

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE H₂S E CO₂ DE BIOGÁS PARA
UTILIZAÇÃO ENERGÉTICA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Djeine Cristina Schiavon Maia
Engenheira Química, UEM, 2009

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Maringá - PR - Brasil

Junho de 2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S329r Schiavon Maia, Djeine Cristina
Remoção de H₂S e CO₂ de biogás para utilização energética/ Djeine Cristina Schiavon Maia. -- Maringá, 2011.

86 f.; tab.; figs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Área de concentração - Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.

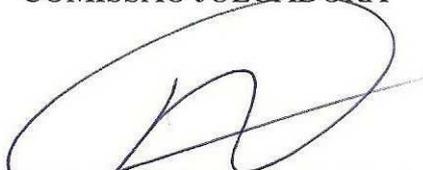
1. Purificação de biogás 2. Sulfeto de hidrogênio 3. Dióxido de carbono 4. Catalisador Fe/EDTA I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Gimenes, Marcelino Luiz, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá... IV. Título.

CDD. 21.ed.: 660.2995

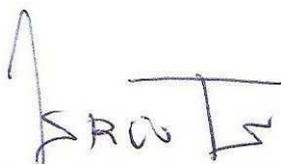
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Djeine Cristina Schiavon Maia perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de junho de 2011.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador



Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

“Tudo é possível ao que crê.”

Mc 9, 23.

*Aos meus pais,
Pedro Schiavon e Maria Ap. Schiavon,
e ao meu esposo, Ricelfe Prestes Maia.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por ser minha força e fonte de alegria inesgotável por meio de Seu eterno Amor, que me impulsiona diariamente.

Aos meus pais, Pedro Schiavon e Maria Ap. Schiavon, que sempre me incentivaram e proporcionaram todos os meios possíveis para eu alcançar uma boa formação profissional, por todo amor e exemplo de vida.

Ao meu esposo, Ricelfe Prestes Maia, por todo seu amor, compreensão e companheirismo que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, me fazendo sempre acreditar em meus sonhos.

Aos meus irmãos, Johnnes Ap. Schiavon e Gilson Jr. Schiavon, por todo o apoio e incentivo.

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira pela ótima orientação, paciência e por contribuir imensamente com minha formação humana e profissional.

Ao professor Marcelino Luiz Gimenes pela grande colaboração na realização deste trabalho e por todo o incentivo.

Aos meus amigos de laboratório, em especial à Giane G. Lenzi, Rodolfo S. Gonzalez e Emily E. Agostini, que sempre estiveram dispostos a ajudar.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presente, em especial à Ana Maria C. C. Ferrari, trazendo muita força espiritual e alegrias em momentos de incertezas.

Ao DEQ e ao PEQ da UEM, professores e funcionários.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, dentro e fora do ambiente acadêmico.

Muito Obrigada!

REMOÇÃO DE H₂S E CO₂ DE BIOGÁS PARA UTILIZAÇÃO ENERGÉTICA

AUTOR: DJEINE CRISTINA SCHIAVON MAIA

ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELINO LUIZ GIMENES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 30 de Junho de 2011. 86 p.

RESUMO

O biogás é um produto do processo da degradação microbológica da matéria orgânica. Este gás consiste principalmente em metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. A alta concentração de metano faz com que o biogás seja um combustível atraente e o seu uso resolve um problema de emissão, já que o metano tem um efeito poluente 21 vezes superior ao dióxido de carbono. O sulfeto de hidrogênio, embora esteja presente em pequenas quantidades, é um gás altamente tóxico e corrosivo, além de ser um dos maiores poluentes da atmosfera. Por outro lado, para a utilização energética, o dióxido de carbono no biogás pode ser considerado como inerte, evidenciando a importância da remoção do componente CO₂ para o aumento do poder calorífico do biogás. Nesse sentido, este trabalho foi dedicado a investigar a eficiência de absorção de H₂S em solução catalítica de Fe/EDTA em um fluxo de biogás sintético, bem como a eficiência de absorção física de CO₂ em Fe/EDTA e posteriormente em água.

Foram realizados estudos experimentais com solução catalítica de Fe/EDTA 0,2 e 0,4 mol/L sintetizada em laboratório. O H₂S absorvido nesta solução catalítica participa de uma reação redox. Assim, o elemento enxofre no estado de oxidação 2- foi convertido para

o estado insolúvel S^0 , enquanto o cátion Fe^{3+} foi reduzido para Fe^{2+} . O S^0 , por ser insolúvel em água, permaneceu 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.

Foram realizados experimentos para avaliar o crescimento das partículas de enxofre formadas na remoção de H_2S de biogás com solução de Fe/EDTA, durante dez horas de reação química, em um sistema contínuo composto por uma coluna de absorção e uma coluna de regeneração. A determinação do tamanho das partículas foi realizada por meio de um microscópio Olympus – BX41, acoplado a uma câmera digital, utilizando o software para contagem de partículas, Image Pro Plus 5.0. Ao final de dez horas, observou-se a estabilização no crescimento das partículas em torno de um diâmetro médio de 18 μm . Com estes resultados foi projetado um sedimentador a partir dos ensaios de proveta, pela metodologia de Talmadge e Fitch.

Na absorção química em batelada, sem a etapa de regeneração da solução catalítica de Fe/EDTA, 250 mL desta solução foram utilizadas em diferentes concentrações na coluna de absorção com a passagem de 250 mL/min de biogás. Os resultados de remoção de H_2S do biogás indicaram que a concentração da solução catalítica de Fe/EDTA exerce grande influência sobre a atividade catalítica.

Levando em consideração a absorção de CO_2 na solução de Fe/EDTA e posteriormente a absorção deste componente na coluna de absorção com anéis de Raschig de vidro, com 1400 mL/min de água, foi possível obter uma eficiência máxima de absorção de CO_2 de 91,71% do biogás de entrada na unidade experimental, o que representa um acréscimo de aproximadamente 15,83% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m³ para 9,30 kWh/m³.

Os resultados demonstram 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.

Palavras-chave: purificação de biogás; sulfeto de hidrogênio; dióxido de carbono; catalisador Fe/EDTA.

REMOVAL OF H₂S AND CO₂ FROM BIOGAS TO ENERGY USAGE**AUTHOR: DJEINE CRISTINA SCHIAVON MAIA****ADVISOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA****CO-ADVISOR: PROF DR. MARCELINO LUIZ GIMENES**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on June 30, 2011, 86 p.

ABSTRACT

Biogas is a product of microbiological degradation processes of organic matter. This gas consists mainly of methane, carbonic dioxide and small amounts of hydrogen, nitrogen and hydrogen sulfide. The high concentration of methane makes biogas an attractive fuel and its use solves an emission problem, since methane has a global warming effect 21 times superior than carbon dioxide. Although the hydrogen sulfide is present in small quantities, it is a highly toxic and corrosive gas, and it is one of the larger pollutants of the atmosphere. On the other hand, for energetic use, the carbon dioxide in the biogas can be considered inert, indicating the importance of removing the CO₂ component in order to increase the calorific value of biogas. In this sense, this work was devoted to investigate the absorption efficiency of H₂S into catalyst solutions of Fe/EDTA, in a synthetic biogas streams, as well as to investigate the physical absorption efficiency of CO₂ into Fe/EDTA and then into water.

Experimental studies were carried out with catalytic solutions of 0.2 and 0.4 mol/L of Fe/EDTA synthesized in laboratory. The H₂S absorbed into this catalytic solution participates in a redox reaction. Therefore the sulfur element in the 2- oxidation state was converted to the insoluble state S⁰, while the Fe³⁺ cation was reduced to Fe²⁺. The S⁰, being water-insoluble, remained as a solid phase dispersed in solution. The spent Fe/EDTA solution was filtered to remove solid sulfur and then regenerated back to the Fe³⁺ form

through oxygenation in a second bubbling column with air in counter-current with the solution.

Furthermore, it was carried out experiments in order to evaluate the growth of sulfur particles formed in the removal of H₂S from biogas with the Fe/EDTA solution, during ten hours of chemistry reaction, in a continuous system composed of an absorption column and a regeneration column. The particles size was determined by an Olympus – BX41 microscopic, coupled with a digital camera, using the particle counting software, Image Pro Plus 5.0. At the end of ten hours, it was observed the stabilization in the particles growth around an average diameter of 18 μm. From these results was projected a sedimentation vessel from the test tube experiments, by Talmadge and Fitch methodology.

In chemical absorption in batch, without the regeneration state of the Fe/EDTA catalytic solution, 250 mL of this solution were used in different concentrations in the absorption column with the passage of 250 mL/min of biogas. The results of the H₂S removal indicated that the concentration of the Fe/EDTA catalytic solution exerts strong influence on the catalytic activity.

Considering the CO₂ absorption in the Fe/EDTA solution and lately the absorption of this component into the absorption column with glass Raschig rings, with 1400 mL/min of water, it was possible to obtain a maximum CO₂ absorption efficiency of 91.71% of initial biogas in the experimental unit, which represents an increase of approximately 15.83% in the biogas calorific power turning from 8.03 kWh/m³ to 9.30 kWh/m³.

The results demonstrated that it is possible to totally remove the H₂S from the biogas with the Fe/EDTA catalytic solution into steady state with the regeneration of the catalytic solution.

Keywords: biogas purification; hydrogen sulfide; carbon dioxide; Fe/EDTA catalyst.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
NOMENCLATURA.....	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biogás	4
2.1.1 História do Biogás	6
2.1.2 Formação do Biogás	7
2.2 Ácido Sulfídrico	9
2.3 Dióxido de Carbono (CO ₂).....	11
2.4 Processos de Purificação para o Biogás	13
2.4.1 Processos de Oxidação a Seco.....	14
2.4.2 Processos de Adsorção	15
2.4.3 Processos de Biotratamento.....	16
2.4.4 Processos com Membranas.....	16
2.4.5 Processos de Absorção	17
2.4.5.1 Remoção do Ácido Sulfídrico com Metal Quelado.....	20
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Sistema Experimental	26
3.2 Solução Catalítica de Fe/EDTA	31
3.2.1 Preparo da Solução de EDTA na Concentração 0,1 mol/L	31

3.2.2 Preparo do Sal de Ferro II para ser Quelado com EDTA.....	32
3.2.3 Preparo da Solução Catalítica de Quelato de Ferro (Ferro-EDTA)	35
3.3 Teste Qualitativo da Remoção de Ácido Sulfídrico com Fe/EDTA	36
3.4 Caracterização do Catalisador Fe/EDTA com Espectrometria de Absorção Atômica .	37
3.5 Análise do Crescimento das Partículas de Enxofre	37
3.6 Estudo da Decantação de Partículas de Enxofre	39
3.7 Eficiência de Remoção de H ₂ S com Fe/EDTA em Batelada	42
3.8 Remoção de CO ₂ com Água na Coluna de Absorção com Raschig de Vidro.....	44
3.9 Remoção de H ₂ S com Fe/EDTA em Regime Permanente	44
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Teste Qualitativo	46
4.2 Resultados da Caracterização do Catalisador Fe/EDTA com Espectrometria de Absorção Atômica	47
4.3 Análise do Crescimento das Partículas de Enxofre	48
4.4 Dimensionamento do Sedimentador para Remoção das Partículas de Enxofre.....	53
4.5 Eficiência de Remoção de H ₂ S com Fe/EDTA 0,2 mol/L em Batelada.....	59
4.6 Eficiência de Remoção de H ₂ S com Fe/EDTA 0,4 mol/L em Batelada.....	63
4.7 Eficiência de Remoção de CO ₂ em Batelada com Fe/EDTA	66
4.8 Eficiência de Remoção de CO ₂ com Água na Coluna de Absorção com Raschig de Vidro.....	69
4.9 Remoção de H ₂ S em Regime Permanente com Solução Fe/EDTA 0,4 mol/L	72
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	75
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	77
ANEXO I.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Perfil da matriz energética brasileira em 2009. Nota: *Biomassa inclui lenha, carvão vegetal e outras fontes renováveis (EPE, 2010).....	4
Figura 2.2 - Representação esquemática da digestão anaeróbia em três etapas (homologa.ambiente.sp.gov.br).	8
Figura 2.3 - Emissões de CO ₂ relacionadas ao consumo de energia ao longo dos últimos anos (EPE, 2010).	13
Figura 2.4 - Constantes de equilíbrio log K1 para complexos de Fe ²⁺ versus constantes de equilíbrio log K1 para os complexos correspondentes Fe ³⁺ (MARTELL et al., 1996).....	21
Figura 2.5 - Fórmula estrutural do EDTA.	22
Figura 2.6 - EDTA ligado ao metal.	22
Figura 3.1 - Diagrama da unidade experimental utilizada nos ensaios para remoção de H ₂ S e CO ₂	26
Figura 3.2 - Foto do sistema experimental utilizado nos ensaios para remoção de H ₂ S e CO ₂	27
Figura 3.3 - Coluna de absorção com recheio empacotada com Raschig de vidro.	29
Figura 3.4 - Ponto de amostragem com a seringa para retirada de gás para análise.	30
Figura 3.5 - Composição das soluções de EDTA em função do pH (SKOOG <i>et al.</i> , 2008).	32
Figura 3.6 - Reação em atmosfera inerte.	33
Figura 3.7 - Linha de alto-vácuo para secagem do sal.	34
Figura 3.8 - Aparato experimental para reação do HBr com Fe em pó (a) e posterior filtração (b), em atmosfera inerte.	34
Figura 3.9 - “Glove-bag” para complexação do Fe/EDTA em atmosfera inerte.	35
Figura 3.10 - Solução Fe/EDTA (a) imediatamente após complexação, (b) com a coloração vermelha após oxidação.	36
Figura 3.11 - Profundidade de um espessador (GOMIDE, 1980).	41
Figura 3.12 - Diagrama do sistema experimental em batelada.	43
Figura 4.1 - Mudança de coloração da solução de Fe/EDTA de vermelho intenso (a) para amarelo pálido (b).	46

Figura 4.2 - Teste qualitativo da remoção de H ₂ S pela formação de enxofre elementar. ...	46
Figura 4.3 - Foto do sistema experimental operando em regime permanente para análise do crescimento das partículas de enxofre (a) coluna de absorção química, (b) coluna de regeneração.....	48
Figura 4.4 - Formação de enxofre elementar na coluna de absorção química.	48
Figura 4.5 - Acompanhamento do crescimento das partículas de enxofre.....	49
Figura 4.6 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o primeiro ensaio em regime permanente até 5 horas de reação.....	50
Figura 4.7 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o segundo ensaio em regime permanente até 5 horas de reação.....	51
Figura 4.8 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o primeiro ensaio em regime permanente de 6 a 10 horas de reação.....	52
Figura 4.9 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o segundo ensaio em regime permanente de 6 a 10 horas de reação.....	52
Figura 4.10 - Mangueira de silicone acoplada à bomba peristáltica para transportar Fe/EDTA no aparato experimental, totalmente preenchida com partículas de enxofre.....	53
Figura 4.11 - Ensaio de proveta de 350 mL a 225 mL.....	54
Figura 4.12 - Ensaio de proveta de 200 mL a 75 mL.....	55
Figura 4.13 - Curva de sedimentação do ensaio de proveta.....	56
Figura 4.14 - Método da Bissetriz para encontrar o Ponto Crítico (P _C).....	56
Figura 4.15 - Construção gráfica de Talmadge e Fitch para obter θ_E	57
Figura 4.16 - Proposta da unidade experimental incluindo o sedimentador para remoção das partículas de enxofre do sistema.	58
Figura 4.17 - Picos cromatográficos do biogás de entrada no sistema experimental.....	60
Figura 4.18 - Eficiência de remoção de H ₂ S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.....	60
Figura 4.19 - Mudança de coloração do Fe/EDTA 0,2 mol/L ao longo do tempo.....	62
Figura 4.20 - Solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L desativada e filtrada.....	62
Figura 4.21 - Composição de H ₂ S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.....	63

Figura 4.22 - Eficiência de remoção de H ₂ S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	64
Figura 4.23 - Mudança de coloração do Fe/EDTA 0,4 mol/L ao longo do tempo.....	65
Figura 4.24 - Composição de H ₂ S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	66
Figura 4.25 - Eficiência de remoção de CO ₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.....	67
Figura 4.26 - Composição de CO ₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.....	67
Figura 4.27 - Eficiência de remoção de CO ₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	68
Figura 4.28 - Composição de CO ₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	69
Figura 4.29 - Eficiência de remoção de CO ₂ na coluna de absorção para os três ensaios com 1200 mL/min de água.	70
Figura 4.30 - Composição de CO ₂ na coluna de absorção para os três ensaios com 1200 mL/min de água.	70
Figura 4.31 - Eficiência de remoção de CO ₂ na coluna de absorção para os dois ensaios com 1400 mL/min de água.	71
Figura 4.32 - Composição de CO ₂ na coluna de absorção para os dois ensaios com 1400 mL/min de água.	72
Figura 4.33 - Eficiência de remoção de H ₂ S para o primeiro ensaio em regime permanente com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	73
Figura 4.34 - Eficiência de remoção de H ₂ S para o segundo ensaio em regime permanente com Fe/EDTA 0,4 mol/L.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Influência da Composição no Poder Calorífico do Biogás (PRICE e CHEREMISINOFF, 1981 <i>apud</i> FRARE, 2006).	5
Tabela 2.2 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico. Obs.: a- 60 °C, 1 atm; b- 70 °C, 1 atm; c- 77 °C, 1 atm (PECORA, 2006).	7
Tabela 2.3 - Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos (MAINIER e VIOLA, 2005).	10
Tabela 2.4 - Condições de operação de processos baseados em ferro quelado (WUBS e BEENACKERS, 1993).	24
Tabela 2.5 - Comparação dos processos Lo-Cat e Sulfint (HORIKAWA, 2001).	25
Tabela 3.1 - Condições experimentais para o ensaio qualitativo em batelada.	36
Tabela 3.2 - Condições experimentais durante os ensaios para verificar o crescimento das partículas de enxofre.	38
Tabela 3.3 - Condições experimentais para os ensaios em batelada para diferentes concentrações de solução Fe/EDTA.	42
Tabela 3.4 - Condições experimentais para os ensaios em regime permanente.	44
Tabela 4.1 - Concentração de Ferro.	47

NOMENCLATURA

A	Área da seção transversal do sedimentador (m^2)
ANP	Agência Nacional do Petróleo
C_A	Concentração da suspensão de alimentação no sedimentador (kg/m^3)
C_E	Concentração da lama espessada no teste de proveta (kg/m^3)
C_0	Concentração inicial da suspensão (kg/m^3)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
CH ₄	Metano
CRE	Certificados de Redução de Emissões
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético (agente quelante para o ferro)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ER	Eficiência de remoção do ácido sulfídrico (ou dióxido de carbono) no biogás
Fe	Ferro
FeBr ₂	Brometo de ferro (II)
Fe/EDTA	Edeteato de ferro
GEE	Gás de Efeito Estufa
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HBr	Ácido bromídrico
ICLEI	Governos Locais pela Sustentabilidade
L/G	Razão entre as vazões de solução de Fe/EDTA (L) e de biogás (G)
MEA	Monoetanolamina
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
N ₂	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
O ₂	Gás oxigênio
P _C	Ponto crítico da curva de sedimentação
pH	Potencial Hidrogeniônico

PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
Q_A	Vazão de alimentação da suspensão no sedimentador (m^3/h)
$S(s)$	Enxofre sólido
SO_2	Dióxido de enxofre
V_T	Volume mínimo que a zona de compressão deve ter para espessar a lama até a concentração C_E no sedimentador (m^3)
$X_{entrada}$	Concentração de ácido sulfídrico (ou dióxido de carbono) no biogás na entrada do sistema de absorção (%)
$X_{saída}$	Concentração de ácido sulfídrico (ou dióxido de carbono) após o tratamento (%)
Z	Altura da zona de compressão do sedimentador (cm)
Z_E	Altura da interface no teste de proveta correspondente à concentração C_E (m)
Z_0	Altura inicial da interface no teste de proveta (m)
θ_C	Tempo correspondente ao ponto crítico (h)
θ_E	Tempo mínimo necessário à formação do espessado, no sedimentador, com uma dada percentagem de sólidos (h)
μ	Média populacional
ρ_E	Densidade da lama espessada (kg/m^3)
$\rho_{líq}$	Densidade do líquido (kg/m^3)
ρ_m	Densidade média da suspensão durante a compressão no sedimentador (kg/m^3)
ρ_S	Densidade do sólido (kg/m^3)
σ	Desvio padrão populacional

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

À medida em que o tempo passa, as preocupações com o ambiente impõem novas estratégias de vida, que se defrontam com toda uma série de problemas globais, como a contaminação e degradação do ambiente, a crise de recursos naturais, de recursos energéticos e de alimentos. Com a identificação dos problemas que abalam a humanidade percebe-se que estes não podem ser entendidos isoladamente, pois estão todos interligados e são interdependentes. Tais problemas resultam da alta taxa de crescimento populacional, que aumenta a utilização excessiva e desordenada dos recursos do planeta. De todo modo, o consumo exacerbado dos recursos oriundos das reservas naturais proporciona a degradação progressiva dos solos, poluindo o ar atmosférico e afetando as condições de regeneração dos ecossistemas (LEITE *et al.*, 2005).

Com as recentes pressões de órgãos ambientais muitas indústrias químicas, alimentícias e agroindústrias têm adotado o processo anaeróbio para tratar efluentes líquidos e resíduos sólidos com elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO). Este processo de tratamento, além de reduzir a DQO do efluente para conseguir seu aporte final, gera o biogás que é uma fonte de energia atrativa.

O Brasil possui a quinta maior população do mundo e um dos maiores agronegócios do planeta, fato que o torna também um dos maiores geradores mundiais de resíduos sólidos e líquidos. Considerando que o biogás é gerado a partir do tratamento anaeróbio desses resíduos, evidencia-se o potencial do setor industrial brasileiro na geração deste gás.

O biogás é uma mistura gasosa que contém, entre outros, os gases CO_2 , CH_4 e H_2S . O CO_2 e o CH_4 resultam da decomposição da matéria orgânica, enquanto que o H_2S é gerado a partir da redução de compostos de enxofre presentes no efluente (O'BRIEN, 1991). O componente de maior interesse é o metano, devido ao seu alto poder calorífico com proporção elevada no biogás. O dióxido de carbono no biogás, para a utilização energética, pode ser considerado como inerte que promove a redução do poder calorífico do biogás. Já a presença do gás sulfídrico é extremamente indesejável devido ao seu efeito corrosivo nos queimadores e à formação de SO_2 decorrente do processo de combustão que causa severos problemas ambientais, como a chuva ácida. Portanto, a dessulfurização do biogás é um pré-requisito para o uso do biogás como fonte de energia.

Neste sentido, as emissões de biogás in-natura são indesejáveis por causarem mau odor e danos à saúde e ao ambiente. O metano é um gás com potencial de efeito estufa cerca de 21 vezes maior que o gás carbônico. O H_2S é ofensivo mesmo em concentrações muito baixas (3 a 5 ppm), e em concentrações atmosféricas superiores a 300 ppm pode ser letal, quando a exposição for superior a 20 minutos (PRICE e CHEREMISINOFF, 1995). A pressão dos órgãos de controle ambiental para reduzir emissões de gases que contribuem para o efeito estufa e de poluentes como o H_2S tem se tornado evidente e os parâmetros de lançamento de efluentes atmosféricos tem se mostrado cada vez mais restritivos. Tais restrições afetam também as emissões do biogás proveniente dos biodigestores.

Dentre os principais processos de dessulfurização, poucos são seletivos ao H_2S , uma vez que o CO_2 também é um gás ácido e por isso compete com o sulfeto de hidrogênio em alguns processos de remoção. Sendo assim, são de grande importância os processos que possam transformar o H_2S em produto aproveitável ou mesmo de fácil disposição final.

Para a purificação do biogás as alternativas que contemplam a transformação em enxofre elementar são de particular interesse, pois possibilitam a reutilização do enxofre em processos industriais locais de álcool/açúcar ou, em última instância, a destinação do enxofre como resíduo tratado para disposição final em aterro industrial. Neste sentido, nos trabalhos já desenvolvidos por Horikawa (2001) e Frare (2006) foi demonstrada a eficácia deste processo de remoção seletiva de H_2S , com a utilização de um catalisador preparado a partir do $FeBr_2$ e EDTA.

Por outro lado, é também de importância a remoção do componente CO_2 , para o aumento do poder calorífico do biogás. Tal remoção pode ser feita por absorção física ou química. Para o sucesso desta operação é importante conduzir a pressurização do biogás, já previamente tratado sem traços de H_2S , para que a solubilidade deste componente em água venha favorecer a sua remoção. A remoção extra, mesmo que parcial, do componente CO_2 do biogás aumenta consideravelmente o poder calorífico do biogás.

Além da aplicação na geração direta de energia elétrica, usinas termoelétricas têm avaliado o potencial do uso do biogás em células combustíveis, como as células de carbonatos fundidos e células de óxido sólido. Assim, o Brasil precisa gerar capacitação tecnológica para produzir os componentes chave dessas tecnologias, bem como efetuar a engenharia de montagem dos principais sistemas e equipamentos pertinentes.

Embora o processo de oxidação em fase líquida usando agentes quelantes seja descrito na literatura para o gás natural, não se encontram dados suficientes sobre a

preparação dos catalisadores, pois os processos são apresentados na forma de patentes. Apesar dos resultados já obtidos com este processo de remoção de H_2S , estudos complementares são ainda necessários para melhorar o transporte de H_2S do biogás através da interface gás-líquido para sua absorção química na solução catalítica. Adicionalmente, investigações sobre a formação das partículas de enxofre podem contribuir com informações que permitam facilitar a remoção destas partículas e ainda melhorar o processo quanto à remoção do H_2S .

Assim, o presente estudo teve por objetivo desenvolver uma tecnologia para remoção dos gases ácidos H_2S e CO_2 de biogás, que possa ser aplicada em biodigestores de pequeno e médio porte, para viabilizar a utilização do biogás como combustível. Para tanto, foi feita a descrição do sistema experimental e da metodologia de síntese da solução catalítica de Fe/EDTA. Em seguida, foi possível atingir os seguintes objetivos específicos:

- Teste qualitativo da remoção de H_2S com Fe/EDTA para promover uma identificação visual do processo reativo, envolvendo a mudança de coloração durante a absorção do ácido sulfídrico na solução.
- Caracterização do catalisador Fe/EDTA para avaliar a eficiência de síntese do catalisador.
- Análise do crescimento das partículas de enxofre em regime permanente durante 10 horas de reação.
- Estudo da decantação de partículas de enxofre a fim de projetar um sedimentador.
- Eficiência de remoção de H_2S com Fe/EDTA em batelada para obter o tempo de desativação da solução.
- Remoção de CO_2 com Água na coluna de absorção, empacotada com anéis de Raschig de vidro, com o intuito de obter maior aumento no poder calorífico do biogás.
- Remoção de H_2S com Fe/EDTA em regime permanente, composto por uma coluna de absorção química e uma coluna de regeneração.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biogás

O biogás é um gás incolor, geralmente inodoro (se não contiver demasiadas impurezas), insolúvel, leve e de baixa densidade (PROSAB, 2003). O biogás não é tóxico, mas atua sobre o organismo humano, diluindo o oxigênio e, como consequência, pode provocar a morte por asfixia (PECORA, 2006).

Até pouco tempo, o biogás era simplesmente conhecido como um sub-produto obtido a partir da decomposição anaeróbia de lixo urbano, resíduos animais e de estações de tratamento de efluentes domésticos. No entanto, o acelerado desenvolvimento econômico dos últimos anos e o aumento do preço dos combustíveis convencionais têm encorajado as investigações na produção de energia a partir de novas fontes renováveis e economicamente atrativas, tentando sempre que possível, criar novas formas de produção energética que possibilitem o uso racional dos recursos naturais esgotáveis (PECORA, 2006).

A Figura 2.1 ilustra a composição da matriz energética brasileira, segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) no balanço energético nacional publicado em 2010, referente ao ano de 2009. Fica evidente que o consumo de petróleo e seus derivados ainda é muito elevado no país (37,8%), seguido de gás natural (8,7%) e carvão mineral (4,8%). A utilização de biomassa contribui com 13,9% para geração de energia.

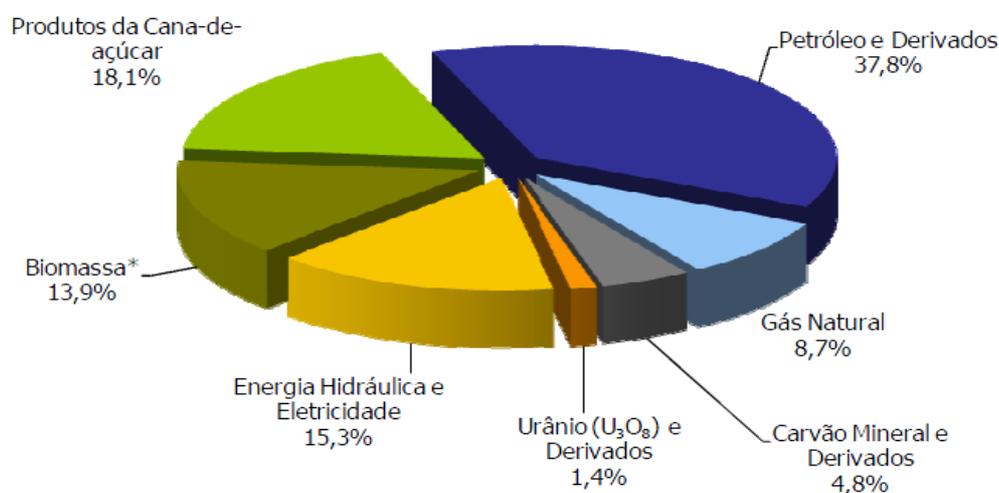


Figura 2.1 - Perfil da matriz energética brasileira em 2009. Nota: *Biomassa inclui lenha, carvão vegetal e outras fontes renováveis (EPE, 2010).

O preço elevado, a futura escassez e a contaminação ambiental causada pelo uso dos combustíveis fósseis são questões de importante interesse econômico e ambiental. Outro aspecto a se considerar é o desperdício da energia quando não se aproveitam os resíduos agroindustriais e conseqüentemente pela poluição ambiental causada pela disposição não controlada destes no ambiente (PRADO e CAMPOS, 2008).

O biogás permite a produção de energia elétrica e/ou térmica, podendo ser considerado uma das fontes energéticas mais econômicas e de fácil aquisição pelas pequenas propriedades rurais. Adicionalmente, apresenta grande vantagem diante de outros combustíveis, pois é produzido pela degradação de resíduos orgânicos, sendo uma fonte de energia renovável (PROSAB, 2003).

O biogás possui diversas aplicações de caráter energético. Embora sua principal aplicação seja como combustível em motor de combustão interna a gás, que movimenta um gerador de energia elétrica, ele pode ser direcionado para outros fins. Dentre suas aplicações destacam-se o uso do biogás em aquecedores a gás para produção de água quente para condicionamento ambiental ou para calor de processo, uso para secagem de grãos em propriedades rurais, secagem de lodo em estações de tratamento de efluentes, queima em caldeiras, uso veicular, iluminação a gás, entre outros (PECORA *et al.*, 2008).

Segundo PROSAB (2003) o gás metano é o combustível do biogás, portanto, quanto maior o teor de CH₄ maior será o poder calorífico da mistura gasosa. A Tabela 2.1 apresenta a influência da composição sobre o poder calorífico do biogás.

Tabela 2.1 - Influência da Composição no Poder Calorífico do Biogás (PRICE e CHEREMISINOFF, 1981 *apud* FRARE, 2006).

Metano (%)	Gás carbônico (%)	Gases restantes (%)	Poder calorífico (kcal/m ³)
60	30	10	5374
50	40	10	4613
45	45	10	4094
40	50	10	3333
35	55	10	3240

Quando a proporção de metano é de 60%, o poder calorífico do biogás é 5374 kcal/m³, porém, quando esta proporção é de apenas 35%, o poder calorífico do biogás apresenta uma queda significativa, chegando a 3240 kcal/m³.

O aproveitamento energético do biogás, além de contribuir para a preservação do ambiente, também traz benefícios para a sociedade, pois promove a utilização ou reaproveitamento de recursos “descartáveis” e/ou de baixo custo, colabora com a não dependência da fonte de energia fóssil, oferecendo maior variedade de combustíveis, possibilita a geração descentralizada de energia e aumenta sua oferta, possibilita a geração local de empregos, reduz os odores e as toxinas do ar, diminui a emissão de poluentes pela substituição de combustíveis fósseis, colabora para a viabilidade econômica dos aterros sanitários e estações de tratamento de efluentes, otimiza a utilização local de recursos e aumenta a viabilidade do saneamento básico no país, permitindo o desenvolvimento tecnológico de empresas de saneamento e energéticas (PECORA *et al.*, 2008).

2.1.1 História do Biogás

O biogás é composto principalmente por metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂) e foi descoberto por Shirley, em 1667. No entanto, foi só um século mais tarde que Volta reconheceu a presença de metano no gás dos pântanos. Já no século XIX, Ulysse Gayon, aluno de Louis Pasteur, realizou a fermentação anaeróbia de uma mistura de estrume e água, a 35 °C, conseguindo obter 100 litros de gás por m³ de matéria. Em 1884, Louis Pasteur, ao apresentar à Academia de Ciências os trabalhos do seu aluno, considerou que esta fermentação podia constituir uma fonte de energia para aquecimento e iluminação, devido à presença de metano, o hidrocarboneto de menor cadeia, principal componente do gás natural e de elevado poder calorífico (homologa.ambiente.sp.gov.br).

Inicialmente o biogás era conhecido como gás dos pântanos, gás de aterro, gás de digestor, gás de fermentação, entre outros. Atualmente, o termo biogás refere-se àquele gás formado a partir da degradação anaeróbia da matéria orgânica.

Segundo Pecora (2006) os sistemas anaeróbios possuem concentrações baixas de oxigênio, facilitando a ocorrência da geração do biogás. Da observação casual da combustão natural desse gás na superfície de regiões pantanosas, o ser humano tomou ciência da possibilidade de produzir gás combustível, partindo de resíduos orgânicos. Posteriormente, passou a desenvolver e utilizar esse processo fermentativo para o tratamento de esgoto doméstico, objetivando, principalmente, a destruição da matéria orgânica. Isso ocorreu na metade do século XIX e o gás produzido era destinado à iluminação.

No começo do século XX ocorreu na Índia e na China o início do desenvolvimento de biodigestores para a produção de gás metano a partir de esterco de animais, principalmente bovinos. Somente a partir de 1960 a digestão anaeróbia passou a ser pesquisada com caráter mais científico, havendo então, grandes progressos quanto à compreensão dos fundamentos do processo e também de projetos de biodigestores e equipamentos auxiliares (PECORA, 2006).

2.1.2 Formação do Biogás

O biogás é o gás obtido por meio dos processos de fermentação da matéria orgânica, pela atuação das bactérias anaeróbias degradantes dos compostos orgânicos presentes nos efluentes. Sendo composto de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), traços de vapor de água ($\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), mercaptanas e outros gases. O metano é o principal componente do biogás e a partir de diversas matérias primas obtêm-se diferentes porcentagens de metano (PRADO e CAMPOS, 2008).

Como os principais constituintes do biogás são metano e gás carbônico (PECORA 2006), as discussões se restringem às propriedades físico-químicas desses dois gases, uma vez que os outros gases apresentam-se em quantidades muito pequenas, além de dependerem da composição do material digerido. Apesar disso, esses gases presentes em menores quantidades influenciam na escolha da tecnologia de operação, limpeza e combustão do biogás.

A Tabela 2.2 mostra algumas propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico. Obs.: a- 60 °C, 1 atm; b- 70 °C, 1 atm; c- 77 °C, 1 atm (PECORA, 2006).

Propriedade	Metano (CH_4)	Dióxido de Carbono (CO_2)	Gás Sulfídrico (H_2S)
Massa Molar	16,04	44,01	34,08
Massa Específica Ar= 1	0,555 ^a	1,52 ^a	1,189 ^b
Volume Específico	1473,3 cm ³ /g ^a	543,1 cm ³ /g ^b	699,2 cm ³ /g ^b

Capacidade Calorífica, Cp, a 1 atmosfera	0,775 kcal/kg°C ^a	0,298 kcal/kg°C ^c	0,372 kcal/kg°C ^b
Relação, Cp/Cv	1,307	1,303	1,32
Poder Calorífico	13,268 kcal/kg	0 kcal/kg	4,633 kcal/kg
Limite de Inflamabilidade	5 - 15% por volume	Nenhum	4 - 46% por volume

Na degradação via microrganismos anaeróbios ocorre uma sequência de reações que torna a matéria orgânica (poluente) solúvel, quebrando cadeias, ligações duplas ou triplas existentes (HORIKAWA, 2001). A degradação anaeróbia da matéria orgânica envolve três estágios: hidrólise e fermentação, acetogênese e metanogênese, conforme a Figura 2.2.

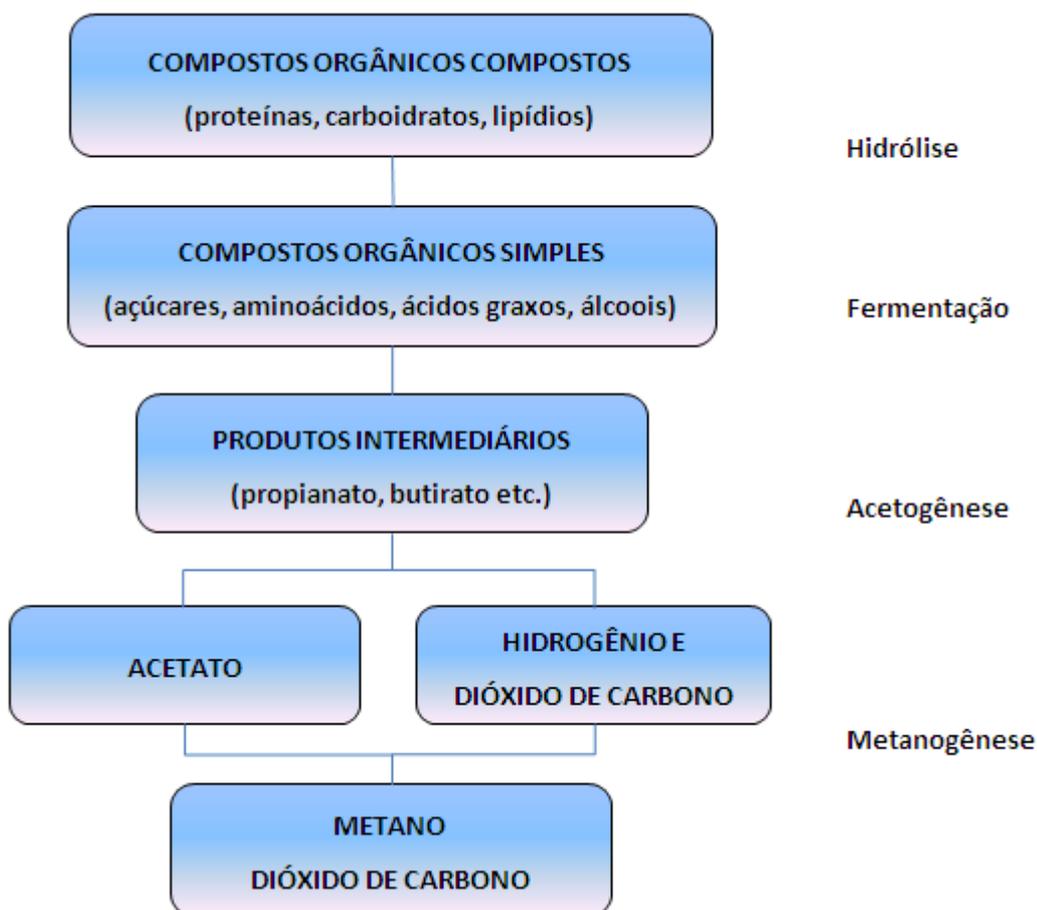


Figura 2.2 - Representação esquemática da digestão anaeróbia em três etapas (homologa.ambiente.sp.gov.br).

Na primeira etapa, a matéria orgânica complexa como polícarboidratos, proteínas e lipídeos é hidrolisada e fermentada por bactérias hidrolíticas fermentativas a compostos orgânicos simples como aminoácidos, açúcares, ácidos graxos e álcoois. Na segunda etapa, os produtos metabólicos do primeiro grupo são então convertidos a acetado e hidrogênio pelas bactérias acetogênicas sintróficas associadas às bactérias utilizadoras de hidrogênio. Na terceira etapa, bactérias metanogênicas convertem acetato, formiato, hidrogênio etc., a metano e dióxido de carbono. O passo limitante do processo é a metanogênese, pois as bactérias responsáveis por essa etapa são as mais lentas e mais sensíveis às variações do meio (homologa.ambiente.sp.gov.br).

Sendo um processo biológico, o meio deve ser favorável às condições requeridas pelos microrganismos para que convertam o máximo possível da matéria orgânica presente em produtos finais do processo anaeróbio. Os principais parâmetros a serem controlados são: temperatura, pH, nutrientes, toxicidade e outros (HORIKAWA, 2001).

Atualmente, o biogás está em sua grande maioria sendo queimado no Brasil sem nenhum proveito econômico. O tratamento adequado do biogás, com tecnologias disponíveis, pode fazer com que este combustível atenda às especificações técnicas do Gás Natural exigidas pela ANP e venha servir como matéria-prima para a geração de energia elétrica e térmica, sendo desta forma uma alternativa economicamente acessível para diversas localidades que têm problema de suprimento energético (www.ecopress.org.br). As especificações mais restritas para utilização do gás natural são justamente para gases sulfurosos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o ácido sulfídrico é limitado quase sempre a 4 ppmv, podendo chegar a 1 ppmv em alguns países (LOPES, 2003).

As especificações do gás natural a ser comercializado no Brasil devem atender à portaria nº 104 de 8 de julho de 2002, da Agência Nacional do Petróleo, ANP, a qual estabelece teores máximos de inertes ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) de 5% v/v e teores máximos de H_2S de 15 mg/m^3 (PEISINO, 2009).

2.2 Ácido Sulfídrico

De acordo com Mainier e Viola (2005) o sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Nos segmentos

industriais a procedência do H₂S geralmente é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas etc. O H₂S é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de auto-ignição é de 260 °C, enquanto o limite inferior de explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume).

Segundo Silva Filho (2009), a ocorrência de H₂S em estações de tratamento é a que mais tem apresentado problemas para a sociedade de um modo geral, tanto pelo odor como por seu potencial destrutivo quando em contato com as estruturas em concreto ou metálicas dessas estações. Esse tipo de gás acontece como um subproduto de metabolismo anaeróbio de bactérias heterotróficas, que podem usar sulfato e outras combinações de enxofre oxidadas como receptores de elétrons terminais em fosforilação oxidativa.

O sulfeto de hidrogênio, devido a sua toxidez, é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em minutos. Quando inspirado, o H₂S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H₂S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a concentração de H₂S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente e, então, o excesso de H₂S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando a paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e acaba morrendo (MAINIER e ROCHA, 2003). A Tabela 2.3 mostra a ação fisiológica do H₂S no organismo humano.

Tabela 2.3 - Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos
(MAINIER e VIOLA, 2005).

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

Desta forma, quando há sulfeto de hidrogênio no ambiente de trabalho torna-se imprescindível o uso de equipamentos de proteção individual, como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio).

O maior problema no uso do biogás para utilização na geração de energia elétrica é a presença do H₂S, que leva a problemas de corrosão durante a compressão do biogás para a geração de energia. Em adição, a combustão do H₂S junto com o biogás resulta a produção de SO₂ que causa severos problemas ambientais, tal como a chuva ácida. Portanto, a dessulfurização do biogás é um pré-requisito para o uso do biogás como fonte de energia.

2.3 Dióxido de Carbono (CO₂)

A redução da emissão de gás carbônico para o ambiente constitui-se em um desafio e em uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. O aquecimento global acontece principalmente pelo acúmulo, na atmosfera, de gases causadores do efeito estufa, provenientes da queima de combustíveis fósseis (CARVALHO *et al.*, 2007). O dióxido de carbono é o gás responsável por mais da metade do aquecimento global. As mudanças globais do clima são consequência deste aquecimento, pois com a elevação da temperatura média do planeta, ocorre também maior derretimento de geleiras em regiões polares e de grande altitude, ocasionando a dilatação dos oceanos, mudanças nos ciclos hidrogeológicos e fenômenos atmosféricos adversos (ICLEI, 2009).

De acordo com Carvalho *et al.* (2007) a minimização da emissão de CO₂, contribuindo para diminuição do efeito estufa e outros fenômenos climáticos, pode ser obtida por separação dos demais gases industriais, para utilização ou estocagem, usando tecnologia economicamente viável. Este gás tem excelentes aplicações que podem justificar o investimento para a sua obtenção, tais como na indústria de alimentos e de bebidas, na indústria química, em clínicas e hospitais e na recuperação avançada de poços maduros de petróleo, pela variação da viscosidade do óleo, sendo esta última uma das

maiores perspectivas de mercado, na qual grandes quantidades deste gás poderão ser usadas para aumentar a produção de óleo.

Para evitar a intensificação e agravamento desse cenário, foram criados painéis com cientistas do mundo todo para discutir e analisar criteriosamente a questão das mudanças globais do clima. Após várias reuniões com representantes de países de todos os continentes, foi firmado um acordo internacional denominado Protocolo de Quioto, cujo objetivo principal é alcançar a estabilização das concentrações dos gases de efeito estufa na atmosfera em nível que impeça uma interferência antrópica perigosa no sistema climático terrestre (ICLEI, 2009).

Com a entrada em vigor deste Protocolo, em 2005, os países vinculados a ele comprometeram-se a reduzir suas emissões, entre os anos de 2008 e 2012, em aproximadamente 5% em relação aos níveis de 1990. Tal compromisso, com vinculação legal, pretende produzir uma reversão da tendência histórica de aumento das emissões iniciadas nesses países há cerca de 150 anos (ICLEI, 2009).

O aspecto ecológico da retirada de CO₂ do ambiente foi ainda mais contemplado pela valorização econômica do processo (CARVALHO *et al.*, 2007). Por meio do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, muitos países podem ampliar as possibilidades de cumprirem suas metas de redução de emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) estabelecidas pelo Protocolo de Quioto, pois podem adquirir Certificados de Redução de Emissões (CRE), também conhecidos como Créditos de Carbono. Nesse mecanismo, são essenciais as reduções certificadas de emissões que confirmem a sua redução e que representem adicionalidade à que ocorreria na ausência da atividade certificada de projeto (PECORA, 2006).

O MDL, que permite a criação, emissão e venda de créditos de carbono para projetos realizados nos países em desenvolvimento, aumenta o incentivo financeiro para os órgãos ou empresas interessadas na busca da transferência de tecnologias limpas. Em virtude disto, muitas organizações brasileiras já tem implementado projetos no âmbito do MDL, mas ainda é pouco perante o potencial que o Brasil tem de contribuir para a redução das emissões de gases do efeito estufa (ICLEI, 2009).

Para que um projeto de captação e utilização de biogás consiga gerar os Certificados de Redução de Emissões (CRE) é necessário que reduza as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) ou promova o aumento de remoções de CO₂, de forma adicional ao que ocorreria na ausência deste (PECORA, 2008).

De acordo com a Figura 2.3, as emissões de CO₂ relacionadas ao consumo de energia tem apresentado uma tendência decrescente ao longo dos últimos anos.

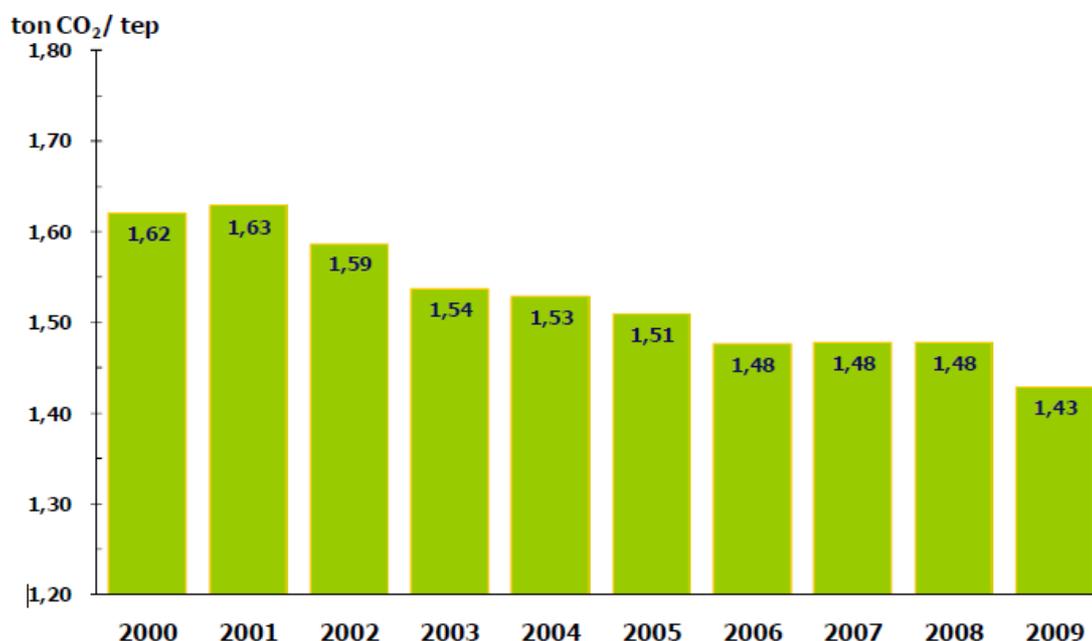


Figura 2.3 - Emissões de CO₂ relacionadas ao consumo de energia ao longo dos últimos anos (EPE, 2010).

Em 2009, o indicador que mede a razão entre emissões geradas e energia consumida no Brasil foi de 1,43 tonelada de CO₂ por tonelada equivalente de petróleo (tCO₂/tep), contra 1,48 tCO₂/tep registrados em 2008. Essa queda decorre da maior participação das fontes renováveis de energia na matriz nacional (EPE, 2010).

2.4 Processos de Purificação para o Biogás

De acordo com Kohl e Riesenfeld (1985) os principais processos de purificação para o biogás podem ser classificados da seguinte forma:

- Processos de oxidação a seco;
- Processos de adsorção;
- Processos de biotratamento;
- Processos com membranas;
- Processos de absorção.

2.4.1 Processos de Oxidação a Seco

De acordo com Kohl e Riesenfeld (1985) os processos de oxidação a seco são seletivos para os compostos de enxofre e outros agentes oxidáveis e não tem efeito sobre as impurezas do gás que não sofrem oxidação nas condições de operação. Os processos de oxidação a seco podem ser utilizados para remoção de H₂S, sendo classificados em duas categorias: oxidação a enxofre e oxidação a óxido de enxofre.

Segundo Kohl e Riesenfeld (1985), nos processos de oxidação a enxofre a taxa de reação é muito baixa a temperatura ambiente. Desta forma, altas taxas de reação podem ser obtidas com o uso de altas temperaturas de operação, preferencialmente, com a adição de catalisadores, ou pelo uso de transportador de oxigênio intermediário, que reage diretamente com os compostos de enxofre na temperatura ambiente. Os processos de oxidação a enxofre produzem um enxofre de baixa qualidade. Portanto, desenvolveram-se processos em que o H₂S e compostos com enxofre orgânico são cataliticamente convertidos a óxidos de enxofre e são removidos com solventes aquosos e convertidos a sulfatos puros ou enxofre elementar. Os catalisadores utilizados no processo de síntese são sensíveis ao envenenamento do enxofre, resultando o rápido decréscimo da atividade e em alguns casos na necessidade de reposição do catalisador em curtos períodos de operação.

Zicari (2003) estudou a utilização de óxidos de ferro para a remoção do ácido sulfídrico e afirmou ser um dos processos mais antigos que se conhece. As reações químicas envolvidas entre o óxido de ferro III e o ácido sulfídrico podem ser representadas com as Equações 2.1 e 2.2.



Frare (2006) destaca os processos que utilizam óxidos de zinco para remover o ácido sulfídrico de gases, utilizados quando o sistema encontra-se em elevada temperatura. O autor também apresenta as substâncias alcalinas, tais como os hidróxidos de sódio (NaOH) e cálcio (Ca(OH)₂) que podem ser usadas para remover o ácido sulfídrico e o dióxido de carbono, já que reagem com o H₂S e o CO₂ em reações de neutralização. As reações apresentadas nas Equações (2.3) e (2.4) exemplificam a remoção de ácido sulfídrico e dióxido de carbono por reações com os sólidos alcalinos.



Embora o contato entre os gases e os compostos alcalinos possa ser realizado em meio aquoso, o que normalmente se usa é um leito fixo contendo os sólidos na forma granular, por onde passam os gases a serem removidos. Entretanto, o processo torna-se dispendioso, devido à não regeneração dos sólidos alcalinos utilizados (KOHL e NEILSEN, 1997 *apud* FRARE, 2006).

2.4.2 Processos de Adsorção

Segundo Kohl e Riesenfeld (1985), na adsorção empregada para a purificação de gases, os materiais estão concentrados na superfície de um sólido como resultado de forças existentes nesta superfície. Em geral, os adsorventes comerciais são sólidos granulares, que foram elaborados para terem uma grande área superficial por unidade de massa. Leitos fixos destes materiais são os mais utilizados para a purificação de gases.

Os métodos de adsorção são utilizados comercialmente em processos industriais e podem ser utilizados para remover CO_2 de gases de queima de unidades de geração de energia, porém, têm como desvantagens a alta intensidade de energia, alto custo, baixa seletividade e baixa capacidade e, ainda, são limitados a operações a baixas temperaturas (RAVAGNANI, 2007).

De acordo com Zicari (2003), a adsorção com carvão ativado é o método mais usado para a remoção de compostos orgânicos voláteis de correntes gasosas industriais, sendo utilizado na remoção de pequenas quantidades de ácido sulfídrico.

As peneiras moleculares são muito eficientes para remoção de H_2S e podem gerar gases contendo níveis de impurezas extremamente baixas. Neste caso, o H_2S é adsorvido mais fortemente que o CO_2 . Entretanto, na regeneração do leito tem-se a liberação de H_2S (KOHL e RIESENFELD, 1985).

Truong e Abatzoglou (2005) estudaram a purificação do biogás para fins energéticos pela adsorção em colunas contendo uma combinação de íons de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) com óxidos metálicos. Os óxidos foram suportados em matrizes de sílica (SiO_2) contendo pequenas quantidades de alumina (Al_2O_3). Os resultados mostraram que as velocidades das etapas de difusão externa, interna e reação na superfície são próximas e

que a etapa limitante depende das condições operacionais do processo. Foi observado que 1 g de adsorvente pode adsorver 0,11 g de H₂S, seguindo uma cinética de primeira ordem.

2.4.3 Processos de Biotratamento

Segundo Martin (2008), o tratamento biológico de sulfeto de hidrogênio envolve a passagem do biogás através de meios biologicamente ativos. Dessa forma, os poluentes, por serem a única fonte de energia, são degradados e convertidos em água, dióxido de carbono e biomassa (CONVERTI e ZILLI, 1999).

De acordo com Converti e Zilli (1999), a biofiltração é uma técnica de controle de poluição gasosa utilizada com bons resultados no controle de maus odores e no tratamento de gases contendo compostos orgânicos voláteis. Comparada a outras técnicas de tratamento biológico, a biofiltração aparenta ser a mais simples e usada, graças a menores custos operacionais e de capital.

Embora seja possível a utilização de microrganismos para a degradação de H₂S em biofiltros, esta técnica ainda é incipiente e não totalmente estabelecida para aplicação em processos de escala maior (HORIKAWA, 2001).

Um sistema em escala piloto para desodorização biológica foi utilizado por Shinabe *et al.* (2000) para a remoção do sulfeto de hidrogênio de correntes gasosas. O reator consistiu em um leito empacotado com recheio de cerâmica porosa onde foi imobilizado o lodo de uma planta de tratamento de esgoto. A geometria do recheio foi avaliada e os resultados mostraram que a forma cilíndrica com macroporos é a mais apropriada, sendo que a eficiência de remoção aumenta com a diminuição do tamanho dos cilindros.

2.4.4 Processos com Membranas

Uma membrana é uma película ou barreira fina separando dois fluidos. A barreira impede o fluxo hidrodinâmico, de modo que o transporte através da membrana ocorre por sorção e difusão. A permeabilidade da membrana é a propriedade que descreve a taxa de transporte (PERRY e CHILTON, 1980). Desta forma, membranas restringem total ou parcialmente o transporte de componentes químicos específicos presentes nas fases. A fração da corrente de alimentação que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida de concentrado.

Wang *et al.* (2004) avaliaram a remoção de H₂S de correntes de gás que contêm alta concentração de CO₂. O estudo foi realizado em um módulo poroso de membrana de fibra oca assimétrica, usando uma solução aquosa contendo carbonato de sódio 2 mol/L. Com alimentação de gás contendo 1000 ppm de H₂S com concentrações de CO₂ variando entre 5 e 23% vol., foi possível atingir eficiência de remoção de H₂S de quase 100% com menos de 5% vol. de CO₂. Deste modo, os resultados experimentais indicaram que o módulo de membrana utilizado foi muito eficiente na remoção seletiva de H₂S.

2.4.5 Processos de Absorção

A absorção de gás é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de um ou mais componentes presentes no gás para o líquido absorvente, através de uma fase fronteira (SILVA FILHO, 2009). Neste processo de separação, as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido e o movimento na direção inversa é desprezível. Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel (LOPES, 2003). Segundo Leite *et al.* (2005), a absorção pode ser um processo puramente físico ou seguido por reações químicas, dependendo do grau de solubilidade do soluto no solvente.

Nos processos de absorção, a água é o mais comum solvente para lavagem contracorrente de biogás pré-comprimido (4-7 bar). A concepção de um sistema de lavagem com água para retirada de CO₂ do biogás depende da solubilidade deste componente. Como a solubilidade é regida por pressão, temperatura e pH, à medida que aumenta a pressão, a solubilidade do CO₂ na água aumenta, mas diminui à medida que ocorre o aumento da temperatura (APPELS *et al.*, 2008).

De acordo com Kohl e Riesenfeld (1985) o uso de água como um absorvente oferece as seguintes vantagens quando comparada, por exemplo, a soluções de monoetanolamina (MEA):

- Plantas simplificadas (sem trocadores de calor ou refervedores);
- sem carga de calor;
- solvente barato;
- solvente não reativo com COS, O₂ e outros possíveis vestígios de constituintes;
- vapores de solventes não nitrogenados introduzidos no fluxo de gás.

As principais desvantagens do processo com água são:

- Perda substancial de hidrogênio ou outros componentes valiosos do fluxo de gás;
- elevada carga de bombeamento;
- baixa eficiência de remoção de CO₂;
- produto impuro por CO₂.

Embora o sulfeto de hidrogênio seja apreciavelmente mais solúvel em água do que o dióxido de carbono, o uso de água para remover esta impureza do fluxo de gás não é um processo comercial importante. Em alguns casos, pequenas quantidades de H₂S são removidas simultaneamente com dióxido de carbono em plantas de lavagem com água, projetadas principalmente para absorção de dióxido de carbono. Quando grandes quantidades de sulfeto de hidrogênio estão envolvidas, o processo gera grandes quantidades de vapor na conversão de sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar em unidades tipo Claus (KOHL e RIESENFELD, 1985).

Magalhães *et al.* (2004) confeccionaram e avaliaram um sistema de remoção de CO₂ contido no biogás por meio de uma coluna de recheio com tubos de PVC rígido de 20 mm de diâmetro e água como solvente. A pressão interna da coluna de absorção variou entre 300 e 500 kPa e a vazão de biogás entre 190 e 670 cm³/s. A concentração inicial de CO₂ era de 33%, esta concentração foi reduzida para 15% de gás carbônico, havendo aumento de 57% a mais no poder calorífico do biogás por unidade de massa.

A absorção com reação química tem vasta aplicação industrial, principalmente, para a remoção de gases ácidos, misturas inertes e hidrocarbonetos em correntes de ar. Quando utilizada, a reação química aumenta a taxa de absorção e a eficiência de transferência de massa, devido ao incremento da solubilidade decorrente da presença dos reagentes. Além disso, a manipulação dos parâmetros de processo (temperatura, pressão, vazões de alimentação, entre outros) influencia diretamente nas taxas de reação. Geralmente, a reação química que ocorre no seio do líquido é irreversível (LEITE *et al.*, 2005).

Bertevello (1997) relata ser grande o número de processos de absorção de gases em líquidos que são acompanhados por reações químicas, tanto para lavagem de gases para purificação de correntes gasosas, como para produção de produtos obtidos destas reações. Nos processos de remoção de gases para purificação, as reações químicas fazem com que a quantidade de solvente utilizado no processo seja menor.

De acordo com os estudos realizados por Horikawa (2001), dentre os principais processos com ocorrência de reações químicas para purificação de gases ácidos destacam-se o uso de soluções de aminas, amônia, soluções alcalinas e soluções oxidantes. As soluções aquosas de sais de ferro são muito utilizadas como solvente para remoção do ácido sulfídrico. O mecanismo leva a precipitação do FeS. Dependendo do ácido usado no processo (sulfúrico ou hipoclorídrico) são obtidas soluções de sulfato ferroso ou cloreto ferroso. Os sais de ferro reduzidos podem ser convertidos a sais férricos pela oxidação com ar.

Segundo Carvalho *et al.* (2007), na absorção química é necessário salientar que a regeneração do solvente é uma etapa extremamente importante do processo, pois implica um importante gasto e consumo de vapor, que deve ser analisado para comprovar a viabilidade econômica do sistema.

Atualmente, a remoção de CO₂ tem sido realizada por absorção gasosa, empregando-se carbonatos ou alcanolaminas como absorventes. Este processo requer, porém, muita energia para a regeneração do solvente, a qual é feita a alta temperatura (NEVES e SCHVARTZMAN, 2005).

As aminas que tem um maior interesse comercial para a purificação de gases são: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), e diglicolamina (DGA). Destas a mais utilizada é a MEA, pois é ideal no tratamento de gases a baixa pressão e confere alta capacidade de absorção em baixas concentrações de CO₂ e principalmente com contaminantes, tais como o COS e CS₂, porém, é a mais corrosiva, principalmente, em soluções de concentração acima de 30% com formação de subprodutos (degradação da amina) (CARVALHO *et al.*, 2007).

Carvalho *et al.* (2007) estudaram a tecnologia de separação do CO₂ de gases industriais por absorção com Monoetanolamina-MEA. Para isto, utilizou uma coluna cilíndrica recheada com anéis de Rasching de vidro e MEA em contracorrente com o gás. A pressão da mistura gasosa era de 1,5 bar e a sua vazão de 38 NL/min. O gás seco proveniente da queima de gás natural apresentava concentração inicial de CO₂ de 11,5%, chegando à concentração final deste gás purificado de 98% (v/v). A regeneração de MEA ocorreu a 120 °C, ocasionando a dessorção do CO₂.

Amaral (2009) avaliou a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural usando contactores com membranas na forma de fibras ocas, pois estes dispositivos permitem aumentar muito a área de contato entre a fase líquida e gasosa durante a absorção. Neste estudo utilizou-se um módulo comercial de fibras ocas, no qual foi montado um sistema de absorção de

gases. A partir dos ensaios experimentais foi possível remover até 73% de CO₂ e 66% de H₂S da corrente de alimentação, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente.

Tippayawong e Thanompongchart (2010) estudaram a remoção simultânea de CO₂ e H₂S do biogás a partir de soluções aquosas em uma coluna empacotada. Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e monoetanolamina (MEA). Estes solventes químicos foram distribuídos ao longo da coluna em contracorrente com o biogás. Os resultados indicaram padrões de absorção semelhantes entre eles e revelaram que as soluções utilizadas foram eficazes na reação com o CO₂ e o H₂S. Porém, a capacidade de absorção diminuiu rapidamente com o tempo para estas soluções. Ca(OH)₂ ficou saturada mais rapidamente do que os outros solventes, a partir de 50 min de reação, enquanto NaOH e MEA levaram cerca de 100 min para saturação.

Frare (2006) relata os principais tipos de equipamentos para absorção, citando as torres de borribo, as torres de prato, as torres com recheio e as torres de borbulhamento. Nas torres de borbulhamento, o gás é disperso na fase líquida na forma de pequenas bolhas que permitem uma grande área de contato entre as fases. Ocorre, então, o início de um processo de transferência de massa, desde a entrada das bolhas na torre até o momento em que deixam o líquido. As torres de borbulhamento são preferíveis às que possuem enchimento quando houver tendência à formação de certa quantidade de matéria sólida.

2.4.5.1 Remoção do Ácido Sulfídrico com Metal Quelado

Segundo Skoog *et al.* (2008), a maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras, ou ligantes, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação da ligação.

Um quelato é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. Um ligante que possui um único grupo doador de elétrons é chamado unidentado, enquanto aquele que possui dois grupos disponíveis para ligações covalentes é dito bidentado. Agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados e hexadentados são também conhecidos (SKOOG *et al.*, 2008).

O agente quelante é um ácido aminopolicarboxílico, como NTA, EDTA ou HEDTA. Segundo Martell *et al.* (1996), custos operacionais significativos são ocasionados

no processo devido a oxidação e eventual perda do agente quelante, precisando ser continuamente repostos. Sendo que a escolha do agente quelante é controlada pelas condições requeridas para a eficiência do processo industrial.

A seletividade de um ligante em relação a um íon metálico sobre outros se refere à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor a seletividade do ligante para o metal, quando comparada aos complexos semelhantes formados com outros metais (SKOOG *et al.*, 2008).

A constante de formação define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução (MARTELL *et al.*, 1996).

A Figura 2.4 indica as constantes de equilíbrio $\log K_1$ (constante de formação) de 24 ligantes com íons férrico e ferroso.

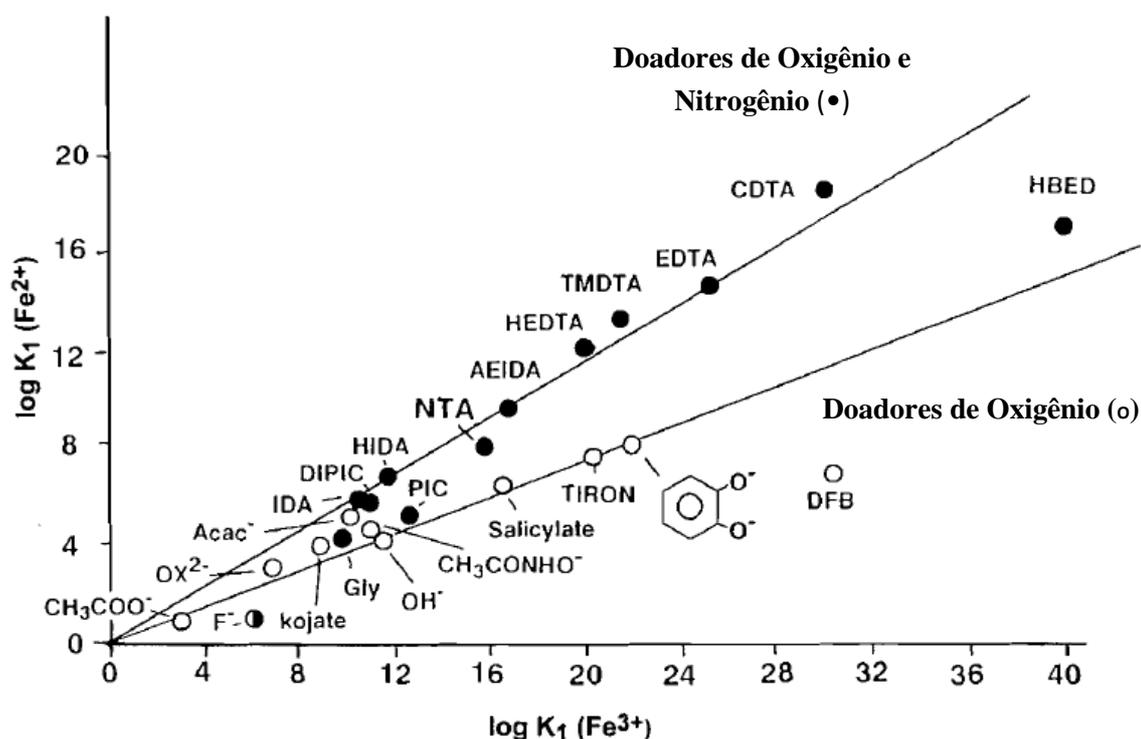


Figura 2.4 - Constantes de equilíbrio $\log K_1$ para complexos de Fe^{2+} versus constantes de equilíbrio $\log K_1$ para os complexos correspondentes Fe^{3+} (MARTELL *et al.*, 1996).

As constantes de equilíbrio utilizadas na Figura 2.4 são de um mol de ligante por um mol de íon férrico ou íon ferroso. As escalas das abscissas e ordenadas são as mesmas, vê-se que uma mudança na natureza e no número dos grupos doadores aumenta a estabilidade de um complexo férrico muito mais do que a do complexo ferroso. Os dados

da Figura 2.4 aparecem divididos em dois grupos: aqueles com preferência do Fe^{3+} para os ligantes mais fortes contendo apenas doadores de oxigênio negativo, com uma alta proporção de estabilidade de Fe(III)/Fe(II) e aqueles com ligantes fracos contendo mistura de doadores de oxigênio e nitrogênio, com uma baixa proporção de constante de estabilidade Fe(III)/Fe(II) (MARTELL *et al.*, 1996).

A alta estabilidade do EDTA resulta dos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente (SKOOG *et al.*, 2008).

Segundo Skoog *et al.* (2008), o ácido etilenodiaminotetracético, comumente abreviado para EDTA, está entre os reagentes mais importantes e mais largamente utilizados em titulometria. A Figura 2.5 apresenta a fórmula estrutural do EDTA.

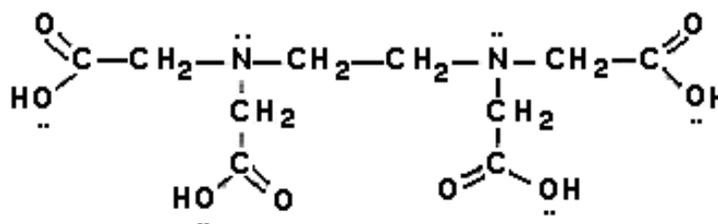


Figura 2.5 - Fórmula estrutural do EDTA.

A molécula de EDTA tem seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino, cada um dos últimos com um par de elétrons desemparelhados. Assim, o EDTA é um ligante hexadentado (SKOOG *et al.*, 2008).

A estrutura do quelato formado pela união do íon EDTA com um cátion metálico é ilustrada pela Figura 2.6.

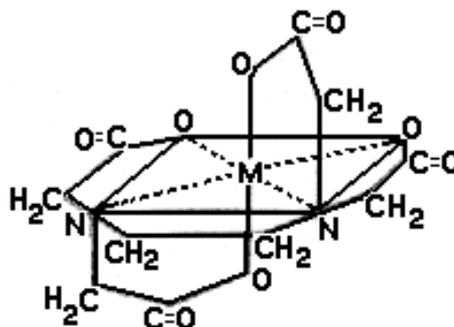
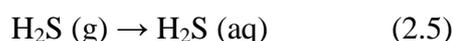


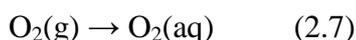
Figura 2.6 - EDTA ligado ao metal.

A habilidade do EDTA em complexar metais é responsável por seu uso difundido como um conservante alimentício e de amostras biológicas (SKOOG *et al.*, 2008).

O ácido sulfídrico pode ser removido de correntes gasosas pelo contato com soluções aquosas de quelato de ferro. Segundo Wubs e Beenackers (1993), a absorção de sulfeto de hidrogênio é representada pelas Equações 2.5 e 2.6.

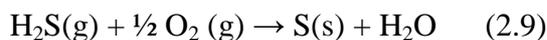


Na Equação 2.6 a variável n representa a carga do ânion quelante, para o EDTA o valor de n é quatro. Nesta equação, o ferro Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} e se torna inativo. Assim, o composto $\text{Fe}^{+2}/\text{EDTA}$ é regenerado para a forma férrica pela oxidação da solução com o oxigênio, de acordo com as Equações 2.7 e 2.8.



Desta forma, o quelato de ferro pode ser considerado como um pseudocatalisador na reação de sulfeto de hidrogênio com o oxigênio. Assim, o enxofre elementar produzido é facilmente recuperável e pode ser comercializado. Outras vantagens do processo de quelato de ferro são: operar em condições de temperatura ambiente, ser seletivo na remoção do H_2S e obter alta eficiência de remoção de ácido sulfídrico.

A reação global pode ser representada pela Equação 2.9.



As condições típicas de operação dos processos de remoção de H_2S com ferro quelado estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Condições de operação de processos baseados em ferro quelado (WUBS e BEENACKERS, 1993).

Temperatura	20 - 60 °C
pH	6 - 9
Pressão	<100 bar
Quelatos importantes	EDTA, HEDTA, NTA
Concentração de quelato	10- 1000 mol/m ³
Taxa Quelato/ferro	1,1 - 1,6

O processo comercial denominado Sulfint se baseia no uso de EDTA como agente quelante para o ferro. O processo de absorção do ácido sulfídrico ocorre em um lavador de gases tipo Venturi. Uma das características interessantes deste processo é o uso da osmose reversa para separar a água com sais dissolvidos do quelato, evitando o aumento da concentração de sais na sua solução. Dessa forma, o complexo quelado não passa pela membrana, retornando ao circuito da solução como uma solução concentrada. O processo é descrito como sendo mais adequado para o manuseio de grandes quantidades de gases residuais contendo pequenas quantidades de ácido sulfídrico, em decorrência do pequeno tamanho da unidade absorvedora, em relação ao grande tamanho da unidade de oxidação (regeneração do catalisador). Isto se aplica particularmente a gases residuais e ar residual de plantas de celulose e viscose, bem como gás natural, gases de síntese e gases ácidos (MACKINGER *et al.*, 1982).

Outro processo que em termos de remoção de H₂S funciona de maneira similar ao Sulfint é denominado comercialmente de Lo-Cat, tratando-se de um complexo orgânico de ferro atuando como catalisador. No processo Lo-Cat o catalisador de ferro quelado é continuamente regenerado pelo ar contido na corrente gasosa, ou por aeração da solução com ar.

Horikawa (2001) apresenta uma comparação das operações e etapas utilizadas no processo Lo-Cat e no processo Sulfint demonstrando os equipamentos utilizados em cada processo, conforme a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Comparação dos processos Lo-Cat e Sulfint (HORIKAWA, 2001).

Etapa ou Operação	Processo Lo-Cat	Processo Sulfint
Absorção Química	Contactador de leito fluidizado turbulento.	Lavador de gases tipo Venturi.
Remoção de Enxofre	Sedimentador + Filtro correias.	Sedimentador + Decantador + Membranas de osmose reversa.
Regeneração do Catalisador	Oxidação da solução catalítica com aspersão de ar.	Oxidação da solução catalítica com aspersão de ar.
Purificação do enxofre	Não realizada	Lavagem da lama de sólidos com vapor

No trabalho de Horikawa *et al.* (2004) experimentos foram realizados para investigar a absorção química de H₂S para purificação de biogás. Utilizando catalisador Fe/EDTA 0,2 mol/L, a partir de 83 mL/min de solução catalítica, 1000 mL/min de biogás e composição inicial de H₂S de 2,2% (v/v) foi possível atingir 90% de remoção de sulfeto de hidrogênio.

Frare *et al.* (2010) estudaram o processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás em coluna de absorção com reação química em solução de Fe/EDTA de concentração 0,4 mol/L. As vazões de solução catalítica variaram entre 22 e 250 mL/min, com uma vazão de gás de 265 mL/min. Foi possível obter a razão ótima de contato entre gás e líquido (L/G) para remoção total de H₂S, sendo igual ou superior a 0,46.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sistema Experimental

A metodologia utilizada envolveu a construção de uma unidade de testes para obtenção de dados experimentais referentes à purificação do biogás. Este sistema encontra-se instalado no Anexo 1 do Departamento de Engenharia Química da UEM.

A Figura 3.1 ilustra o sistema experimental, em escala de bancada, utilizado para a realização dos experimentos de remoção de ácido sulfídrico e dióxido de carbono de um biogás sintético.

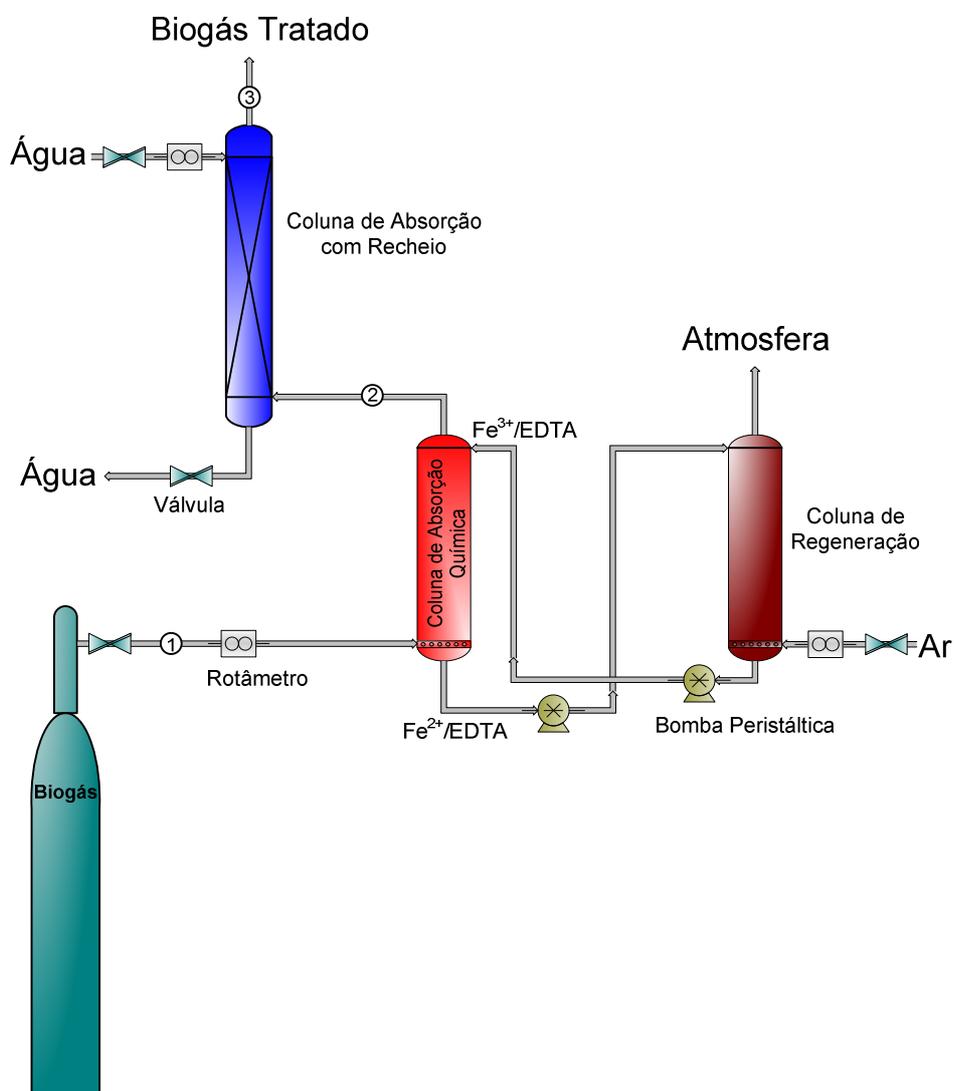


Figura 3.1 - Diagrama da unidade experimental utilizada nos ensaios para remoção de H_2S e CO_2 .

A Figura 3.2 apresenta a foto do sistema experimental utilizado nos ensaios para remoção de ácido sulfídrico e dióxido de carbono.



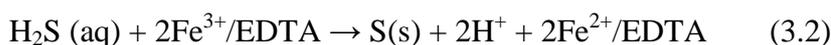
Figura 3.2 - Foto do sistema experimental utilizado nos ensaios para remoção de H_2S e CO_2 .

A metodologia experimental está centrada primeiramente na remoção do componente H_2S do biogás. Assim, o módulo experimental contém uma coluna de absorção química para estudar a remoção de H_2S , utilizando a técnica de oxidação catalítica do H_2S em fase líquida.

Esta técnica já descrita em processos como: o Low-Cat (O'BRIEN, 1991) e o processo Sulfint para o gás natural (MACKINGER *et al.*, 1982), consta de um processo de absorção do componente H_2S com reação química. Inicialmente, o gás sulfídrico é absorvido em água e em seguida à sua dissociação em HS^- , é transformado em enxofre elementar usando um catalisador a base de Fe^{+3} . Para tanto são utilizados quelantes que formam o complexo com Fe^{3+} ou Fe^{2+} para atuar como catalisador.

Neste trabalho foram utilizadas soluções de ferro quelado com EDTA para a remoção de H_2S de biogás. As soluções preparadas com diferentes concentrações seguiram a metodologia já desenvolvida em trabalho anterior (HORIKAWA, 2001). Esta etapa de remoção do H_2S pode ser descrita conforme as Equações 3.1 e 3.2.





Primeiro ocorre a absorção física com a transferência de massa de H_2S da fase gasosa para a solução aquosa. Em seguida, o H_2S na fase aquosa reage com $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$ presente na solução e o sulfeto é oxidado na forma de enxofre elementar. O $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$ é concomitantemente reduzido a sua forma inativa, $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$.

O biogás utilizado nos experimentos foi uma mistura sintética representativa de biogás de biodigestores de pequeno e médio porte, armazenado em um cilindro que possui um manômetro e uma válvula para o ajuste da vazão a ser alimentada ao sistema.

A composição mol/mol do biogás sintético é dada por:

- Sulfeto de hidrogênio: 2,2%.
- Oxigênio: 0,3%.
- Dióxido de Carbono: 14%.
- Nitrogênio: 2,4%.
- Metano: 81,1%.

Após o cilindro de biogás, foi instalado um rotâmetro calibrado para a leitura da vazão de biogás. Este gás foi injetado na parte inferior da coluna de absorção química, entrando em contato com a solução de Fe/EDTA em contracorrente, por meio do qual o H_2S foi absorvido na solução, formando o enxofre elementar.

A coluna de absorção química possui um diâmetro interno de 5 cm e altura de 36 cm, sendo construída com material acrílico, possibilitando a visualização do contato gás-líquido. Na base da coluna há um dispersor de gás constituído de um tubo inox de 3,2 mm de diâmetro enrolado na forma de serpentina espiral, com orifícios de borbulhamento de aproximadamente 1 mm. Este dispersor possibilita o contato do biogás com a fase líquida (Fe/EDTA) por borbulhamento, garantindo uma distribuição homogênea do gás.

A parte superior da coluna é vedada com um tampo de tecnil, para que o biogás tratado não contamine o ambiente. A corrente gasosa que sai da coluna é conduzida por uma mangueira de silicone acoplada ao tampo de tecnil e enviada para uma coluna de absorção em água para remoção do componente CO_2 e, também, para remoção de possíveis traços de H_2S .

A remoção final do CO_2 foi conduzida em coluna de absorção com recheio, empacotada com anéis de Raschig de vidro (Figura 3.3). Esta coluna possui no topo um

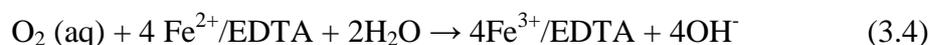
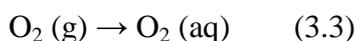
dispersor spray de água com a vazão ajustada por meio de um rotâmetro calibrado, para que a coluna ficasse parcialmente inundada e assim, fosse feita uma lavagem, em contracorrente, do biogás que foi injetado na parte inferior da coluna. A água, ao atingir a base da coluna, foi purgada para o sistema de esgotos do laboratório. Após a lavagem, o biogás tratado saiu pelo topo da coluna e foi conduzido por meio de uma mangueira PVC até a parte superior da capela, para dispersão na atmosfera.



Figura 3.3 - Coluna de absorção com recheio empacotada com Raschig de vidro.

Utilizou-se uma bomba peristáltica, conforme ilustrado na Figura 3.1, para transportar a solução catalítica da parte inferior da coluna de absorção química até a parte superior da coluna de regeneração de Fe/EDTA.

A regeneração da solução $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ foi realizada com oxigênio molecular, presente no ar comprimido que foi administrado em uma coluna de absorção aberta para a atmosfera, permitindo que o ar alimentado fosse lançado para o ambiente. Esta coluna de regeneração possui as mesmas características e dimensões que a coluna de absorção química apresentada anteriormente. O processo de regeneração é descrito conforme as Equações 3.3 e 3.4.



A vazão de ar foi medida com rotâmetro calibrado, a fim de manter uma taxa constante de ar em excesso. A regeneração do catalisador foi avaliada por método colorimétrico, considerando que a forma ativa do catalisador Fe^{3+} possui uma coloração vermelho intenso e a forma inativa Fe^{2+} amarelada.

Após a regeneração da solução para Fe^{3+} /EDTA, esta foi enviada da parte inferior da coluna de regeneração até a parte superior da coluna de absorção química, logo abaixo do tampo de tecnil, com o auxílio de uma bomba peristáltica por meio de uma mangueira de silicone, conforme ilustra a Figura 3.1. As bombas peristálticas utilizadas no aparato experimental são do modelo 7553-70 da MasterFlex – Cole-Parmer (6-600 RPM).

A vazão da solução de Fe/EDTA foi monitorada constantemente para manter a altura do líquido no interior da coluna de absorção química, com um volume aproximado de 250 mL de solução catalítica.

A eficiência de remoção do gás sulfídrico e dióxido de carbono na solução de Fe/EDTA foi avaliada com as medidas das composições de entrada e saída do biogás, por meio de duas conexões com septo, pontos de amostragem 1 e 2 da Figura 3.1, antes e após a coluna de absorção química, possibilitando introduzir uma seringa para retirada de gases (Figura 3.4). A eficiência de remoção de CO_2 do biogás na coluna de absorção com água, empacotada com anéis de Raschig de vidro, foi verificada por meio das composições de entrada e saída do biogás nesta coluna, pontos de amostragem 2 e 3 da Figura 3.1.



Figura 3.4 - Ponto de amostragem com a seringa para retirada de gás para análise.

A composição do biogás foi medida por meio de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica, no cromatógrafo modelo TRACE GC 2000, utilizando coluna Porapak Q, com o auxílio do programa ChromQuest 4.1, para obter a área dos picos de H_2S e CO_2 . As seringas eram previamente lavadas com o gás de amostragem para retirada

de 1 mL de amostra, sendo mantidas hermeticamente vedadas com um septo, até a injeção no cromatógrafo.

Ao determinar a composição de ácido sulfídrico e dióxido de carbono nas amostras de biogás por cromatografia, calculou-se a eficiência de remoção (ER) com a Equação 3.5.

$$ER (\%) = [(X_{entrada} - X_{saída}) / X_{entrada}] \cdot 100 \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5, $X_{entrada}$ é a concentração de ácido sulfídrico (ou dióxido de carbono) no biogás na entrada do sistema de absorção e $X_{saída}$ é a concentração do ácido sulfídrico (ou dióxido de carbono) após o tratamento.

3.2 Solução Catalítica de Fe/EDTA

A síntese da solução catalítica de Fe/EDTA 0,2 mol/L foi realizada seguindo-se a metodologia utilizada por Horikawa (2001), em três etapas:

- Preparo da solução de EDTA na concentração 0,1 mol/L;
- Preparo do sal de ferro II para ser quelado com EDTA;
- Preparo da solução catalítica de quelato de ferro (Ferro/EDTA).

3.2.1 Preparo da Solução de EDTA na Concentração 0,1 mol/L

Horikawa (2001) sintetizou o Fe/EDTA a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L em excesso. Como diferencial neste trabalho, realizaram-se os cálculos para obtenção do quelato de ferro na mesma concentração e observou-se que seria possível a complexação deste com uma solução de EDTA 0,1 mol/L, ainda em excesso, conforme mostrado no Anexo I. Desta forma, decidiu-se sintetizar um catalisador Fe/EDTA a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L e outra a partir de uma solução de EDTA 0,1 mol/L para efeito de comparação.

Para o preparo da solução de EDTA (representado por H_4Y) 0,1 mol/L secaram-se aproximadamente 40 gramas deste reagente em estufa a temperatura constante de 100 °C por 2 dias, a fim de garantir a eliminação de qualquer umidade ou impureza presente. Em seguida, 37,22 g de EDTA seco foram dissolvidos em 900 mL de água deionizada e ajustou-se o pH para 9,0 - 9,5 com solução de NaOH 4 mol/L.

Para obter a solução de EDTA 0,2 mol/L seguiu-se o mesmo procedimento acima descrito, apenas mudando a massa de EDTA para 74,44 g.

As várias espécies de EDTA são frequentemente abreviadas por H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} . A Figura 3.5 ilustra como as quantidades relativas destas cinco espécies variam em função do pH.

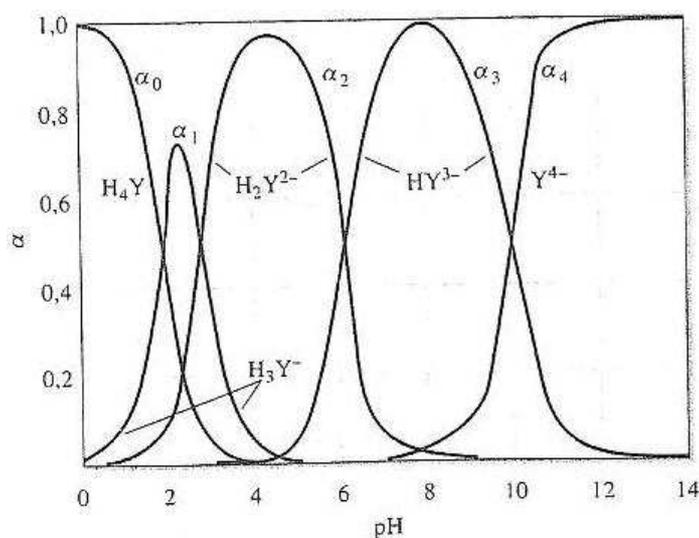


Figura 3.5 - Composição das soluções de EDTA em função do pH (SKOOG *et al.*, 2008).

A forma totalmente protonada H_4Y predomina somente em pH muito ácido ($pH < 3$). A forma Y^{4-} completamente desprotonada é um componente significativo somente em soluções básicas (SKOOG *et al.*, 2008).

Desta forma, trabalha-se com o pH nesta faixa, 9,0 - 9,5, para garantir que o EDTA esteja dissociado na forma Y^{4-} , para posterior complexação do ferro, como é mostrado por SKOOG *et al.* (2008) na Equação 3.6.



3.2.2 Preparo do Sal de Ferro II para ser Quelado com EDTA

Para a síntese do sal de Ferro II ($FeBr_2$) foi montado um sistema fechado em atmosfera inerte com N_2 gasoso a fim de não oxidar o $FeBr_2$ com o oxigênio presente no ar, devido à instabilidade deste sal. Adicionaram-se 30 mL de ácido bromídrico (HBr 48%) em um balão de vidro de 125 mL, ao qual acoplou-se uma rolha perfurada com duas

aberturas, a primeira para a entrada de N_2 gasoso por meio de um tubo de vidro até o ácido e a segunda abertura para exaustão do gás. Em seguida, borbulhou-se nitrogênio no HBr a fim de retirar o oxigênio presente no balão e no ácido.

Após aproximadamente cinco minutos, adicionaram-se 2,00 g de Ferro (Fe) em pó no HBr e continuou-se a borbulhar nitrogênio no meio reacional. A reação foi mantida a temperatura ambiente sob agitação constante (Figura 3.6). Brometo de ferro anidro é utilizado em uma série de sínteses dos compostos de ferro, isto devido à sua solubilidade relativamente alta em solventes orgânicos (MILKHAL'TSEVA e GRIDNEV, 1993).



Figura 3.6 - Reação em atmosfera inerte.

Após, aproximadamente, cinco horas de reação, até que houvesse completa dissolução das partículas de ferro em pó no meio reacional, a solução de $FeBr_2/HBr$ foi imediatamente seca em linha de alto vácuo (Figura 3.7), a fim de se obter o sal $FeBr_2$ seco em atmosfera inerte.



Figura 3.7 - Linha de alto-vácuo para secagem do sal.

Antes da secagem em linha de alto vácuo, Horikawa (2001) filtrava a solução de FeBr_2/HBr a fim de retirar possíveis impurezas presentes ou ferro não reagido. Na fase inicial do presente estudo, a solução também foi filtrada com o auxílio do aparato experimental da Figura 3.8. Porém, verificou-se que não havia resíduo algum no filtro e em alguns casos a oxidação do FeBr_2/HBr pelo contato com oxigênio, ou seja, mesmo a introdução de gás nitrogênio neste aparato não era suficiente para garantir a atmosfera inerte. A partir disto, descartou-se a necessidade da utilização do filtro.

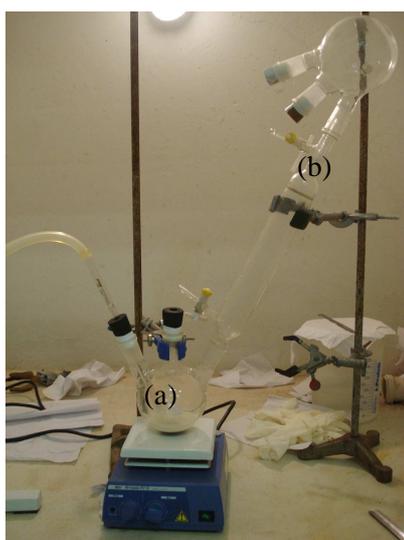


Figura 3.8 - Aparato experimental para reação do HBr com Fe em pó (a) e posterior filtração (b), em atmosfera inerte.

A secagem ocorreu a temperatura controlada de 90 °C em um banho de glicerina, no início, sob agitação constante da solução. Levou-se em torno de quatro horas para secar todo o HBr, obtendo assim o sal FeBr_2 seco com uma coloração amarelo claro.

Para a síntese do sal foram utilizadas as quantidades estequiométricas dadas por Horikawa (2001), com HBr em excesso. Como a reação é feita de forma completa, obtêm-se aproximadamente 7,72 g de FeBr_2 , conforme o Anexo I.

3.2.3 Preparo da Solução Catalítica de Quelato de Ferro (Ferro-EDTA)

Com a solução de EDTA e o sal de Ferro II, preparou-se o catalisador Fe/EDTA. A preparação desta solução foi realizada em atmosfera inerte, utilizando-se um compartimento plástico transparente “glove-bag”, conforme mostrado na Figura 3.9, totalmente vedado ao oxigênio, acoplado com luvas para manipular a preparação da solução. Manteve-se a atmosfera inerte neste compartimento por meio da passagem contínua de gás nitrogênio.



Figura 3.9 - “Glove-bag” para complexação do Fe/EDTA em atmosfera inerte.

Dentro do “glove-bag”, pesaram-se aproximadamente 6,07 g de FeBr_2 , adicionou-se este sal a 900 mL da solução de EDTA, tendo-se borbulhado gás nitrogênio nesta solução para retirar o oxigênio dissolvido. Ainda em atmosfera inerte, após a dissolução do sal, o pH da solução de Fe/EDTA foi ajustado para 7,5 (com NaOH 4 mol/L) e, então, a solução foi diluída a 1 L, utilizando água deionizada.

Após a diluição, a solução foi deixada em condições ambientes, passando de incolor para uma coloração vermelho escura (Figura 3.10), devido a oxidação com o oxigênio presente no ar, sendo posteriormente armazenada em frasco plástico, limpo e seco.

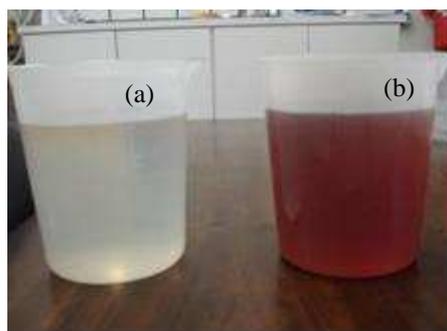


Figura 3.10 - Solução Fe/EDTA (a) imediatamente após complexação, (b) com a coloração vermelha após oxidação.

Para a utilização em ensaios posteriores, 1 L da solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L foi concentrada para 0,4 mol/L, utilizando um evaporador rotativo a 57 °C e vácuo máximo de 650 mmHg, sendo seu volume reduzido pela metade.

3.3 Teste Qualitativo da Remoção de Ácido Sulfídrico com Fe/EDTA

Com o intuito de verificar se a solução catalítica preparada realmente promovia a remoção do H₂S transformando-o em enxofre elementar, realizou-se um teste qualitativo em batelada utilizando uma mistura sintética de biogás. Este experimento foi realizado nas condições experimentais expostas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições experimentais para o ensaio qualitativo em batelada.

Temperatura (°C)	≈ 25
Vazão de biogás, G (mL/min)	250
Volume de solução Fe/EDTA, L (mL)	250
Concentração da solução (mol/L)	0,2
Vazão de água (mL/min)	1200
Pressão do biogás na linha (kPa)	34,5
Pressão do biogás no cilindro (kPa)	8000

Foi mantido um volume de solução de 250 mL de Fe/EDTA na coluna de absorção química, que encontrava-se em sua forma ativa, Fe³⁺/EDTA, pelo qual foi borbulhado o biogás a uma vazão de 250 mL/min, ajustada pelo rotâmetro. O fim da corrida foi determinado pela detecção de enxofre elementar na solução catalítica e pela mudança de

coloração de vermelho intenso da solução Fe/EDTA para amarelo pálido, indicando a desativação da mesma. Ao término da corrida experimental, a solução foi recolhida em um béquer para posterior filtração a vácuo, a fim de remover o enxofre presente na mesma.

3.4 Caracterização do Catalisador Fe/EDTA com Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. A determinação espectrométrica de espécies pode ser realizada somente em uma amostra gaseificada, na qual os átomos individuais tais como Ag, Al, Au, Fe, e Mg, estão bem separados um dos outros. A absorção da luz por meio de átomos oferece, então, uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas.

A técnica de espectrometria de absorção atômica foi utilizada para determinar experimentalmente a concentração de Fe na solução catalítica de Fe/EDTA. O aparelho utilizado foi o Espectrofotômetro de Absorção Atômica e Emissão para determinação de Multi-Elementos, modelo SPECTRAA-240FS, com ótica em feixe duplo, da COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa). As análises foram feitas em duplicata.

3.5 Análise do Crescimento das Partículas de Enxofre

Analisou-se o tamanho de partículas de enxofre formadas, bem como o comportamento de crescimento e ou aglomeração no processo para posterior projeto de um sedimentador.

Para o acompanhamento da formação e crescimento de partículas de enxofre, foi realizado em duplicata um ensaio de 10 horas com uma vazão de biogás em torno de 250 mL/min em um sistema contínuo de Fe/EDTA, conforme indica o esquema da Figura 3.1. Como descrito anteriormente, o enxofre presente na forma de H₂S no biogás foi convertido para enxofre insolúvel na coluna de absorção química, permanecendo na solução de Fe/EDTA durante a operação de 10 horas. A regeneração do catalisador ocorreu pela injeção de ar na coluna de regeneração. Após a regeneração da solução, com a transformação do complexo Fe²⁺EDTA em Fe³⁺EDTA, tem-se a alimentação da coluna de absorção química com uma bomba peristáltica, fechando o ciclo.

As condições experimentais relativas aos ensaios realizados estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições experimentais durante os ensaios para verificar o crescimento das partículas de enxofre.

Temperatura (°C)	≈ 25
Vazão de biogás, G (mL/min)	250
Vazão de solução Fe/EDTA, L (mL/min)	250
Concentração da solução (mol/L)	0,4
Vazão de ar para regeneração (mL/min)	286
Vazão água (mL/min)	1200
Pressão do biogás na linha (kPa)	34,5
Pressão do biogás no cilindro (kPa)	8000

A razão entre as vazões de solução e de biogás era superior à mínima estudada por Frare (2006), L/G de 0,46, para garantir que todo o ácido sulfídrico fosse removido.

Durante as 10 horas de reação foram retiradas pequenas amostras do catalisador contendo partículas de enxofre obtidas no processo de remoção do H₂S. Estas amostras foram preparadas em lâminas e analisadas por meio de microscopia ótica utilizando um microscópio Olympus – BX41 acoplado a uma câmera digital e utilizando o software para contagem Image Pro Plus 5.0. As imagens das partículas de enxofre foram medidas e contadas, a fim de obter suas dimensões e distribuição de tamanho ao longo do tempo.

Para a construção das curvas de distribuição de tamanho de partículas foi utilizada a função densidade de probabilidade, conforme descrito por Levine *et al.* (2000). As curvas seguem a distribuição normal com média populacional μ e desvio-padrão populacional σ . Utilizou-se a Equação 3.7 para o cálculo da frequência relativa, de acordo com o diâmetro médio determinado pela contagem de partículas em imagens obtidas em microscópio.

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\Pi}} e^{-(1/2)[(X-\mu)/\sigma]^2} \quad (3.7)$$

3.6 Estudo da Decantação de Partículas de Enxofre

Na unidade de separação, o enxofre insolúvel na forma de S_8 (MARTELL *et al.*, 1996), formado da eliminação de H_2S , pode ser removido da solução catalítica Fe/EDTA utilizando-se a operação de sedimentação. A fim de projetar um sedimentador para separar as partículas de enxofre, estudou-se a decantação destas partículas.

O projeto de uma unidade contínua de sedimentação baseia-se no cálculo de sua área transversal e da sua altura, com base em dados de velocidade de sedimentação e concentração máxima da lama espessada formada na operação de sedimentação descontínua. Esses dados são obtidos por meio da execução de ensaios de proveta.

O ensaio de proveta consistiu em um teste de sedimentação descontínua, que tem o objetivo de acompanhar o deslocamento da interface superior de uma suspensão ao longo do tempo, em uma proveta de 500 mL. A seguir têm-se as informações necessárias ao projeto de sedimentadores contínuos que são obtidas por meio deste ensaio:

- Velocidade de sedimentação da fase sólida (deslocamento da interface superior);
- Concentração final de sólidos no sedimento;
- Tempo necessário para a sedimentação e exigido pelo projeto de sedimentadores contínuos.

A curva de sedimentação fornece dados sobre a natureza da lama espessada.

A movimentação descendente das partículas em um ensaio de proveta deverá ser apenas função do tempo e da concentração dos sólidos. Dessa forma, a proveta foi colocada em uma bancada plana e livre de vibrações. O ensaio foi realizado para uma solução de Fe/EDTA com partículas de enxofre de concentração inicial $3,4648 \text{ kg/m}^3$, esta concentração foi obtida conforme metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th ed (1998).

Esta solução foi homogeneizada e alimentada na proveta até o volume de 375 mL. Ao completar o volume disponível da solução na proveta, registrou-se a altura inicial da interface e acionou-se o cronômetro para marcar o tempo do ensaio. O deslocamento da interface ocorreu com maior velocidade na etapa inicial, chamada de etapa de sedimentação livre.

Ao final do ensaio, quando a maioria das partículas já sedimentou, ocorreu apenas o empacotamento do leito de sólidos no fundo da proveta, em que a variação de altura da interface acontece muito lentamente. Neste momento, o intervalo de tempo de observação

foi aumentado, até ocorrer a estabilidade no valor da altura da região de compactação de sólidos.

Para calcular a área mínima do sedimentador utilizou-se a Equação 3.8.

$$A = \frac{Q_A \cdot C_A \cdot \theta_E}{Z_0 \cdot C_0} \quad (3.8)$$

As variáveis da Equação 3.8 são dadas por:

A - área da seção transversal do espessador (m^2);

Q_A - vazão de alimentação da suspensão ($0,015 m^3/h$);

C_A - concentração da suspensão de alimentação ($3,4648 kg/m^3$);

θ_E - tempo mínimo necessário à formação do espessado com uma dada percentagem de sólidos (h);

Z_0 - altura inicial da interface no teste de proveta ($0,2175 m$);

C_0 - concentração inicial da suspensão ($3,4648 kg/m^3$).

Para o cálculo da área é necessário conhecer o valor de θ_E , o qual é obtido graficamente a partir do valor de Z_E .

Para o cálculo de Z_E utilizou-se a Equação 3.9.

$$Z_E = \frac{C_0 \cdot Z_0}{C_E} \quad (3.9)$$

Sendo que Z_E é a altura da interface correspondente à concentração C_E ($25,986 Kg/m^3$) especificada para a lama espessada.

O dimensionamento da altura de um espessador baseia-se no cálculo da profundidade da zona de compressão, conforme a Figura 3.11.

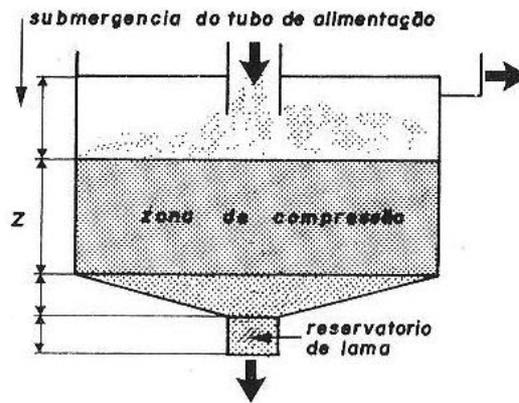


Figura 3.11 - Profundidade de um espessador (GOMIDE, 1980).

Segundo Gomide (1980), o volume mínimo que a zona de compressão deve ter para espessar a lama até a concentração C_E é apresentado pela Equação 3.10.

$$V_T = \frac{Q_A \cdot C_A}{\rho_S} \cdot (\theta_E - \theta_C) \cdot \frac{\rho_S - \rho_{liq}}{\rho_m - \rho_{liq}} \quad (3.10)$$

Sendo que:

θ_C - tempo correspondente ao ponto crítico;

ρ_S - densidade do sólido (1960 kg/m^3);

ρ_{liq} - densidade do líquido obtida com o auxílio de um picnômetro;

ρ_m - densidade média da suspensão durante a compressão.

Além disto, na Equação 3.10 o termo $(\theta_E - \theta_C)$ representa o tempo de residência do sólido na zona de compressão.

Para o cálculo da densidade média utilizou-se a Equação 3.11, adotando-se $\rho_m \approx \rho_E$ (ρ_E - densidade da lama espessada).

$$\rho_E = C_E + \left(1 - \frac{C_E}{\rho_S}\right) \cdot \rho_{liq} \quad (3.11)$$

A partir do valor de V_T , obtido com a Equação 3.10, foi possível calcular a profundidade mínima da zona de compressão a partir da Equação 3.12.

$$Z = \frac{V_T}{A} \quad (3.12)$$

3.7 Eficiência de Remoção de H₂S com Fe/EDTA em Batelada

Os ensaios em batelada foram realizados com o objetivo de se observar o tempo de desativação das soluções catalíticas de 0,4 mol/L e 0,2 mol/L de Fe/EDTA. Estes experimentos foram realizados nas condições experimentais expostas na Tabela 3.3 para cada uma das concentrações citadas.

Tabela 3.3 - Condições experimentais para os ensaios em batelada para diferentes concentrações de solução Fe/EDTA.

Temperatura (°C)	≈ 25
Vazão de biogás, G (mL/min)	250
Volume de solução Fe/EDTA, L (mL)	250
Concentração da solução (mol/L)	0,2 e 0,4
Vazão de água (mL/min)	1200 e 1400
Pressão do biogás na linha (kPa)	34,5
Pressão do biogás no cilindro (kPa)	8000

A Figura 3.12 ilustra o sistema experimental utilizado nos testes de desativação da solução de Fe/EDTA em batelada.

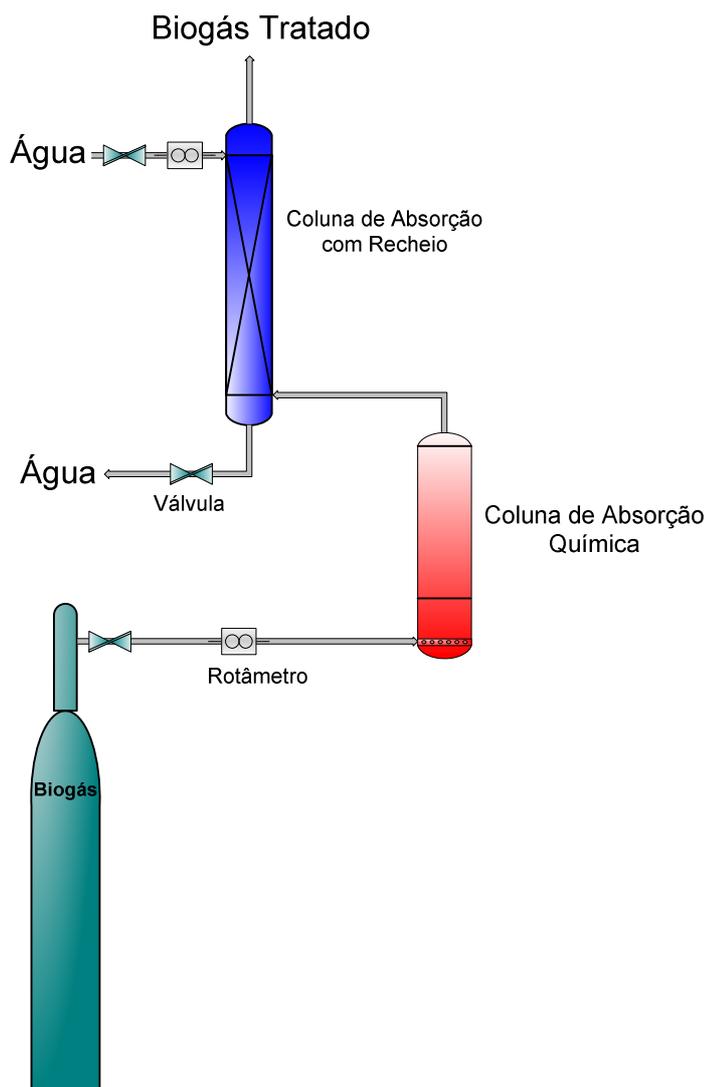


Figura 3.12 - Diagrama do sistema experimental em batelada.

O volume de solução catalítica de 250 mL, que foi mantido fixo na coluna de absorção química, Figura 3.12, encontrava-se em sua forma ativa, $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$, pelo qual foi borbulhado o biogás a uma vazão ajustada pelo rotâmetro. Iniciada a corrida, a partir do tempo de 5 minutos, eram retiradas amostras, periodicamente, da concentração de biogás de saída no topo da coluna. O fim da corrida era determinado pela detecção de ácido sulfídrico na amostra, indicando a desativação da mesma. Esta desativação também era observada pela coloração característica da solução na forma $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$.

Logo após o término da corrida experimental, a solução foi recolhida em um bêquer para posterior filtração a vácuo, a fim de remover o enxofre presente na mesma. Filtrada a solução, esta foi deixada em condições ambientes, sendo regenerada com a presença de ar atmosférico, a fim de que toda a solução retornasse ao seu estado inicial, $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$, e armazenada para uso em uma próxima corrida experimental.

3.8 Remoção de CO₂ com Água na Coluna de Absorção com anéis de Raschig de Vidro

A fim de verificar a eficiência de absorção de CO₂ com água na coluna de absorção com recheio, durante os ensaios em batelada nas condições experimentais da Tabela 3.3, para análise da eficiência de remoção de H₂S com a solução de Fe/EDTA, também foram retiradas amostras, periodicamente, da concentração de biogás de saída no topo da coluna de absorção com recheio, simultaneamente com amostras deste gás no topo da coluna de absorção química, pois também há absorção física de CO₂ na solução catalítica, pois o Fe/EDTA é uma solução aquosa.

O poder calorífico do biogás foi estimado segundo Magalhães *et al.* (2004), levando em consideração que ele depende da porcentagem de metano existente no biogás e que o metano puro apresenta um poder calorífico de 9,9 kWh/m³. Desta forma, 10% de CO₂ na mistura gasosa do biogás representa aproximadamente 1 kWh/m³ a menos no poder calorífico.

3.9 Remoção de H₂S com Fe/EDTA em Regime Permanente

Após analisar o tempo de desativação da solução Fe/EDTA em batelada, iniciaram-se os experimentos em regime permanente.

Foi montado o sistema experimental conforme exposto na Figura 3.2. Em seguida, preencheu-se a coluna de absorção com 250 mL da solução de Fe/EDTA, em seu estado ativo, e a coluna de regeneração com 180 mL da mesma solução. As condições experimentais para cada ensaio estão expostas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Condições experimentais para os ensaios em regime permanente.

Temperatura (°C)	≈ 25
Vazão de biogás, G (mL/min)	250
Vazão de solução Fe/EDTA, L (mL/min)	115
Concentração da solução (mol/L)	0,4
Vazão de água (mL/min)	1200
Vazão de ar para regenerar o Fe/EDTA (mL/min)	286
Pressão do biogás na linha (kPa)	34,5
Pressão do biogás no cilindro (kPa)	8000

Primeiramente, iniciou-se o fluxo da solução de Fe/EDTA circulando no sistema fechado (coluna de absorção química juntamente com a coluna de regeneração), conforme o esquema da Figura 3.1. Ajustou-se a vazão de Fe/EDTA para que as condições operacionais fossem mantidas constantes durante todo o experimento. Isto foi possível calibrando-se as duas bombas peristálticas para a vazão desejada, ajustando-as de forma que o nível da solução fosse mantido na torre de absorção química ao longo do experimento.

Em seguida, iniciou-se a alimentação de água e ar, na coluna de absorção com recheio e na coluna de regeneração, respectivamente. Finalmente, para o início da corrida experimental, alimentou-se o biogás na coluna de absorção química. Todas as condições experimentais pré-estabelecidas (Tabela 3.4) foram monitoradas constantemente para evitar mudanças que pudessem causar alterações nos resultados obtidos.

Durante as corridas foram realizadas amostragens do biogás tratado da mesma forma citada anteriormente.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste Qualitativo

Com o objetivo de se promover uma identificação visual do processo reativo, foram realizados testes qualitativos envolvendo a mudança de coloração, durante a absorção do ácido sulfídrico na solução. O resultado do ensaio em batelada indicou a mudança de coloração do Fe/EDTA após a passagem da corrente gasosa de biogás sintético, Figura 4.1. Esta mudança de coloração evidencia a desativação da solução catalítica.

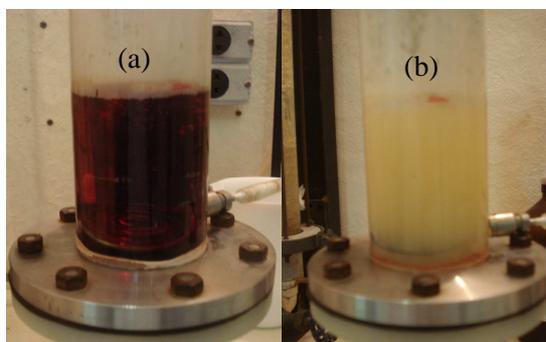


Figura 4.1 - Mudança de coloração da solução de Fe/EDTA de vermelho intenso (a) para amarelo pálido (b).

Na etapa de oxidação da solução de Fe/EDTA, com ar atmosférico, para a reativação da solução catalítica, foi possível uma visualização melhor do enxofre elementar que foi formado pela passagem de biogás, como pode ser verificado na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Teste qualitativo da remoção de H_2S pela formação de enxofre elementar.

4.2 Resultados da Caracterização do Catalisador Fe/EDTA com Espectrometria de Absorção Atômica

A concentração de ferro no catalisador Fe/EDTA, obtida por meio da absorção atômica, está indicada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Concentração de Ferro.

Amostras	Concentração média de Ferro na solução (mg/L)	Erro relativo (%) em relação ao valor teórico
1 - Fe/EDTA 0,2 mol/L	1471,53	6,79
2 - Fe/EDTA 0,2 mol/L	1580,21	0,55
3 - Fe/EDTA 0,4 mol/L	2269,90	38,46

A amostra 1 foi sintetizada a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L e as amostras 2 e 3 foram sintetizadas a partir de EDTA 0,1 mol/L.

A concentração de ferro no catalisador refere-se ao resultado da média dos valores em duplicata para a primeira e segunda amostras. Foi retirada apenas uma amostra de Fe/EDTA 0,4 mol/L, pois havia pouca solução para realização das corridas experimentais deste trabalho. O valor teórico para o cálculo do erro relativo é a concentração de ferro obtida pela adição de 6,07 g de FeBr₂.

Ao analisar a Tabela 4.1 foi possível verificar que houve um pequeno erro entre o valor teórico e o obtido por espectrometria de absorção atômica para a primeira e segunda amostras, este erro pode ser devido à dificuldade de se utilizar a balança dentro do “glove-bag” para pesar o FeBr₂ que é complexado com a solução de EDTA e, assim, finalmente, obter a solução catalítica de Fe/EDTA. Entretanto, a terceira amostra, referente à solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L, apresentou um erro bastante significativo com relação ao valor teórico. Assim, esta amostra não foi representativa, não havendo outra em duplicata para efeito de comparação.

4.3 Análise do Crescimento das Partículas de Enxofre

O sistema de absorção reativa foi operado em regime permanente, conforme mostrado na Figura 4.3, utilizando biogás em contra-corrente com a solução catalítica de Fe/EDTA 0,4 mol/L na coluna de absorção química por 10 horas,.



Figura 4.3 - Foto do sistema experimental operando em regime permanente para análise do crescimento das partículas de enxofre (a) coluna de absorção química, (b) coluna de regeneração.

A partir deste sistema experimental (Figura 4.3) foi possível analisar o crescimento das partículas de enxofre. A Figura 4.4 ilustra a formação de enxofre elementar na coluna de absorção química.



Figura 4.4 - Formação de enxofre elementar na coluna de absorção química.

O monitoramento do crescimento das partículas de enxofre, para o primeiro ensaio, está disposto na Figura 4.5.

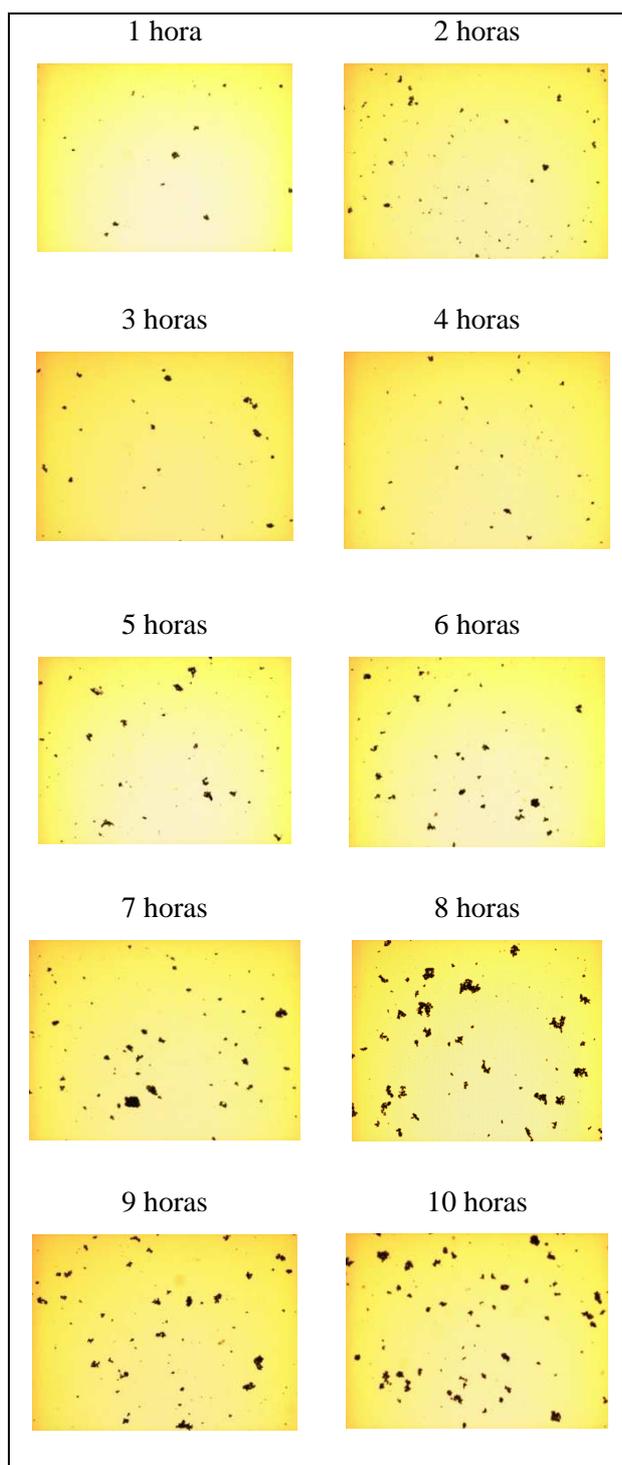


Figura 4.5 - Acompanhamento do crescimento das partículas de enxofre.

A partir da Figura 4.5 observou-se que, com o passar do tempo, partículas pequenas ainda se formam pelo processo reacional e as formadas anteriormente se aglomeram, formando partículas maiores.

A análise das microfotografias permitiu a determinação dos diâmetros médios das partículas de enxofre e a consequente determinação das distribuições de tamanhos das

partículas para as 10 amostras, retiradas de hora em hora na corrida experimental. Utilizou-se a Equação 3.7 para o cálculo da frequência relativa.

Os resultados para as cinco primeiras horas de reação são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7.

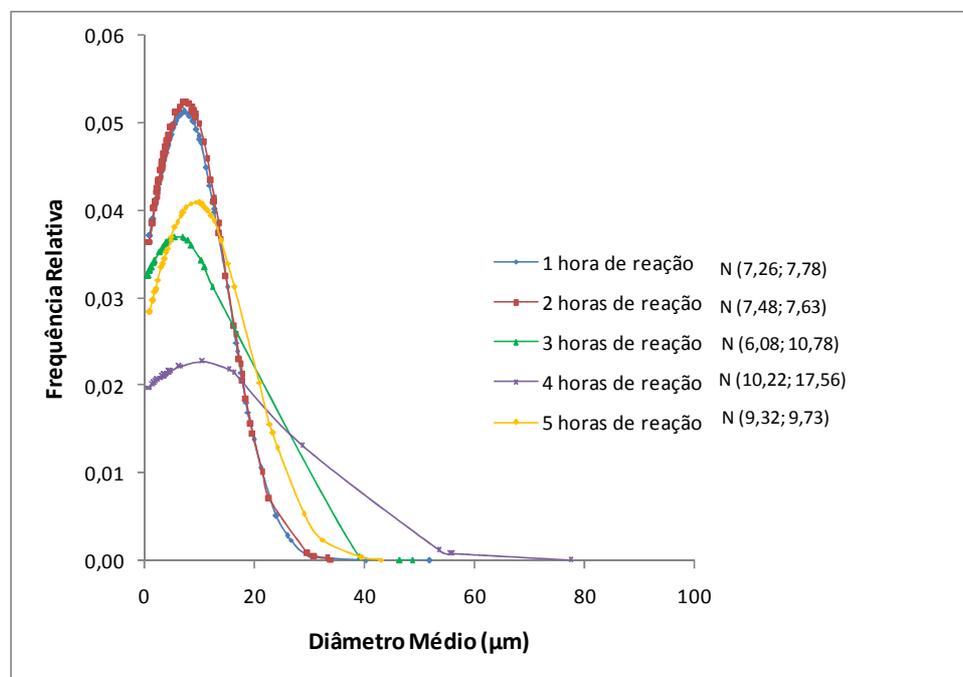


Figura 4.6 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o primeiro ensaio em regime permanente até 5 horas de reação.

De acordo com a Figura 4.6, na primeira hora de reação do primeiro ensaio em regime permanente, o diâmetro médio das partículas de enxofre foi de 7,26 μm com desvio padrão de 7,78.

Conforme a Figura 4.7, durante a primeira hora de reação do segundo ensaio em regime permanente as partículas analisadas apresentaram um diâmetro médio de 6,20 μm , com um desvio padrão de 5,24. Na segunda hora de reação o diâmetro médio das partículas de enxofre foi de 8,76 μm , com um desvio padrão de 7,69.

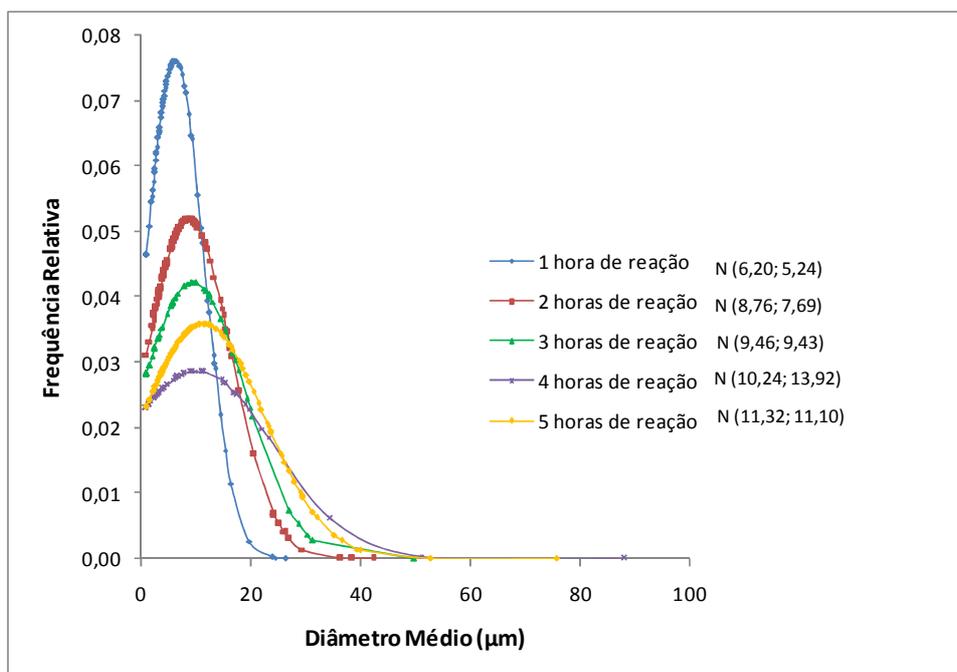


Figura 4.7 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o segundo ensaio em regime permanente até 5 horas de reação.

Ao analisar as duas corridas experimentais até 5 horas de reação é possível notar que o segundo ensaio ilustrou melhor o comportamento de crescimento das partículas de enxofre ao longo do tempo, isto devido a uma melhor amostragem da suspensão de Fe/EDTA e enxofre. Além disto, sempre há partículas menores de enxofre no sistema, devido à formação destas pelo processo reacional. Logo, as três primeiras horas do primeiro ensaio foram mais influenciadas por estas partículas, ao invés daquelas formadas por aglomeração.

Os resultados para reação conduzida durante o período de seis a dez horas seguintes são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9.

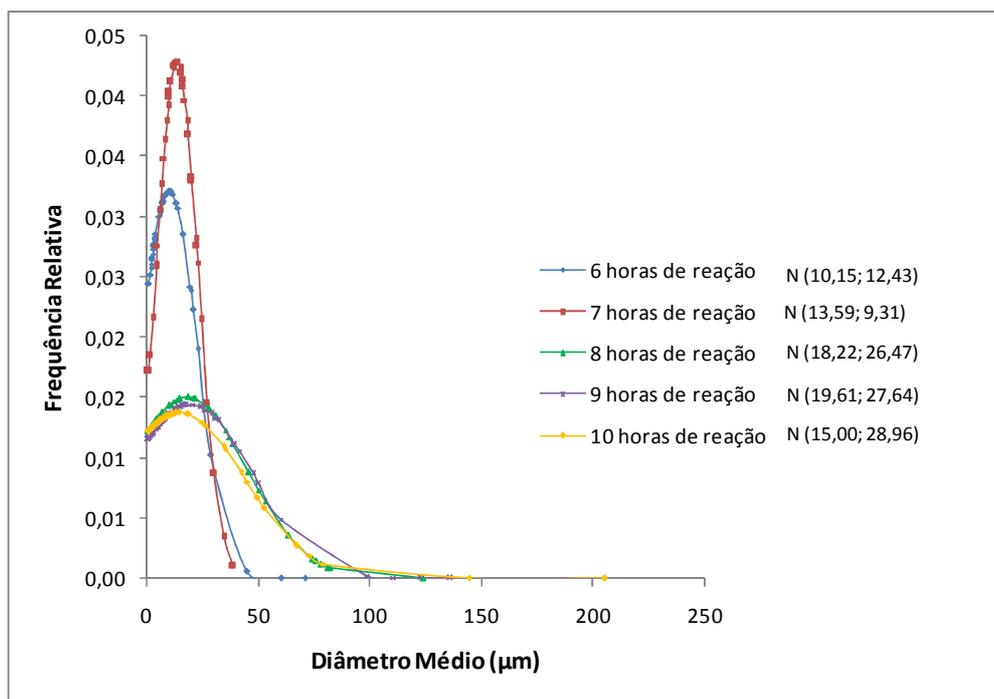


Figura 4.8 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o primeiro ensaio em regime permanente de 6 a 10 horas de reação.

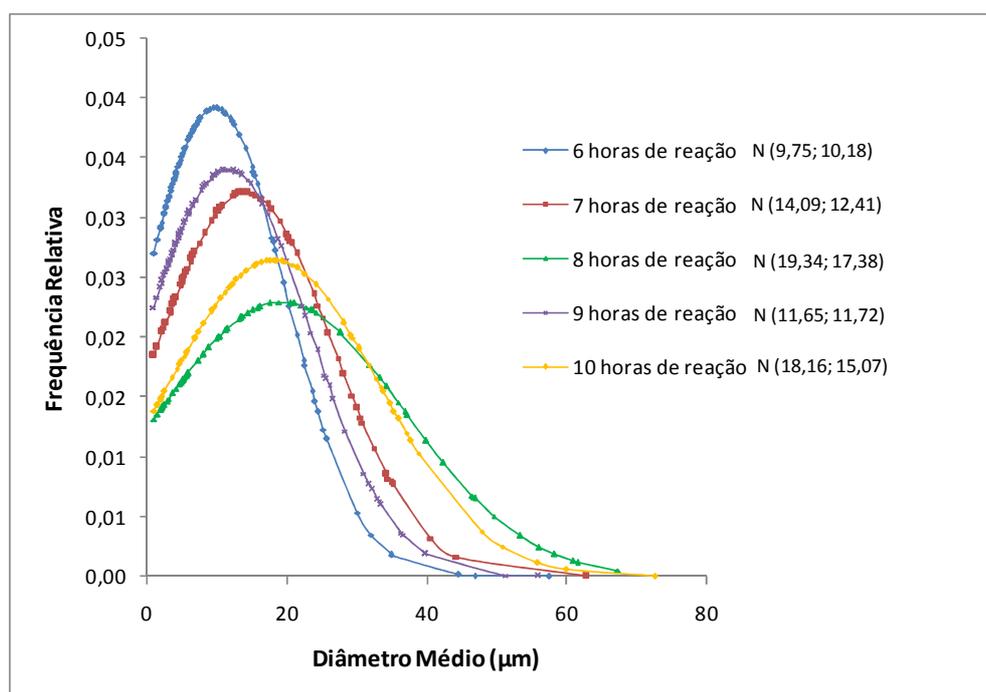


Figura 4.9 - Distribuição de tamanho das partículas de enxofre para o segundo ensaio em regime permanente de 6 a 10 horas de reação.

Tanto para a Figura 4.8 da primeira corrida experimental, quanto para a Figura 4.9 referente ao segundo ensaio, o aumento dos diâmetros médios pode ser confirmado para as

horas seguintes de reação e ao final de dez horas, observa-se a estabilização no crescimento das partículas em torno de um diâmetro médio de 18 μm .

De acordo com as Figuras 4.8 e 4.9, quanto maior a área abaixo da curva, maior a variação dos tamanhos de partículas e, conseqüentemente, maior o desvio-padrão. Desta forma, o desvio-padrão maior resultante das últimas horas de reação, se deve ao fato de haver as maiores partículas de enxofre formadas por aglomeração e algumas de dimensões menores, formadas pelo processo reacional.

Com o sistema de absorção reativa operando em regime permanente foi possível verificar qualitativamente a regeneração da solução de Fe/EDTA durante todo o ensaio experimental, pois a solução manteve-se com a coloração vermelho intenso, permanecendo ativa com a formação de partículas de enxofre menores devido ao processo reacional.

Após o tempo de dez horas de reação, tornou-se tecnicamente inviável a continuidade do experimento devido à grande quantidade de partículas de enxofre presentes no processo, podendo ocasionar a obstrução das tubulações por onde a solução era transportada, conforme pode ser verificado pela Figura 4.10.



Figura 4.10 - Mangueira de silicone acoplada à bomba peristáltica para transportar Fe/EDTA no aparato experimental, totalmente preenchida com partículas de enxofre.

4.4 Dimensionamento do Sedimentador para Remoção das Partículas de Enxofre

Os principais métodos para o dimensionamento de sedimentadores, disponibilizados na literatura são: Método de Coe e Clevenger, Método de Kynch e o Método de Talmadge e Fitch.

Neste trabalho foi utilizada a metodologia de Talmadge e Fitch descrita por Gomide (1980), para o cálculo da área do sedimentador. Este método permite calcular

diretamente a área mínima do espessador quando se conhece o ponto crítico (P_C) de compressão na curva de decantação.

A fim de obter a curva de decantação, foram realizados ensaios de proveta com a solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L homogeneizada com as partículas de enxofre formadas no segundo ensaio de dez horas em regime permanente realizado para a análise do crescimento destas partículas.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a sequência realizada do ensaio em proveta com a solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L.

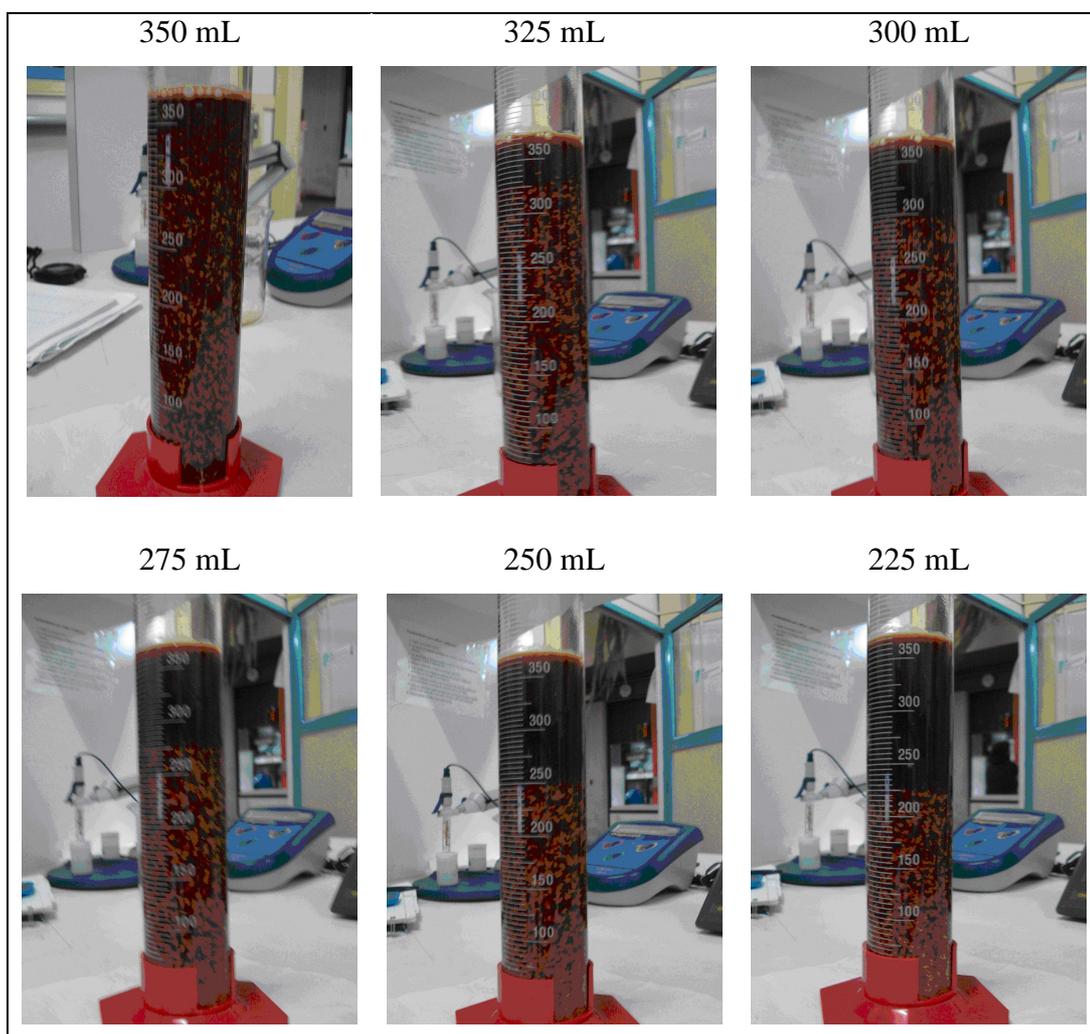


Figura 4.11 - Ensaio de proveta de 350 mL a 225 mL.

A partir de volumes pré-determinados, Figuras 4.11 e 4.12, registraram-se os tempos correspondentes para o deslocamento das partículas de enxofre na solução de Fe/EDTA até estes volumes.

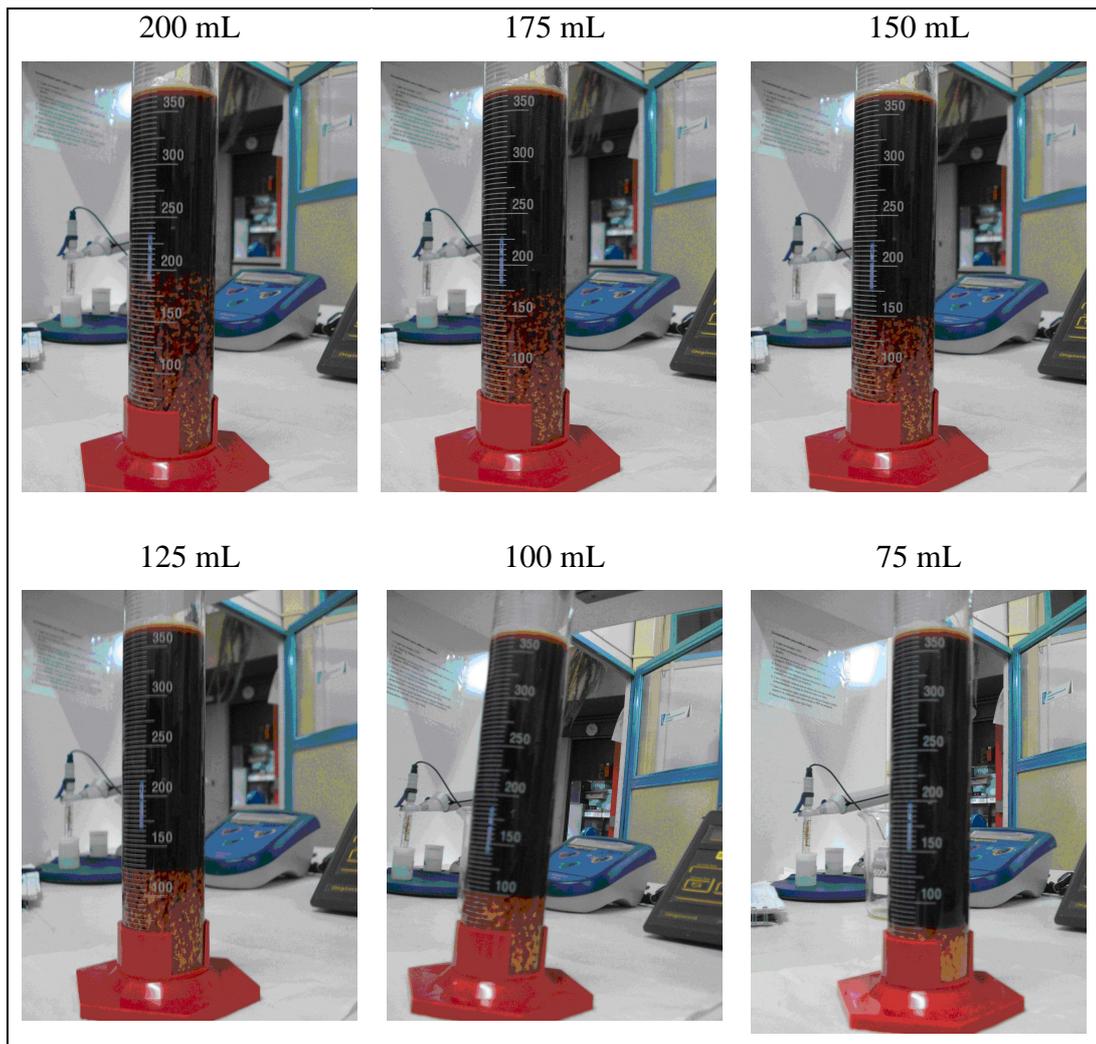


Figura 4.12 - Ensaio de proveta de 200 mL a 75 mL.

De posse dos dados de altura da interface e tempo do teste de proveta, traçou-se a curva de sedimentação, conforme a Figura 4.13. Este ensaio foi realizado em triplicata, utilizando-se a sua média para a construção desta curva.

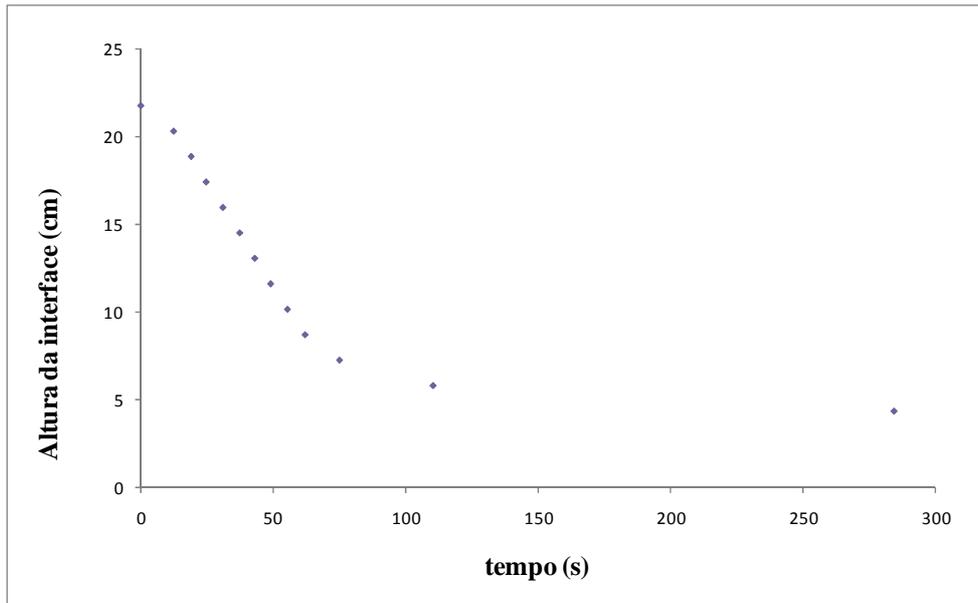


Figura 4.13 - Curva de sedimentação do ensaio de proveta.

A partir da curva de sedimentação foi possível encontrar graficamente o ponto crítico pelo Método da Bissetriz. Traçando-se uma reta tangente ao ponto inicial da curva de sedimentação e uma reta tangente ao ponto final desta curva, encontra-se a bissetriz do ângulo formado pela intercessão destas duas retas. Desta forma, o ponto de encontro entre a bissetriz e a curva de sedimentação é o Ponto Crítico (P_C), como ilustra a Figura 4.14.

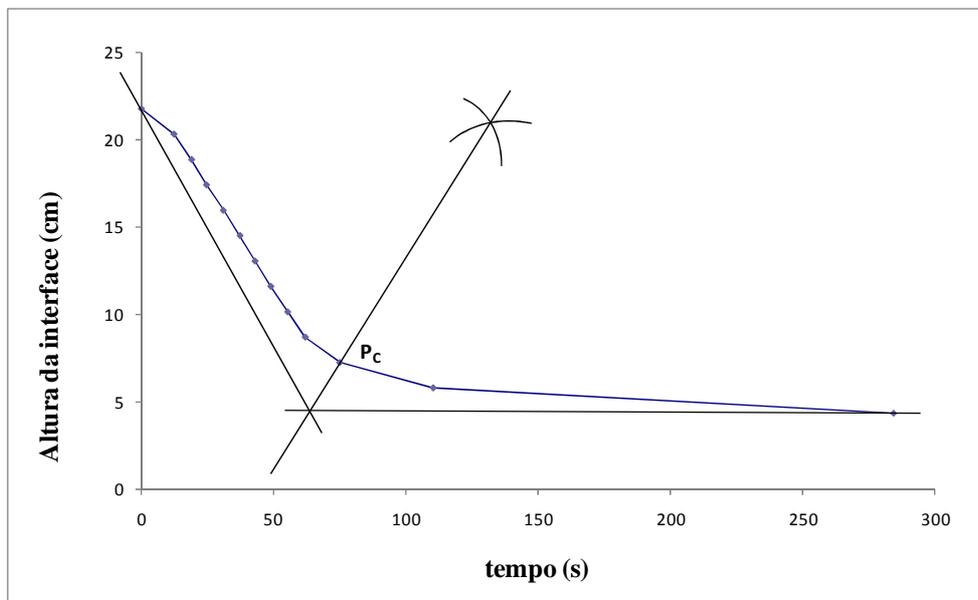


Figura 4.14 - Método da Bissetriz para encontrar o Ponto Crítico (P_C).

Para o cálculo da área é necessário conhecer o valor de θ_E , o qual foi obtido graficamente a partir do valor de Z_E . O Z_E foi calculado com o auxílio da Equação 3.9, $Z_E = 0,029$ m.

A Figura 4.15 fornece diretamente θ_E pelo cruzamento da tangente no ponto P_C com a horizontal $Z = Z_E$.

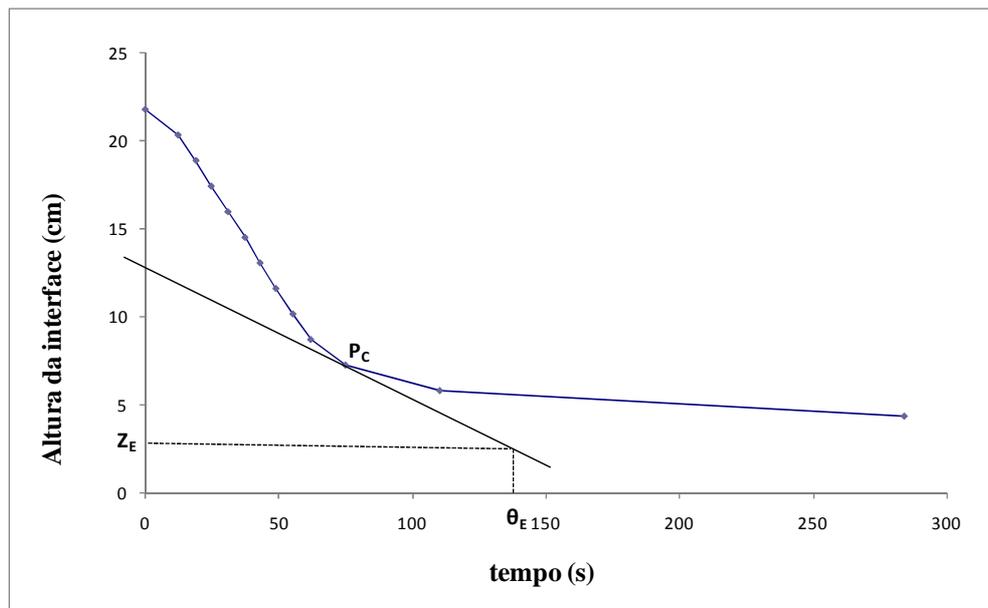


Figura 4.15 - Construção gráfica de Talmadge e Fitch para obter θ_E .

Assim, foi possível obter graficamente o valor de $\theta_E = 0,0378$ h.

Desta forma, com o auxílio da Equação 3.8, obteve-se uma área mínima para o sedimentador: $A = 26,05$ cm².

Segundo Gomide (1980), o fator de segurança pode ser adotado entre 1,3 e 1,7. Deste modo, aplicando um fator de segurança de 1,7, resultou uma área de 44,29 cm².

Sendo que o tempo correspondente ao ponto crítico (θ_C) foi de 0,0208 h e a densidade do líquido (ρ_{liq}) obtida com o auxílio de um picnômetro foi de 1156 kg/m³.

Para o cálculo da densidade média utilizou-se a Equação 3.11, adotando-se $\rho_m \approx \rho_E$ (ρ_E - densidade da lama espessada). Desta forma, foi possível encontrar a densidade média (ρ_m) igual a 1167 kg/m³.

A partir do valor da densidade média, calculou-se o volume mínimo da zona de compressão com o auxílio da Equação 3.10, $V_T = 3,389 \cdot 10^{-5}$ m³.

Finalmente, calculou-se a profundidade mínima da zona de compressão conforme a Equação 3.12. Deste modo, a altura da zona de compressão (Z) obtida é igual a 1,301 cm.

Na Figura 4.16 é apresentada uma proposição para a unidade experimental, agora com a inclusão do sedimentador.

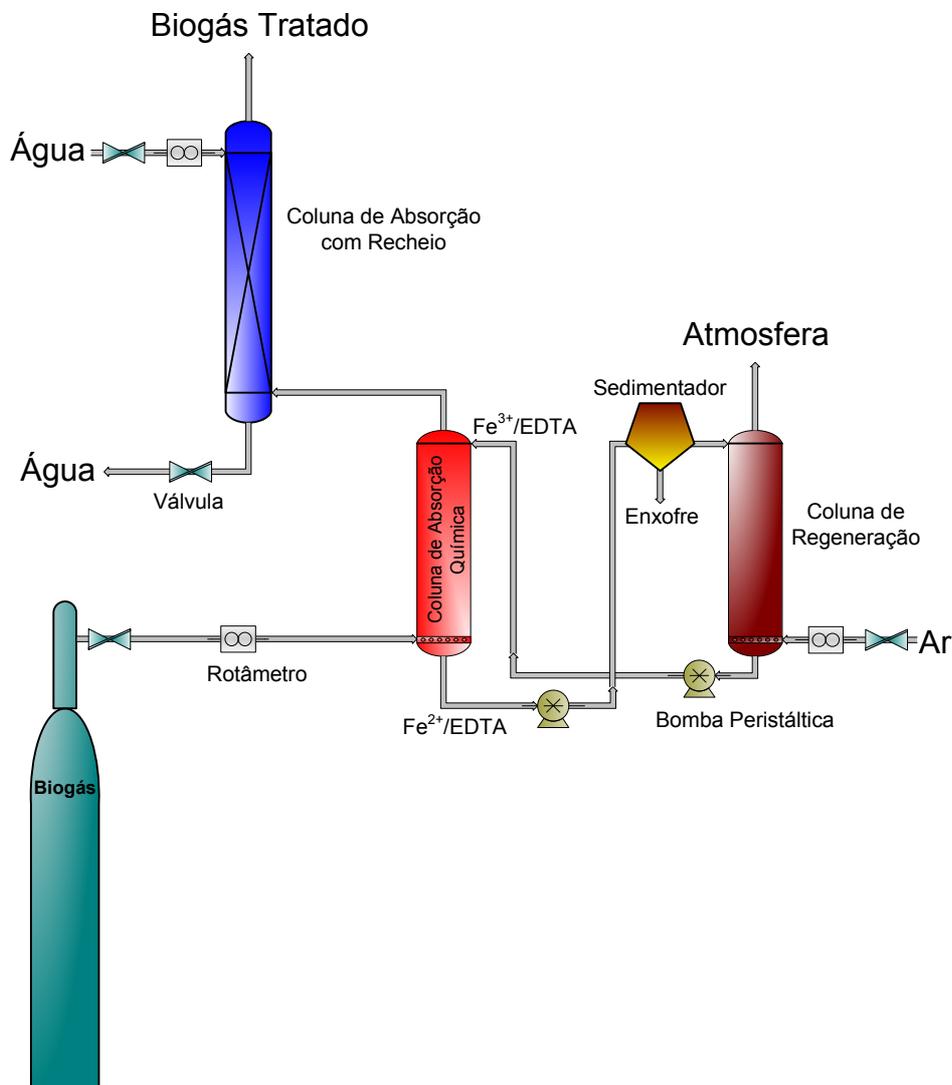


Figura 4.16 - Proposta da unidade experimental incluindo o sedimentador para remoção das partículas de enxofre do sistema.

De acordo a Figura 4.16, após a coluna de absorção química, a solução será transportada para o sedimentador, onde a maioria das partículas de enxofre será separada e a solução de $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ será enviada para a coluna de regeneração.

4.5 Eficiência de Remoção de H₂S com Fe/EDTA 0,2 mol/L em Batelada

Foram realizados três ensaios experimentais em batelada para análise do tempo de desativação da solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L em contato com o biogás sintético. O primeiro e o terceiro ensaios foram realizados com uma solução Fe/EDTA 0,2 mol/L sintetizada a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L em excesso, a mesma concentração utilizada por Horikawa *et al.* (2004). O segundo teste também foi conduzido por uma solução Fe/EDTA 0,2 mol/L, porém, esta foi sintetizada com uma solução de EDTA 0,1 mol/L, também em excesso.

A partir desse tempo de desativação é possível prever o tempo para que todo o volume de solução seja trocado no interior da coluna de absorção química, antes que seja detectada a presença de H₂S no biogás de saída desta coluna, com o sistema operando em regime permanente. Além disto, esse tempo de desativação representa o tempo necessário para o processo não perder a eficiência caso ocorra uma pane no funcionamento do sistema operando em regime permanente.

Para o cálculo da eficiência de remoção de H₂S (ER), conforme a Equação 3.5, fez-se necessário a análise do biogás na entrada e saída na coluna de absorção química com Fe/EDTA. A Figura 4.17 apresenta o resultado da leitura de uma amostra de biogás de entrada (padrão) no sistema experimental, com dois picos assinalados na imagem abaixo, referentes aos componentes H₂S e CO₂. A eficiência de remoção do dióxido de carbono será apresentada nos itens 4.7 e 4.8. Para cada corrida experimental era retirada uma amostra deste biogás padrão, para garantir a confiabilidade dos resultados cromatográficos.

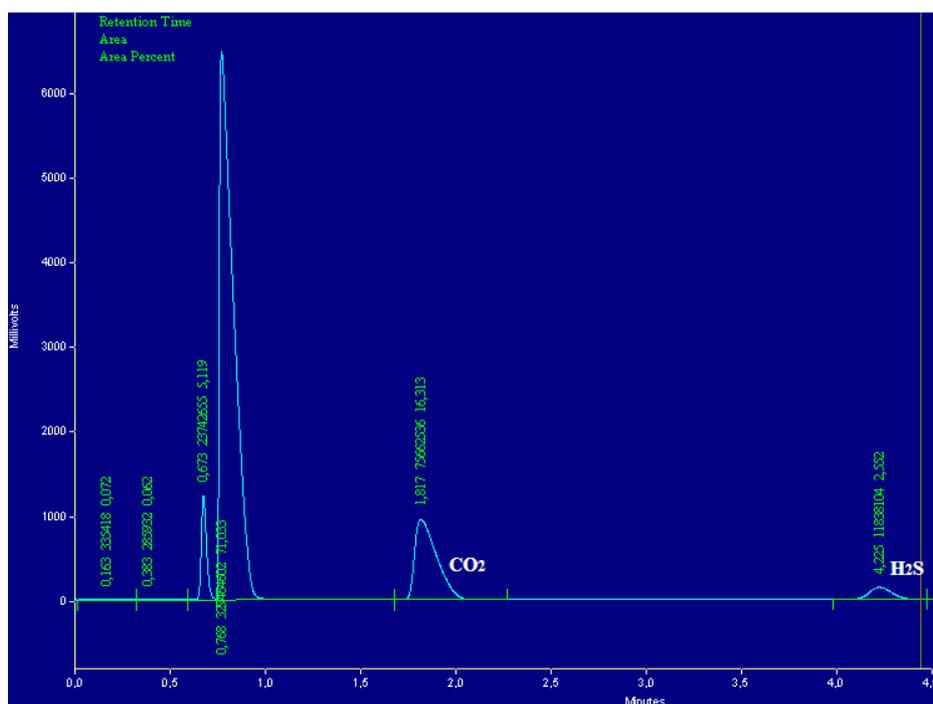


Figura 4.17 - Picos cromatográficos do biogás de entrada no sistema experimental.

Os resultados da eficiência de remoção de ácido sulfídrico em função do tempo, nas condições operacionais especificadas na Tabela 3.3, para as três corridas experimentais com o sistema operando em batelada são apresentados na Figura 4.18.

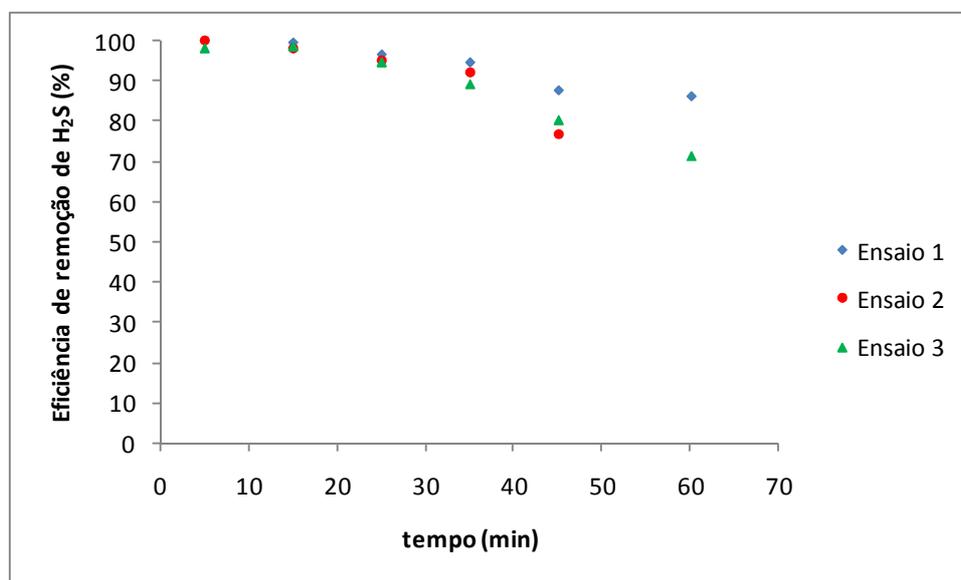


Figura 4.18 - Eficiência de remoção de H₂S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

De acordo com a Figura 4.18, nos três ensaios decorridos 25 minutos a absorção do H₂S sofre uma redução significativa, indicando que a solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L

começa a perder a eficiência na remoção deste gás. Portanto, o tempo em que o volume de solução catalítica será trocado na coluna de absorção química em regime permanente, deve ser menor do que 25 minutos. Assim, a Figura 4.18 demonstra a rápida perda de eficiência da solução ao longo do tempo.

No final do primeiro ensaio foi verificada uma eficiência de remoção de H_2S de 86,22% com 60 minutos de passagem de biogás pela solução catalítica, inviabilizando a continuidade do experimento, pois o H_2S é um forte contaminante. Ao final do segundo e do terceiro ensaios, a eficiência de remoção de ácido sulfídrico foi de 76,61% e 71,17%, respectivamente.

O segundo ensaio seguiu até 45 min de reação, o primeiro e o terceiro ensaios até 60 min, devido não somente à diminuição da eficiência, mas também ao odor característico de enxofre (ovo podre) próximo ao aparato experimental e à mudança de coloração da solução catalítica, passando para amarelo pálido, indicando a desativação da mesma.

Desta forma, como previsto teoricamente, os resultados experimentais foram similares para os três ensaios, independentemente da solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L ter sido sintetizada a partir de concentrações diferentes de EDTA, 0,2 mol/L e 0,1 mol/L, ambas em excesso.

Portanto, a síntese de Fe/EDTA a partir de uma solução de EDTA 0,1 mol/L (ao invés de 0,2 mol/L) representa uma grande redução do uso de reagentes com vistas à sua aplicação em escala industrial.

A Figura 4.19 indica, de forma ilustrativa, a mudança de coloração da solução Fe/EDTA 0,2 mol/L ao longo da reação com H_2S presente no Biogás.

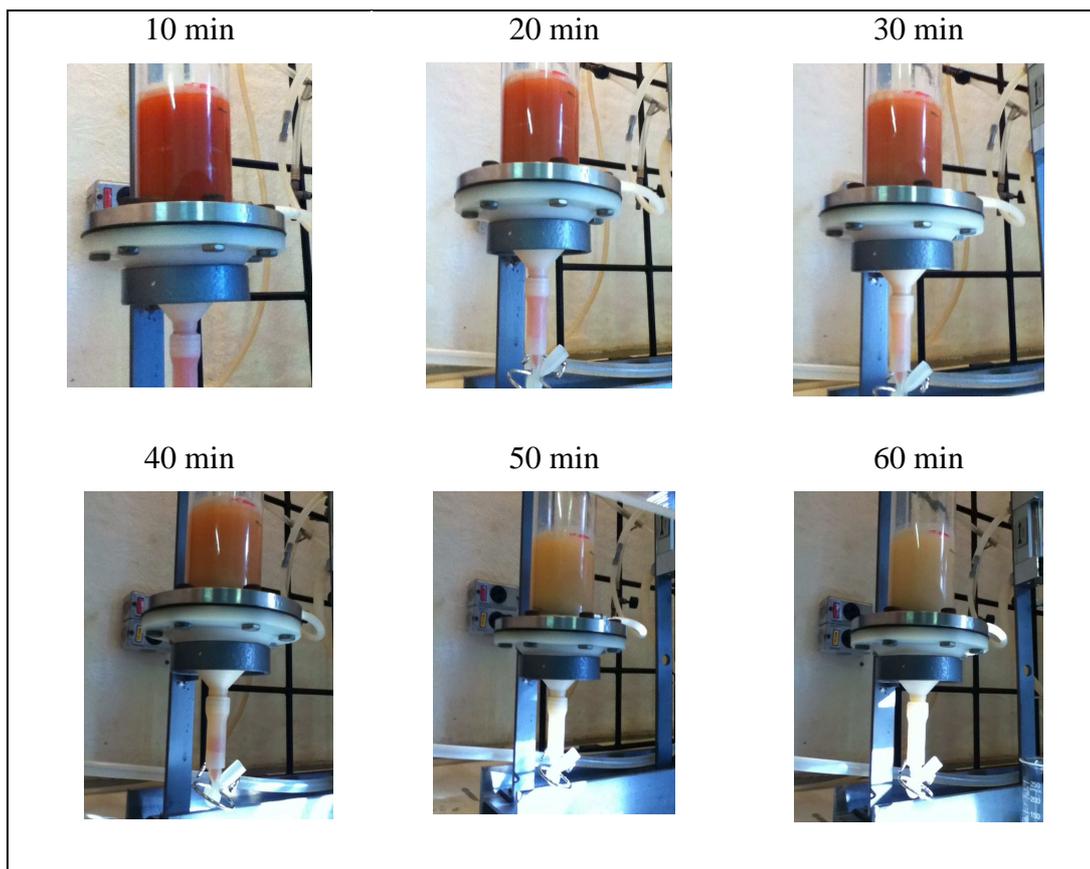


Figura 4.19 - Mudança de coloração do Fe/EDTA 0,2 mol/L ao longo do tempo.

Na Figura 4.20 é apresentada a solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L após sua desativação seguida de filtração.



Figura 4.20 - Solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L desativada e filtrada.

Conforme pode ser verificado na Figura 4.20, após a retirada de enxofre da solução catalítica por filtração a vácuo, o Fe/EDTA passa de turvo para translúcido.

A composição de H_2S ao longo dos três ensaios em batelada é demonstrada pela Figura 4.21.

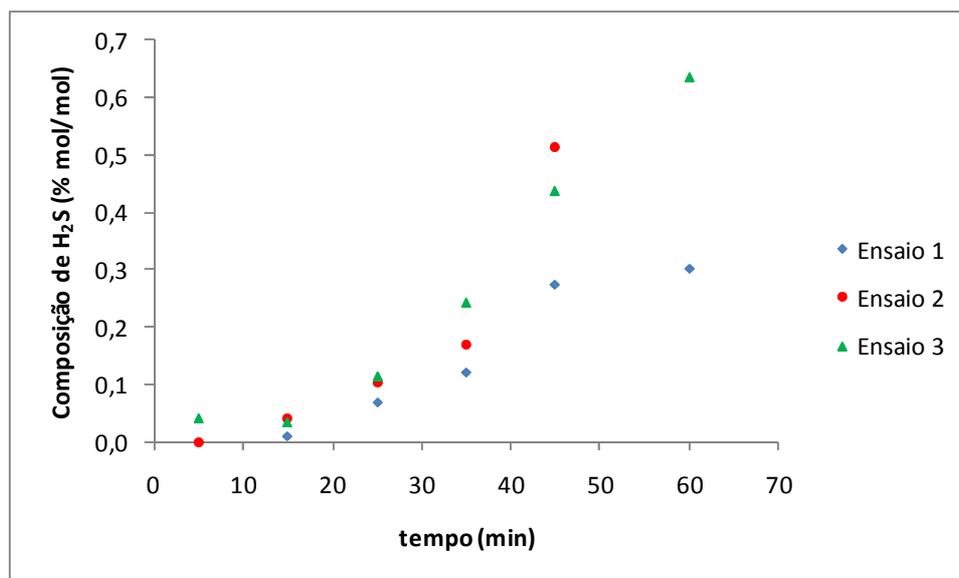


Figura 4.21 - Composição de H₂S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

A análise da Figura 4.21 demonstra que a composição máxima de H₂S ao final da terceira corrida experimental foi de 0,63% mol/mol, para uma composição de entrada de biogás de 2,2% mol/mol. Este tempo é muito pequeno (60 min) até ocorrer uma contaminação do ambiente, tendo em vista que 1% corresponde a 10.000 ppm, logo, 0,63% equivale a 6.300 ppm, ainda uma concentração extremamente elevada.

4.6 Eficiência de Remoção de H₂S com Fe/EDTA 0,4 mol/L em Batelada

Visando aumentar o tempo para ocorrer a desativação da solução catalítica, 1 L de solução Fe/EDTA 0,2 mol/L, sintetizada a partir de uma solução de EDTA 0,1 mol/L, foi concentrada utilizando um evaporador rotativo, sendo seu volume reduzido pela metade e, assim, obtendo uma solução catalítica com o dobro da concentração anterior, 0,4 mol/L, a mesma concentração utilizada por Frare *et al.* (2010).

Os ensaios em batelada, utilizando-se a nova concentração da solução catalítica e as condições operacionais da Tabela 3.3, foram realizados em triplicata. Os resultados destas corridas experimentais são apresentados conjuntamente na Figura 4.22.

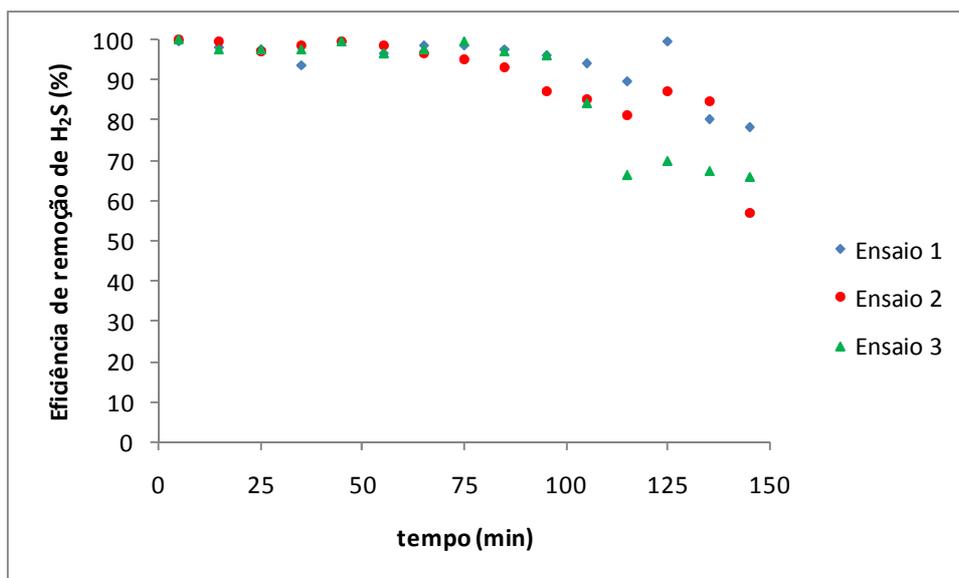


Figura 4.22 - Eficiência de remoção de H_2S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

A partir da Figura 4.22 foi verificado que nas três corridas experimentais a solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L começa a perder o seu efeito em um tempo médio de 71 min com a presença de H_2S no biogás tratado.

Nos tempos de 35 e 55 min para a primeira corrida experimental houve uma queda significativa da eficiência de remoção de H_2S e, em seguida, um novo aumento nesta eficiência, esta diminuição brusca deve-se aos erros experimentais associados durante os procedimentos de amostragem do biogás, pois a solução não estava sendo regenerada para voltar a sua forma ativa. Além disto, nos tempos de 45 e 125 min houve um aumento expressivo na eficiência de remoção de ácido sulfídrico, também decorrente destes erros experimentais. Para este teste a eficiência mínima foi alcançada no tempo de 145 min com 78,40%.

No segundo ensaio em batelada, a detecção do ácido sulfídrico presente no biogás tratado foi a partir de um tempo aproximado de 65 min, com 96,75% de remoção de H_2S . Ao final deste ensaio experimental com 145 min de operação, chegou-se a 57,08% de remoção de ácido sulfídrico. No terceiro ensaio com Fe/EDTA 0,4 mol/L, o tempo final de operação apresentou 65,72% de remoção de ácido sulfídrico.

A Figura 4.23 apresenta, de forma ilustrativa, a mudança de coloração da solução Fe/EDTA 0,4 mol/L ao longo da reação com H_2S presente no Biogás.

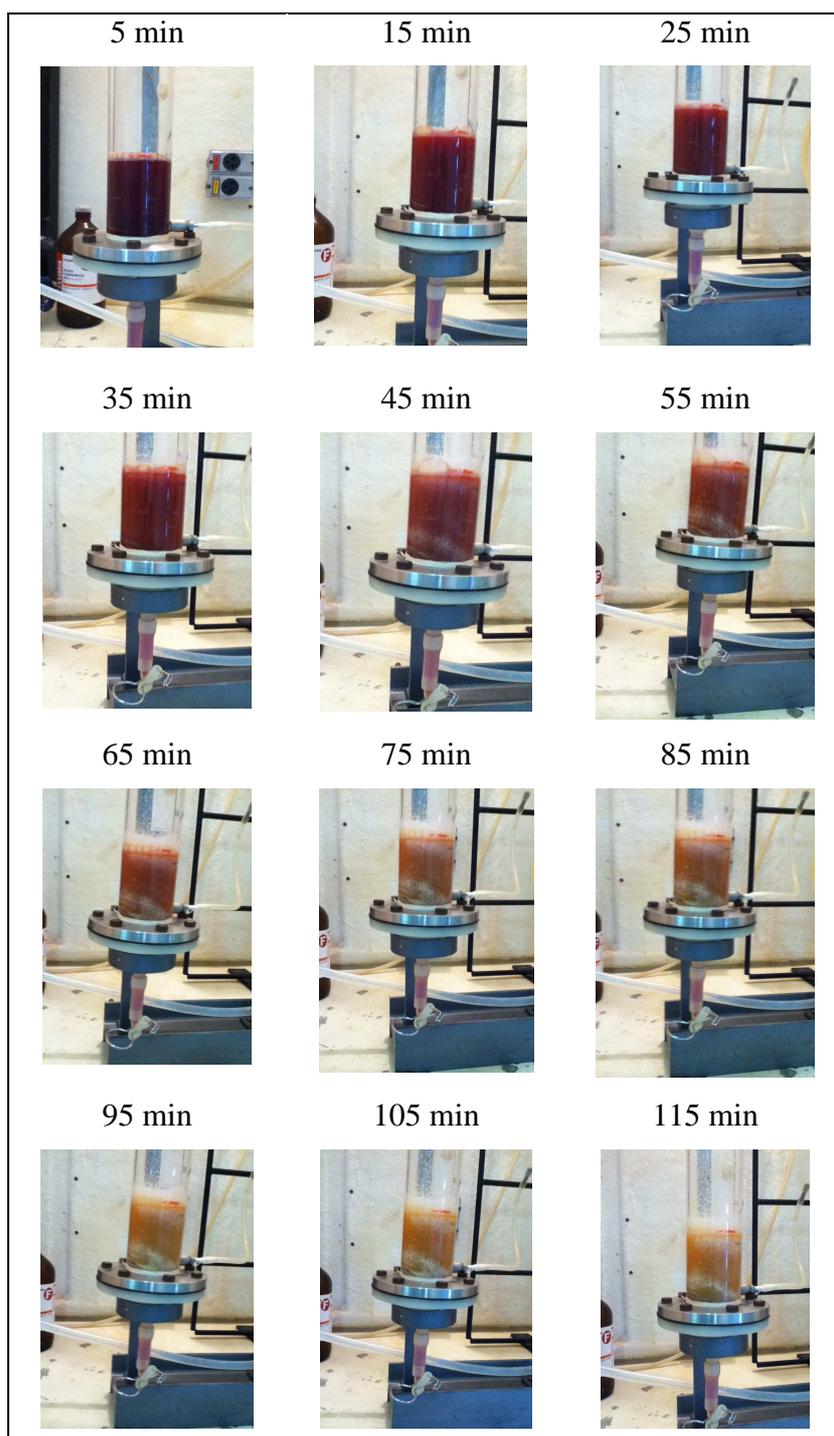


Figura 4.23 - Mudança de coloração do Fe/EDTA 0,4 mol/L ao longo do tempo.

Após o tempo de 105 min, constatou-se que a coloração da solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L ficou estabilizada para o ensaio em batelada.

Na Figura 4.24 é apresentada a composição de H_2S ao longo das três corridas experimentais em batelada com solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L.

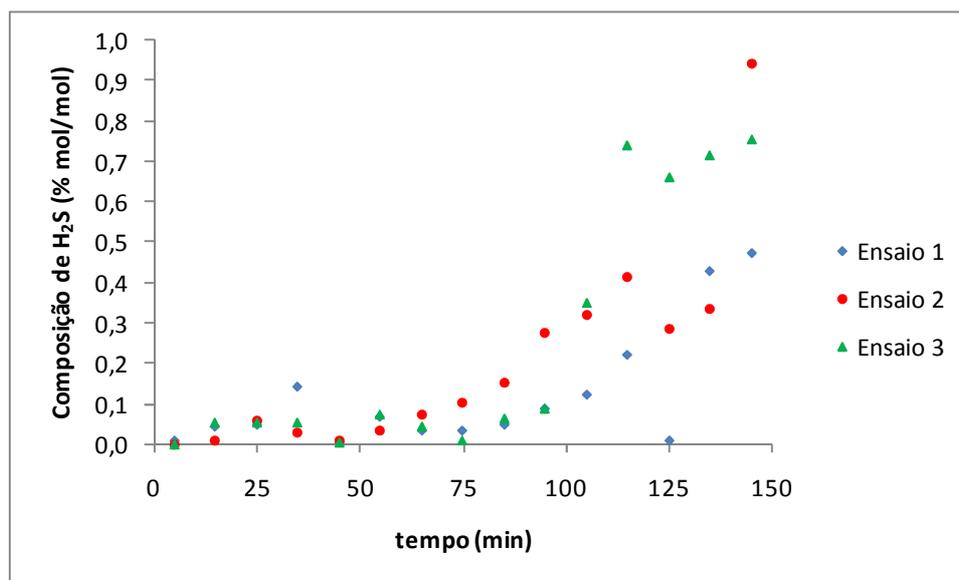


Figura 4.24 - Composição de H₂S para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

De acordo com a Figura 4.24, o segundo ensaio apresentou a composição máxima de H₂S que saiu no topo da coluna juntamente com o biogás, no valor de 0,94% mol/mol, sendo que a composição de entrada de biogás era de 2,2% mol/mol de ácido sulfídrico.

4.7 Eficiência de Remoção de CO₂ em Batelada com Fe/EDTA

Embora o Fe/EDTA seja seletivo ao H₂S, ocorre também a absorção física de dióxido de carbono na solução por esta ser aquosa. Desta forma, foi analisada também a eficiência de remoção de CO₂ nesta solução, evidenciando a existência de uma primeira etapa no processo global de absorção, já que é de grande interesse a retirada de CO₂ do biogás para aumentar o seu poder calorífico e, assim, utilizá-lo para fins energéticos.

As condições experimentais dos ensaios realizados em batelada para verificar a eficiência de remoção de CO₂ na solução catalítica de Fe/EDTA estão especificadas na Tabela 3.3, para solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L e 0,4 mol/L.

A Figura 4.25 demonstra a eficiência de remoção de CO₂ para os três ensaios em batelada, realizados nas mesmas condições, com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

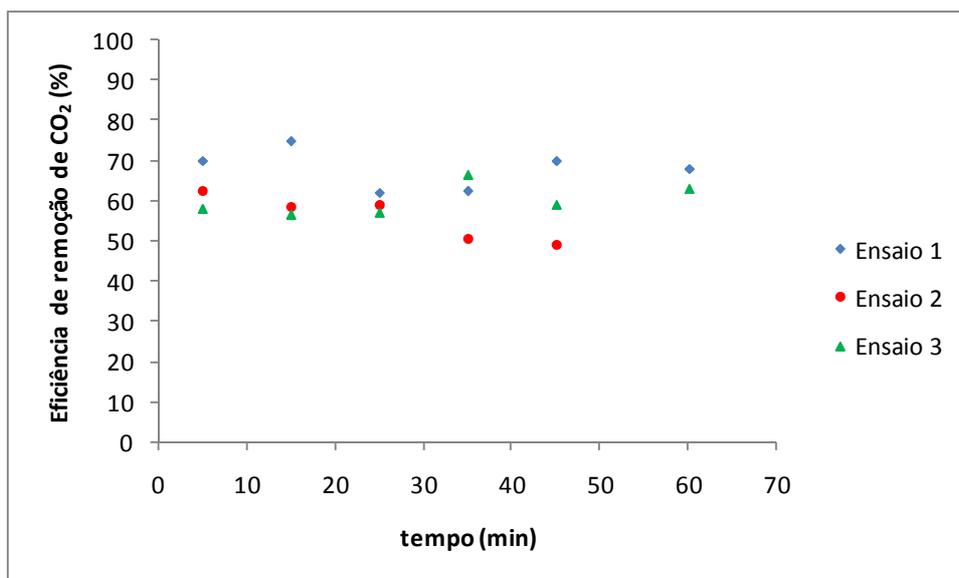


Figura 4.25 - Eficiência de remoção de CO₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

Ao observar a Figura 4.25, verificou-se que a eficiência de remoção de CO₂ é aproximadamente constante ao longo do tempo. Apenas o segundo ensaio apresentou uma queda ao final do experimento para 49,31%. A eficiência de remoção média entre os três ensaios foi de 61,34%.

A Figura 4.26 apresenta a composição de dióxido de carbono para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

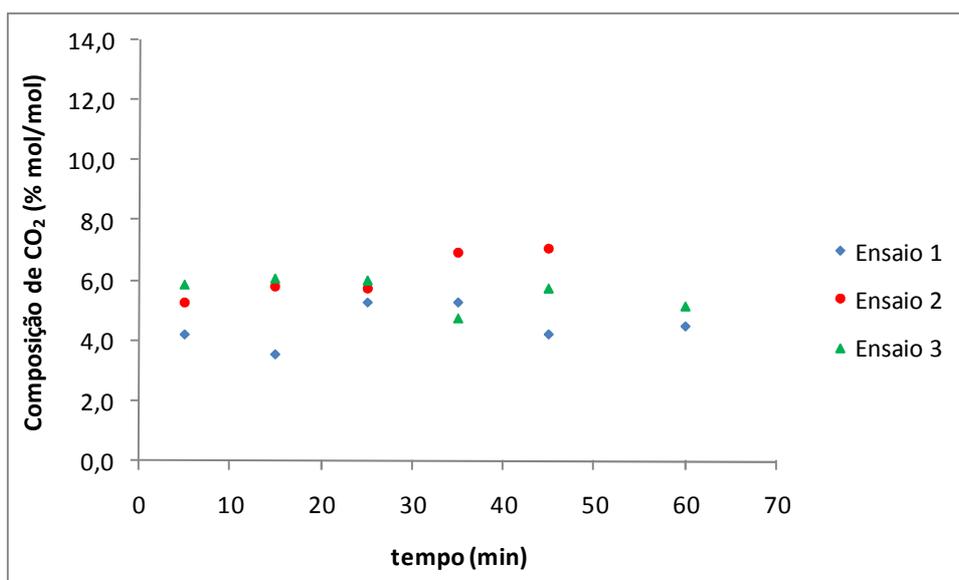


Figura 4.26 - Composição de CO₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L.

De acordo com a Figura 4.26, a composição média de CO_2 para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,2 mol/L foi de 5,41%, sendo que a composição de entrada de biogás era de 14% mol/mol de dióxido de carbono, apresentando uma redução bastante significativa.

A Figura 4.27, apresenta a eficiência de remoção de CO_2 para as três corridas experimentais em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

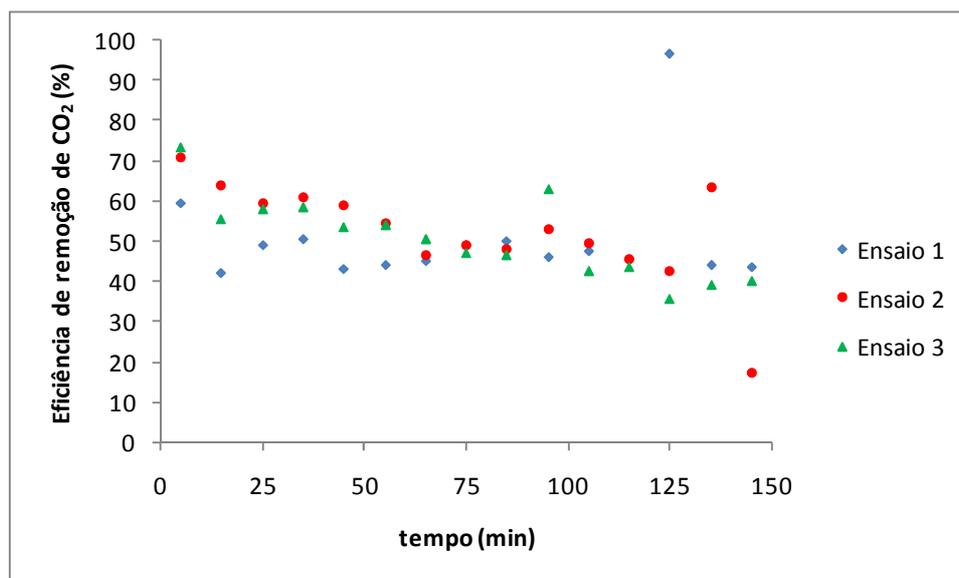


Figura 4.27 - Eficiência de remoção de CO_2 para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

Os ensaios em batelada com a solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L ilustram mais claramente o comportamento da eficiência de remoção de CO_2 , pois a análise foi até 145 min, apresentando uma diminuição da eficiência mais acentuada no início do experimento.

Uma análise comparativa entre a eficiência de remoção de CO_2 com soluções de Fe/EDTA 0,2 e 0,4 mol/L demonstra que, conforme o esperado, a solução mais concentrada de 0,4 mol/L apresenta, em geral, menor eficiência com relação à de 0,2 mol/L. Isto porque há apenas a absorção física de dióxido de carbono na solução aquosa.

Na Figura 4.28 encontram-se as composições de dióxido de carbono para os três ensaios em batelada com solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L.

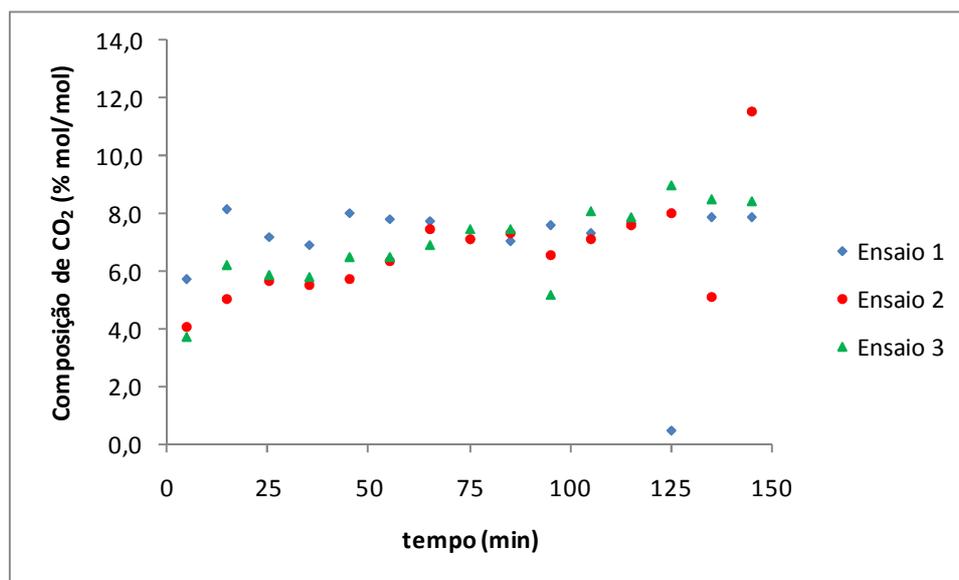


Figura 4.28 - Composição de CO₂ para os três ensaios em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

Conforme a Figura 4.28, a composição mínima de dióxido de carbono para as três corridas experimentais em batelada com Fe/EDTA 0,4 mol/L foi alcançada no tempo inicial de 5 min para o terceiro ensaio com 3,71% mol/mol de CO₂. Ao final dos três experimentos, no tempo de 145 min, foi obtida uma composição média de 9,28%.

4.8 Eficiência de Remoção de CO₂ com Água na Coluna de Absorção com anéis de Raschig de Vidro

Com o intuito de obter maior aumento no poder calorífico do biogás, foram realizados ensaios preliminares para avaliar a remoção de CO₂ em uma coluna de absorção com água, empacotada com anéis de Raschig de vidro. As corridas experimentais foram realizadas com H₂O em contracorrente com o biogás provindo da coluna de absorção química com Fe/EDTA.

A Figura 4.29 apresenta a eficiência de remoção de CO₂ com 1200 mL/min de água para os três ensaios experimentais, em que a razão de contato entre líquido (água) e gás (biogás), L/G, para remoção de CO₂ foi de 4,8. Esta eficiência foi calculada a partir da quantidade de CO₂ no biogás de entrada e saída da coluna de absorção com anéis de Raschig de vidro, estas amostras foram retiradas simultaneamente.

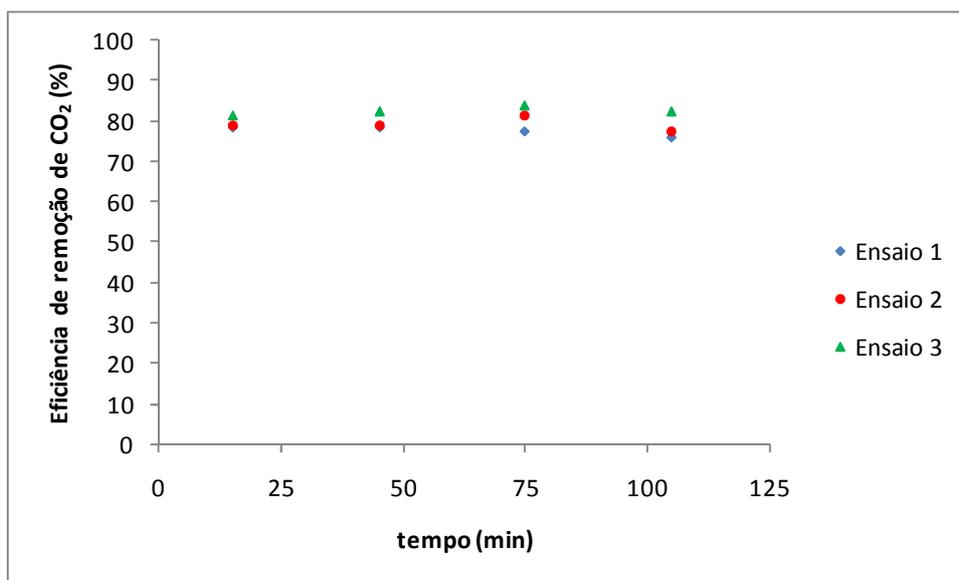


Figura 4.29 - Eficiência de remoção de CO_2 na coluna de absorção para os três ensaios com 1200 mL/min de água.

A partir da Figura 4.29 foi possível observar que a eficiência de remoção de dióxido de carbono, para uma vazão de 1200 mL/min de água, foi aproximadamente constante para os três ensaios, com uma média de 79,78%.

A composição de CO_2 na coluna de absorção utilizando uma vazão de 1200 mL/min de água para os três ensaios pode ser verificada na Figura 4.30.

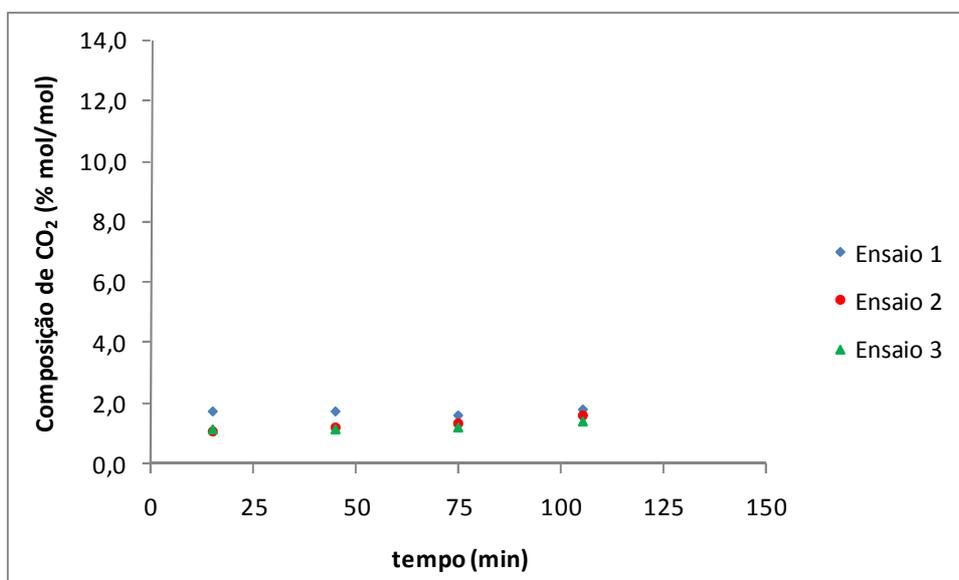


Figura 4.30 - Composição de CO_2 na coluna de absorção para os três ensaios com 1200 mL/min de água.

Ao analisar a Figura 4.30 foi encontrada, para os três ensaios, uma composição média de dióxido de carbono no biogás de saída da coluna de absorção com anéis de Raschig de vidro de 1,41% mol/mol.

Como a composição de entrada na unidade experimental era de 14% mol/mol de CO₂, constata-se que foi possível, nas duas etapas de absorção, eliminar do biogás um total de 89,93% de dióxido de carbono, o que representa um aumento de aproximadamente 15,52% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m³ para 9,28 kWh/m³.

A Figura 4.31 demonstra a eficiência de remoção de CO₂ para uma vazão de 1400 mL/min de água, na coluna de absorção empacotada com anéis de Raschig de vidro, sendo que a razão de contato entre líquido (água) e gás (biogás), L/G, para remoção de CO₂ foi de 5,6.

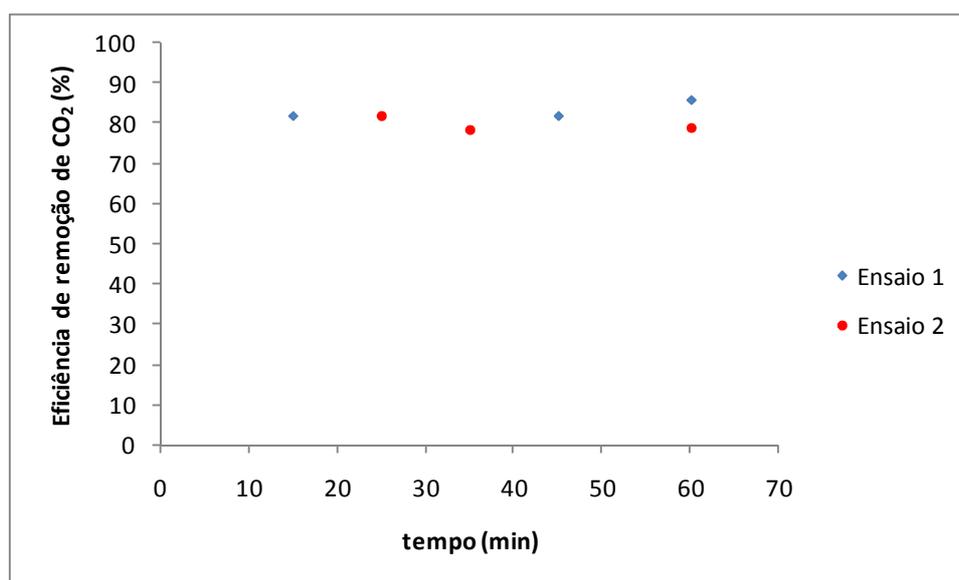


Figura 4.31 - Eficiência de remoção de CO₂ na coluna de absorção para os dois ensaios com 1400 mL/min de água.

Ao observar a Figura 4.31, verificou-se que a eficiência de remoção de dióxido de carbono para os dois ensaios foi aproximadamente constante, com uma média de 81,44%.

Quando a vazão de água na coluna de absorção foi aumentada de 1200 mL/min para 1400 mL/min, houve um aumento médio de 1,66% na eficiência de remoção de CO₂. Estas vazões utilizadas foram suficientes para manter uma altura mínima de água na coluna de absorção sem que esta fosse totalmente inundada.

A composição de dióxido de carbono para os dois ensaios com 1400 mL/min de água está exposta na Figura 4.32.

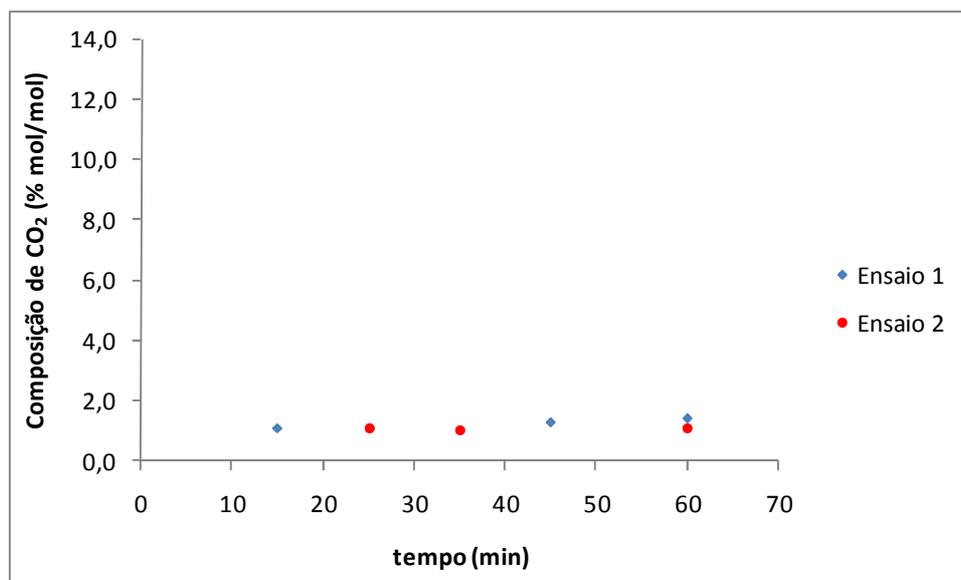


Figura 4.32 - Composição de CO₂ na coluna de absorção para os dois ensaios com 1400 mL/min de água.

Conforme pode ser verificado na Figura 4.32, a composição de CO₂ para os dois ensaios utilizando 1400 mL/min na coluna de absorção foi aproximadamente constante, com um valor médio de 1,16% mol/mol.

Desta forma, como entrava 14% mol/mol de dióxido de carbono na unidade experimental, houve uma redução de 91,71% na quantidade de CO₂ do biogás de entrada nas duas etapas de absorção, na coluna com Fe/EDTA e na coluna com água, representando um acréscimo de aproximadamente 15,83% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m³ para 9,30 kWh/m³.

É possível melhorar a eficiência de remoção de CO₂ utilizando-se maiores vazões de água na coluna de absorção, empacotada com anéis de Raschig de vidro, ou aumentando-se a pressão de biogás de entrada nesta coluna, pois à medida que aumenta a pressão, a solubilidade do CO₂ na água aumenta (APPELS *et al.*, 2008).

4.9 Remoção de H₂S em Regime Permanente com Solução Fe/EDTA 0,4 mol/L

O estudo da remoção de H₂S em regime permanente foi realizado com a solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L, considerando que nesta concentração o tempo de desativação nos ensaios em batelada foi bem maior. O tempo de residência para este experimento foi igual a 2,17 min.

Para estes ensaios foi utilizada a razão ótima estudada por Frare *et al.* (2010), vazão de solução Fe/EDTA e biogás (L/G), no valor de 0,46, para garantir total remoção de ácido sulfídrico. Neste regime de escoamento, para a determinação do tempo de desativação da solução catalítica, também foi utilizada a vazão de 250 mL/min de biogás para a mesma altura de solução de Fe/EDTA na coluna de absorção química, correspondente ao volume de solução de 250 mL.

Nas Figuras 4.33 e 4.34, pode-se observar a eficiência de remoção de H₂S para as corridas experimentais em regime permanente com solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L.

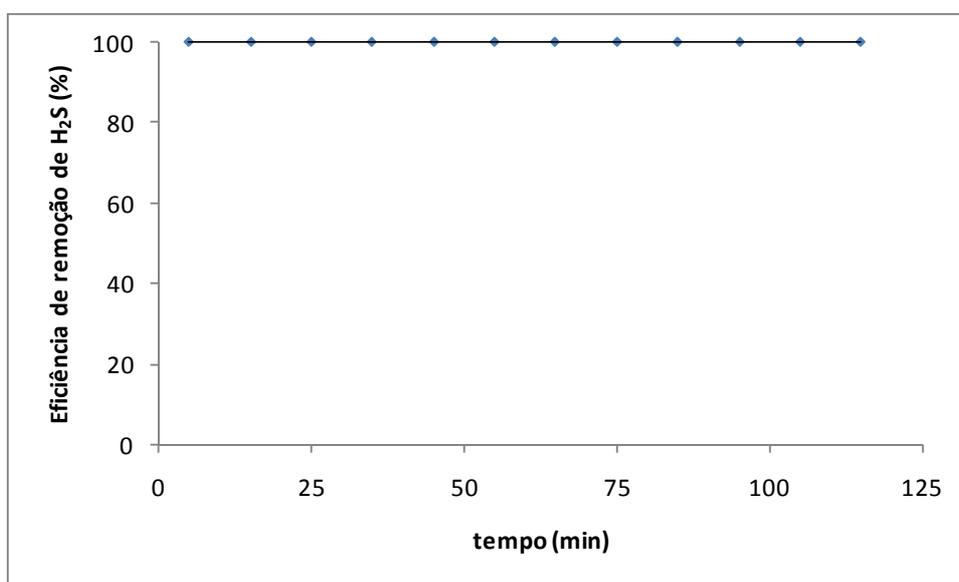


Figura 4.33 - Eficiência de remoção de H₂S para o primeiro ensaio em regime permanente com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

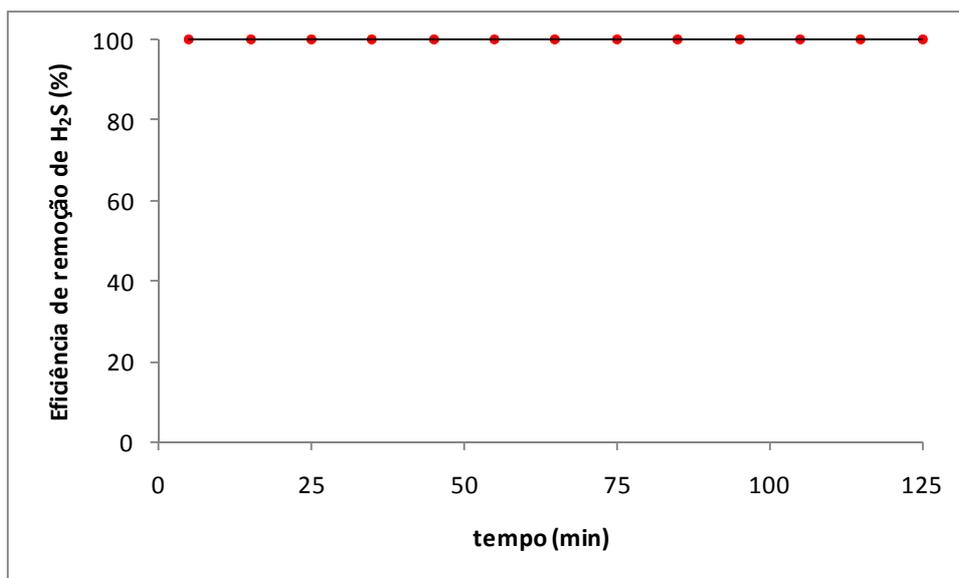


Figura 4.34 - Eficiência de remoção de H₂S para o segundo ensaio em regime permanente com Fe/EDTA 0,4 mol/L.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34 demonstram a eficiência do sistema operando em regime permanente nas condições operacionais especificadas na Tabela 3.4, evidenciando a completa remoção de ácido sulfídrico do biogás durante todo o tempo em que o sistema foi monitorado. Uma análise comparativa entre os resultados obtidos em regime permanente com os obtidos em batelada permite ressaltar que, nas mesmas condições operacionais, o regime permanente foi mais eficiente, pois não houve redução na absorção de H₂S.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O procedimento para síntese da solução catalítica de Fe/EDTA 0,2 mol/L foi muito eficiente, os resultados experimentais da caracterização por absorção atômica comprovaram a previsão teórica.

O acompanhamento do crescimento das partículas em um período de 10 horas de reação demonstrou que ocorreu a formação de enxofre durante todos os períodos do ensaio, havendo aumento do diâmetro médio das partículas, consequência da aglomeração entre elas. Ao final de dez horas, observou-se a estabilização no crescimento das partículas em torno de um diâmetro médio de 18 μm .

Após o tempo de dez horas de reação em regime permanente, tornou-se tecnicamente inviável a continuidade do experimento devido à grande quantidade de partículas de enxofre presentes no processo, podendo ocasionar a obstrução das tubulações por onde a solução era transportada. Desta forma, estas partículas devem ser continuamente removidas da solução. Para tanto projetou-se um sedimentador a partir dos resultados de ensaios de proveta, pela metodologia de Talmadge e Fitch, assim foi possível obter uma área de 44,29 cm^2 e altura da zona de compressão igual a 1,301 cm.

A solução de Fe/EDTA 0,2 mol/L começou a perder a eficiência na remoção de H_2S após 25 min de operação do sistema em batelada. Além disto, os resultados experimentais foram similares para as soluções de Fe/EDTA 0,2 mol/L sintetizadas a partir de concentrações diferentes de EDTA, 0,2 mol/L e 0,1 mol/L, ambas em excesso. Portanto, a síntese de Fe/EDTA a partir de uma solução de EDTA 0,1 mol/L representa uma grande redução do uso de reagentes com vistas à sua aplicação em escala industrial.

A ação catalítica da solução de Fe/EDTA 0,4 mol/L começou a perder o seu efeito, com a presença de H_2S no biogás tratado, em um tempo médio de 71 min de operação do sistema em batelada.

Levando em consideração a absorção de CO_2 na solução de Fe/EDTA e posteriormente a absorção deste componente na coluna de absorção com anéis de Raschig de vidro, com uma vazão de água de 1400 mL/min, foi possível eliminar 91,71% de CO_2 do biogás de entrada na unidade experimental, o que representa um acréscimo de aproximadamente 15,83% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m^3 para 9,30 kWh/m^3 .

O sistema operando em regime permanente mostrou-se muito eficiente, evidenciando a completa remoção de ácido sulfídrico do biogás durante todo o tempo em que o sistema foi monitorado, comprovando também a eficiência da regeneração da solução catalítica nas vazões de gás e líquido utilizadas.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Aplicação do processo de remoção de H_2S com utilização de solução catalítica de ferro quelado, para a obtenção de dados de operação visando à ampliação de escala;
- Estudo do processo de remoção de partículas de enxofre formadas com a eliminação de H_2S ;
- Modelagem matemática para a avaliação da eficiência de remoção de H_2S do biogás.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

AMARAL, R. A. **Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.; 1998.

APPELS, L.; BAEYENS J.; DEGREVE J.; DEWIL R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, p. 772 – 777, 2008.

BERTEVELLO, L. C. **Absorção Gás-Líquido com Reação Química. Modelagem de Colunas de Pratos – Modelo de Estágio de Não-Equilíbrio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas. Brasil, 1997.

CARVALHO, L. S.; NEVES, S. B.; LIMA, Y; DUARTE, I. R. C.; TEIXEIRA, W. D.; SANTANA, M. L.; FERRARI, A. M. A.; **Estudo da Tecnologia de Separação do CO₂ de Gases Industriais por Absorção com Monoetanolamina-MEA**. In anais do 4º PDPETRO, Campinas, Outubro, 2007.

CONVERTI, A.; ZILLI, M. **A biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões gasosas**, Anais do VI Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa. Maringá, PR, Brasil, 06 – 10. Dezembro, 1999.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Oferta de Energia Renovável no País Cresce em 2009**. Balanço Energético Nacional (BEN) – Resultados Preliminares – Ano Base 2009, p. 1-5. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br>. Acesso em 16 de abril de 2010.

FRARE, L. M. **Estudos para a Implementação de uma Planta para Remoção de Ácido Sulfídrico de Processos de Produção de Biogás** – Tese de Doutorado, PEQ, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2006.

FRARE, L. M.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; PEREIRA, N. C.; GIMENES, M. L. Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using Fe/EDTA Solution: Gas/Liquid Contacting and Sulfur Formation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.29, n.1, p. 34-41, 2010.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 3^o Volume: separações mecânicas. São Paulo, 1980.

HORIKAWA, M. S. **Purificação de biogás – remoção de H₂S**. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - UEM, Maringá, 2001.

HORIKAWA, M.S.; ROSSI, F.; GIMENES, M.L.; COSTA, C.M.M.; SILVA, M.G.C. Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, v. 03, pp. 415 - 422, July - September 2004.

ICLEI - Brasil - Governos Locais pela Sustentabilidade. **Manual para aproveitamento do biogás**. Volume 1, Aterros Sanitários. ICLEI - Governos Locais pela Sustentabilidade, Secretariado para América Latina e Caribe, Escritório de projetos no Brasil, São Paulo, 2009.

KOHL, A. L.; RIESENFELD, F. C. **Gas Purification**. 4. ed. Houston: Gulf Publishing Company, Texas, 1985.

LEITE, A. B; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. ABSORÇÃO QUÍMICA DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO₂). **Eng. sanit. ambiental**. Vol.10 - Nº 1 - jan/mar, pp. 49-57, 2005.

LEVINE, D. M.; STEPHAN, D.; BERENSON, M. L. **Estatística: teoria e aplicações usando microsoft excel em português**. 3^o ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

LOPES, F. W. B. **Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2003.

MACKINGER, H., ROSSATI, F., SCHMIDT, G., Sulfint Process - Process Produces Sulfur from Waste Gas, **Hydrocarbon Processing**, March, pp 169 – 172, 1982.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIERI, R. P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 1, p. 11-19, 2004.

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. **O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente**. Universidade Federal Fluminense e INMETRO/LATEC (UFF). II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT’ 2005.

MAINIER, F. B. e ROCHA, A. A. **H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre**. 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. Rio de Janeiro, 2003.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J.; CHEN, D.; HANCOCK, R. D. e MCMANUS, D. Selection of new Fe(III)/Fe(II) chelating agents as catalysts for the oxidation of hydrogen sulfide to sulfur by air. **Canadian Journal of Chemistry**. 74: 1872 - 1879, 1996.

MARTIN, J. H. **A New Method to Evaluate Hydrogen Sulfide Removal from Biogas** – Dissertação de Mestrado, North Carolina State University, Raleigh, 2008.

MIKHAL’TSEVA, I. S.; GRIDNEV, A. A. Laboratory Synthesis of Ferrous Bromide. **Russian Chemical Bulletin** – Division of Chemical Science. Volume 41, Number 8, 1511-1512, 1993.

NEVES, C. F. C. N.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, pp. 622-628, 2005.

O’BRIEN, M. **Catalytic Oxidation of Sulfides in Biogas, Ventilation Air and Wastewater Streams from Anaerobic Digesters**. Food Industry Environmental Conference, USA, pp. 1 –13, 1991.

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 de Mestrado). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PECORA, V.; FIGUEIREDO, N. J. V.; COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G. **Biogás e o Mercado de Créditos de Carbono**. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008. Rio de Janeiro, set. 2008.

PEISINO, A. L. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural** – Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**, Guanabara Dois, 5^a edição, tradução de Horácio Macedo, Luiza M. Barbosa e Paulo Emídio de F. Barbosa. Rio de Janeiro, 1980.

PRADO, M. A. C. e CAMPOS, C. M. M. Produção de Biogás no Tratamento dos Efluentes Líquidos do Processamento de Coffea arabica L. em Reator Anaeróbico UASB para o Potencial Aproveitamento na Secagem do Café. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 938-947, maio/jun., 2008.

PRICE, E. C., CHEREMISINOFF, P. N. **Biogas – Production and utilization**. New York, NY: Ann Arbor Science, 1995.

PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás**. Coordenador: Sérgio Túlio Cassini. Rede Cooperativa de Pesquisas. Instituições Participantes: UFES, UEPB, SANEPAR, UFMG. UFSC, UNICAMP. Vitória – ES, 2003.

RAVAGNANI, A. T. F. S. G. **Modelagem Técnico-Econômica de Sequestro de CO₂ considerando Injeção em Campos Maduros** – Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.

SASAKI, K. **Carbon Sequestration Technology** – Current Status and Future Outlook, IEEJ Publication, March 2004.

SHINABE, K.; OKETANI, S.; OCHI, T; KANCHANATAWEE, S; MATSUMURA, M. Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 5, pp. 209–217, 2000.

SILVA FILHO, L. F.; **Avaliação da Remoção de Sulfeto de Hidrogênio do Gás Natural em uma Coluna de Absorção** – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson. São Paulo-SP, 2008.

TIPPAYAWONG, N. e THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, 4531-4535, 2010.

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**, v. 29, pp. 142–151, 2005.

WANG, D.; TEO, W.K.; LIB, K. Selective removal of trace H₂S from gas streams containing CO₂ using hollow fibre membrane modules/contractors. **Separation and Purification Technology**, v. 35, pp. 125–131, 2004.

WUBS, H. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates of EDTA and HEDTA in Aqueous Solution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32, p. 2580 – 2594, 1993.

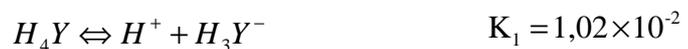
ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost**. 2003. 120f. Thesis (Master of Science). Faculty of the Graduate School of Cornell University, Cornell, 2003.

O papel do biogás na matriz energética do Brasil, 2007. Disponível em www.ecopress.org.br. Acesso em abril de 2010.

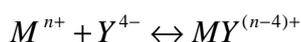
Definição e Fundamentos do Biogás. Disponível em www.homologa.ambiente.sp.gov.br. Acesso em junho de 2010.

ANEXO I

As várias espécies de EDTA são frequentemente abreviadas por H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} . Segundo SKOOG *et al.* (2008), o equilíbrio do EDTA é dado por:



Em geral, é possível escrever a reação do ânion EDTA com um íon metálico Mn^+ como:



Para o Ferro, tem-se:



Esta complexação é de alta estabilidade, resultante de uma estrutura semelhante a uma gaiola, pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente.

Cálculo da Concentração de Fe/EDTA para EDTA em Excesso

A partir da Equação (1) e considerando a reação direta como S_1 e a reação inversa como S_2 , tem-se, então, que a constante de formação do complexo Fe^{2+} /EDTA é:

$$K_{FeY} = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]} \quad (2)$$

Para analisar uma reação com EDTA em excesso é preciso observar a influência de cada espécie de EDTA formada, conforme o equilíbrio citado anteriormente. Para o cálculo da concentração da espécie Y^{4-} tem-se a equação:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad (3)$$

Em que α_4 é a concentração relativa de equilíbrio da base conjugada Y^{4-} e C_T é a concentração molar de EDTA não complexado. Logo:

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 C_T \quad (4)$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = [EDTA]_0 - [FeY^{2-}] \quad (5)$$

Assim, a fração da concentração total de EDTA na forma Y^{4-} (α_4), que é função apenas do pH, é dada por:

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (6)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{(10^{-pH})^4 + K_1 (10^{-pH})^3 + K_1 K_2 (10^{-pH})^2 + K_1 K_2 K_3 (10^{-pH}) + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (7)$$

Assim, obtém-se o gráfico exposto na Figura 1, que representa a fração da concentração total de Y^{4-} em função do pH.

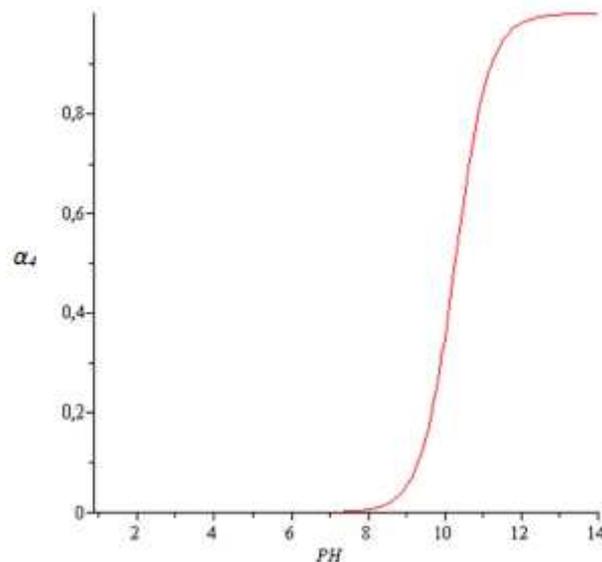


Figura 1- Fração da concentração total de Y^{4-} em função do pH.

Substituindo a Equação (4) na Equação (2), obtém-se:

$$K_{FeY} \alpha_4 = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}]C_T} \quad (8)$$

Com o equilíbrio estabelecido em (1), tem-se que todo o ferro adicionado pode ser representado por:

$$[Fe]_0 = [FeY^{2-}] + [Fe]_{S_2} \quad (9)$$

Em que $[Fe]_{S_2}$ é o Ferro resultante da reação inversa (S_2).

$$[FeY^{2-}] = [Fe]_0 - [Fe]_{S_2} \quad (10)$$

Como a razão estequiométrica da reação (1) é 1:1, a partir da Equação (5) e da Equação (10), obtém-se:

$$C_T = [EDTA]_0 - [Fe]_0 + [Fe]_{S_2} \quad (11)$$

$$K_{FeY}\alpha_4 = \frac{[Fe]_0 - [Fe]_{S_2}}{[Fe]_{S_2} C_T} \quad (12)$$

Substituindo (11) em (12), tem-se:

$$K_{FeY}\alpha_4 = \frac{[Fe]_0 - [Fe]_{S_2}}{[Fe]_{S_2} ([EDTA]_0 - [Fe]_0 + [Fe]_{S_2})} \quad (13)$$

Em um pH definido (7,5) é possível encontrar o valor da única incógnita ($[Fe]_{S_2}$) na Equação (13). Para valores constantes de $[Fe]_0$ e diferentes valores de $[EDTA]_0$ observa-se que a reação inversa tem pouca influência na complexação do Fe^{2+} /EDTA. Aferiu-se isto diante de cálculos com a Equação (13), conforme apresentado na tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 - Cálculo da influência da reação inversa com excesso de EDTA.

VOLUME (L)	n (Fe) ₀	n (EDTA) ₀	n (Fe) _{S₂}	n (Fe/EDTA)
1	0,0281	0,1800	5,220 E-13	0,0281
1	0,0281	0,1000	1,103 E-12	0,0281
1	0,0281	0,0500	3,625 E-12	0,0281

Com praticamente todo o ferro sendo complexado, optou-se pela redução do complexante na síntese do catalisador. Esta redução foi feita de 0,1799 mol/L para 0,10 mol/L evitando desperdício do agente complexante, mas mantendo-o em excesso para garantir a total complexação e favorecer, também, a cinética da reação.

A partir destes resultados pode-se calcular, pela Equação (10), a concentração de ferro complexado. No entanto, conforme a rota de síntese parte-se de duas etapas: uma com o Fe como reagente limitante na síntese do sal de Fe^{2+} ; e a outra que é a preparação da solução de EDTA. Assim, reunindo as variáveis envolvidas, a Equação (13) pode ser reescrita como:

$$K_{FeY^{2-}\alpha_4} = \frac{\frac{n_{FeEDTA}}{V}}{\left(\frac{\frac{m_{FeBr_2}}{215,65} - n_{FeEDTA}}{V} \right) \times \left(\frac{\frac{m_{EDTA}}{372,24} - n_{FeEDTA}}{V} \right)} \quad (14)$$

Na qual: m_{FeBr_2} é a massa de sal de Ferro II usada na reação; m_{EDTA} é a massa de EDTA usada na reação, $n_{Fe/EDTA}$ é o número de mols que se formam de ferro complexado e V é o volume total da solução.

Referente à reação de HBr em excesso com Fe, produzindo $FeBr_2$, tem-se:

$$m_{FeBr_2} = m_{Fe} + 2,861235 \times m_{Fe} \quad (15)$$

Na qual: m_{Fe} é a massa de Ferro usada na reação; m_{FeBr_2} é a massa máxima que pode ser obtida de $FeBr_2$ da reação; e a constante 2,861235 é obtida da seguinte equação:

$$2,861235 = \frac{2 \times MM_{Br_2}}{MM_{Fe}} \quad (16)$$

Seguindo-se a metodologia proposta, pode-se calcular a concentração final de Fe/EDTA com o auxílio das Equações (14) e (15).