

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO FE/EDTA COMO ABSORVENTE

Djeine C. S. Maia¹
Giane G. Lenzi²
Pedro A. Arroyo¹
Laercio M. Frare³
Marcelino L. Gimenes¹
Nehemias C. Pereira¹

RESUMO: Neste trabalho foi analisada a eficiência da absorção de H₂S em solução catalítica de Fe/EDTA sintetizada em laboratório em um fluxo de biogás sintético, bem como a eficiência de absorção física de CO₂ em Fe/EDTA e posteriormente em água. O H₂S absorvido na solução catalítica participa de uma reação redox. Assim, o S²⁻ é convertido para o estado insolúvel S⁰, enquanto o cátion Fe³⁺ é reduzido para Fe²⁺. O S⁰ permanece como uma fase sólida dispersa em solução. O Fe/EDTA utilizado na absorção é filtrado para remover o enxofre sólido e regenerado para a forma Fe³⁺ com ar. Na absorção química em batelada, os resultados de remoção de H₂S do biogás indicaram que a concentração de Fe/EDTA exerce grande influência sobre a atividade catalítica. Em regime contínuo foi possível eliminar totalmente o H₂S do biogás com a solução catalítica de Fe/EDTA. Levando em consideração a absorção de CO₂ na solução de Fe/EDTA e posteriormente a absorção deste componente em água foi possível obter uma eficiência máxima de absorção de CO₂ de 90% do biogás de entrada na unidade experimental. Isto representa um acréscimo de aproximadamente 16% no poder calorífico do biogás.

Palavras-chave: Biogás, Fe/EDTA, Sulfeto de Hidrogênio, Dióxido de Carbono.

ABSTRACT: This work was devoted to investigate the absorption efficiency of H₂S into catalyst solutions of Fe/EDTA synthesized in the laboratory, in a synthetic biogas streams, as well as to investigate the physical absorption efficiency of CO₂ into Fe/EDTA and then into water. The H₂S absorbed into this catalytic solution participates in a redox reaction. Thus, the S²⁻ is converted to the insoluble state S⁰, while the Fe³⁺ cation is reduced to Fe²⁺. The S⁰ remains as a solid phase dispersed in solution. The Fe/EDTA spent is filtered in order to remove the solid sulfur and then regenerated it comes back to the Fe³⁺ form with air. In chemical absorption in batch, the results of the H₂S removal indicated that the concentration of the Fe/EDTA exerts strong influence on the catalytic activity. In steady state it is possible to totally remove the H₂S from the biogas with the Fe/EDTA catalytic solution. Considering the CO₂ absorption in the Fe/EDTA solution and lately the absorption of this component in water it was possible to obtain a maximum CO₂ absorption efficiency of 90%, which represents an increase of approximately 16% in the biogas calorific power.

Keywords: Biogas, Fe/EDTA, Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide.

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. E-mail: djeine.cr@ig.com.br, arroyo@deq.uem.br, marcelino@deq.uem.br, nehemias@deq.uem.br

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Ponta Grossa. E-mail: gianegoncalves@hotmail.com

³ Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira. E-mail: laercio@utfpr.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O biogás é produzido pela digestão anaeróbia de matéria orgânica (Esteves *et al.*, 2008). O gás resultante deste processo biológico consiste principalmente em metano e dióxido de carbono, juntamente com quantidades menores de outros gases e vapores, principalmente hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio (Makaruk *et al.*, 2010).

O metano é o principal componente do biogás, outros hidrocarbonetos combustíveis existentes no biogás não contribuem muito para o poder calorífico deste gás (Makaruk *et al.*, 2010). Deste modo, a elevada concentração de metano faz com que o biogás seja um combustível atraente (Appels *et al.*, 2008), sendo uma fonte de energia adicional que pode substituir as fontes de combustíveis fósseis. Além disso, tem um efeito positivo direto sobre a redução de gases de efeito estufa (Simeonov *et al.*, 2012).

O maior problema no uso do biogás para utilização na geração de energia elétrica é a presença do H_2S , que leva a problemas de corrosão durante a compressão do biogás. Em adição, a presença de H_2S geralmente inibe o uso direto devido às suas propriedades tóxicas, como a formação de SO_2 com a sua combustão provocando a chuva ácida (Maat *et al.*, 2005).

Por outro lado, o CO_2 está presente em grandes quantidades e é considerado um gás inerte em termos de combustão, diminuindo assim o conteúdo energético do biogás (Abatzoglou e Boivin, 2009). Sua remoção é de particular interesse para algumas aplicações do biogás como, por exemplo, a utilização como biocombustível em veículos, injeção na rede de gás natural, entre outras (Magalhães *et al.*, 2004).

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 (Leite *et al.*, 2005).

Os métodos de purificação do biogás podem ser divididos em duas categorias gerais, as que envolvem fenômenos físico-químicos e as que envolvem processos biológicos (Abatzoglou e Boivin, 2009).

No trabalho de Horikawa *et al.* (2004) experimentos foram realizados para investigar a absorção química de H_2S para purificação de biogás. Utilizando catalisador de Fe/EDTA 0,2 mol/L, a partir de 83 mL/min de solução catalítica, 1000 mL/min de biogás e composição inicial de H_2S de 2,2% (v/v) foi possível atingir 90% de remoção de sulfeto de hidrogênio com pressão de entrada de biogás de 2,2 kgf/cm². Ao diminuir a pressão para 1,2 kgf/cm² foi possível alcançar completa remoção de H_2S com 1000 mL/min de biogás e 68 mL/min de solução.

Magalhães *et al.* (2004) confeccionaram e avaliaram um sistema de remoção de CO_2 contido no biogás por meio de uma coluna de recheio com tubos de PVC rígido e água como solvente. A vazão de biogás variou entre 190 e 670 cm³/s. A concentração inicial de CO_2 era de 33%, essa concentração foi reduzida para 15% de gás carbônico, havendo aumento de 57% a mais no poder calorífico do biogás por unidade de massa.

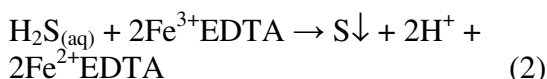
Amaral (2009) avaliou a remoção de CO_2 e H_2S do gás natural. Neste estudo utilizou-se um módulo comercial com membranas na forma de fibras ocas, no qual foi montado um sistema de absorção de gases. A partir dos ensaios experimentais foi possível remover até 73% de CO_2 e 66% de H_2S da corrente de alimentação, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente.

Frare *et al.* (2010) estudaram o processo para remoção de sulfeto de hidrogênio 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

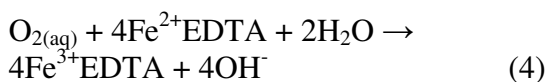
entre 22 e 250 mL/min, com uma vazão de gás de 265 mL/min. Foi possível obter a razão ótima de contato entre gás e líquido (L/G) para remoção total de H₂S, sendo igual ou superior a 0,46.

Tippayawong e Thanompongchart (2010) avaliaram a remoção simultânea de CO₂ e H₂S do biogás a partir de soluções aquosas em uma coluna empacotada. Foram utilizados hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e monoetanolamina (MEA). 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 essas soluções.

O método utilizado no presente trabalho é baseado na absorção química do H₂S por meio de uma reação de oxirredução promovida pelo Fe/EDTA. Segundo Wubs e Beenackers (1993), a absorção de sulfeto de hidrogênio com Fe/EDTA é representada pelas Equações 01 e 02.

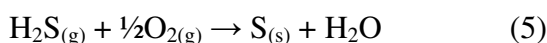


O composto Fe²⁺EDTA pode ser regenerado para a forma férrica pela oxidação da solução, conforme descrito abaixo:



O enxofre produzido é facilmente recolhido e pode ser comercializado ou depositado em aterros sanitários sem causar danos ambientais.

A reação global pode ser representada pela Equação 05.



Desta forma, o quelato de ferro pode ser considerado como um

pseudocatalisador na reação de sulfeto de hidrogênio com o oxigênio.

Outras vantagens do processo de quelato de ferro são: operar em condições de temperatura ambiente, ser seletivo na remoção do H₂S e obter alta eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio (Demmink *et al.*, 1994).

Assim sendo, o objetivo do presente trabalho foi a análise da eficiência de absorção de H₂S em solução catalítica de Fe/EDTA sintetizada em laboratório em um fluxo de biogás sintético. Como diferencial neste trabalho a solução de Fe/EDTA foi sintetizada com a metade da concentração de EDTA citada na literatura, de acordo com os cálculos realizados para formação de complexos. Em adição, foi quantificada a absorção de CO₂ na solução de Fe/EDTA e posteriormente em água, permitindo calcular o acréscimo no poder calorífico do biogás. Além disso, foi caracterizado o Fe/EDTA e as partículas de enxofre formadas no processo reacional.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

A Figura 1 ilustra o sistema experimental, em escala de bancada, utilizado para a realização dos experimentos de remoção de H₂S e CO₂ de um biogás sintético.

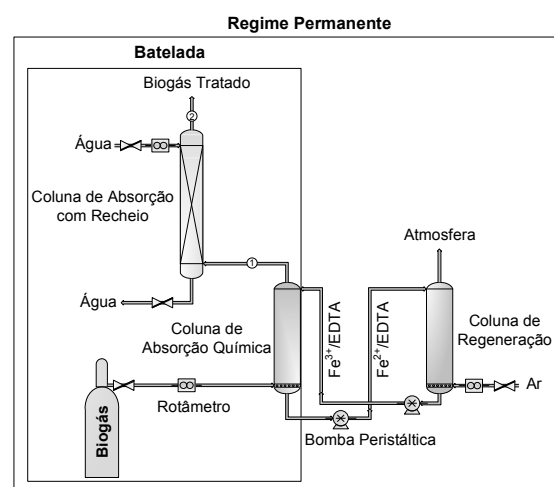


Figura 1 – Sistema experimental para purificação de biogás.

A composição mol/mol do biogás sintético foi de 2,2% de sulfeto de hidrogênio, 0,3% de oxigênio, 14% de dióxido de carbono, 2,4% de nitrogênio e 81,1% de metano.

Nos ensaios em batelada foi mantido um volume de solução de 250 mL de $Fe^{3+}/EDTA$ na coluna de absorção química, pelo qual foi borbulhado 250 mL/min de biogás sintético e com pressão de entrada de biogás de $0,35 \text{ kgf/cm}^2$. O enxofre presente na forma de H_2S no biogás foi convertido para enxofre insolúvel na coluna de absorção química. As amostras de biogás foram coletadas periodicamente no topo desta coluna. O fim da corrida era determinado pela detecção de H_2S na amostra, indicando a desativação da mesma. Esta desativação também era observada pela coloração amarelada da solução na forma $Fe^{2+}/EDTA$.

Após a passagem pela coluna de absorção química, o biogás foi enviado para uma coluna de absorção empacotada com anéis de Raschig de vidro para remoção do componente CO_2 e, também, para remoção de possíveis traços de H_2S . Utilizou-se 1200 mL/min de água em contracorrente com o biogás. As amostras de gás foram retiradas em dois pontos: na saída da coluna de absorção reativa (1) e no topo da coluna de absorção com anéis de Raschig de vidro (2). 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 $9,9 \text{ kWh/m}^3$.

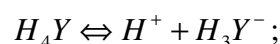
Após o término do ensaio experimental, a solução de $Fe^{2+}/EDTA$ foi filtrada a vácuo, a fim de remover o enxofre presente na mesma. Filtrada a solução, esta foi deixada em condições ambientes, sendo regenerada com a presença de ar atmosférico.

Nos ensaios em regime permanente houve a regeneração constante do catalisador $Fe/EDTA$ pela injeção de ar em excesso na coluna de regeneração. Após a regeneração da solução segue-se a alimentação da coluna de absorção química por meio de uma bomba

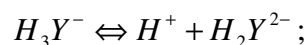
peristáltica, fechando o reciclo. Foi utilizada a razão ótima estudada por Frare *et al.* (2010), vazão de solução $Fe/EDTA$ e biogás (L/G), no valor de 0,46.

2.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE $Fe/EDTA$ COM $EDTA$ EM EXCESSO

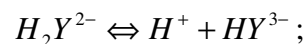
As várias espécies de $EDTA$ (ácido etilenodiaminotetracético) são frequentemente abreviadas por H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} . Segundo Skoog *et al.* (2008), o equilíbrio do $EDTA$ é dado pelas Equações 6 a 9.



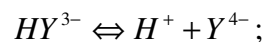
$$K_1 = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (6)$$



$$K_2 = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (7)$$

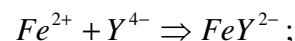


$$K_3 = 6,92 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (8)$$



$$K_4 = 5,50 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad (9)$$

A reação do ânion $EDTA$ com o ferro pode ser descrita pela Equação 10.



$$K_{FeY^{2-}} = 2,1 \times 10^{14} \quad (10)$$

A partir da Equação 10 e considerando a reação direta como S_1 e a reação inversa como S_2 , a constante de formação do complexo $Fe^{2+}/EDTA$ é dada pela Equação 11.

$$K_{FeY} = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]} \quad (11)$$

Para analisar uma reação com $EDTA$ em excesso é preciso observar a influência de cada espécie de $EDTA$ formada. A Equação 12 é utilizada para o cálculo da concentração da espécie Y^{4-} .

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad (12)$$

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:

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 C_T \quad (13)$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \quad (14)$$

$$C_T = [EDTA]_0 - [FeY^{2-}] \quad (15)$$

Assim, a fração da concentração total de EDTA na forma Y^{4-} (α_4), que é função apenas do pH, é dada pela Equação 16.

$$\alpha_4 = \frac{K'}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K''[H^+]^2 + K'''[H^+] + K'} \quad (16)$$

Sendo: $K' = K_1K_2K_3K_4$;

$K'' = K_1K_2K_3$ e $K''' = K_1K_2$.

Desta forma, será possível obter um gráfico que represente a fração da concentração total de Y^{4-} em função do pH.

Substituindo a Equação 13 na Equação 11, obtém-se a Equação 17.

$$K_{FeY} \alpha_4 = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}]C_T} \quad (17)$$

Com o equilíbrio estabelecido na Equação 10, tem-se que todo o ferro adicionado pode ser representado pela Equação 18.

$$[Fe]_0 = [FeY^{2-}] + [Fe]_{S_2} \quad (18)$$

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

$$[FeY^{2-}] = [Fe]_0 - [Fe]_{S_2} \quad (19)$$

Como a razão estequiométrica da Equação 10 é 1:1, a partir da Equação 14 e da Equação 19, obtém-se a Equação 20.

$$C_T = [EDTA]_0 - [Fe]_0 + [Fe]_{S_2} \quad (20)$$

Substituindo as Equações 20 e 19 na Equação 17, tem-se a Equação 21.

$$K_{FeY} \alpha_4 = \frac{[Fe]_0 - [Fe]_{S_2}}{[Fe]_{S_2} ([EDTA]_0 - [Fe]_0 + [Fe]_{S_2})} \quad (21)$$

Em um pH definido é possível encontrar o valor da única incógnita ($[Fe]_{S_2}$) na Equação 21.

2.3. SÍNTESE DO Fe/EDTA

A síntese do Fe/EDTA 0,0281 mol/L foi realizada seguindo-se a metodologia utilizada por Horikawa *et al.* (2004), em três etapas, descritas abaixo:

Solução de EDTA (representada por H_4Y): O reagente EDTA foi seco em estufa e posteriormente dissolvido em água deionizada. Horikawa *et al.* (2004) sintetizou o Fe/EDTA a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L em excesso. Como diferencial neste trabalho, foram realizados os cálculos para obtenção do Fe/EDTA na mesma concentração verificando-se que seria possível a complexação deste com uma solução de EDTA 0,1 mol/L, ainda em excesso, conforme mostrado no Item 2.2. Deste modo, decidiu-se sintetizar duas soluções de Fe/EDTA 0,0281 mol/L, uma a partir de EDTA 0,2 mol/L e outra a partir de EDTA 0,1 mol/L, para efeito de comparação.

O pH do EDTA foi ajustado para 9,0 - 9,5 com solução de NaOH 4 mol/L. Trabalha-se com o pH nesta faixa para garantir que o EDTA esteja dissociado na forma Y^{4-} , para posterior complexação do ferro.

Sal FeBr₂: Adicionaram-se 2,00 g de ferro em pó a 30 mL de ácido bromídrico (HBr 48%) em atmosfera inerte com N₂ gasoso a fim de não oxidar o FeBr₂. A reação foi mantida a temperatura ambiente sob agitação constante até que todo o ferro tivesse reagido. A solução de FeBr₂/HBr foi imediatamente seca em linha de alto vácuo a temperatura de 90 °C em um banho de glicerina.

Preparo do Fe/EDTA 0,0281 mol/L: Utilizou-se um *glove-bag* com fluxo contínuo de gás nitrogênio. Pesou-se 6,07 g de FeBr₂ e adicionou-se este sal à solução de EDTA. Foi utilizado o FeBr₂ para complexar as soluções de EDTA 0,2 e 0,1 mol/L, ambas em excesso. Após a dissolução do sal, o pH do Fe/EDTA foi ajustado para 7,5 com NaOH 4 mol/L e, então, a solução foi diluída a 1 L.

Após a diluição, a solução foi deixada em condições ambientes, passando de incolor para uma coloração vermelho escura (forma ativa Fe³⁺/EDTA), devido à oxidação com o oxigênio presente no ar. A solução de Fe/EDTA 0,0281 mol/L foi concentrada para 0,0562 mol/L, utilizando um evaporador rotativo a 57 °C.

2.4. CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de espectrometria de absorção atômica foi utilizada para determinar experimentalmente a concentração de Fe na solução de Fe/EDTA. O equipamento 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 com o Fe/EDTA obtido de duas reações.

2.4.2. ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS DE ENXOFRE

Para o acompanhamento da formação e crescimento de partículas de enxofre, foi realizado um ensaio de 10 horas em um sistema contínuo de Fe/EDTA 0,0562 mol/L, conforme indica a Figura 1, com a regeneração constante do Fe/EDTA utilizando ar em excesso. 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 razão entre as vazões de solução de Fe/EDTA e de biogás, L/G, foi igual a 1, superior à mínima estudada por Frare *et al.* (2010), para garantir que todo o sulfeto de hidrogênio 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 22 para o cálculo da frequência relativa, de acordo com o diâmetro médio determinado pela contagem de partículas em imagens obtidas em microscópio.

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\Pi}} e^{-(1/2)((X-\mu)/\sigma)^2} \quad (22)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe/EDTA COM EDTA EM EXCESSO

A partir da Equação 16 foi possível obter o gráfico exposto na Figura 2, que representa a fração da concentração total de Y⁴⁻ em função do pH.

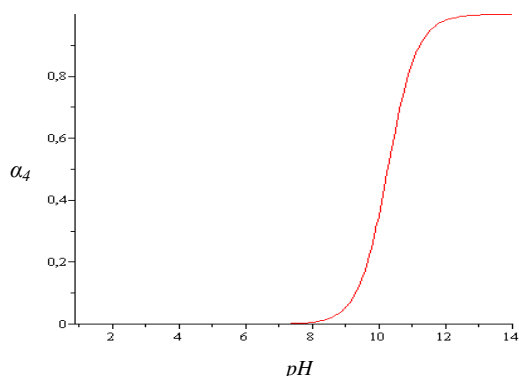


Figura 2 – Fração da concentração total de Y^{4-} em função do pH.

Segundo a Equação 21, em um pH definido de 7,5, é possível encontrar o valor da única incógnita $[Fe]_{S2}$. Para valores constantes de $[Fe]_0$ de 0,0281 mol e diferentes valores de $[EDTA]_0$ em 1 L de solução, observa-se que a reação inversa tem pouca influência na complexação do $Fe^{2+}/EDTA$, conforme mostra a Tabela 1.

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

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

Com praticamente todo o ferro sendo complexado, optou-se pela redução do EDTA na síntese do catalisador. Esta redução foi feita de 0,2 mol/L para 0,1 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 a concentração de ferro complexado segundo a Equação 19. 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 21 pode ser reescrita na forma da Equação 23.

$$K_{FeY^{2-}} \alpha_4 = \frac{\frac{n_{FeEDTA}}{V}}{\left(\frac{\frac{m_{FeBr_2}}{215,65} - n_{FeEDTA}}{V} \right) \times \left(\frac{\frac{m_{EDTA}}{372,24} - n_{FeEDTA}}{V} \right)} \quad (23)$$

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.

Para a reação de HBr em excesso com Fe, produzindo $FeBr_2$, tem-se a Equação 24.

$$m_{FeBr_2} = m_{Fe} + 2,861235 \times m_{Fe} \quad (24)$$

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 a partir da Equação 25.

$$2,861235 = \frac{2 \times MM_{Br_2}}{MM_{Fe}} \quad (25)$$

Seguindo-se esta metodologia, pode-se calcular a concentração final de Fe/EDTA com o auxílio das Equações (23) e (24), resultando em 0,0281 mol/L. Logo, todo o ferro do sal foi complexado, pois adicionou-se 0,0281 mol de $FeBr_2$.

3.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A concentração de ferro na solução de Fe/EDTA 0,0281 mol/L, obtida por meio da espectrometria de absorção atômica, está indicada na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de Ferro.

Amostras de Fe/EDTA	Concentração média de Fe (mg/L)	Erro relativo em relação ao valor teórico (%)
1	1471,53	6,79 ± 0,01
2	1580,21	0,55 ± 0,01

A amostra 1 foi sintetizada a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L

(Horikawa *et al.*, 2004) e a amostra 2 foi sintetizada a partir de EDTA 0,1 mol/L. De acordo com os cálculos do Item 2.2., ambas as soluções foram obtidas com a mesma concentração de ferro.

3.3. ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS DE ENXOFRE

O monitoramento do crescimento das partículas de enxofre está disposto na Figura 3.

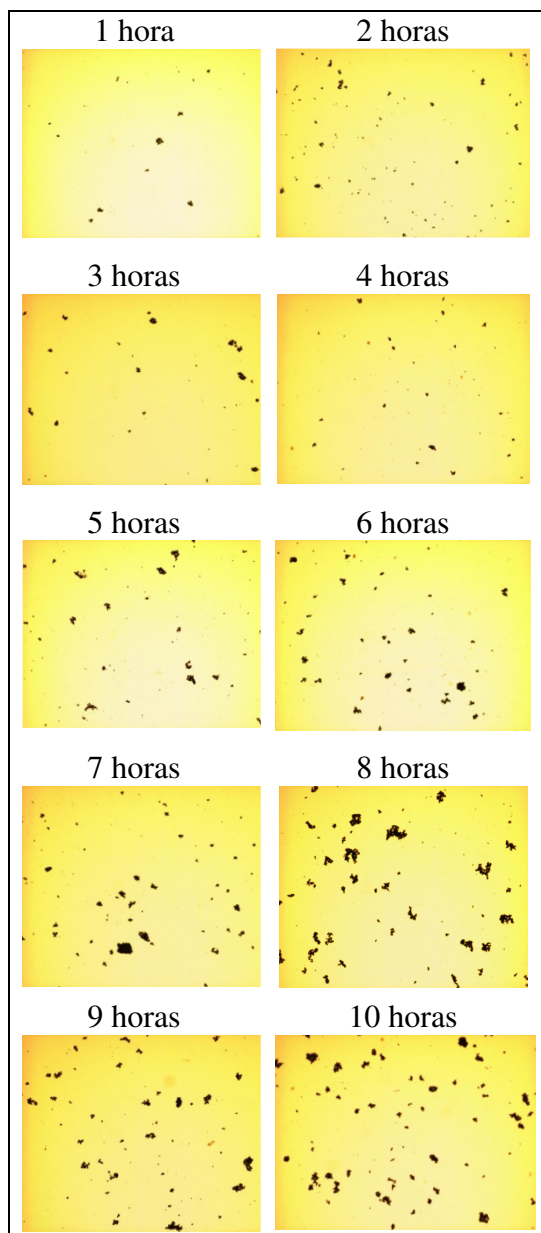


Figura 3 – Monitoramento do crescimento das partículas de enxofre em regime permanente.

A partir da Figura 3 observou-se que, ao longo 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 conforme a Figura 4.

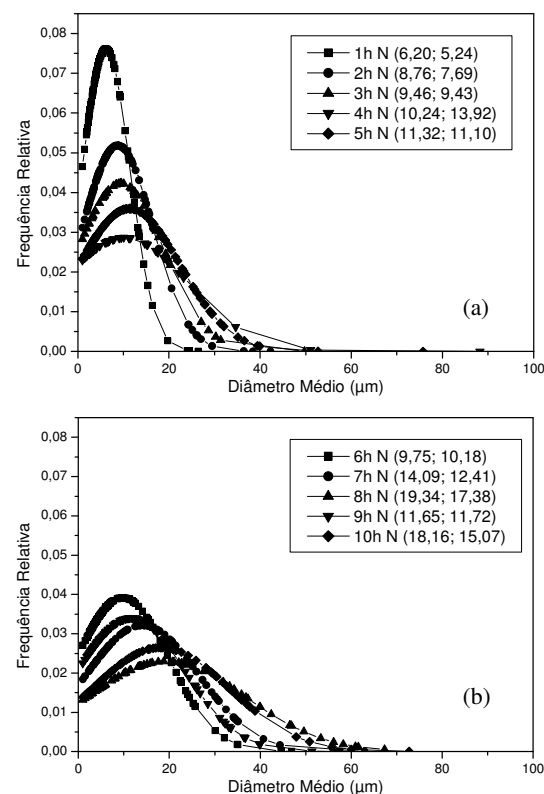


Figura 4 – Distribuição de tamanho das partículas de enxofre em regime permanente: (a) 1 - 5 h e (b) 6 - 10 h.

De acordo com a Figura 4a, durante a primeira hora de reação em regime permanente as partículas analisadas apresentaram um diâmetro médio de 6,20 µm, com um desvio padrão de 5,24. Após cinco horas de reação o diâmetro médio foi de 11,32 µm e desvio padrão de 11,10.

Segundo a Figura 4b, 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.

Quanto maior a área abaixo da curva, maior a variação dos tamanhos de partículas e, conseqüentemente, maior o desvio-padrão. Desta forma, o maior

desvio-padrão, resultante das últimas horas de reação, se deve ao fato das maiores partículas de enxofre serem formadas por aglomeração e as de dimensões menores, formadas no 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.

3.4. REMOÇÃO DE H₂S E CO₂ COM Fe/EDTA 0,0281 MOL/L

A Figura 5 indica os resultados obtidos para a remoção de H₂S e CO₂ em batelada com a solução de Fe/EDTA 0,0281 mol/L. Utilizou-se para os testes três amostras denominadas Solução A, B e C. Sendo que a Solução B é a Solução A regenerada. A Solução de Fe/EDTA A, na concentração de 0,0281 mol/L, foi complexada a partir de uma solução de EDTA 0,2 mol/L em excesso, a mesma concentração utilizada por Horikawa *et al.* (2004). Porém, a solução catalítica de Fe/EDTA C, 0,0281 mol/L, foi complexada com uma solução de EDTA 0,1 mol/L, também em excesso.

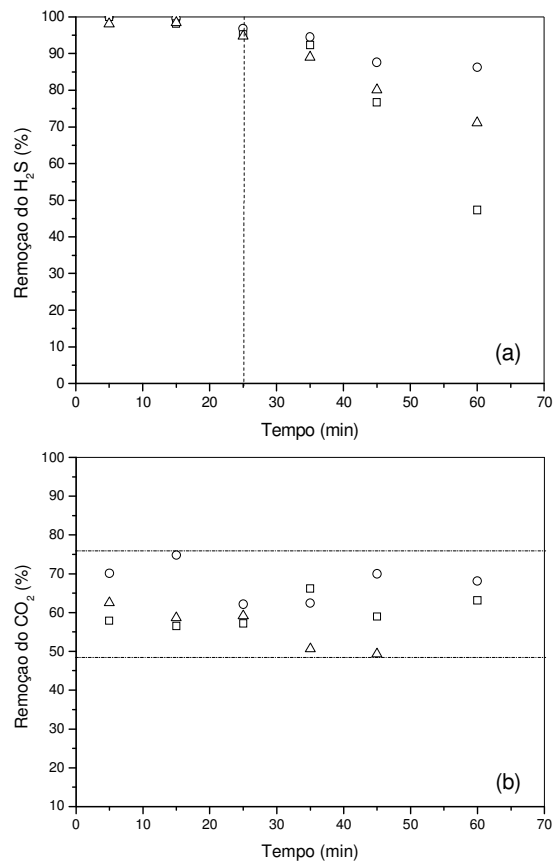


Figura 5 – Eficiência de remoção de (a) H₂S e (b) CO₂ com Fe/EDTA 0,0281 mol/L em batelada, sendo: (o) Solução A; (Δ) Solução B e (□) Solução C.

Após 25 minutos de reação a solução de Fe/EDTA 0,0281 mol/L começou a perder a eficiência na remoção do H₂S para os três ensaios (Figura 5a), independente da solução de Fe/EDTA ter sido sintetizada a partir de concentrações diferentes de EDTA.

No final do primeiro experimento a Solução A removeu 86% de H₂S com 60 minutos de passagem de biogás. Além disto, quando esta solução foi regenerada, segundo ensaio (Solução B), ocorreu uma redução na eficiência, possivelmente devido à perda de Fe no precipitado, isto é, no enxofre elementar.

Embora o Fe/EDTA seja seletivo ao H₂S, ocorreu também a absorção física de dióxido de carbono na solução por esta ser aquosa. A remoção de CO₂ ficou entre 48 e 76%, sendo que o maior valor de remoção foi apresentado pela Solução A no primeiro ensaio, Figura 5b.

Amaral (2009) alcançou remoção de até 66% de H₂S e 73% de CO₂ do gás natural utilizando uma solução de

hidróxido de sódio como absorvente em membranas na forma de fibras ocas.

3.5. REMOÇÃO DE H₂S E CO₂ COM Fe/EDTA 0,0562 MOL/L

Na Figura 6 são apresentados os resultados obtidos para a remoção de H₂S e CO₂ com a solução catalítica de Fe/EDTA 0,0562 mol/L em batelada. Utilizou-se para os testes três amostras denominadas Solução D (não regenerada), E (solução D regenerada uma vez) e F (solução D regenerada duas vezes).

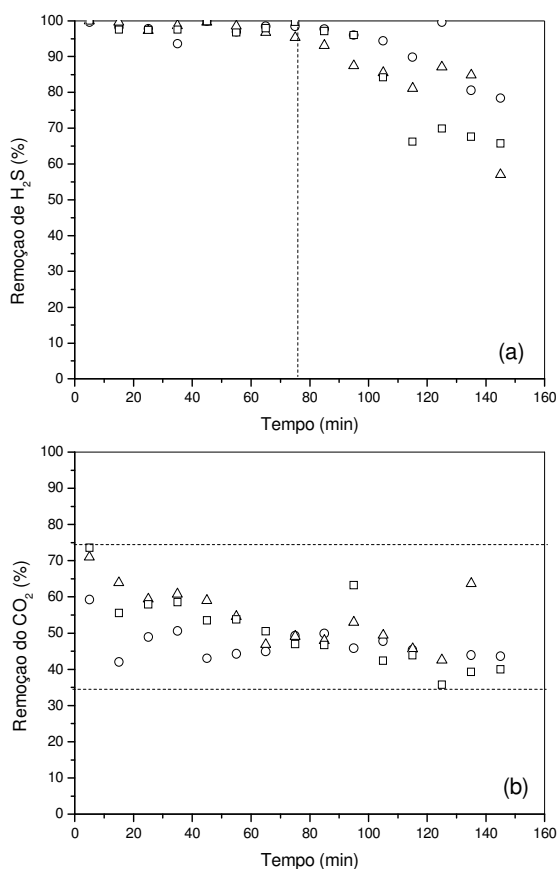


Figura 6 – Eficiência de remoção de (a) H₂S e (b) CO₂ com Fe/EDTA 0,0562 mol/L em batelada, sendo: (o) Solução D; (Δ) Solução E e (□) Solução F.

A solução de Fe/EDTA 0,0562 mol/L reduziu o seu efeito por volta de 76 minutos para os três ensaios com a presença de H₂S no biogás tratado, Figura 6a. O tempo de saturação foi de 145 min de reação para ambas as soluções. Tippayawong e Thanompongchart (2010) verificaram que hidróxido de cálcio ficou saturado a partir

de 50 min de reação na remoção simultânea de CO₂ e H₂S do biogás em uma coluna empacotada, enquanto NaOH e MEA levaram cerca de 100 min para saturação.

Para a remoção de CO₂ houve uma redução na eficiência, sendo esta mais acentuada no início do experimento. Uma análise comparativa entre a eficiência de remoção de CO₂ com as soluções de Fe/EDTA 0,0281 e 0,0562 mol/L demonstra que a solução mais concentrada de 0,0562 mol/L apresenta, em geral, menor eficiência com relação à de 0,0281 mol/L. Isto porque há apenas a absorção física de dióxido de carbono na solução aquosa, Figura 6b.

3.6. REMOÇÃO DE CO₂ POR ABSORÇÃO FÍSICA EM ÁGUA

A Figura 7 apresenta a eficiência de remoção de CO₂ com 1200 mL/min de água na coluna de absorção com Raschig de vidro em triplicata.

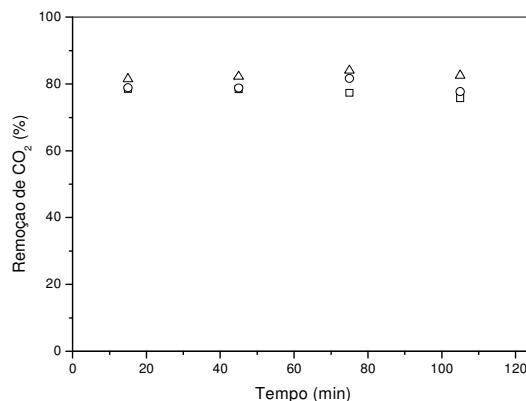


Figura 7 – Eficiência de remoção de CO₂ na coluna de absorção com água, sendo: (Δ) Ensaio 1; (□) Ensaio 2 e (o) Ensaio 3.

Nesta coluna a eficiência de remoção de dióxido de carbono foi aproximadamente constante para os três ensaios, com uma média de 80%. Foi encontrada uma composição média de CO₂ 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 (coluna de absorção química e coluna de

absorção com Raschig de vidro), eliminar do biogás um total de 90% de dióxido de carbono. Este resultado representa um aumento de aproximadamente 16% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m³ para 9,28 kWh/m³.

Magalhães *et al.* (2004) estudou a remoção de CO₂ contido no biogás por meio de uma coluna de recheio e água como solvente. A concentração inicial de CO₂ era de 33%, essa concentração foi reduzida para 15% de gás carbônico.

3.7. REMOÇÃO DE H₂S EM REGIME PERMANENTE COM Fe/EDTA 0,0562 MOL/L

O estudo da remoção de H₂S em regime permanente foi realizado com a solução de Fe/EDTA 0,0562 mol/L, considerando um maior tempo de desativação, constatado previamente nos ensaios em batelada.

A Figura 8 demonstra a eficiência de remoção de H₂S e CO₂ em regime permanente com solução de Fe/EDTA 0,0562 mol/L. Os testes foram realizados em duplicata (Ensaio H e I).

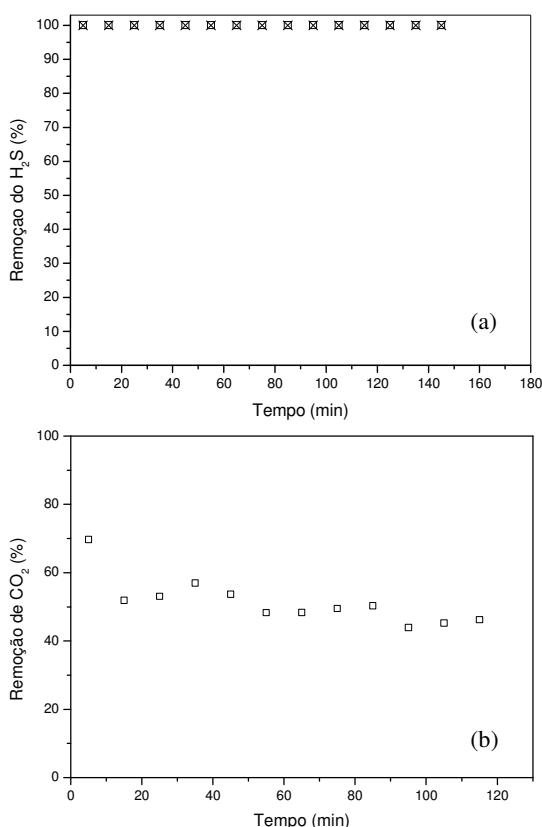


Figura 8 – Eficiência de remoção de (a) H₂S e (b) CO₂ em regime permanente

com Fe/EDTA 0,0562 mol/L, sendo: (□) Ensaio H e (x) Ensaio I.

A eficiência do sistema operando em regime permanente, com a regeneração constante do catalisador Fe/EDTA e pressão de entrada de biogás de 0,35 Kgf/cm², evidencia a completa remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás durante todo o tempo em que o sistema foi monitorado, conforme a Figura 8a. No trabalho de Horikawa *et al.* (2004) também foi possível atingir 100% de remoção de H₂S em regime permanente utilizando Fe/EDTA 0,2 mol/L com pressão de 1,2 kgf/cm², 1000 mL/min de biogás e 68 mL/min de Fe/EDTA.

A remoção física de CO₂ na solução de Fe/EDTA 0,0562 mol/L em regime permanente foi em média de 51%, sendo equivalente a um aumento de 9% no poder calorífico do biogás, conforme a Figura 8b.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os cálculos teóricos para formação de complexos, os resultados experimentais foram similares para as soluções de Fe/EDTA 0,0281 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.

O acompanhamento do crescimento das partículas em um período de dez horas de reação demonstrou que ocorreu a formação de enxofre durante todo o 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.

A concentração da solução Fe/EDTA exerce forte influência na atividade catalítica como evidenciado nos resultados da remoção do H₂S. A solução de Fe/EDTA de concentração

0,0281 mol/L começou a perder a eficiência na remoção de H₂S após 25 minutos de operação do sistema em batelada. A ação catalítica do Fe/EDTA de concentração de 0,0562 mol/L começou a perder o seu efeito por volta de 76 minutos.

A absorção de CO₂ na solução de Fe/EDTA e posteriormente a absorção deste componente em água na coluna com anéis de Raschig de vidro alcançou uma eficiência máxima de absorção de CO₂ de 90% do biogás de entrada na unidade experimental. Isto representa um acréscimo de aproximadamente 16% no poder calorífico do biogás, passando de 8,03 kWh/m³ para 9,28 kWh/m³.

No sistema operando em regime permanente com Fe/EDTA 0,0562 mol/L observou-se a completa remoção de H₂S do biogás em 145 minutos, comprovando também a eficiência da regeneração da solução catalítica nas vazões de gás e líquido utilizadas.

5. NOMENCLATURA

C _T	concentração molar de EDTA não complexado	[mol/L]
Fe/EDTA	edeteato de ferro	[-]
K	constante de formação	[mol/L]
L/G	razão entre as vazões de solução de Fe/EDTA (L) e de biogás (G)	[-]
m _{EDTA}	massa de EDTA	[g]
m _{Fe}	massa de Ferro	[g]
m _{FeBr2}	massa de sal de Ferro II	[g]
MM	massa molecular	[g/mol]
n	número de mols	[mol]
S ₁	reação direta	[-]
S ₂	reação inversa	[-]
V	volume total da solução	[L]
X	diâmetro médio das partículas de enxofre	[µm]
Y	EDTA	[-]
[EDTA] ₀	concentração de EDTA inicial	[mol/L]
[Fe] ₀	concentração de	[mol/L]

[Fe] _{S₂}	ferro inicial concentração de ferro resultante da reação inversa (S ₂)	[mol/L]
α ₄	concentração relativa de equilíbrio da base conjugada Y ⁴⁻	[-]
μ	média populacional	[-]
σ	desvio padrão populacional	[-]

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. 2009. Review of biogas purification processes. *Wiley InterScience*, Biofuels, 3, 42-71.
- AMARAL, R. A. 2009. *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.
- APPELS, L.; BAEYENS J.; DEGREVE J.; DEWIL R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 772-777.
- DEMMINK, J. F.; WUBS, H. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. 1994. Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide by a Solution of Ferric Nitritotriacetic Acid Complex in a Cocurrent Down Flow Column Packed with SMV-4 Static Mixers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2989-2995.
- ESTEVEES, I. A. A. C.; LOPES, M. S. S.; NUNES, P. M. C.; MOTA, J. P. B. 2008. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon.

Separation and Purification Technology, 62, 281-296.

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

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

LEITE, A. B.; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C. 2005. Absorção Química de Dióxido de Nitrogênio (NO₂). *Eng. sanit. ambiental*, 10, 49-57.

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

MAAT, H.; HOGENDOORNB, J. A.; VERSTEEG, G. F. 2005. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, 43, 183-197.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIÉRI, R. P. 2004. Preparation and evaluation of a system for removal of CO₂ contained in the biogas. *Acta Scientiarum Technology*. 26, 11-19.

MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. 2010. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 74, 83-92.

SIMEONOV, I.; KALCHEV, B.; MIHAYLOVA, S.; HUBENOV, V.; ALEKSANDROV, A.; GEORGIEV, R.;

CHRISTOV, N. 2012. Pilot-scale Biogas Plant for the Research and Development of New Technologies. *Int. J. Bioautomation*, 187-202.

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

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

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