruptura. Dado que a perda no percentual de massa retida foi menor em $1.250h^{-1}$, é verificado que maiores concentrações de H_2S demandam a adoção de menor velocidade espacial.

Tabela 11 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção V”.

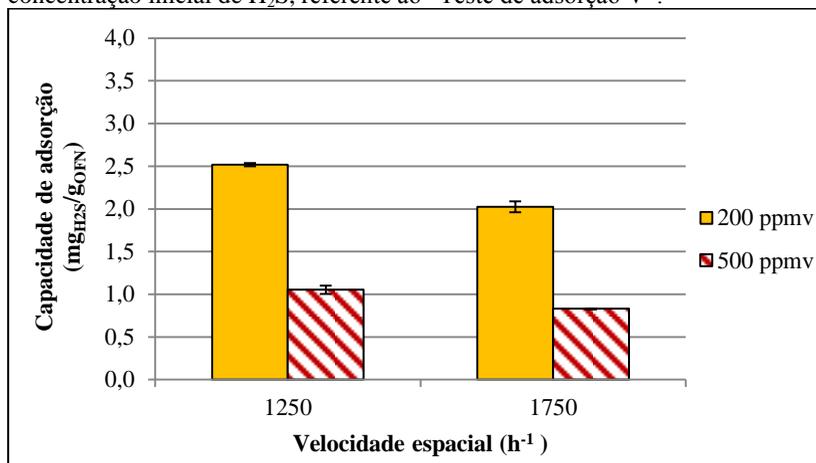
v_e (h^{-1})	C_0 (ppmv)	M_{H_2S} afluente (mg)	M_{H_2S} efluente (mg)	M_{H_2S} retida (mg)	Percentual retido (%)
1.750	500	10,63	0,56	10,07	95
	200	24,13	0,10	24,03	99,6
1.250	500	18,20	0,29	17,91	98
	200	43,14	0,33	42,81	99

C_0 = concentração inicial de H_2S ; v_e = velocidade espacial; M_{H_2S} = massa de H_2S .

O aumento na concentração inicial de H_2S provocou, sobretudo, a redução da capacidade de adsorção do OFN. Tal efeito pode ser visualizado no gráfico da Figura 22. A capacidade de adsorção igual a $2,0 \text{ mg}_{H_2S} \cdot \text{g}_{OFN}^{-1}$, correspondente à condição de 200 ppmv e 1.750 h^{-1} , foi reduzida para $0,8 \text{ mg}_{H_2S} \cdot \text{g}_{OFN}^{-1}$ ao elevar-se a concentração para 500 ppmv. Já no ensaio com $1.250h^{-1}$, este valor passou de 2,5 para 1,0 $\text{mg}_{H_2S} \cdot \text{g}_{OFN}^{-1}$. Nota-se que a capacidade de adsorção do OFN é inversamente proporcional ao aumento da concentração de H_2S a ser tratada. Enquanto o valor da concentração aumentou 2,5 vezes, a capacidade de adsorção reduziu em igual proporção.

Em estudos de Wang et al. (2008), a capacidade de adsorção do óxido de ferro utilizado diminuiu com o aumento da concentração inicial de H_2S , confirmando a relação inversamente proporcional encontrada. A explicação, conforme visto, é que o movimento do soluto na zona de adsorção aumenta e, portanto, o tempo de reação entre o H_2S e o óxido de ferro diminui. Em altas concentrações de H_2S , a difusão das moléculas deste gás nos poros do adsorvente não é rápida o suficiente para garantir a remoção completa do H_2S (LAU et al., 2013). No entanto, em contradição a esses resultados, Xiao et al. (2008) verificaram que a capacidade de adsorção do carvão ativado aumentou com a elevação da concentração inicial de H_2S , passando de 2,1 para 3,0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a concentração variou de 200 para 1.000 ppmv.

Figura 22 – Capacidade de adsorção, em função da velocidade espacial e da concentração inicial de H₂S, referente ao “Teste de adsorção V”.



A influência significativa da concentração inicial do H₂S na capacidade de adsorção do OFN é confirmada pelo teste de variância ANOVA (Tabela 12).

Tabela 12 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção V”.

v_e (h ⁻¹)	C_0 (ppmv)	Capacidade de adsorção (mg·g ⁻¹) Média	Desvio padrão (mg·g ⁻¹)	p
1.750	500	0,830	0,006	3,31E-09
	200	2,026	0,065	
1.250	500	1,054	0,049	
	200	2,519	0,020	

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H₂S; p = p-value adotado em testes de significância.

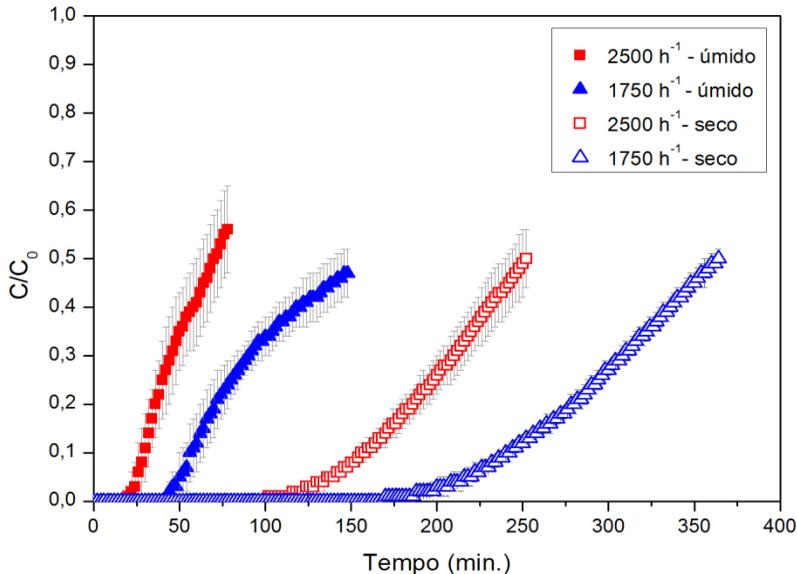
A análise estatística mostrou que as médias são diferentes ao nível de significância de 95%, apresentando valor de “p” bastante inferior a 0,05. Lau et al. (2013) também constataram que a concentração de H₂S no gás afluente à coluna é um fator estatisticamente significativo na capacidade de remoção de H₂S do adsorvente.

4.2.6 Influência da umidade do gás no processo adsorptivo

A Figura 23 apresenta as curvas de ruptura referentes aos testes de adsorção com gás úmido e seco, em duas diferentes velocidades espaciais (2.500 e 1.750 h^{-1}). Em geral, as triplicatas dos ensaios com gás úmido geraram maiores desvios padrão, alcançando o valor máximo de $\pm 0,09$. A temperatura ambiente foi, em média, $25,5 \pm 1^\circ\text{C}$ durante os ensaios.

A presença de umidade no gás afluyente à coluna influenciou negativamente o processo adsorptivo. Os experimentos comprovam que, para as mesmas condições operacionais, o tempo de ruptura do OFN com o gás úmido é reduzido consideravelmente em relação ao gás seco. Além disso, o traçado da curva de ruptura é alterado como consequência da umidificação do gás, tornando-se mais alongado. Este tipo de curva denota um processo com ampla zona de transferência de massa, o que exige maior leito adsorvente para o tratamento da mesma quantidade de gás afluyente (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Figura 23 – Curvas de ruptura referentes ao “Teste de adsorção VI” ($h_{\text{ads}}=10\text{cm}$; $D_i=1,5$ cm ; $C_0=200\text{ppmv}$).



Ainda que a umidade do gás seja um elemento desfavorável à adsorção de H_2S no OFN, o balanço de massa revela que o percentual de

massa deste gás retido no leito permanece 99%, no que diz respeito à diferença de massa que entra e sai da coluna (Tabela 13). No entanto, a quantidade de H_2S que pode ser tratada apresenta redução de cerca de 80% quando o gás está úmido, uma vez que a massa retida variou de 31,1 a 6,5 mg e 33,6 a 7,6 mg para 2.500 e 1.750 h^{-1} , respectivamente. Isto ocorre porque o tempo de ruptura do OFN é muito inferior na condição de gás úmido e, portanto, o volume de gás que entra na coluna durante o processo também é menor.

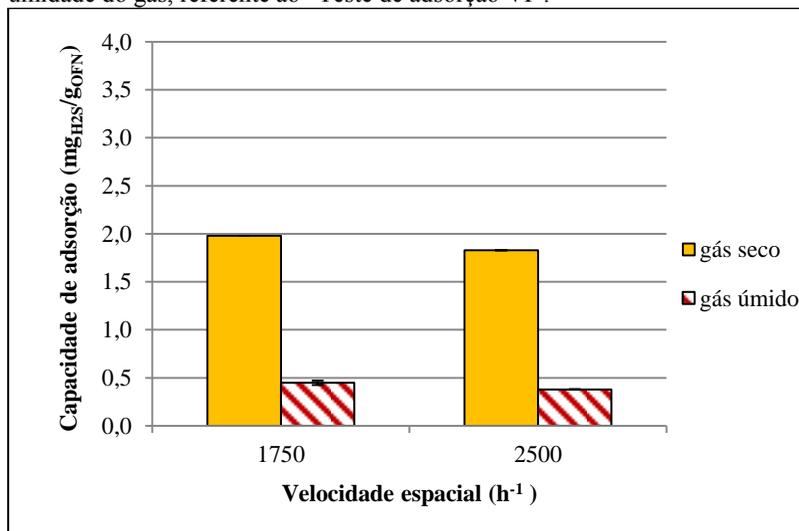
Tabela 13 – Balanço de massa dos ensaios referentes ao “Teste de adsorção VI”.

v_e (h^{-1})	Umidade	M_{H_2S} afluente (mg)	M_{H_2S} efluente (mg)	M_{H_2S} retida (mg)	Percentual retido (%)
2.500	Úmido	6,52	0,08	6,45	99
	Seco	31,53	0,46	31,07	99
1.750	Úmido	7,73	0,09	7,64	99
	Seco	33,79	0,15	33,64	99,6

v_e = velocidade espacial; M_{H_2S} = massa de H_2S .

Com a umidificação do gás, a capacidade de adsorção do OFN foi reduzida em 80% (Figura 24), passando para valores abaixo de 0,5 $mg_{H_2S} \cdot g_{OFN}^{-1}$.

Figura 24 – Capacidade de adsorção, em função da velocidade espacial e da umidade do gás, referente ao “Teste de adsorção VI”.



A análise estatística (ANOVA) dos valores de capacidade de adsorção está exposta na Tabela 14. Segundo o teste de variância, há diferença estatística entre as médias ao nível de significância de 95%, já que o valor de “p” é muito inferior a 0,05. Logo, a umidade exerce influência na capacidade de adsorção do OFN.

Tabela 14 – Análise estatística ANOVA dos valores de capacidade de adsorção, concernente ao “Teste de adsorção VI”.

v_e (h^{-1})	Umidade	Capacidade de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$) Média	Desvio padrão ($mg \cdot g^{-1}$)	p
2.500	Úmido	0,379	0,002	6,17E-09
	Seco	1,828	0,004	
1.750	Úmido	0,449	0,023	
	Seco	1,979	0,001	

v_e = velocidade espacial; p= p-value adotado em testes de significância.

A umidificação do gás prejudicou a adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado, o que indica a possível condensação do vapor d’água nos poros e, conseqüentemente, a redução da superfície de adsorção (LINDBERG e WELLINGER, 2006). Em contradição aos resultados obtidos, a umidade do gás aumentou a adsorção de H_2S em óxido de ferro nos experimentos de Truong e Abatzoglou (2005). Em geral, isso ocorre porque a água melhora a reação entre o meio e o H_2S . No entanto, igualmente ao comportamento apresentado pelo OFN, Ortiz et al. (2014) verificaram que a melhor eficiência de remoção de H_2S com adsorventes produzidos a partir de lodo de esgoto sanitário se deu em condições de gás seco. Segundo os autores, tal resultado sugere que a umidade contribua para a desativação da superfície de adsorção, neutralizando o efeito positivo da água na reação.

4.2.7 Avaliação da capacidade de adsorção de H_2S no ponto de ruptura do OFN

A capacidade do óxido de ferro nanoestruturado na remoção de H_2S foi avaliada até o ponto de ruptura, antes do qual são obtidas altas eficiências e, portanto, baixas concentrações de H_2S no efluente. O Quadro 25 apresenta as capacidades de adsorção de H_2S no ponto de ruptura do OFN, estimadas por meio de testes com diferentes condições operacionais.

Quadro 25 – Integração dos resultados referentes às capacidades de adsorção no ponto de ruptura do OFN, obtidas em diferentes condições operacionais.

v_e (h^{-1})	C_0 (ppmv)	Umidade do gás	D_i (cm)	H_{ads} (cm)	M_{ads} (g)	q_r ($mg_{H_2S} \cdot g_{OFN}^{-1}$)
2.500	200	Seco	3,0	10,0	17,0	2,7
1.250	200	Seco	1,5	10,0	17,0	2,5
1.750	200	Seco	1,5	10,0	17,0	2,0
1.750	200	Seco	1,5	7,0	12,0	2,0
3.500	200	Seco	1,5	5,0	8,5	2,0
3.500	200	Seco	1,5	10,0	17,0	1,9
3.500	200	Seco	1,5	15,0	25,5	1,9
2.500	200	Seco	1,5	10,0	17,0	1,8
1.250	500	Seco	1,5	10,0	17,0	1,0
1.750	500	Seco	1,5	7,0	12,0	0,8
1.750	200	Úmido	1,5	10,0	17,0	0,5
2.500	200	Úmido	1,5	10,0	17,0	0,4

v_e = velocidade espacial; C_0 = concentração inicial de H_2S ; D_i = diâmetro interno da coluna; h_{ads} =altura de leito adsorvente; q_r = capacidade no ponto de ruptura.

O desempenho do adsorvente dependeu fundamentalmente das condições experimentais, como também demonstrado por Xiao et al. (2008), Lau et al. (2013), Liang et al. (2014) e Sisani et al. (2014). A máxima capacidade de adsorção encontrada consiste em 2,7 mg de H_2S por grama de OFN. Nota-se que esta maior capacidade foi alcançada pela duplicação do diâmetro da coluna, mesmo com o uso da velocidade espacial de $2.500 h^{-1}$. Deste modo, em escalas maiores, o potencial do OFN pode aumentar consideravelmente, em particular com a adoção de velocidades espaciais ainda menores. Da mesma forma, o tratamento do gás seco e com baixa concentração inicial de H_2S (200ppmv) permite o melhor desempenho do OFN na adsorção.

Para as mesmas condições operacionais ($D_i=1,5$ cm, $C_0=200$ ppmv, $h_{ads}=10,0$ cm, gás seco), o emprego de velocidades espaciais superiores a $1.750 h^{-1}$ (tempo de contato inferior a 2 segundos) resultou em valores de capacidade de adsorção similares, sobretudo, considerando-se o desvio padrão. Observa-se, ainda, que o ensaio com $2.500 h^{-1}$ obteve uma capacidade menor em comparação a $3.500 h^{-1}$. Acredita-se que a explicação para tal fato seja o elevado erro

apresentado pelas triplicatas no experimento com 3.500h^{-1} , justamente pela maior instabilidade até a ruptura.

A remoção de H_2S pelo OFN pode ser considerada representativa perante outros reconhecidos adsorventes, especialmente para baixas concentrações de H_2S no gás afluente. No estudo de Hernandez et al. (2011), testes de adsorção de H_2S em carvão ativado (marca Norit) determinaram que a capacidade deste material no ponto de ruptura equivale a $3,3\text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}^{-1}$. As condições operacionais incluíram concentração de H_2S similar à referenciada para biogás de aterro sanitário (200 ppmv) e velocidade espacial de 10.610 h^{-1} . Ortiz et al. (2014) estimaram a capacidade de determinado carvão ativado comercial em $4,42\text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}^{-1}$, através de testes de adsorção à temperatura ambiente e outros parâmetros constantes ($C_0=2000\text{ ppmv}$; $D_i=3,0\text{ cm}$; $h_{\text{ads}}=10\text{ cm}$; $v_e=935\text{ h}^{-1}$). Para o caso do OFN, a capacidade máxima corresponde a 61-82% das capacidades encontradas para o carvão ativado. Sabe-se que a direta comparação com o carvão ativado é difícil, porque a capacidade de adsorção depende das condições de operação do sistema. No entanto, sugere-se que o OFN exija o uso de velocidades espaciais ainda menores para a obtenção de potencial de dessulfurização semelhante ao do carvão ativado.

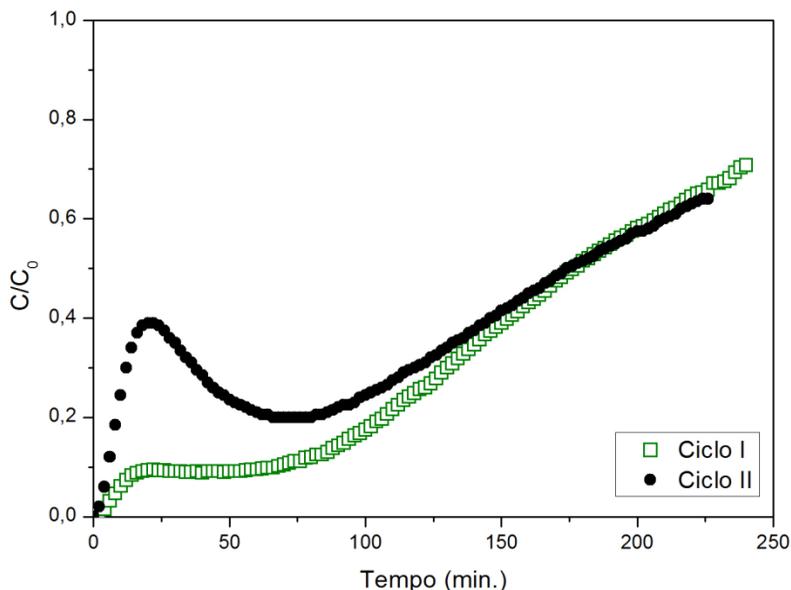
Em Vicario et al. (2010), diferentes zeólitas apresentam capacidades de adsorção de H_2S que variam de 0,5 a $1,4\text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}^{-1}$. Os testes de dessulfurização foram realizados com biogás à temperatura ambiente de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade linear de $0,5\text{ cm/s}$ ($C_0=1.000\text{ ppmv}$; velocidade espacial e outros dados não informados). Nos testes com o OFN, o uso de concentração inicial de H_2S igual a 500 ppmv possibilitou o alcance de capacidades entre 0,8 e $1,0\text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}_{\text{OFN}}^{-1}$, a partir da aplicação de velocidade linear de $3,5\text{ cm/s}$. Ainda que as condições experimentais não sejam as mesmas, estes resultados mostram que o OFN pode obter capacidade de remoção de H_2S próxima a de adsorventes como as zeólitas.

As nanopartículas de óxido de ferro podem atingir ótimas capacidades de adsorção de H_2S , as quais variam de 70 a $400\text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\text{g}^{-1}$ (FAN et al., 2013-a; LIU et al., 2013; ZHANG et al., 2013). Contudo, os maiores valores de remoção de H_2S são obtidos em processos a altas temperaturas, o que inviabiliza a comparação com o OFN. Ainda, é reconhecido que a sintetização de nanomateriais em grande escala envolve altos custos, o que torna mais adequado o uso do OFN produzido a partir de resíduo, mesmo que com menor capacidade de adsorção.

4.3 VIABILIDADE DE REGENERAÇÃO DO OFN

Por meio das curvas de ruptura relativas aos ciclos de adsorção I e II, a regeneração do óxido de ferro nanoestruturado pode ser avaliada (Figura 25). Verificou-se que a adsorção de H_2S no OFN regenerado (Ciclo II) apresenta grande instabilidade inicial, o que não ocorre no caso do OFN virgem (Ciclo I). Desta forma, o processo de regeneração do OFN com ar não foi satisfatório no sentido de manter baixas concentrações de H_2S no gás de saída da coluna.

Figura 25 – Curvas de ruptura relativas aos ciclos de adsorção I e II ($v_e=4.500\text{ h}^{-1}$; $h_{ads}=5,0\text{cm}$; $D_i=1,5\text{cm}$; $C_0=200\text{ppmv}$).



A partir da análise da capacidade de adsorção do OFN até o ponto de ruptura ($C/C_0=10\%$), constata-se que a remoção de H_2S pelo óxido de ferro regenerado (Ciclo II) foi substancialmente inferior à alcançada pelo adsorvente virgem (Ciclo I). Dada a grande instabilidade inicial no processo de adsorção, o OFN exibiu 91% de perda em sua capacidade após a regeneração. Embora a baixa eficiência de remoção de H_2S pelo OFN regenerado no período inicial do processo, observou-se que o adsorvente apresenta relativa estabilidade após determinado tempo de operação, voltando a possuir comportamento similar à amostra

virgem. Assim, a redução na capacidade de adsorção do OFN regenerado foi menos expressiva com o aumento da saturação do adsorvente. Quando a concentração de H_2S na saída da coluna atingiu 100 ppmv ($C/C_0=50\%$), a capacidade de adsorção do OFN regenerado foi 87% da capacidade apresentada pelo material virgem (Tabela 15). Estes resultados sugerem que a regeneração do OFN pode ser viável, caso a instabilidade inicial do processo seja eliminada.

Tabela 15 – Comparação entre as capacidades de adsorção do OFN virgem e regenerado.

C/C_0	Ciclo	Capacidade de adsorção ($mg_{H_2S} \cdot g_{OFN}^{-1}$)	Perda na capacidade (%)
10%	I	1,353	-
	II	0,124	91
50%	I	3,048	-
	II	2,648	13

C/C_0 = relação entre a concentração de H_2S na saída e entrada da coluna; Ciclo I= teste de adsorção com o adsorvente virgem seguido de regeneração; Ciclo II= teste de adsorção com o adsorvente regenerado.

Conforme descrito na revisão bibliográfica, a regeneração do óxido de ferro com ar recupera somente parte da capacidade do adsorvente, já que o enxofre bloqueia o acesso do H_2S aos sítios ativos. Wang et al. (2008) investigaram a regeneração de óxido de ferro a partir da exposição ao ar por 24 horas, seguida da lixiviação do enxofre elementar com amônia. Segundo os autores, a lixiviação do enxofre permite uma verdadeira regeneração do adsorvente, com a recuperação de mais de 90% da capacidade de remoção de H_2S . Deste modo, infere-se que a remoção de enxofre do leito é fundamental para a adequada regeneração do OFN.

Em Fan et al. (2013), a regeneração do óxido de ferro saturado com H_2S foi realizada usando-se um fluxo gasoso contendo 2% (vol.) de O_2 em N_2 . Os autores observaram que as curvas de ruptura do adsorvente virgem e regenerado eram muito próximas, o que atesta a grande eficiência na regeneração do material. No entanto, tal eficiência foi atingida com o emprego de elevadas temperaturas (até 400 °C) na coluna de regeneração, que resultou na liberação do enxofre na forma de SO_2 . No caso do OFN, o enxofre não foi removido do leito saturado, visto que o processo de regeneração se deu somente com a injeção de ar

na coluna à temperatura ambiente ($21 \pm 1^\circ\text{C}$). Assim, o enxofre contido no OFN prejudicou a remoção de H_2S no segundo ciclo, em especial no que diz respeito à fase inicial da adsorção.

Nota-se que as condições testadas não foram suficientes para se obter uma adequada regeneração do OFN, logo, maiores estudos são necessários a fim de se conhecer a sua viabilidade de reutilização. Acredita-se que a regeneração do OFN possa ser eficiente com a adoção de outras condições operacionais, como maior temperatura e menor velocidade espacial durante os ciclos. Ainda, a regeneração não deve ser aplicada no material saturado completamente ($C/C_0=100\%$), como foi feito no presente estudo, mas sim no material saturado somente até a ruptura ($C/C_0=10\%$). Isto porque, na prática, o OFN deve ser regenerado ou descartado quando atinge o ponto de ruptura, a partir do qual as eficiências de remoção de H_2S não são satisfatórias para os sistemas de conversão de energia.

Para melhor entendimento dos processos de saturação e regeneração do OFN, a análise da caracterização das amostras deste adsorvente é realizada no item 4.4 a seguir.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE OFN

A análise de propriedades físicas, morfológicas e químicas do OFN é fundamental na interpretação dos dados experimentais do processo de dessulfurização. Tendo em vista que o adsorvente é alterado durante este processo, a análise das amostras virgem e saturada permite a comprovação da ocorrência da reação entre o H_2S e o óxido de ferro. Da mesma forma, a amostra regenerada também é investigada para se confirmar a regeneração do óxido de ferro após a aeração (FAN et al., 2013-b). Os resultados apontam para significativa influência das características do OFN no seu potencial de remoção de H_2S .

4.4.1 Propriedades físicas

A área superficial das amostras de OFN, calculada pelo método BET, é apresentada na Tabela 16. Como esperado, observa-se que a saturação do OFN provocou a redução de sua área superficial, assim como a regeneração permitiu a recuperação de parte desta área. Contudo, tal recuperação alcançou somente 54% da área superficial da amostra virgem, o que explica o fato da regeneração não ter sido satisfatória.

Tabela 16 – Área superficial BET (S_{BET}) das amostras em m^2g^{-1} .

OFN	OFN	OFN
Virgem	Saturado	Regenerado
73,2	35,5	39,2

Em relação à área superficial do OFN (amostra virgem), o valor encontrado não está na faixa indicada pelo fabricante ($150 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Bernal et al. (2012) também avaliou este mesmo material peletizado (OFN) e obteve a área superficial BET de $74 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor este consistente ao estimado neste trabalho para o OFN. Entretanto, o óxido de ferro produzido a partir da DAM pode gerar diferentes áreas superficiais, que variam de 24 a $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (FROST et al., 2005; BARBOSA et al., 2013). De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), a área superficial dos óxidos de ferro depende das condições químicas em que ocorre o crescimento dos cristais, o que justifica as diferenças reportadas.

A área superficial do óxido de ferro nanoestruturado ($73,20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é superior à de óxidos de ferro convencionais, comercializados ou não, para os quais são referenciados valores de 5,4 e $11,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (TRUONG e ABATZOGLOU, 2005; BECKER, 2013). Sugere-se que a maior área superficial do OFN pode ser devido à estrutura do material, que é composta por nanopartículas. Consequentemente, o OFN tende a obter uma capacidade de adsorção de H_2S superior à de óxidos de ferro não nanoestruturados.

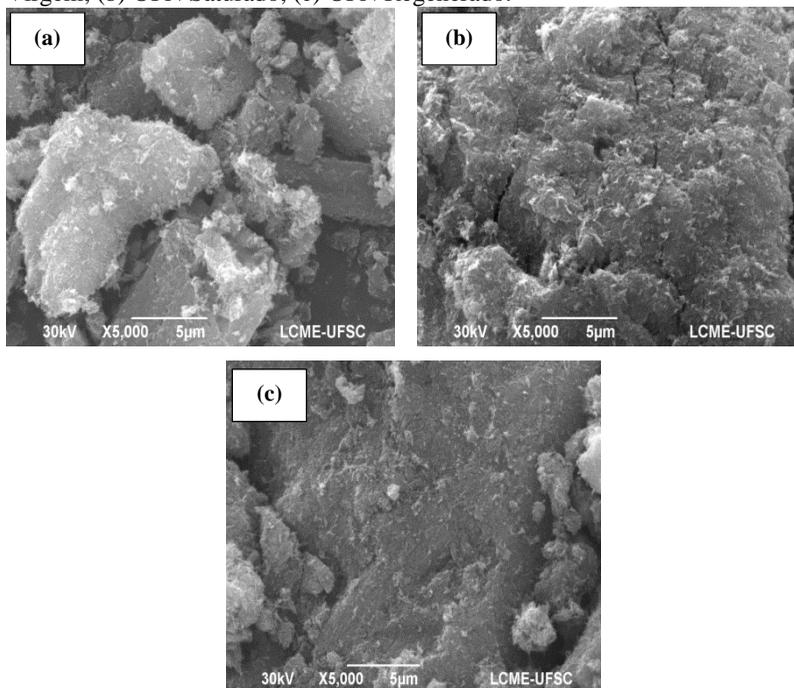
Comparando-se com a área superficial do carvão ativado, que é reconhecidamente empregado em sistemas de adsorção, o OFN apresenta área superficial notavelmente inferior. Segundo a literatura, são atribuídas áreas superficiais BET para o carvão ativado entre 800 e $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (HERNÁNDEZ et al., 2011; BONATTO, 2013; MICOLI et al., 2014; SISANI et al., 2014). Entretanto, estudos têm revelado que a eficiência na remoção de H_2S não depende apenas da área superficial do adsorvente e que, mesmo não possuindo altas áreas superficiais, as nanopartículas de óxido de ferro podem manifestar um bom desempenho (LIU et al., 2013; BLATT et al., 2014).

4.4.2 Propriedades morfológicas

As imagens relativas à morfologia do OFN, feitas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), são mostradas na Figura 26. A partir da análise destas imagens, não foi possível identificar alterações morfológicas significativas entre as amostras de OFN virgem,

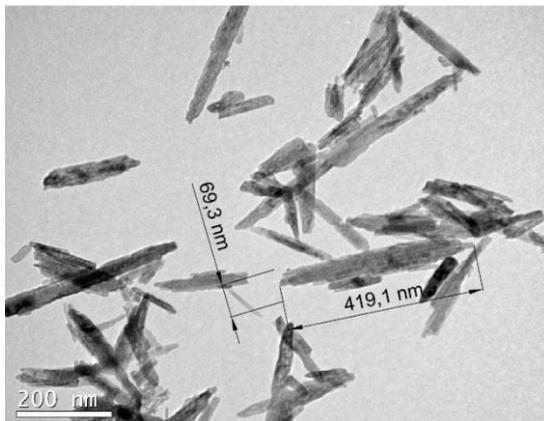
saturado e regenerado. Aparentemente, o OFN é composto por pequenas partículas aciculares, aglomeradas devido à peletização, conforme também verificado em Barbosa (2013).

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) OFN Virgem; (b) OFN Saturado; (c) OFN Regenerado.



A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revela que o OFN é efetivamente constituído por partículas de geometria acicular (Figura 27). Embora a morfologia característica da hematita seja a romboédrica, tem sido relatado que a hematita obtida a temperaturas de 300-400°C mantém a morfologia do precursor (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). De fato, observa-se que o OFN manteve a geometria acicular das partículas do lodo da DAM (BERNAL, 2012).

Figura 27 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do OFN virgem.



Com base na avaliação das imagens de MET, foi possível constatar que as partículas do OFN apresentam dimensões que variam de 30 a 70 nm (largura) e de 150 a 500 nm (comprimento), podendo então ser consideradas nanométricas. Andersen et al. (2012) demonstram que este adsorvente possui uma distribuição limitada de tamanho das partículas, com a maioria em torno de 66 x 427 nm. Segundo Waychunas et al. (2005), a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro a partir de lodos da DAM está associada às baixas energias superficiais desses materiais, que estabilizam as partículas pequenas e inibem o crescimento de cristais maiores.

4.4.3 Propriedades químicas

Através da análise elementar realizada por EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X), comprovou-se a presença majoritária do elemento ferro no OFN (aproximadamente 80%). Além do ferro, outros componentes normalmente encontrados no lodo da DAM também foram identificados, como enxofre, cálcio, alumínio e silício (ANDERSEN et al., 2012). O teor de enxofre nas amostras virgem, saturada e regenerada pode ser avaliado a partir da Tabela 17.

Tabela 17 – Análise elementar das amostras de OFN em relação ao conteúdo de enxofre.

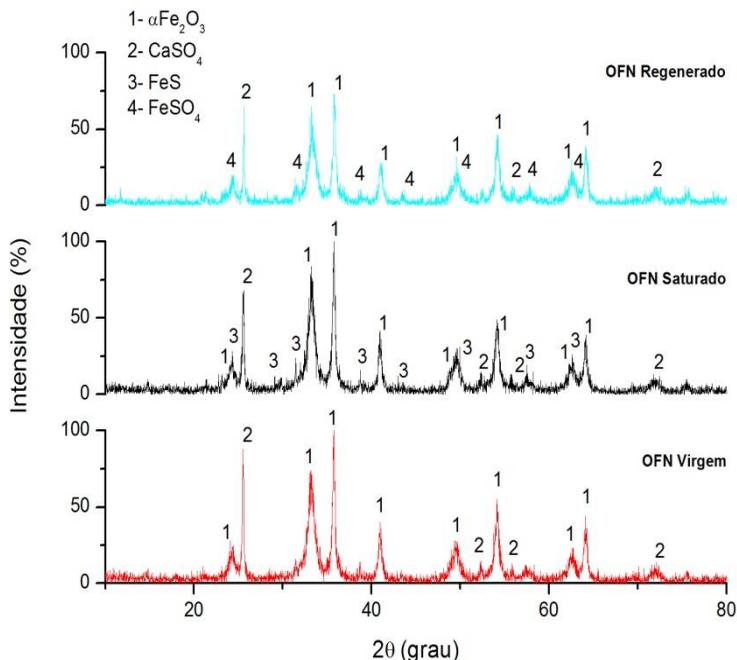
Amostra	Elemento	Peso (%)	Erro ($\pm\%$)
Virgem	Enxofre (S)	1,64	0,20
Saturada	Enxofre (S)	4,36	0,29
Regenerada	Enxofre (S)	3,05	0,37

Na amostra de OFN saturada, a quantidade de enxofre detectada aumenta em comparação à amostra virgem (2,6 vezes), o que sugere a remoção de H_2S por este material. O processo de regeneração, porém, não deve alterar o conteúdo de enxofre, já que este elemento não é removido do leito, apenas é transformado de sulfeto de ferro a enxofre elementar ou outra combinação, regenerando o óxido de ferro. Portanto, os diferentes teores de enxofre das amostras saturada e regenerada podem ser atribuídos à mudança da massa dos compostos no leito, em termos percentuais, com a adição do oxigênio.

A técnica de difração de raios X (DRX) possibilitou a avaliação dos compostos químicos presentes em cada amostra de OFN (Figura 28). Segundo o difratograma correspondente ao OFN virgem, o óxido de ferro se apresenta unicamente na forma de hematita cristalina (αFe_2O_3), que é a fase ativa para a remoção de H_2S . O OFN possui também o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) como impureza, o que foi igualmente observado no estudo de Barbosa (2013).

A presença de sulfeto de ferro (FeS) na amostra saturada indica que houve de fato a reação entre o H_2S e o óxido de ferro. Entretanto, os picos dominantes ainda continuam sendo de hematita e, por isso, pode-se inferir que a saturação do material não foi realmente completa. Mesmo que a concentração de H_2S na saída da coluna atinja o valor de entrada, parte do leito pode não ter sido utilizado, permanecendo na forma de óxido de ferro, devido à formação de caminhos preferências do gás (GARCIA, 2014). Ainda, as resistências difusionais dificultam o acesso do gás no interior dos pellets. De acordo com Fan et al. (2013-b), à medida que o adsorvente é saturado, as limitações difusionais se tornam cada vez mais severas e a remoção de H_2S é comprometida dentro do óxido de ferro peletizado, o qual é apenas convertido parcialmente em sulfeto de ferro (FeS). Logo, o difratograma da amostra saturada sugere que o potencial de adsorção do OFN não foi aproveitado de forma satisfatória e, como consequência, seu desempenho foi subestimado.

Figura 28 – Análise de DRX referente às amostras de OFN.



Na amostra regenerada, espécies de ferro na forma de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ são dominantes, e nenhum pico correspondente ao FeS foi detectado. O sulfeto de ferro é sensível ao ar e se decompõe prontamente a óxido de ferro, mesmo em temperatura ambiente (SAHU et al., 2011). No entanto, um novo pico atribuído ao sulfato de ferro (FeSO_4) surgiu com a aeração do leite. Kim et al. (2007) mostrou que o sulfeto de ferro é reoxidado durante a regeneração, através da reação entre o enxofre e o oxigênio para formar sulfato (SO_4^-) à temperatura ambiente. Desta forma, verifica-se que o FeS foi, na verdade, convertido a FeSO_4 , e não foi regenerado a óxido de ferro. Isto justifica a grande instabilidade observada no segundo ciclo de adsorção-regeneração do OFN. Acredita-se que o principal fator para a não ocorrência da regeneração do óxido de ferro foi a baixa temperatura ($21 \pm 1^\circ\text{C}$). No estudo de Pan et al. (2005), o sulfeto de ferro não foi completamente convertido em óxido de ferro no final da etapa da regeneração, e isto foi atribuído à baixa pressão de vapor e à baixa temperatura de regeneração empregadas.

A partir da análise de DRX, o tamanho médio do cristalito de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) foi estimado em 28,7 nm. Tal resultado sugere que as nanopartículas de óxido de ferro do OFN – identificadas pela análise TEM – são conformadas por pequenos cristalitos (FROST et al., 2005). Andersen et al. (2012) encontrou o valor de 27,9 nm para o tamanho do cristalito de hematita produzida a partir da DAM. Também, em Fan et al. (2013-b), o tamanho do cristalito de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ variou de 27 a 31 nm, o que corrobora com o valor calculado no presente trabalho. O menor tamanho de cristalito fornece mais sítios ativos e, portanto, pode ser benéfico para a melhora do potencial de dessulfurização de óxidos de ferro (LIU et al., 2013).

4.5 PARÂMETROS PARA DIMENSIONAMENTO DE FILTRO COM OFN APLICADO À DESSULFURIZAÇÃO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO

Para o dimensionamento de um filtro que objetiva a dessulfurização de biogás, é fundamental a definição de parâmetros apropriados – em termos de velocidade espacial, temperatura e geometria do reator – de maneira a se obter um filtro compacto e, ao mesmo tempo, com alta eficiência de remoção (SISANI et al., 2014). Desta forma, tendo como base testes em escala laboratorial, as condições operacionais mais adequadas foram definidas para o dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás com OFN, conforme o Quadro 26.

Quadro 26 – Principais parâmetros a serem considerados no dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás com OFN.

Parâmetro	Definição
Velocidade espacial adequada	< 1.000 h ⁻¹
Umidade do biogás	Retirar umidade a montante
Temperatura	Ambiente
Concentração de biogás	Até 200 ppmv
Capacidade de adsorção de H ₂ S	2,7 mg _{H₂S} .g ⁻¹ _{OFN} ⁽¹⁾
Regeneração	Em paralelo com ar ⁽²⁾

(1) Valor máximo encontrado para as condições experimentais testadas (2) Estudos mais aprofundados são ainda necessários.

A partir da avaliação do efeito da velocidade espacial no desempenho do OFN, definiu-se que velocidades espaciais menores que

1.000 h^{-1} devem ser utilizadas para uma boa eficiência de remoção de H_2S em filtros com este adsorvente. Isto porque velocidades espaciais menores que 1.000 h^{-1} resultam em um tempo de contato superior a 3 segundos, o que garante longos períodos até a ruptura do material.

Verificou-se que o desempenho do OFN foi melhor com o uso de gás seco. Assim, tendo em vista que o biogás apresenta vapor d'água em sua composição, faz-se necessária a remoção de umidade a montante do filtro com OFN, a fim de se permitir uma adequada dessulfurização. Pode-se utilizar, por exemplo, a tecnologia de adsorção em sílica gel para remover a umidade do biogás antes deste entrar na coluna de OFN.

A remoção de H_2S por meio de adsorção em OFN pode ser realizada à temperatura ambiente (superiores a 20° C) de forma satisfatória. Portanto, não há a necessidade de nenhum tipo de fornecimento de energia térmica para o sistema de adsorção, o que contribui para a redução dos custos na purificação do biogás.

Nos testes em bancada, foi observada uma acentuada redução na capacidade de adsorção do OFN quando a concentração inicial de H_2S passou de 200 para 500 ppmv. Desta forma, sugere-se que a utilização do OFN seja adequada somente para a dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário, em que as concentrações de H_2S atingem no máximo 200 ppmv (BOVE e LUNGHI, 2005). A aplicação do OFN em instalações de purificação de biogás, cuja concentração de H_2S a ser tratada seja superior a 200 ppmv, exige ainda maiores estudos.

Para as condições operacionais testadas no presente estudo, a máxima capacidade de adsorção de H_2S obtida com o uso do OFN correspondeu a $2,7 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{OFN}}$. Este valor deve ser adotado no cálculo do volume de adsorvente necessário e, assim, na definição das dimensões da coluna de adsorção (Apêndice C). No entanto, acredita-se que a capacidade de adsorção de H_2S apresentada pelo OFN tenha sido subestimada nos testes em laboratório, devido à ocorrência do efeito parede. Deste modo, o estudo de uma instalação piloto em escala real é essencial para a determinação da verdadeira capacidade do OFN, que será útil no dimensionamento de filtros com este material. Segundo Sisani et al. (2014), na avaliação do desempenho de um adsorvente para dessulfurização de biogás, a estimativa da capacidade de remoção em condições similares às reais é fortemente recomendada.

A unidade de remoção de H_2S de biogás produzido em aterro sanitário (escala real) pode ser projetada com duas colunas cilíndricas em PVC ou acrílico, preenchidas com o óxido de ferro nanoestruturado na forma de pellets (2mm de diâmetro). Estas colunas devem funcionar em paralelo, sendo que uma realiza o processo de adsorção e a outra o

processo de regeneração, alternando-se os dois processos em cada coluna. Tem sido relatado que a regeneração do óxido de ferro pode ser feita através da injeção de ar no leito (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009). Contudo, no caso do OFN, estudos mais aprofundados são ainda necessários para se conhecer as favoráveis condições de regeneração com ar, bem como, o número de vezes que o OFN pode ser regenerado antes do descarte.

Salienta-se que estes parâmetros apresentados são genéricos, já que a necessidade de remoção de H_2S é específica para cada caso. O dimensionamento do filtro com OFN dependerá, portanto, das características do biogás (concentração de H_2S e vazão) e do sistema de geração de energia (requisito quanto à concentração de H_2S admissível).

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este estudo buscou avaliar a aplicação de óxido de ferro nanoestruturado (OFN) na remoção de H_2S , com vistas à definição de parâmetros para o dimensionamento de unidade de dessulfurização de biogás produzido em aterro sanitário. A partir dos resultados obtidos nos experimentos em escala laboratorial e nas análises de caracterização do OFN, pode-se concluir que:

- O desempenho do OFN depende fundamentalmente das condições experimentais. Com base na análise de variância, os parâmetros que mais influenciam a capacidade de adsorção do OFN são a concentração inicial de H_2S e a umidade;
- A altura do leito adsorvente não tem influência na capacidade de adsorção do OFN para uma mesma velocidade espacial, visto que o tempo de contato entre o meio e o H_2S permanece o mesmo;
- O uso de velocidades espaciais inferiores e iguais a 2.500 h^{-1} provoca a obtenção de expressivas eficiências na retenção de massa de sulfeto de hidrogênio, superiores a 99% até a ruptura do OFN;
- A diminuição da velocidade espacial resulta no aumento do tempo de ruptura do OFN, que alcançou o valor máximo de 7 horas com a aplicação da velocidade espacial de 1.250 h^{-1} ;
- À mesma velocidade espacial, a duplicação do diâmetro da coluna ocasionou um aumento de cerca de 45% na capacidade de adsorção do OFN. O melhor desempenho do OFN com o uso da coluna de maior diâmetro está associado à diminuição do efeito parede. Em escalas maiores, a capacidade de adsorção do OFN pode ser ainda maior, já que o efeito parede é minimizado;
- A capacidade de adsorção do OFN é inversamente proporcional à concentração inicial de H_2S . Enquanto o valor da concentração inicial de H_2S aumentou 2,5 vezes (200 para 500 ppmv), a capacidade de adsorção do OFN obteve redução de igual proporção;
- A presença de umidade no gás influenciou negativamente o processo adsorptivo, reduzindo em 80% a capacidade de adsorção do OFN;
- A máxima capacidade de adsorção obtida para o OFN foi $2,7\text{ mg}_{H_2S}\cdot\text{g}^{-1}_{OFN}$, correspondente ao teste com maior coluna ($D_2=3,0\text{cm}$), menor concentração inicial de H_2S (200 ppmv), gás seco e velocidade espacial de 2.500 h^{-1} ;

- As características do OFN possuem significativa influência no seu potencial de remoção de H_2S . Segundo as análises de caracterização, este adsorvente é um material cristalino conformado por nanopartículas aciculares e com área superficial BET de $73,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No OFN, o óxido de ferro se apresenta unicamente na forma de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), cujo tamanho médio do cristalito foi estimado em 28,7 nm;
- A regeneração do OFN com ar não foi satisfatória para as condições operacionais testadas, resultando em uma reação secundária, na qual o sulfeto de ferro (FeS) foi transformado em sulfato de ferro (FeSO_4);
- O OFN manteve reduzidas concentrações de H_2S ($<5\text{ppmv}$) no gás efluente por longo período, o que demonstra o seu bom desempenho;
- As condições definidas como adequadas para aplicação no desenvolvimento de filtro com OFN em escala real são: remoção de umidade a montante; velocidade espacial menor que 1.000 h^{-1} ; temperatura ambiente; concentração inicial de H_2S até 200 ppmv (biogás de aterro sanitário).

5.1 RECOMENDAÇÕES

Para desdobramentos futuros deste trabalho, as seguintes sugestões são propostas:

- Verificar a influência da presença de outros compostos do biogás (CO_2 e CH_4) na adsorção de H_2S em OFN;
- Estudar a influência da geometria do reator no processo de adsorção de H_2S em OFN. A melhor relação entre altura e diâmetro da coluna (h/D) deve ser encontrada em testes de bancada, a fim de se permitir o dimensionamento de filtros em escala real com adequada distribuição de gás e, por conseguinte, boa eficiência;
- Investigar mais detalhadamente a viabilidade de regeneração do OFN, testando-se diversas configurações experimentais. Para evitar a alta instabilidade do leito regenerado, a adsorção deve ser conduzida com velocidades espaciais menores que 2.500 h^{-1} e altura de leito maior ou igual a 10 cm. O ideal fornecimento de

oxigênio durante a aeração deve ser estudado, de forma a garantir a completa regeneração do sulfeto de ferro em óxido de ferro;

- Aplicar velocidades espaciais ainda menores ($< 1.000 \text{ h}^{-1}$) aos testes de adsorção de H_2S , o que provavelmente levará a melhores resultados quanto à capacidade de adsorção do OFN. Para a aplicação de baixas velocidades espaciais, o uso de maiores colunas é mais apropriado, além de diminuir o efeito parede;
- Implantar e avaliar uma instalação piloto de purificação de biogás em aterro sanitário, incluindo o filtro de OFN para remoção de H_2S . O estudo de uma instalação piloto em escala real é essencial para a determinação do verdadeiro potencial do OFN, que será útil no dimensionamento de filtros com este material. Ainda, o piloto possibilitará a pesquisa sobre a perda de carga durante a passagem do gás na coluna, fator este muito importante para se projetar a linha de aproveitamento do biogás, desde a captação até a conversão de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. *A review of biogas purification processes*. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr* 3, 42–71. 2009.
- ABNT - NBR 8.419: *Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos*. Rio de Janeiro, 1992.
- ABRELPE (a). *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil*. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2013.
- _____(b). *Atlas Brasileiro de Emissões de GEE: potencial energético na destinação de resíduos sólidos*. Disponível em http://www.abrelpe.org.br/atlas/atlas_envio.cfm?ano=2013. Acesso em Dezembro 2013.
- ANDERSEN, S. L. F. *Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2011.
- ANDERSEN S. L. F. et al. *Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 767-774. 2012.
- ANEEL. *Banco de Informações de Geração*. Disponível em <www.aneel.gov.br>. Acesso em fevereiro de 2014.
- ANEROUSIS, J. P.; WHITMAN, S. K. *Iron Sponge: Still a Top Option for Sour Gas Sweetening*. *Oil and Gas Journal* February. 18: 71-76. 1985.
- APPELS, L. et al. *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 755–781. 2008.
- BARBOSA, P. R. M. *Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.
- BARROS, A. R. B. *Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

BAUER, F. et al. *Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future*. Biofuels, Bioprod. Bioref. 7:499–511. 2013.

BECKER, H. R. *Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2013.

BEN. *Balanço Energético Nacional 2014 (ano base 2013)*. Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>. Acesso em dezembro de 2014.

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

BLATT, O. et al. *Iron Oxide/Polymer-Based Nanocomposite Material for Hydrogen Sulfide Adsorption Applications*. Chem. Eng. Technol. 37, N^o 11, 1938-1944. 2014.

BONATTO, I. da C. *Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2013.

BOVE, R.; LUNGHI, P.. *Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative Technologies*. Energy Conversion and Management .47: 1391–1401. 2005.

BRETSCHNEIDER; B.; KURFURST; J., *Air Pollution control technology*. Amsterdam: Elseiver, p. 296. 1987.

CARABANTE, I. *Arsenic (V) Adsorption on Iron Oxide. Implications for Soil Remediation and Water Purification*. Thesis Doctoral, Luleå University of Technology – Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Luleå, 2012.

CARDOSO FILHO, E. P. *Fatores que influenciam na digestão anaeróbia de efluentes líquidos*. Sem publicação. CETESB, 2001.

- CHENG, S. et al. *Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies*. Water Res. 45, 303. 2011.
- CHERNICHARO C. A. L. *Reatores Anaeróbios – princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2ª ed. Volume 5. 379 p. 2007.
- CHEROSKY, P. B. *Anaerobic Digestion of Yard Waste and Biogas Purification by Removal of Hydrogen Sulfide*. Master of Science in the Graduate School of The Ohio State University. 2012.
- CHEROSKY, P.; LI, Y. *Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge*. Biosystems engineering; 114: 55 e 59. 2013.
- CHOWDHURY, Z. Z. et al. *Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of MN(II) ions from wastewater by using mangostana garcinia peel-based granular-activated carbon*. Journal of Chemistry. Volume 2013, Article ID 959761. 2013.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second ed. VCH, Weinheim. 2003.
- CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. *Adsorption Technology and Design*, Butterworth-Heinemann. 1ª Ed. 1998.
- CURTIS, J. S., et al. *The Effect of Column Diameter and Bed Height on Minimum Fluidization Velocity*. American Institute of Chemical Engineers, AIChE J, 56: 2304–2311, 2010.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim. 443 p. 2008.
- DHAR, B. R. et al. *Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion*. Bioresource Technology; 102(4):3776–82. 2011.
- DI FELICE, R.; PAGLIAI, P. *Prediction of the early breakthrough of a diluted H₂S and dry gas mixture when treated by Sulfatreat commercial sorbent*. Biomass and bioenergy. 74: 244-252. 2015.

DÍAZ I. et al. *Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion*. *Bioresource Technology*; 101:7724–7730. 2010.

DÍAZ I. et al. *Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters*. *Bioresource Technology*; 102 (2011): 3768–3775. 2011.

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 224 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

DUANGMANEE, T. *Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas*. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) Iowa State University. Ames, Iowa. 2009.

ESMAP. *Handbook for the preparation of landfill gas to energy projects in Latin America*. The World Bank. Energy Sector Management Assistance Programme. 2004.

FAN, H.L. et al. (a). *Three-Dimensionally Ordered Macroporous Iron Oxide for Removal of H₂S at Medium Temperatures*. *Environmental Science & Technology*. 47(9):4859-65. 2013.

_____ (b). *A comparative study of the effect of clay binders on iron oxide sorbent in the high-temperature removal of hydrogen sulfide*. *Process Safety and Environmental Protection*. 91: 235–243. 2013.

FERNANDES, M. G. P. *Estatística Aplicada*. Universidade do Minho. 299 p., 1999.

FERREIRA, R. T. Desenho esquemático de aterro sanitário. Publicado em 17 de setembro de 2009. Disponível em <https://www.flickr.com/photos/ricardoterencio/3930329276/in/photostream/>. Acesso em dezembro de 2014.

FLORES, R.G. *Catalisadores e adsorventes a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2012.

FROST, R.; WU, P.; BOSTROM, T.; ZHU, H. Y. *Synthesis of acicular goethite with surfactants*. *Mater. Lett.* 59: 2238. 2005.

- GADKAREE, K. P. *Carbon honeycomb structures for adsorptions applications*. Carbon Vol. 36, No. 7-8, pp. 981-989, 1998.
- GAO, Z.; LI, C.; XIE, K. *Simultaneous Removal of COS and H₂S at Low Temperatures over Nanoparticle FeOOH Based Catalysts*. Journal of Natural Gas Chemistry. 12: 37-42. 2003.
- GARCIA, C. G. *Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa*. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. Departamento de Hidráulica e Saneamento. São Carlos, 2014.
- GEANKOPLIS, C.J. *Transport Process and Separation Process Principles*. 4 th ed. University of Minnesota Press, 2003.
- HERNANDEZ, S. P. et al. *A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H₂ production systems*. Chemical Engineering Journal. 176– 177: 272-279. 2011.
- ICLEI - Governos Locais pela Sustentabilidade. *Manual para aproveitamento do biogás: volume um, aterros sanitários*. Secretariado para América Latina e Caribe, Escritório de projetos no Brasil, São Paulo, 2009.
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. *Reporting Physisorption data for gás/solid systems*. v.54, p. 2201-2218, 1982.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. *Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares*. Química Nova, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.
- KIM, C. Y. et al. *Interaction of H₂S with α -Fe₂O₃(0001) surface*. Surface Science. 601: 4966-4970. 2007.
- KLEINUBING, S.J. *Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.
- KO, T. H. et al. *Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas*. Journal of Hazardous Materials B136: 776–783. 2006.
- KOBAYASHI, T. et al. *Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a fullscale anaerobic digester employing*

biological desulfurization. Appl. Microbiol. Biotechnol. 93, 847–857. 2012.

KOHL, A. L.; NIELSEN, A. B. *Gas Purification*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston TX. 1997.

KRISCHAN, J.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. *Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas*. Journal of Hazardous Materials; 215– 216 (2012): 49– 56. 2012.

LAU, L. C. et al. *Adsorption of hydrogen sulfide using palm shell activated carbon: an optimization study using statistical analysis*. International Journal of Research in Engineering and Technology. 02: 302-311. 2013.

LAURENT, S. et al. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. Chem. Rev. 108. 2064-2110. 2008.

LAR, J. S.; XIUJIN, L. *Removal of H₂S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure*. Chinese Journal of Chemical Engineering 172: 273-277. 2009.

LIANG, M. et al. *The removal of H₂S derived from livestock farm on activated carbon modified by combinatory method of high-pressure hydrothermal method and impregnation method*. Adsorption. 20: 525-531. 2014.

LIN, P. C. et al. *Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials*. Biotechnology Advances, 32: 711-726. 2014.

LINDBERG, A.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading and Utilization - IEA Bioenergy Task 24*. International Energy Association, Paris, France. 20 p. 2006.

LIU, X.; MENG, X.; ZHAO, J. *Synthesis of nanocrystalline iron oxides with mesostructure as desulfurizer*. Materials Letters. 92: 255–258. 2013.

MADEIRA, V.S. *Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para a fabricação de produtos com elevado valor agregado*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2010.

MAIA, D. C. S. *Remoção de H_2S e CO_2 de biogás para utilização energética*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. 2011.

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. *O Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) e o Meio Ambiente*. Universidade Federal Fluminense e INMETRO/LATEC (UFF). II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT' 2005.

MASEL, R.I.; *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley and sons. 1996.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1130 p., 2005.

MERCADO, A. G. *Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2010.

MESCIA, D. et al. *MSW landfill biogas desulfurization*. International journal of hydrogen energy; 36 (2011): 7884-7890. 2011.

METCALF e EDDY. *Wastewater Engineering*. 4ª edição, McGraw-Hill, New York, 2003.

MICOLI, L. et al. *H_2S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials*. International journal of hydrogen energy. 39: 1783 e 1787. 2014.

MOHANTY, Y. K. et al. *Effect of column diameter on dynamics of gas-solid fluidized bed: a statistical approach*. Indian Journal of Chemical Technology. 16: 17-24. 2009.

MONTELEONE, G. et al. *Deep H_2S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems*. Chemical Engineering Journal; 173 (2011): 407– 414. 2011.

NWABANNE, J. T.; IGBOKWE, P. K. *Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre*. International Journal of Applied Science and Technology, Vol. 2, N°. 5. 2012.

ORTIZ, F. J. G. et al. *Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge*. Separation and Purification Technology. 123: 200-213. 2014.

PAN, Y.G. et al. *Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization*. Fuel. 84: 1105–1109. 2005.

PECORA, V. *Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso*. Dissertação (Mestrado). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 2006.

PERSSON, M. *Evaluation of upgrading techniques for biogas*. Lund Institute of Technology. Report SGC 142. 2003.

PERSSON, M.; WELLINGER, A. *Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection*. IEA Bioenergy. 2006.

PETIT, C. *Factors affecting the removal of ammonia from air on carbonaceous materials*. Springer. 120 p. New York, 2012.

PETTERSSON, A.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading Technologies – Developments and Innovation*. IEA Bioenergy. 2009.

PROBIOGAS (Projeto Brasil Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético do Biogás). *Guia prático do biogás*. 5ª edição, Gülzow, 234 p. 2010.

RAKMAK, N. *Synthesis of Fe/MgO nano-crystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal*. Chemical Engineering Journal. 162: 84-90. 2010.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; POLANCO, M. *Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H₂S from biogas*. Bioresource Technology. 142: 633-640. 2013.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. *Trace compounds affecting biogas energy utilisation – a review*. Energy Convers. Manage. 52, 3369–3375. 2011.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. *Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process*. Fuel. 115 (2014) 539-543. 2014.

- REN, X. et al. *Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal*. Fuel. 89: 883–887. 2010.
- RUTHVEN, D. *Principles of adsorption & adsorption processes*. 1st edition, John Wiley and Sons Inc., p.464, 1984.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 1633-1645. 2011.
- SAHU, R. C. et al. *Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions*. Fuel Processing Technology. 92: 1587-1592. 2011.
- SÁNCHEZ-HERVÁS, J.M. et al. *A study on sulphidation and regeneration of Z-Sorb III sorbent for H₂S removal from simulated ELCOGAS IGCC syngas*. Chemical Engineering Science, 60: 2977-2989. 2005.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. *Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell*. Colloid and Interface Science, v. 279, p. 307-313, 2004.
- SISANI, E. et al. *Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems*. International journal of hydrogen energy. 39: 21753-21766. 2014.
- SLIMANE, R. B.; ABBASIAN, J. *Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization*. Fuel Processing Technology. 70: 97–113. 2001.
- SOREANU, G., et al. *Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review*. Canadian Biosystems Engineering. 53: 8.1-8.18. 2011.
- SPRENGER, H. E.. *Viabilidade do uso de biogás de ETE para alimentação de células a combustível de ácido fosfórico*. Mestrado profissional. Programa de pós-graduação em desenvolvimento de tecnologia. Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba, 2009.
- SYED, M. et al. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review*. 2006.
- TAN, I.A.W. et al. *Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies*. Desalination. 225: 13-28. 2008.

TAVARES, K. T. *Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

TERRAZA, H.; WILLUMSEN, H. *Guidance note on landfill gas capture and utilization*. Inter-American Development Bank. Technical notes nº 108. 2009.

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. 29: 142–151. 2005.

UVAROV, V.; POPOV, I. *Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials*. Materials characterization. 85: 111- 123. 2013.

VALÊNCIA, C. A. V. *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola*. Dissertação (Mestrado). Puc - RJ, Rio de Janeiro, 2007.

VAN DER ZEE, F.P. et al. *Sulphide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments*. Bioresource Technology, 98, 518-524. 2007.

VICARIO, A. A. et al. *Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials. 134: 100-107. 2010.

WANG, H.; FANG D.; CHUANG, K. T. *A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Ammonia leaching regeneration*. Process safety and environment protection. 86: 296–302. 2008.

WANG, M. *Breakthrough Behavior of H₂S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor*. Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, SK. 2008.

WARREN, K. *Techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe*. Master of Science Thesis. University of Jyväskylä, Faculty of Mathematics and Science Department of Biological and Environmental Science. 2012.

- WAYCHUNAS, G. A. et al. *Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms*. Journal of Nanoparticle Research. 7: 409-433. 2005.
- WEI, X.; VIADERO, R. JR. *Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering*. Colloids Surf. 294, 280. 2007.
- WEILAND, P. *Biogas production: current state and perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 85, 849-860. 2010.
- WIHEEB, A. D. et al.. *Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures*. Reviews in Chemical Engineering. 29(6): 449-470. 2013.
- WURM, P. *BET Standard Operating Procedure (SOP) Surface Area & Pore Size Distribution Analyses*. 2010.
- XIAO, Y. et al. *Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions*. Journal of Hazardous Materials. 153: 1193-1200. 2008.
- YAMAMOTO, T. et al. *Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism*. Chemical Engineering Journal, 262: 702-709. 2015.
- YUMURA, M.; FURLMSKY', E. *Comparison of CaO, ZnO, and Fe₂O₃ As H₂S Adsorbents at High Temperatures*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24: 1165-1168. 1985.
- ZHANG X. et al. *Selective catalytic oxidation of H₂S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts*. Journal of Hazardous Materials. 260: 104-111. 2013.
- ZHAO, Q. et al. *Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion*. CSANR Research Report - Climate Friendly Farming Print. 2010.
- ZICARI, S. M. *Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost*. Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of biological and Environmental Engineering, Cornell, Ithaca. 2003.

APÊNDICE A – Conversão de unidades de concentração: ppmv para mg/m³.

As unidades em fração de volume são muito utilizadas para concentrações de gás, sendo que a mais empregada é ppmv (partes por milhão em volume). A Lei Ideal dos Gases pode ser utilizada para converter concentrações volume/volume para massa/volume. Esta lei afirma que o volume ocupado por um dado número de moléculas de um gás é o mesmo, qualquer que seja o seu peso molecular ou composição, desde que a pressão e a temperatura sejam mantidas constantes. Em condições padrões (P = 1 atm, T = 273,15 K), um mol de qualquer gás puro ocupa 22,4 l. A Lei Ideal dos Gases segue a fórmula a seguir ⁽¹⁾:

$$PV = nRT$$

Sendo:

P, pressão (atm);

V, volume (l);

n, número de moles (mol),

R, a constante universal dos gases (0,082 atm.l.mol⁻¹.K⁻¹);

T, temperatura (k).

A partir da equação dos gases ideais, converte-se o volume para número de moles na temperatura e pressão adotadas. Em seguida, o número de moles de H₂S deve ser convertido para massa de H₂S, utilizando-se a sua massa molecular (MM). A expressão geral utilizada na conversão de concentrações (C) em ppmv para mg/m³ é dada abaixo ⁽¹⁾.

$$C \left(\frac{mg}{m^3} \right) = C(ppmv) \cdot \frac{MM \left(\frac{g}{mol} \right) \times P(atm)}{[0,082 \times (273 + T(^{\circ}C))] \left(atm \cdot \frac{l}{mol} \right)} \left(\frac{10^{-6} l}{1 l \text{ de gás}} \right)$$

Sabendo-se que a massa molecular do H₂S é 34,08 g/mol, o valor de 1 ppmv de H₂S equivale a 1,4 mg/m³ na condição de pressão de 1 atm e temperatura de 21°C ⁽²⁾.

- (1) Flagan, Richard C. e Seinfeld, John H. *Fundamentals of air pollution engineering*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.
- (2) World Health Organization (WHO). *Air quality guidelines*. 2ª Edição. Copenhagen, Regional Office for Europe, 2000.

APÊNDICE B – Comparação entre o efeito parede das colunas avaliadas.

Na demonstração a seguir, a coluna 1 ($D_1=1,5$ cm) é comparada com a coluna 2 ($D_2=3,0$ cm) quanto à relação entre a área lateral e o volume de adsorvente.

$$\text{Área}_{Lateral\ 1} = 2\pi \frac{D_1}{2} h = \pi D_1 h$$

$$\text{Área}_{Lateral\ 2} = \pi D_2 h$$

$$\text{Volume}_{Adsorvente\ 1} = \pi \frac{D_1^2}{4} h$$

$$\text{Volume}_{Adsorvente\ 2} = \pi \frac{D_2^2}{4} h$$

$$R_1 = \frac{\text{Área}_{Lateral\ 1}}{\text{Volume}_{Adsorvente\ 1}} = \frac{\pi D_1 h}{\pi \frac{D_1^2}{4} h} = \frac{4}{D_1} = \frac{4}{1,5} = 2,66\text{ cm}^{-1}$$

$$R_2 = \frac{\text{Área}_{Lateral\ 2}}{\text{Volume}_{Adsorvente\ 2}} = \frac{\pi D_2 h}{\pi \frac{D_2^2}{4} h} = \frac{4}{D_2} = 1,33\text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = 2$$

Como a relação entre área lateral e volume de adsorvente é maior para a coluna 1 (menor diâmetro), atesta-se que o gás sofre maior influência da área lateral ao passar por esta coluna e, portanto, o efeito parede é de fato superior neste caso.

APÊNDICE C – Determinação do volume de adsorvente necessário e das dimensões da coluna de adsorção para filtros com OFN

Primeiramente, a carga de H₂S a ser tratada deve ser calculada para cada situação, conforme a seguir.

$$W_{H_2S} = C \times Q$$

Sendo:

W_{H₂S}, carga de H₂S (mg/h);

C, concentração de H₂S no biogás (mg/m³)

Q, vazão do biogás (m³/h).

A massa de OFN necessária para a remoção da carga de H₂S afluyente é determinada com base na capacidade de adsorção do material, definida durante os testes em escala piloto. Também, o tempo estipulado para a troca ou regeneração do OFN deve ser considerado no cálculo.

$$M_{OFN} = \frac{W_{H_2S}}{q_{H_2S}} \times t$$

Sendo:

M_{OFN}, massa de OFN (g);

W_{H₂S}, carga de H₂S (mg/h);

q_{H₂S}, capacidade de adsorção do OFN (mg/g);

t, tempo de ciclo (h).

A partir da densidade dos pellets de OFN (1,0 g.cm⁻³), determina-se o volume de adsorvente necessário.

$$V_{leito} = M_{OFN} \times \rho$$

Sendo:

V_{leito}, volume do leito adsorvente (cm³);

M_{OFN}, massa de OFN (g);

ρ, densidade dos pellets de OFN (g/cm³).

Adotando-se um valor de diâmetro (25 a 100 cm) para a coluna, pode-se calcular a sua área superficial.

$$A_s = \frac{D^2 \times \pi}{4}$$

Sendo:

D, diâmetro da coluna (cm);

A_s , área superficial da coluna (cm²).

Sabendo-se o volume de adsorvente necessário, a altura da coluna de adsorção pode ser determinada.

$$H = \frac{V_{leito}}{A_s}$$

Sendo:

H, altura da coluna;

V_{leito} , volume do leito adsorvente (cm³);

A_s , área superficial da coluna (cm²).