

# Avaliação da propriedade da magnetita como agente dessulfurante quando submetida a uma corrente de biogás gerada a partir de dejetos suínos

Andrieli P. Bonfante<sup>1</sup> · José Alfredo Dallarmi da Costa<sup>2</sup>

**Resumo** O biogás representa uma fonte potencial de energia sustentável e apresenta vantagens como a obtenção de energia limpa a partir do tratamento de resíduos orgânicos e na sua utilização como substituto aos combustíveis fósseis. Em geral, é composto principalmente por metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros elementos em quantidades reduzidas como o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). O H<sub>2</sub>S constitui-se como seu principal contaminante uma vez que este reduz a vida útil das instalações da usina. Nesse sentido, o biogás deve apresentar níveis de pureza que viabilize sua utilização. O presente trabalho pretende avaliar a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) como material alternativo na dessulfuração. Os testes foram conduzidos em escala piloto, em uma coluna de leito fixo com 100 mm de diâmetro e 800mm de comprimento, preenchida com diferentes alturas do material, em uma usina localizada na cidade de Pomerode-SC. A comprovação das propriedades dessulfurantes da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram realizadas através das análises gravimétrica, MEV, BET, FRX e DRX. Os resultados demonstraram que a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta propriedade dessulfurante. A máxima taxa de remoção foi de 9,02 mgH<sub>2</sub>S/min e 26% de eficiência, correspondente ao teste 3, com 30cm de leito e velocidade espacial de 900 h<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave** · Biodigestão · Sulfeto de Hidrogênio · Dessulfuração · Coluna de leito Fixo

✉ <sup>1</sup>andrielipedrosobonfante@gmail.com

✉ <sup>2</sup>jdc@unesb.net

## 1 Introdução

A demanda global por energia, bem como o aumento da produção e de consumo vem se expandindo rapidamente devido ao crescimento da população. Hoje um dos principais desafios enfrentados pela sociedade moderna é promover uma gestão adequada dos resíduos e efluentes gerados nos processos produtivos. Os resíduos compostos por materiais orgânicos está se destacando como uma fonte significativa de contaminação ambiental, uma vez que, quando não destinados ao tratamento adequado, tornam-se uma considerável fonte de emissão de gases causadores do efeito estufa (FEAM;FIEMG 2015). Além dos resíduos orgânicos, outro contribuinte de emissões de gases do efeito estufa na atmosfera são os combustíveis fósseis. Sabendo que os combustíveis fósseis são limitados e considerando que sua utilização causa danos ao meio ambiente, esforços devem ser orientados na busca de novas fontes de energia (CRISTIANO, 2015).

Nesse sentido, a digestão anaeróbia apresenta-se como um recurso chave para o gerenciamento de resíduos e efluentes orgânicos em biogás. Além de associar, ao mesmo tempo, o tratamento adequado à geração de energia renovável como uma alternativa à energia proveniente de combustíveis fósseis (FEAM; FIEMG, 2015).

O biogás é produzido a partir da biodegradação da biomassa proveniente de resíduos agrícolas, industriais e urbanos, na ausência de oxigênio e na presença de microrganismos anaeróbios (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010). A composição e conteúdo energético do biogás podem variar de acordo com o material orgânico e o processo pelo qual o mesmo é produzido (ZANETTE, 2009). De modo geral é composto principalmente por CH<sub>4</sub> (50% -75% em vol) e CO<sub>2</sub> (25% - 45% em vol) além de pequenas quantidades de água, H<sub>2</sub>S, nitrogênio e oxigênio (CIDADES, 2010). Sua utilização pode estar direcionada à geração de energia elétrica, térmica e também para produção do biometano como alternativa ao gás natural, todavia, seu uso torna-se limitado pela presença do H<sub>2</sub>S que, apesar de estar presente no biogás

em menor quantidade, é o seu principal contaminante (FEAM; FIEMG, 2015; HAAS, 2013).

O H<sub>2</sub>S é um gás tóxico com odor característico de ovo podre (SEADI et al., 2008). Além do odor desagradável, esse gás é responsável pela corrosão dos equipamentos de cogeração de energia e de outras instalações da usina, uma vez que o vapor contido no biogás combina-se com o H<sub>2</sub>S originando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (OSORIO; TORRES, 2009; CIDADES, 2010). A produção do biogás pela digestão de dejetos de animais com outros substratos pode conter vários níveis de H<sub>2</sub>S, dependendo da composição da matéria orgânica pode variar entre 100 à 10.000 ppm (NICOLAS ABATZOGLOU; STEVE BOIVIN, 2009). Geralmente, a fermentação de dejetos e resíduos de alimentos apresenta concentrações típicas na faixa de 2.000 - 6.000 ppm de H<sub>2</sub>S no biogás (SCHIEDER et al., 2003).

A concentração de H<sub>2</sub>S permitida no biogás varia em função do nível exigido pelo tipo de aproveitamento, seja para o uso como combustível em caldeiras, fornos, geração de eletricidade, cogeração, gás natural ou como combustível veicular (FEAM; FIEMG, 2015; PETERSSON; WELLINGER, 2009). Para queima em caldeiras, recomenda-se que o nível de H<sub>2</sub>S esteja abaixo de 1.000 ppm (PERSSON et al., 2006), e quando o biogás é aplicado na produção combinada de calor e eletricidade a concentração permitida deve ser de 250 ppm (WEILAND, 2010). Para usos específicos, como biometano, por exemplo, faz-se necessário atender às exigências de monitoramento do gás, conforme a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelecidas na Resolução ANP nº8/2015 (CIDADES, 2016). O conteúdo de H<sub>2</sub>S exigido conforme a Resolução para injeção de biometano na rede de gás natural não deve ultrapassar níveis acima de 10 ppm.

De acordo com suas diferentes vias de utilização e conforme suas qualificações técnicas exigidas, diferentes métodos de dessulfuração podem ser aplicados. As técnicas de remoção do H<sub>2</sub>S podem ser realizadas por meio de processos químicos, físicos ou biológicos e dependendo do método essa remoção pode ocorrer durante ou após a digestão anaeróbia (NAGELE et al., 2017; RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Frequentemente são utilizadas combinações como por exemplo, um processo biológico para limpeza grosseira do gás bruto e adsorção para limpeza final, uma vez que é difícil de conseguir baixas concentrações de H<sub>2</sub>S somente com um procedimento de dessulfuração (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A dosagem de ar e adição de cloreto de ferro no biodigestor são procedimentos que removem o H<sub>2</sub>S

durante a digestão. Sabe-se que a adição de cloreto de ferro (FeCl<sub>2</sub> ou FeCl<sub>3</sub>) no biodigestor leva a formação de partículas de sulfeto de ferro (FeS) (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Por este método, os níveis de H<sub>2</sub>S a partir de 2.000 ppm podem ser reduzidos a aproximadamente 100 ppm, porém, em contrapartida, apresenta um custo operacional elevado devido ao valor do cloreto de ferro (PERSSON, 2003; WHEELER et al., 1999).

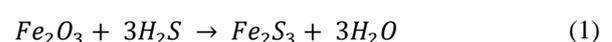
O processo de dosagem de ar no biodigestor converte o H<sub>2</sub>S em enxofre elementar pela ação de bactérias presentes no biodigestor (CIDADES, 2010). Devido ao conteúdo de H<sub>2</sub>S que pode variar no biodigestor, a dosagem de ar na maioria das vezes é imprecisa e conduz à diluição do biogás pelo gás N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, implicando em uma menor qualidade do biogás. Uma vez que a injeção é imprecisa é necessário incluir mais um passo de limpeza para assegurar a qualidade do biogás (NAGELE et al., 2017).

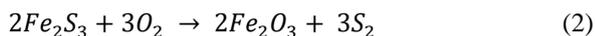
Atualmente, a adsorção é a tecnologia mais comum aplicada quando se deseja obter baixos níveis de H<sub>2</sub>S. O carvão ativado, sílica, alumina e alguns óxidos metálicos estão dentre os adsorventes comerciais utilizados para a dessulfuração do biogás à temperatura e pressão ambiente (MESCIA et al., 2011).

A adsorção em óxido de ferro apresenta eficiência de remoção superior à 99% (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). Hoje, o processo de esponja de ferro é um dos métodos mais conhecidos no processo de dessulfuração, este, utiliza um adsorvente a base de óxido de ferro revestido em um material de suporte tradicionalmente constituído por aparas de madeira (CHEROSKY; LI, 2013).

Atualmente óxidos de ferro revestidos em diferentes materiais de suporte, tais como resíduos de jardim (CHEROSKY; LI, 2013), fibras de coco (HASAN; EFFENDI, 2015), esterco seco (ZICARI, 2003) e outros materiais não especificados foram desenvolvidas em estudo de remoção de H<sub>2</sub>S.

O principal óxido de ferro utilizado na dessulfuração do biogás é a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que pode ser encontrada em diferentes materiais, como na palha de aço, cavacos e limalha de ferro (MERCADO, 2010; NICOLAS ABATZOGLOU; STEVE BOIVIN, 2009). Neste processo, o óxido de ferro reage com H<sub>2</sub>S formando sulfeto de ferro (FeS) conforme Reação 1 (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011). É possível prolongar a vida do leito através da adição de ar/oxigênio formando enxofre elementar e regenerando assim, o óxido de ferro de acordo com a Reação (2) (ZICARI, 2003).





Estudos que utilizam hematita ( $Fe_2O_3$ ) como material adsorvente são encontrados na literatura principalmente para a remoção de  $H_2S$  presente no biogás. Cristiano (2015) utilizou pellets de  $Fe_2O_3$  (>80%) nanoestruturado em uma coluna com diferentes diâmetros (1,5 e 3 cm) para remover  $H_2S$  em uma corrente de gás sintético, à uma concentração inicial de 200ppm de  $H_2S$  e velocidades espaciais entre 1.250 a 4.500  $h^{-1}$ . Os resultados demonstraram que o uso de velocidades espaciais inferiores e iguais a 2.500  $h^{-1}$  obtiveram eficiências de remoção superiores a 99%. Já Mercado (2010) utilizou uma coluna preenchida com várias camadas de  $Fe_2O_3$  (>98%) em uma corrente de biogás gerada a partir de esgoto sanitário tendo como resultado uma eficiência de remoção de 99%, atingindo 0,2 ppm de  $H_2S$  para concentrações afluentes de  $H_2S$  na ordem de 2.000 ppm. Em estudo de adsorção realizada por Becker (2013) a máxima capacidade de adsorção observada foi de 0,233  $mgH_2S.g^{-1}$  com uma velocidade linear de 5  $cm.s^{-1}$  e altura de leito adsorvente de 30 cm. O teste foi realizado partir de uma mistura de gás sintético, composta por 200 ppm de  $H_2S$  utilizando  $Fe_2O_3$  granular (98%).

Atualmente, no Brasil são poucas as alternativas de baixo custo para purificação de biogás no mercado. O desenvolvimento de tecnologias e, ou processos para prover o seu aproveitamento podem contribuir com o aumento de seu uso (MACHADO et al., 2015). Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar se a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) apresenta propriedade dessulfurante quando submetida a uma corrente de biogás gerado em um biodigestor alimentado por dejetos de suínos.

## 2 Materiais e Métodos

A avaliação da propriedade dessulfurante foi realizada em uma coluna de leito fixo em escala piloto recheada com  $Fe_3O_4$  suportada em maravalha (lamínulas de madeira). Uma corrente de biogás foi desviada de um biodigestor de dejetos suínos para a realização dos ensaios.

### 2.1 Planta piloto

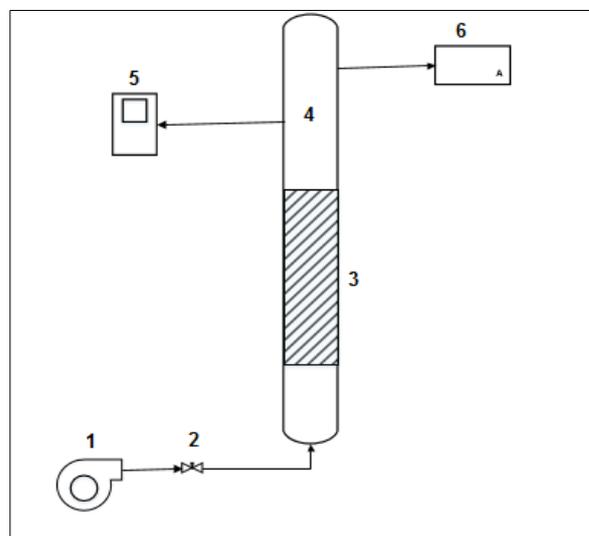
O sistema experimental foi instalado em uma propriedade rural localizada em Pomerode – SC que conta com um biodigestor de capacidade de 2.000  $m^3$  onde converte a matéria orgânica proveniente de dejetos

suínos em biogás para geração de energia elétrica e biofertilizante.

### 2.2 Descrição do Sistema Piloto

O desempenho do  $Fe_3O_4$  na dessulfuração foi avaliado a partir de testes em uma coluna de leito fixo. O sistema piloto é composto por uma coluna PVC com 100 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento. O fluxo de gás na entrada da coluna foi ajustado através de um registro localizado na parte inferior da coluna. A concentração de  $H_2S$  de entrada e saída foi determinada por um aparelho medidor de gases (Landatec -Multitec 540) com faixa de medição de 0 - 2.000 ppmv ( $\pm 10$  ppmv) em tempo real. Este equipamento realiza ainda a medição de concentrações, em percentagem de volume, de metano, dióxido de carbono e oxigênio. Para a aferição das vazões foi utilizado um anemômetro (Instrutherm -TAD 500) que mediu a velocidade do biogás na saída da coluna com faixa de medição de 0,3 – 45,0 m/s ( $\pm 0,03$  m/s). As alturas do leito submetidas aos testes foram aferidas com o auxílio uma régua em escala milimétrica.

A figura 1 apresenta o esquema da unidade piloto desenvolvido para a realização dos ensaios de dessulfuração:



**Fig.1** Esquema da unidade piloto. Componentes principais: (1) Ventilador de ar; (2) Controlador de vazão; (3) Leito; (4) Coluna de Leito Fixo; (5) Detector de Gases; (6) Anemômetro.

### 2.2 Preparação e Caracterização do leito

A preparação do leito foi realizada através da mistura do  $Fe_3O_4$  em pó com a maravalha. As proporções dos componentes foram quantificadas em uma balança

analítica digital ( $\pm 0,1$  mg). O leito obtido foi denominado de Magnosorb (MS).

Para melhor entendimento das propriedades dessulfurantes do MS foram realizadas as caracterizações da sua estrutura superficial e da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Zeiss – Evo MA 10), a 10,0 kV. A área superficial e o volume total dos poros foram determinados a partir da isoterma de adsorção de  $N_2$  (Quantachrome – Nova 1200e) e a composição química da  $Fe_3O_4$  bem como seu teor de pureza foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) (XFlash Technology - S2 Ranger).

### 2.3 Ensaio Pré-Operacional

Foram realizados testes iniciais com a coluna preenchida de MS com o objetivo de ajustar as alturas de leito em função da capacidade do ventilador, responsável pelo fluxo de ar na coluna de teste.

Os ensaios fluidodinâmicos permitiram definir os seguintes parâmetros de controle: altura de leito de 2,5,5,10,15, 20 e 25 cm de MS em diferentes condições de vazões.

### 2.4 Startup da Planta Piloto

Os experimentos ocorreram à temperatura ambiente de  $23^\circ C (\pm 0,02^\circ C)$  e à pressão constante de 1 atm. Os dados referentes a concentração de entrada foram medidos no início de cada teste. A concentração de entrada e saída de  $H_2S$  foram analisadas a cada 2s de teste.

Os primeiros testes foram realizados numa altura de leito de 5 e 10 cm de leito, com velocidades de gás entre 1,8 e 1,3 m/s resultando em diferentes velocidades espaciais e tempo de retenção segundo as equações 1 e 2 respectivamente.

A velocidade espacial ( $h^{-1}$ ) é obtida pela relação entre a vazão de operação do gás (L/h) e o volume do leito (L) conforme a Equação 1 (MONTELEONE et al., 2011).

$$ve = \frac{Qg}{V_l} \quad (1)$$

onde:  $ve$  = velocidade espacial ( $h^{-1}$ );  $Qg$  = vazão de alimentação do gás (L/h) e  $V_l$  = volume do leito MS (L).

O tempo de retenção ( $tr$ ) é obtido pelo inverso da velocidade espacial (CRISTIANO, 2015).

$$tr = \frac{1}{ve} \quad (2)$$

#### 2.4.1 Etapa Operacional da Planta Piloto

As condições experimentais para os testes operacionais foram definidas com base nos dados obtidos durante a Startup. Foram realizados testes com alturas de 10, 20 e 30 cm de leito com velocidades entre 0,3 e 0,5 m/s, sendo que o teste com altura de 30cm de leito e velocidade de 0,3 m/s foram feitos em triplicatas.

### 2.5 Avaliação da propriedade de dessulfurante do MS

A avaliação do MS na dessulfuração foi obtida em cada teste considerando o cálculo da sua eficiência de remoção e o balanço de massa de  $H_2S$ .

A eficiência de remoção de  $H_2S$  (%) foi determinada, de acordo com a Equação 3 (NAGELE et al., 2017):

$$E\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

onde:  $E\%$  = Eficiência de remoção de  $H_2S$  (%);  $C_0$  = concentração inicial de  $H_2S$  (ppmv) e  $C$  = concentração de saída de  $H_2S$  (ppmv).

O balanço de massa global de  $H_2S$  no leito foi determinado a partir dos dados da vazão e da concentração de entrada e saída do gás na coluna no intervalo de tempo correspondente. A taxa de  $H_2S$  retida no leito foi calculada conforme a Equação 4:

$$(H_2S)_A = (H_2S)_R + (H_2S)_S \quad (4)$$

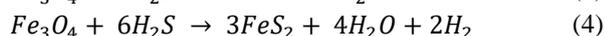
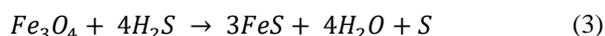
onde:  $H_2S_A$  = vazão mássica de alimentação do gás (g/min);  $H_2S_R$  = vazão mássica de gás retido (g/min);  $H_2S_S$  = vazão mássica de saída do gás (g/min).

#### 2.5.1 Validação da propriedade de dessulfurante do MS testado

Para confirmar as propriedades dessulfurante do MS foram realizadas análise gravimétrica segundo a norma ABNT NBR 8295:1983 e FRX do MS Virgem e Saturado com o objetivo de quantificar o percentual de enxofre retido.

## 2.6 Estequiometria do processo de dessulfuração

Duas reações são propostas por Bertness, Chilingarin e Al-Bassam (1989) envolvendo o  $Fe_3O_4$  durante o processo de dessulfuração. A equação descreve a reação da  $Fe_3O_4$  com  $H_2S$  resultando na formação de  $FeS$ , enquanto a equação 4 descreve a formação do dissulfeto de ferro, a pirita ( $FeS_2$ ).



### 2.6.1 Caracterização do MS saturado

A composição química MS virgem e saturado foi determinada pela técnica de difração de raios X (DRX) (Shimadzu- XDR6000) com o objetivo de validar a equação que melhor descreve o processo de dessulfuração.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1 Preparação e Caracterização do MS

A tabela 1 apresenta a composição do MS utilizado nos testes.

**Tabela 1.** Composição do MS

Componentes	% (p/p)
$Fe_3O_4$	51
Maravalha	49

Segundo Wang et al. (2014) a área superficial elevada é uma propriedade essencial dos materiais como agente dessulfurante, uma vez que, maiores áreas superficiais propiciam o aumento na capacidade de remoção de  $H_2S$  devido a disponibilidade de mais sítios ativos para a reação entre o gás e o leito. Os valores da área superficial e volume total de poros obtidos pela análise BET do MS estão expostos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Análise obtidas a partir da isoterma de adsorção  $N_2$  do MS.

Área superficial ( $m^2/g$ )	Volume total de Poros ( $cm^3/g$ )
0,373	$7,440 \times 10^{-4}$

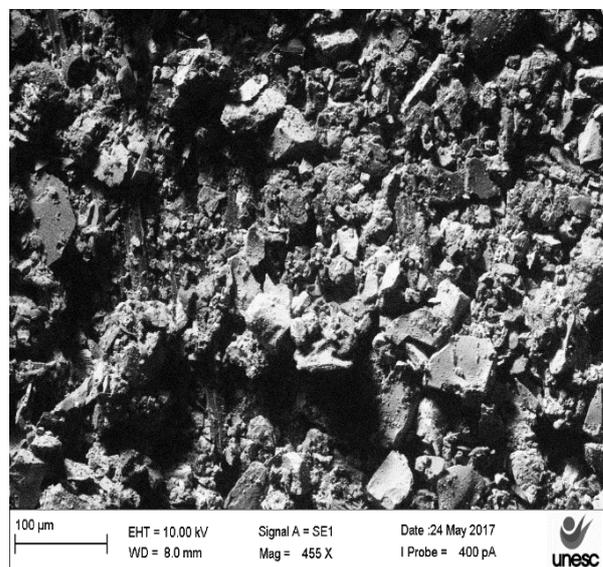
**Tabela 3.** Análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raio X

Material	$SiO_2$ %	$Al_2O_3$ %	$K_2O$ %	$Na_2O$ %	$Fe_3O_4$ %	$TiO_2$ %	$CaO$ %	$MgO$ %	$Mn_2O_3$ %	$P_2O_5$ %	$SO_3$ %
$Fe_3O_4$	3,07	<0,33	0,08	0,32	79,45	2,07	5,94	4,73	0,54	0,83	2,64

A área superficial do MS é inferior aos materiais a base de óxido de ferro que foram utilizados nos processos de dessulfuração, o que provavelmente impacta na sua capacidade de retenção de enxofre, mas, não inviabiliza a avaliação qualitativa da propriedade dessulfurante da  $Fe_3O_4$ . Na literatura, são encontradas áreas superficiais BET entre 20 e 72  $m^2/g$  (BECKER, 2013; CRISTIANO, 2015).

Na Tabela 3 as análises químicas por FRX do  $Fe_3O_4$  apresentaram um teor de  $Fe_3O_4$  de 79,45% (p/p) e 20,55% (p/p) de impurezas. O teor de  $Fe_3O_4$  obtido é levemente inferior aos citados na literatura que registram teores superiores a 80% (BECKER, 2013; CRISTIANO, 2015; MERCADO 2010). Esta condição não interfere significativamente nos testes, uma vez que o objetivo do mesmo busca avaliar qualitativamente se a  $Fe_3O_4$  apresenta propriedade dessulfurante.

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas por MEV ampliada 455 vezes. Observou-se a presença de partículas de  $Fe_3O_4$  de tamanho e forma irregulares inferiores a 100  $\mu m$  revestidas por toda superfície da maravalha. A análise de BET indica que há poucos poros no MS apresentando concordância com as micrografias obtidas pelo MEV.



**Fig.3** Micrografias do MS obtidas por MEV, com ampliação de 455x

### 3.2 Ensaio Pré-Operacional

O ensaio pré-operacional mostrou que o leito de MS deve possuir uma altura mínima de 5cm para evitar arraste do MS na coluna quando submetido a velocidades superiores a 1,6 m/s.

### 3.3 Startup da Planta Piloto

As velocidades espaciais e o tempo de retenção obtido durante o teste de dessulfuração do H<sub>2</sub>S em MS com aplicação de diferentes condições experimentais estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Desempenho da retenção de enxofre

A (cm)	v (m/s)	ve (h <sup>-1</sup> )	tr (s)	Co (g/m <sup>3</sup> )	C (g/m <sup>3</sup> )
5	1,8 ± 0,03	32400	0,1	0,89 ± 10	0,89 ± 10
10	1,3 ± 0,03	11700	0,3	0,91 ± 10	0,91 ± 10

A: Altura do MS ; v: Velocidade do gás; ve: Velocidade espacial ; tr: Tempo de retenção; Co: Concentração inicial de H<sub>2</sub>S; C: Concentração final de H<sub>2</sub>S

Através da tabela 4 observou-se que não ocorreu retenção de enxofre para as alturas de MS de 5 e 10cm, a razão para isto pode estar relacionada com a velocidade espacial aplicada. Segundo Liang, Zhang e Zheng (2014), quando o gás é submetido a uma velocidade espacial elevada faz com que o tempo de retenção não seja suficiente para que ocorra a dessulfuração do H<sub>2</sub>S antes dele deixar a coluna. Com base nisto, foram determinadas novas faixas de alturas de leito e velocidades espaciais.

#### 3.3.1 Etapa Operacional da Planta Piloto

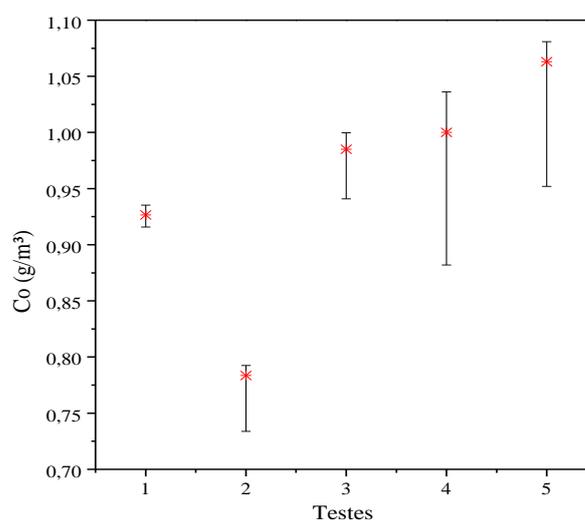
A tabela 5 apresenta as diferentes velocidades espaciais e tempo de retenção resultante dos testes 1, 2 e 3, com o objetivo de determinar o efeito desses parâmetros na capacidade de remoção do H<sub>2</sub>S.

**Tabela 5.** Parâmetros de processo da coluna de dessulfuração

Teste	v (m/s)	ve (h <sup>-1</sup> )	tr (s)
1	0,5 ± 0,03	4500	0,8
2	0,3 ± 0,03	1350	2,7
3	0,3 ± 0,03	900	4,0

As medições das concentrações de H<sub>2</sub>S da corrente de gás do biodigestor estão apresentadas na Figura 4. Observa-se que ocorreram variações devido as

condições operacionais do processo de biodigestão. Por este motivo, foi utilizado o valor médio das mesmas como concentração de entrada. No teste dois, constatou-se que houve uma queda da concentração inicial de H<sub>2</sub>S. Isto pode estar relacionado ao processo de mistura do biodigestor, já que a agitação do reator estava desligada na segunda etapa de teste, sendo retomado processo de mistura nas etapas subsequentes.



**Fig. 4** Variação da concentração inicial de H<sub>2</sub>S, 1 (Teste 1- Altura 10cm), 2 (Teste 2- Altura de 20cm), 3,4 e 5 (Teste 3, 4 e 5-Altura de 30cm), (—) Máximas e Mínimas, (\*) Médias.

Na Tabela 6 têm-se as médias das concentrações de entrada e saída dos testes utilizados para os cálculos da quantidade de H<sub>2</sub>S retida. O teste 3 mostrou uma tendência de melhor resultado na retenção de enxofre. Em função desta condição, foram realizados os testes 4 e 5 com a mesma altura de leito que apresentaram desvio padrão compatível para análise dos resultados do trabalho. Nesse sentido, as médias das triplicatas dos testes 3,4 e 5 expressas na tabela 7, foram utilizadas para análise da propriedade dessulfurante do MS em comparação aos testes 1 e 2.

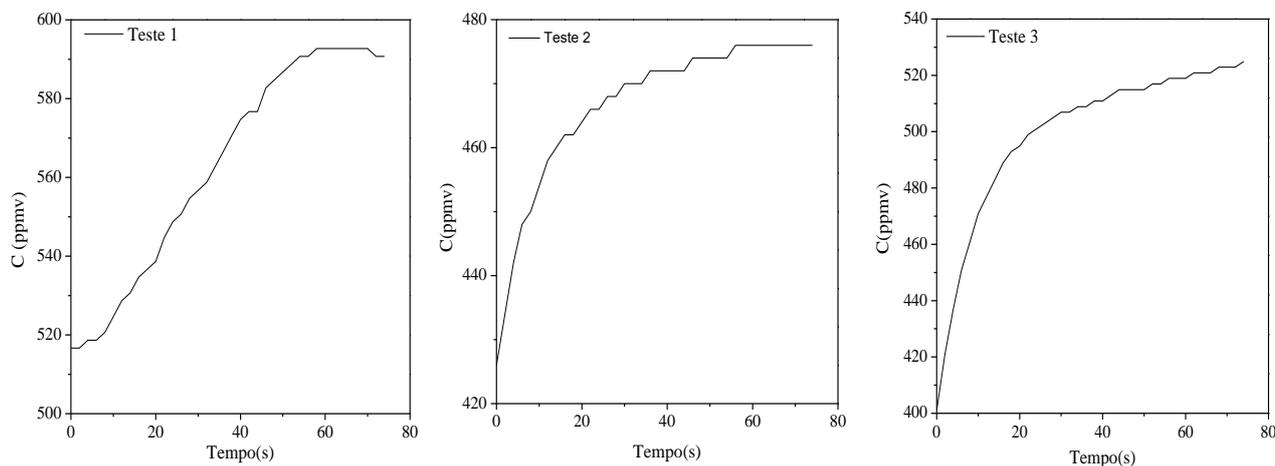
**Tabela 6.** Concentrações de H<sub>2</sub>S na Etapa Operacional

Teste	A (cm)	Co (g/m <sup>3</sup> )	C (g/m <sup>3</sup> )
		Média ± Desvio	Média ± Desvio
1	10	0,93 ± 0,01	0,79 ± 0,04
2	20	0,78 ± 0,01	0,65 ± 0,02
3	30	0,98 ± 0,02	0,70 ± 0,04
4	30	1,00 ± 0,04	0,77 ± 0,04
5	30	1,06 ± 0,03	0,81 ± 0,02

**Tabela 7.** Média das Concentrações dos testes das triplicatas.

Triplicatas	Co (g/m <sup>3</sup> ) Média ± Desvio	C (g/m <sup>3</sup> ) Média ± Desvio
Teste 3	1,02 ± 0,04	0,76 ± 0,06

Teste 3: Representação das triplicatas

**Fig.5.** Concentração final H<sub>2</sub>S ao longo do tempo, Teste 1 (10 cm), Teste 2 (20 cm), Teste 3 (30 cm).

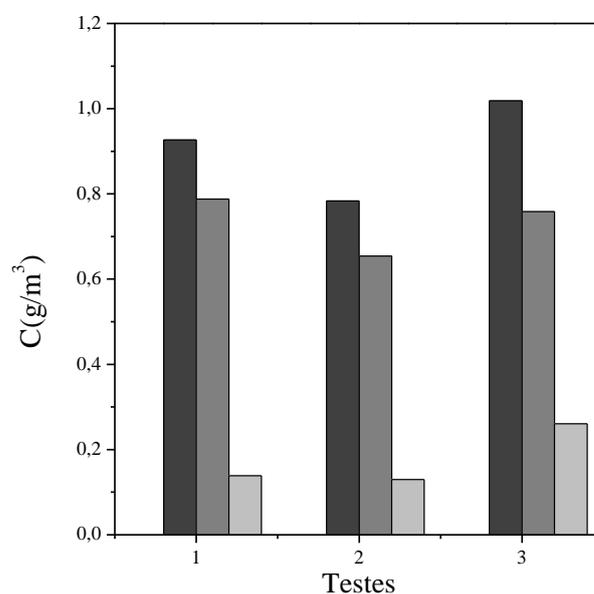
A figura 6 apresenta a capacidade média de retenção de enxofre durante os testes. Consta-se que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou propriedade dessulfurante em todos os testes.

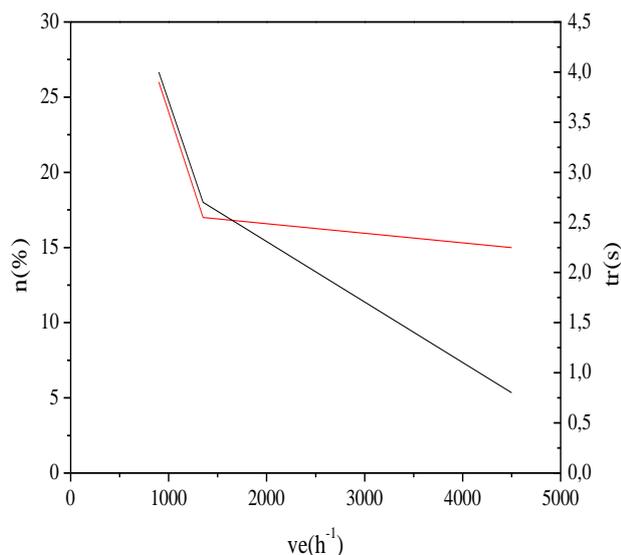
A maior remoção obtida foi de  $0,26 \pm 0,04 \text{ g/m}^3$  no teste em que foi aplicado menor velocidade espacial ( $900 \text{ h}^{-1}$ ), situação essa, verificada por Cristiano (2015) em estudo de dessulfuração utilizando óxido de ferro nanoestruturado. Segundo Tan, Ahmad, Hameed (2008) quando a velocidade espacial é alta, o tempo de retenção entre o gás e o leito passa ser insuficiente para que a superfície ativa do mesmo seja totalmente aproveitada.

Para a velocidade espacial de  $4.500 \text{ h}^{-1}$  (Teste 1) a taxa média de remoção foi de  $0,14 \pm 0,04 \text{ g/m}^3$  de H<sub>2</sub>S, este valor foi levemente maior quando comparado com o teste 2 ( $0,13 \pm 0,02 \text{ g/m}^3$ ) onde foi aplicada uma velocidade espacial foi  $1.350 \text{ h}^{-1}$ . A proximidade de retenção de enxofre do teste 1 e 2 pode ser atribuída a conformação do leito na coluna devido à natureza heterogênea do material utilizado como suporte do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, neste caso a maravilha, uma vez que o preenchimento da coluna dificilmente se dá de maneira uniforme.

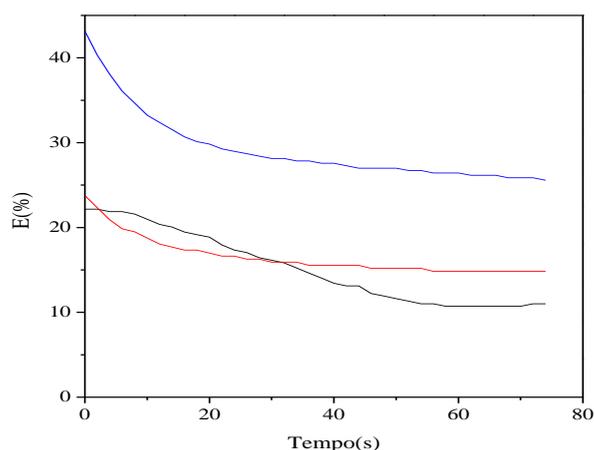
### 3.4 Avaliação da propriedade de dessulfurante do MS

Na figura 5 encontram-se identificados os intervalos de tempo em que os testes apresentaram o mesmo comportamento e que serviram de base para as avaliações deste estudo.

**Fig.6** Avaliação da capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S em diferentes velocidades espaciais, Teste1 (10 cm,  $4500 \text{ h}^{-1}$ ), Teste2 (20 cm,  $1350 \text{ h}^{-1}$ ) e Teste3 (Teste 3, 30 cm,  $900 \text{ h}^{-1}$ ). ■ Co ■ C, ■ R sendo (R) Taxa média de H<sub>2</sub>S retido.



**Fig. 7** Efeito da velocidade espacial e tempo de retenção sobre a eficiência média de dessulfurização: — n(%); — tr(s).



**Fig.8** Eficiência de Remoção ao longo do tempo de teste, — Teste 1, — Teste 2, — Teste 3.

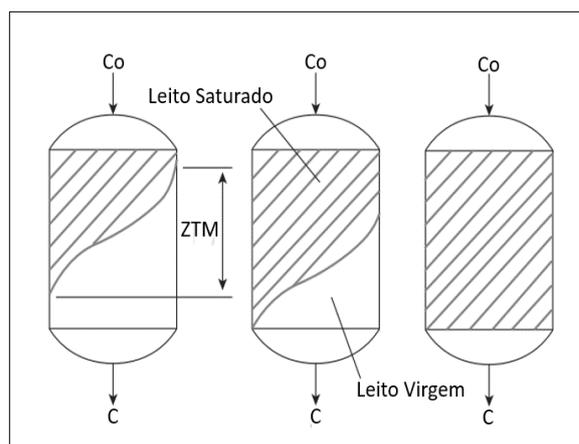
A Tabela 8 mostra o balanço de massa global para os respectivos testes. O teste 3 foi 10,54% e 97,37% superior aos testes 1 e 2 respectivamente. Os resultados apresentados pelo teste 3 confirmam o melhor desempenho da retenção conforme expostos nas figuras 6 e 7.

**Tabela 8.** Balanço de massa global dos testes.

Teste	Co (mg/min)	C (mg/min)	R (mg/min)
1	54,57	46,41	8,16
2	27,69	23,12	4,57
3	35,96	26,94	9,02

Na Figura 7 observa-se que menor eficiência de remoção obtida foi de  $15\% \pm 4\%$  para o teste de maior velocidade espacial ( $4.500 \text{ h}^{-1}$ ). A máxima eficiência de remoção observada foi de  $26\% \pm 4\%$  para velocidade espacial de  $900 \text{ h}^{-1}$  conforme já era esperado, uma vez, que tempos de retenção maiores permitem que o gás entre em contato com mais sítios ativos apresentando melhores eficiências (CRISTIANO, 2015).

A Figura 8 apresenta o decaimento da eficiência de remoção ao longo do tempo para os testes. Esse fenômeno pode ser explicado conforme o esquema da Figura 9, onde a zona de transferência de massa (ZTM) se movimenta no leito diminuindo a quantidade de material disponível ao longo do tempo de operação. Assim, enquanto o leito vai reagindo em uma determinada região, a ZTM se desloca até que leito atinja a sua capacidade total de remoção, tornando-se saturado (EDUARDO et al., 2016)



**Fig.9** Saturação do Leito ao longo da coluna (Adaptado de EDUARDO et al., 2016).

### 3.4.1 Validação da propriedade de dessulfurante do MS testado

Com o objetivo de comprovar que o material em estudo apresentou propriedades dessulfurante foi realizada análise gravimétrica e FRX conforme Tabela 9 e Tabela 10.

**Tabela 9.** Análise gravimétrica em relação ao conteúdo de enxofre das amostras.

Amostra	Elemento	% Peso Média $\pm$ Desvio
MS Virgem	S	$0,27 \pm 0,01$
MS Saturado	S	$0,35 \pm 0,04$

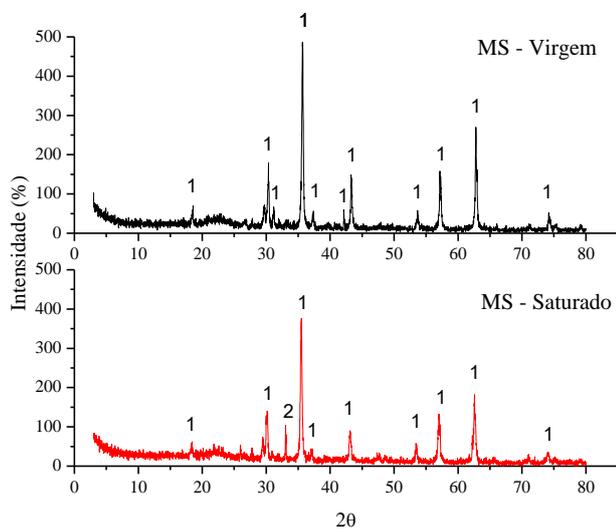
**Tabela 10.** Análise química por FRX das amostras virgem e saturada.

Material	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	CaO %	MgO %	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %
MS Virgem	3,3	<0,06	0,08	0,44	79,47	2,12	5,8	4,84	0,54	0,87	2,49
MS Saturado	3,6	<0,06	0,1	0,71	78,92	2,07	5,71	4,86	0,53	0,86	2,52

As análises Gravimétrica e FRX mostraram que ocorreu a retenção de enxofre quando comparada as amostras virgens e saturadas. Destaca-se que a amostra de MS saturada apresentou uma quantidade de enxofre 1,3 vezes maior que a amostra virgem conforme exposta na tabela 9.

### 3.5 Estequiometria do processo de dessulfuração

A técnica DRX possibilitou a avaliação dos compostos químicos presentes na amostra de MS virgem e saturada (Figura 10). Os resultados obtidos para o MS virgem após leitura em difratograma, mostraram a presença de óxido de ferro na forma de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. As impurezas do MS não foram identificadas no DRX provavelmente em função do seu limite de detecção ser menor que as identificadas no FRX.



**Fig.10** Análise de DRX referente ao — MS virgem e — MS saturado, (1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2) FeS<sub>2</sub>.

Observou-se a presença de FeS<sub>2</sub> no MS saturado indicando que o mecanismo de Reação 4 caracteriza o processo de dessulfuração em estudo. No difratograma correspondente ao MS saturado nota-se que os picos dominantes ainda continuam sendo de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> denotando-se que a saturação foi incompleta em função do tempo de exposição e da conformação do leito da coluna.

## 4 Conclusão

Diante dos testes realizados verificou-se que a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou propriedade dessulfurante. Esta por sua vez, foi confirmada, pelo balanço de massa global e pela diferença constatada na medição das concentrações de entrada e saída de H<sub>2</sub>S. Os resultados foram validados pelas análises de gravimetria e FRX, onde evidenciou-se o aumento da massa de enxofre do MS saturado quando comparado com o MS virgem. A análise de DRX comprovou que ocorreu a reação entre o H<sub>2</sub>S e o MS formando FeS<sub>2</sub> permitindo afirmar que a Equação 4 é a reação que mais representa o processo de retenção de enxofre no teste realizado.

Os melhores resultados foram obtidos nos testes de menor velocidade espacial uma vez que esta fornece melhor aproveitamento do MS devido ao maior tempo de retenção entre o gás e o leito. A máxima taxa de remoção média foi de 9,02 mgH<sub>2</sub>S/min apresentando 26% de eficiência correspondente ao teste de altura de leito de 30cm e velocidade espacial de 900h<sup>-1</sup>.

Como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se investigar processos de melhoria da eficiência de dessulfuração de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com diferentes materiais de suporte, granulometria e realizar estudo de aproveitamento do enxofre.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESC, ao Iparque a empresa EPOSS, C2C e Archea New Energy GmbH por todo apoio para o desenvolvimento desse projeto.

## 5 Referências

ANP – Agência Nacional de Petróleo, gás natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

BECKER, Hugo Rohden. **Remoção de H<sub>2</sub>S por meio de adsorção em óxido de ferro granular**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia

- Ambiental, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- BERTNESS, T. A.; CHILINGARIAN, G. V.; AL-BASSAM, M. Chapter 8 Corrosion in Drilling and Producing Operations. In: **Developments in Petroleum Science**. v. 19p. 283–317.
- CHEROSKY, P.; LI, Y. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. **Biosystems Engineering**, v. 114, n. 1, p. 55–59, 2013.
- CIDADES, M. DAS. Conceitos para o Licenciamento Ambiental de Usinas de Biogás. **Probiogás**, p. 149, 2016.
- CIDADES, M. DAS. Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização. **Probiogás**, v. 5, p. 233, 2010.
- CRISTIANO, Djema Maria. **Remoção de H<sub>2</sub>S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação do Biogás**. 2015. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: An Introduction**, ISBN 978-3-527-31841-4 .WILEY-VCH ed. Weinheim: 2008. p. 443.
- EDUARDO, P. et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. v. 21, p. 241–250, 2016.
- FEAM. Fundação Estadual do meio ambiente; FIEMG. Federação das indústrias do Estado de Minas Gerais. (2015). Guia Técnico Ambiental de biogás na agroindústria. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2015.
- GARCIA, Carolina Gil. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H<sub>2</sub>S de corrente gasosa**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento., Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- HAAS, Luiza Beatriz. **Desenvolvimento de um filtro para remoção de H<sub>2</sub>S de biogás dissertação**. 2013. 45 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia na Agricultura, Programa de Pós-graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2013.
- HASAN, M. Biogas Desulphurization by Iron Oxide Impregnated Coco Coir in Laboratory Scale Fixed Bed Reactor. p. 25–29, 2015.
- LIANG, M.; ZHANG, C.; ZHENG, H. The removal of H<sub>2</sub>S derived from livestock farm on activated carbon modified by combinatory method of high-pressure hydrothermal method and impregnation method. **Adsorption**, v. 20, n. 4, p. 525–531, 2014.
- MACHADO, N. S. et al. Remoção do Sulfeto De Hidrogênio do Biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de Suínos utilizando Óxido de ferro, Hidróxido de Cálcio e Carvão Vegetal. **Energia Na Agricultura**, v. 30, n. 4, p. 344, 2015.
- MERCADO, Álvaro Guzmán. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- MESCIA, D. et al. MSW landfill biogas desulfurization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7884–7890, 2011.
- MONTELEONE, G. et al. Deep H<sub>2</sub>S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 407–414, 2011.
- NAGELE, H. J. et al. Innovative iron salts for chemical desulphurisation in biogas processes: A comparative study on novel products. **Biochemical Engineering Journal**, v. 121, p. 181–187, 2017.
- NICOLAS ABATZOGLOU; STEVE BOIVIN. A review of biogas purification processes. **Biofpr**, v. 6, n. 3, p. 42–71, 2009.
- OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 34, n. 10, p. 2164–2171, 2009.
- PERSSON, M. et al. Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. **IEA Bioenergy**, p. 34, 2006.
- PERSSON, M. Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas. **Environmental Engineering**, p.75, 2003.
- PETERSSON, A.; WELLINGER, A. Biogas Upgrading Technologies – Developments and Innovations. **IEA Bioenergy**, p. 20, 2009.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.

Schieder, D., P. Quicker, R. Schneider, H. Winter, S. Prechtel and M. Faulstich. 2003. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: Experience with technical operation. **Water Science and Technology** 48(4): 209-212.

SEADI, T. A. et al. **Biogas Handbook**, ISBN 978- 87-992962-0-0, University of Southern Denmark, 2008.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, p. 13–28, 2008

TIPPAYAWONG,N; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 4531–4535, 2010.

WANG, L. J. et al. Design of a sorbent to enhance reactive adsorption of hydrogen sulfide. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 23, p. 21167–21177, 2014.

WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Biotechnol**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010.

WHEELER, P. et al. Biogas Upgrading and Utilisation.

**IEA Bioenergy**, p. 3–20, 1999.

ZANETTE, André Luiz. **Potencial de aproveitamento energético de biogás no Brasil**. 2009. 105f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Planejamento Energético, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro Dezembro, 2009.

ZICARI, Steven Mckinsey. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost**. 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência, Department Of Biological And Environmental Engineering, Cornell, Ithaca, 2003.