

ADSORÇÃO DE H₂S UTILIZANDO CARVÃO OBTIDO DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO ATIVADO COM HCl e KOH

Rosângela Dala Possa¹, Vinícius Marcondes Formighieri², Juan Andino Shanahan³, Thiago Lourenço da Silva Rosas⁴

¹ Universidade Potiguar, Escola de Engenharia e Ciências exatas – rosangeladpossa@gmail.com

² Universidade Potiguar, Escola de Engenharia e Ciências exatas – viformighieri@gmail.com

³ Universidade Potiguar, Escola de Engenharia e Ciências exatas – shanahanjuan@gmail.com

⁴ Universidade Potiguar, Escola de Engenharia e Ciências exatas – musiclive_groove@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho tem por finalidade, aproveitar o carvão ativado, subproduto do processo de pirólise do lodo de esgoto, visando sua aplicabilidade no processo de adsorção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) presente no biogás, obtido da digestão anaeróbica de dejetos de suínos. Neste trabalho foi realizada a ativação física e química do carvão, variando o elemento ativante (HCl 7,5M e KOH 3M), e realizou-se três adsorções com sulfeto de hidrogênio comercial em leito fixo. Comparou-se o carvão ativado à 500°C por 2 horas em atmosfera de Nitrogênio (exp. 1), o carvão ativado com KOH 3M e ativação física (500°C/2 horas/N₂) (exp. 2), e por último o carvão ativado com HCl 7,5M e ativação física (500°C/2 horas/N₂) (exp.3). No experimento 1, a ruptura de adsorção ocorreu em 90 minutos completando a saturação do leito em 390 minutos. No experimento 2, a ruptura ocorreu em 180 minutos e saturou completamente em 420 minutos. O experimento 3 apresentou ruptura em 400 minutos e saturou totalmente somente após 1020 minutos. Esses resultados comprovam a eficiência da metodologia utilizada na ativação do carvão, sendo que a ativação ácida contribui de melhor forma para o aumento da área superficial específica e volume de poros do carvão. Pode-se afirmar com este estudo que o carvão pirolítico obtido da degradação térmica do lodo de esgoto é uma alternativa viável na remoção de H₂S do biogás.

Palavras-chave: Biogás, pirólise, lodo de esgoto, carvão ativado.

1. INTRODUÇÃO

O biogás obtido através da digestão anaeróbica de dejetos de suínos é uma atraente fonte de energia devido ao seu elevado teor de

metano [CIOTOLA *et al.*, 2011]. No entanto, a presença de H_2S torna o biogás altamente corrosivo, comprometendo a vida útil dos dispositivos eletromecânicos utilizados para o aproveitamento energético [MOLINO *et al.*, 2013]. De acordo com a FAO [2012] o gás sulfídrico corrói diversas partes do motor, como a câmara de combustão (bucha da biela), sistema de escape e vários rolamentos. A corrosão se intensifica por partidas frequentes, curtos tempos de funcionamento e em temperaturas baixas. O sistema de arrefecimento à água também possibilita a corrosão, pois o gás sulfídrico em contato com água forma o ácido sulfúrico.

A remoção deste componente tem por objetivo aumentar a vida útil desses equipamentos e melhorar seu desempenho energético. Vários são os mecanismos básicos que estão envolvidos para proporcionar a separação seletiva de componentes gasosos. Um dos métodos mais comuns para separação de gases é a adsorção.

A adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial do sólido devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do mesmo. Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções/misturas e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da concentração da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do sólido (o adsorvente) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo) [FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987].

A principal característica dos adsorventes é a superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa. Quanto maior a superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas. Os adsorventes comumente encontrados na literatura são: Carvão ativado, zeólitas e processo de separação com membranas.

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados. Normalmente é feito a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido da ativação utilizando vapor ou dióxido de carbono à altas temperatura (entre $700^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$). A ativação é muito importante, pois é ela que vai determinar o tamanho dos poros e a área específica. [RUTHVEN, 1984].

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o tratamento e aplicação de um novo material adsorvente (carvão obtido da pirólise do lodo de esgoto), na remoção do sulfeto de hidrogênio comercial em leito fixo.

2. METODOLOGIA

O estudo da capacidade de adsorção de H_2S foi desenvolvido utilizando o carvão do lodo do esgoto doméstico obtido do processo de pirólise na temperatura de $500^{\circ}C$. Este trabalho contemplou duas etapas, sendo a primeira a preparação e caracterização dos adsorventes; e a segunda a análise do processo dinâmico de adsorção de H_2S em leito fixo utilizando sulfeto de hidrogênio comercial.

Durante o processo da pirólise da biomassa, frações do bio-óleo permanecem



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

impregnadas no carvão, as quais são removidas na etapa de pré lavagem, utilizando diclorometano (pureza 99,5%), solvente de rápida ação de dissolução para substâncias sensíveis.

Na etapa de pré-lavagem pesou-se 10g de carvão em um Becker adicionando-se 50 ml de diclorometano. A mistura foi submetida a agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente, e em seguida, filtrada a vácuo. Este procedimento foi realizado em triplicada. Na sequência o carvão foi lavado com 100 ml de etanol etílico ($H_3C - CH_2 - OH$) e deixado sob agitação magnética por 30 minutos, na temperatura de 60°C. Essa etapa foi realizada com o intuito de remover o diclorometano do carvão. Ao final esta mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até o pH do filtrado se

aproximar da neutralidade. Após as lavagens o carvão foi seco em estufa à 100°C por 24 horas.

Para fins de comparação da capacidade de adsorção do carvão do lodo de esgoto, preparou-se três amostras. A amostra 1 foi obtida a partir do carvão pré lavado submetido somente a ativação física durante 2 horas em forno à 500°C com passagem de Nitrogênio 1 L.min⁻¹. A amostra 2 foi ativada com KOH 3M e a amostra 3 ativada com HCl 7,5M. As amostras 2 e 3 seguiram a metodologia utilizada por Nascimento [2015], conforme Figura 1.

A caracterização dos adsorventes por meio da análise textural (BET) se mostrou de fundamental importância, visto que a partir dela foi possível avaliar a estrutura dos mesmos antes e depois dos tratamentos neles realizados.

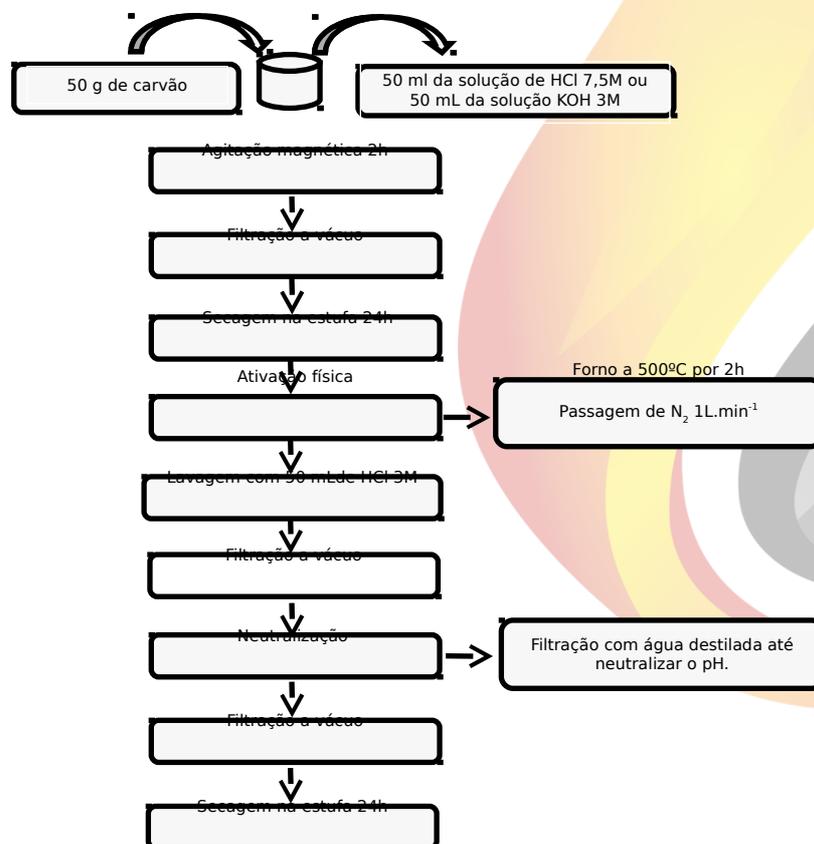


Figura 1 - Etapa da ativação química e física dos carvões.

Fonte: Adaptado de Nascimento [2015].

O estudo do processo dinâmico de adsorção de H_2S , utilizando sulfeto de hidrogênio comercial, com concentração $78,46 \text{ mg.L}^{-1}$ e balanço com Nitrogênio, consistiu em obter concentrações de H_2S na saída de um reator de leito fixo, em intervalos de 15 minutos, com o objetivo de construir a curva de ruptura do leito adsorvente.

A Figura 2 apresenta o aparato experimental. O mesmo é composto por: coleta do gás e análise (1), reator de leito fixo (2), grade para suporte do reator (3), medidor de vazão (4), válvula (5) e cilindro de sulfeto de hidrogênio (6).

O reator de leito fixo fabricado em aço inoxidável, possui 20 cm de comprimento e 4 cm

de diâmetro interno. A base superior e inferior do mesmo é composta por telas de inox para sustentar o adsorvente e prevenir o arraste das partículas. O medidor de vazão utilizado foi do tipo Intelligent Digital Flow meter da Varian Analytical Instruments.

Para medição das concentrações de H_2S na saída do reator, utilizou-se um kit portátil KBA0137 desenvolvido pela Embrapa e alfa kit[®]. Este mesmo método foi utilizado por CATAPAN *et al* [2011] e Zilotti 2012]. As análises tiveram como base o método colorimétrico, sendo a determinação do gás sulfídrico pelo método “azul de metileno” seguido de leitura em fotocolorímetro.

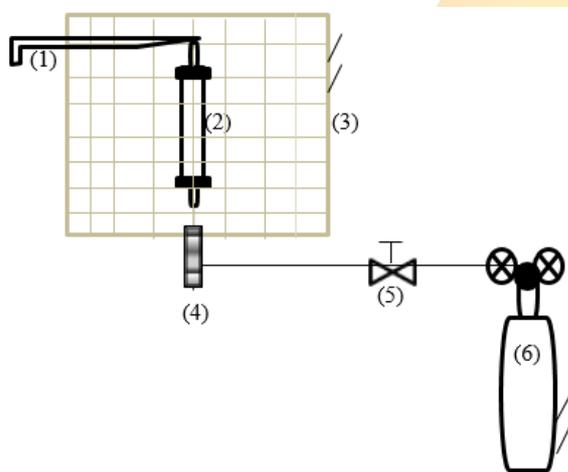


Figura 2 - Aparato experimental utilizado na adsorção dinâmica de H_2S .

Com intuito de comparar a dinâmica de adsorção de H_2S das três amostras, fez-se necessário fixar as seguintes condições de operação:

- 18,24g de massa;

- Temperatura ambiente;
- Pressão atmosférica;
- Vazão de 50 ml.min^{-1} .

Antes de iniciar os ensaios, os adsorventes foram submetidos à ativação térmica em estufa, a $T = 100^\circ\text{C}$ por 2 horas, para remover moléculas de

água. Após o resfriamento do adsorvente, o reator foi então preenchido. Em seguida, foi iniciada a alimentação do gás na base inferior do reator (fluxo ascendente), mantendo a vazão constante de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ através do controle da válvula. A cada 15 minutos foi coletado uma amostra da mistura gasosa na saída do reator para determinar a concentração de H_2S , utilizando o kit analisador. A adsorção dinâmica finalizou quando o valor da concentração do adsorvato na saída do reator se igualou a concentração na entrada, indicando a saturação do leito adsorvente.

A diferença entre o valor da concentração inicial do H_2S e a de saída avaliada no instante “t”

resultou na quantidade de H_2S adsorvida pelo leito, que permitiu construir a curva de ruptura, a qual relaciona concentração *versus* tempo de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as características texturais das amostras estudadas quanto a suas áreas superficiais específicas, volume específico total dos poros e tamanho médio dos poros, calculados a partir das isotermas de N_2 a 77K.

Tabela 1. Características texturais das amostras estudadas

Amostras	Área Superficial Específica BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Tamanho médio dos poros (Å)
1	88,4499	0.060068	27.1648
2	122.8416	0.075550	24.6008
3	248.3171	0.185888	29.9436

Observando os resultados, pode-se perceber que a área superficial e o volume de poros aumenta em ambas as amostras submetidas a ativação química. Pode-se observar que na amostra 1 ativada fisicamente, a área superficial específica encontrada foi de $88,4499\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sendo este parâmetro melhorado na amostra 2, ativada com KOH 3M que apresenta $122,8416\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e a amostra 3, ativada com HCl 7,5M apresentou maior aumento de área superficial, passando para $248,3171\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Este resultado indica a eficiência dos agentes ativantes utilizados, confirmando a

melhora nas características texturais do carvão.

Os resultados encontrados estão condizentes com trabalhos reportados na literatura. Plaza et al.[2009] ativaram com ácido sulfúrico (96%) e ácido nítrico (65%), o carvão obtido a partir da carbonização do lodo de esgoto ($T= 850^\circ\text{C}$) para uso como adsorvente de baixo de custo. Eles obtiveram $137\text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial e $0,167\text{ cm}^3/\text{g}$ de volume de poros. Jin et al. [2013] ativaram com solução saturada de KOH o carvão gerado a partir da carbonização do lodo de esgoto proveniente de efluente têxtil e obtiveram



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

carvão ativado mesoporoso com área superficial de 287 m²/g. Esses resultados, mostram também que a natureza do efluente para produção do carvão influencia em suas características. Esses autores atribuem a baixa porosidade do carvão derivado do lodo de esgoto ao baixo teor de carbono do precursor. Essa variação do efeito do processo da ativação em carvões obtidos por materiais de composições diferentes foi reportado por Li et al. [2011], Junior [2010] e Soares [2001], confirmando que embora o tratamento adequado tenha influencia na porosidade do carvão, esta propriedade assim como a eficiência da ativação são determinadas principalmente pela natureza do material precursor.

A etapa da ativação aumenta o volume total de poros dos carvões. Este parâmetro indica o volume disponível para o fenômeno de adsorção. Durante a ativação ocorre limpeza dos poros que foram produzidos no processo pirolítico, através da remoção de materiais voláteis, ocasionando aumento da acessibilidade das moléculas do adsorvato [MÉNDEZ, 2005]. No que se refere ao tamanho médio dos poros, cada amostra de carvão apresentou comportamento diferente. Segundo Nobre [2013] e Soares [2001] a formação de mesoporos é favorecida pelo aumento do grau de burn-off (relação entre massa consumida durante a ativação e a massa inicial do material), o qual provoca maior queima das paredes dos microporos, tornando-os somente um e com tamanho maior. Analisando o tamanho dos poros das amostras de

carvão, pode se afirmar, portanto, que houve um aumento do grau de burn-off da amostra 3 e uma pequena redução do grau burn-off na amostra 2. De uma maneira geral, de acordo com a IUPAC [1985] os carvões obtidos classificam-se como mesoporosos, por apresentar tamanho médio de poro entre 20 e 500 Å.

O estudo dinâmico de adsorção de H₂S permitiu avaliar a frente de adsorção das amostras 1, 2 e 3 em um reator de leito fixo, bem como o tempo de saturação do leito. O padrão geral das curvas de ruptura (Figura 3), foi obtido conforme o esperado para as amostras analisadas. A adsorção de H₂S ocorreu lentamente, evidenciando a difusão do gás nos poros do adsorvente.

Considerando saturação total do leito o instante em que a concentração de H₂S, avaliada na saída do reator (C) se iguala a concentração de H₂S na entrada do mesmo (C₀), a Figura 3 apresenta as curva de ruptura das amostras 1, 2 e 3 expressa em termos da fração molar normalizada (C/C₀) em função do tempo.

O ponto de ruptura de adsorção é o instante em que o adsorvato (H₂S) é detectado na corrente gasosa da saída do reator. Em relação às curvas de ruptura dos carvões ativados apresentadas na Figura 3 a ruptura de adsorção da amostra 1 ocorreu em 90 minutos, completando a saturação do leito em 390 minutos. Na amostra 2, a ruptura ocorreu em 180 minutos e saturou completamente em 420 minutos. A amostra 3 apresentou ruptura em 400 minutos e saturou totalmente somente após 1020 minutos.

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

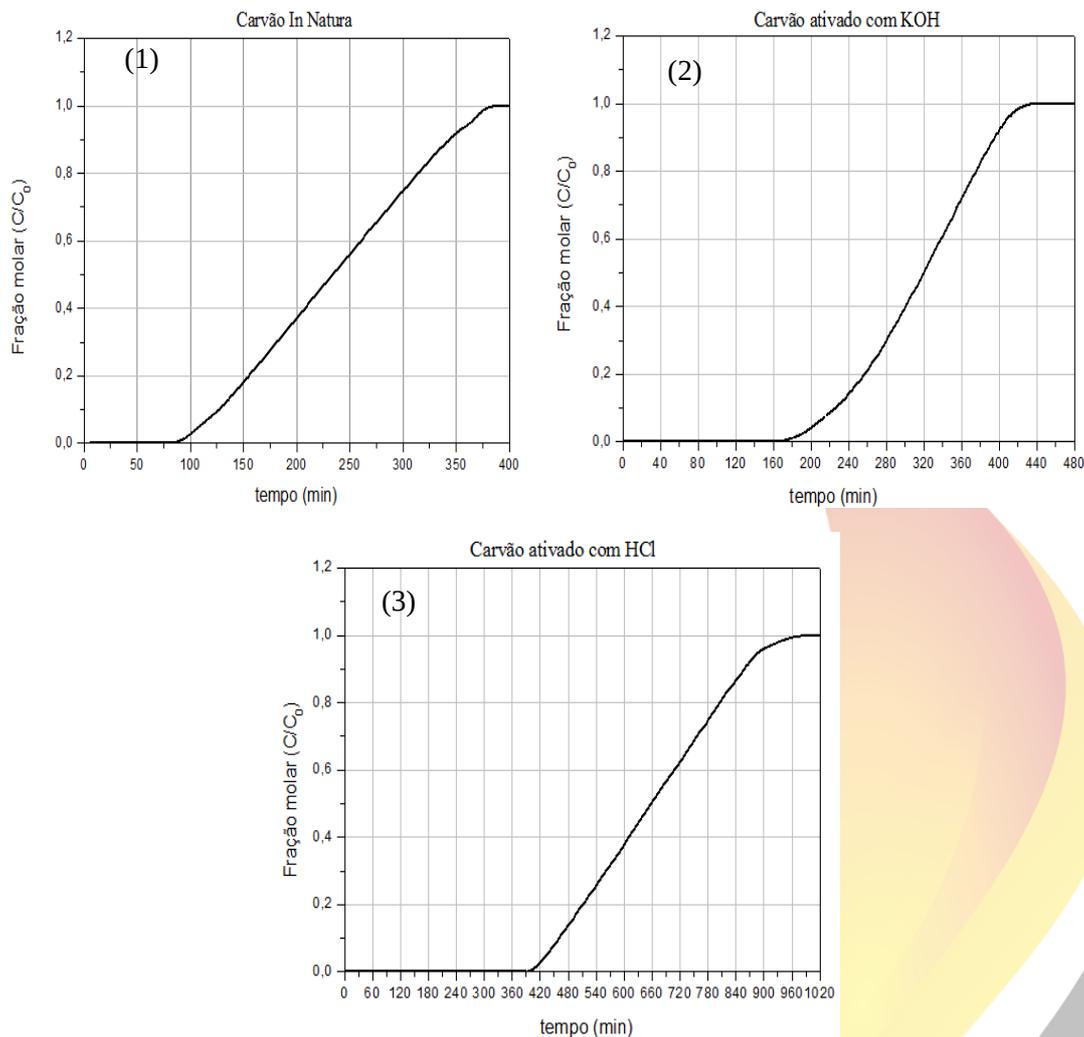


Figura 3. Adsorção dinâmica de H₂S das amostras 1, 2 e 3.

Pevida et al. [2011] reporta que a forma da curva de ruptura é determinada pelo equilíbrio de adsorção e está relacionada com a dispersão axial e com os efeitos da resistência da transferência de massa. As curvas de ruptura obtidas a uma dada temperatura demonstram que, quando a pressão do sistema aumenta, a zona de transferência de massa se torna mais ampla, ou seja, a transferência de massa é mais lenta devido a dispersão axial. Desta forma, a curva de ruptura

mais prolongada do carvão ativado com HCL é devido aos efeitos da dispersão axial.

Dentre as amostras estudadas, a amostra 1, possui menor área superficial e menor volume de poros, apresentando uma dinâmica de adsorção de H₂S mais limitada quando comparada às outras ativadas quimicamente.

4. CONCLUSÕES

Com este estudo pode-se concluir que a

metodologia aplicada na etapa de ativação química e física permitiu aumentar a área superficial e o volume de poros do carvão, identificando que a ativação ácida teve maior influência, aumentando seu potencial adsorptivo. Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o carvão pirolítico originado da degradação térmica do lodo de esgoto apresenta-se como alternativa eficiente na adsorção de H₂S.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao E-labora, à indústria de Doces Mirassol e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATAPAN, A; CATAPAN, D. C; CATAPAN, E. **Alternative forms of electricity generation from the biogas: An approach to the cost of generation of energy.** Custos e @gronegocio. Revista on line, volume 7, nº 1, 2011.

CIOTOLA, R.J; MARTIN, S. L. J. F. **Energy analysis of biogas production and electricity generation from small-scale agricultural digesters.** Ecological Engineering. Volume 37, (1681-1691), 2011.

FAO CORPORATE DOCUMENT REPOSITORY. **Biogas process for sustainable development.** 2012.

FIGUEIREDO, J. L; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste

Gulbenkian, 1987.

IUPAC Recommendations (1985). **Pure and Applied Chemistry.** Vol. 57, nº4, p. 603-619.

MÉNDEZ, M. O. A. **Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo.** Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MOLINO, A; NANNA, F; DING, Y. B; BRACCIO, G. B. **Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste.** Fuel, volume 103, (1003-1009), 2013.

NOBRE, J. R. C. **Produção e qualidade do carvão ativado de resíduos madeireiros de espécies do estado do Pará.** Dissertação – Programa de Pós-graduação em ciências e e tecnologias da madeira. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.

PEVIDA, C; GARCIA, S; GIL, M. V; MARTIN, C. F; PIS, J. J; RUBIEIRA, C. **Breakthrough adsorption study of a comercial activated carbono for pre-combustion CO₂ capture.** Chemical Engineering Journal, v.171, p. 549-556, 2011.

RUHVEN, D. M. In **Principles of adsorption and adsorption process.** Editora John, Wiley&Sons, New York, 1984.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão**



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ativado de celulignina. Tese - Instituto de Física.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo,
2001.

**ZILOTTI, H. A. R. Potencial de produção de
biogás em uma estação de tratamento de esgoto
de Cascavel para a geração de energia elétrica.**

Cascavel: Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, 2012. 52 p. Dissertação (Mestrado).



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br