



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

# IMPREGNAÇÃO ALCALINA DE CARBONO ATIVADO PARA RETENÇÃO DE H<sub>2</sub>S ORIUNDO DE BIOGÁS

OLIVEIRA JLB, NASCIMENTO BO, SANTOS BF, AZEVEDO DCS e BASTOS-NETO M

Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: mbn@ufc.br

**RESUMO** – *Uma das tecnologias utilizadas na remoção de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), gás tóxico e corrosivo, em processos da indústria química, como a produção de biogás, é a adsorção em carbonos ativados. Neste trabalho, avalia-se a capacidade de retenção de H<sub>2</sub>S por três carbonos ativados, sendo um deles a matriz base (AC) e os demais impregnados com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (AC-Na) e KOH (AC-K). Os adsorventes foram caracterizados através do levantamento de isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K e de CO<sub>2</sub> a 273 K. A partir dos ensaios, observou-se que todas as amostras apresentaram áreas superficiais específicas e microporosidades elevadas. Em relação à adsorção de H<sub>2</sub>S, obtida através de ensaios em leito fixo, AC-K foi o que apresentou as maiores capacidades de retenção, devido a sua elevada alcalinidade e presença de ultramicroporos, detectada na caracterização.*

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em diversos processos da indústria química, como a produção de biogás, é bastante indesejável e onerosa. Sendo um gás tóxico e potencialmente danoso a operadores e equipamentos, a sua remoção é imprescindível. Uma das tecnologias utilizadas na remoção de H<sub>2</sub>S é a adsorção em sólidos porosos, tais como carbonos ativados, amplamente utilizados devido à sua estrutura única de porosidade e superfície química modificável. Quando tratado com compostos alcalinos, o carbono ativado tem sua capacidade de retenção de H<sub>2</sub>S melhorada, devido às interações ácido-base que ocorrem na sua superfície (Bagreev e Bandosz, 2002).

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo modificar, através da impregnação de metais alcalinos, um carbono ativado comercial e avaliar a capacidade de retenção de H<sub>2</sub>S nestes carbonos ativados – com e sem modificação – por meio da técnica de leito fixo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Um carbono ativado comercial foi utilizado neste estudo. O adsorvente foi triturado e utilizado na forma de grãos com tamanhos de 18x30 *mesh*, a fim de melhorar o empacotamento da coluna. O material obtido foi então submetido a um processo de impregnação por Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

KOH de acordo com a literatura (Bagreev e Bandosz, 2002). As amostras foram denominadas AC (matriz base), AC-Na (impregnado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e AC-K (impregnado com KOH). O  $\text{H}_2\text{S}$  foi fornecido pela White Martins Praxair, diluído em He a 200 ppm.

## 2.2. Caracterização Textural

As propriedades texturais das amostras foram avaliadas a partir de isotermas de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  a 77 K e 273 K, respectivamente, utilizando um Autosorb-iQ<sub>3</sub> (Quantachrome Instruments, EUA). A área superficial específica dos materiais foi calculada através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume total de poros ( $V_P$ ) a partir da regra de Gurvich e o volume de microporos ( $V_{DR}$ ) pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR) (Rouquerol *et al.*, 2014). A distribuição de tamanho de poros foi obtida usando as isotermas de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ , aplicando o modelo NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) para poros de tipo fenda.

## 2.3. Determinação das Curvas de Breakthrough

As curvas de Breakthrough foram obtidas através de ensaios em leito fixo utilizando uma coluna (4,6 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento) contendo aproximadamente 0,5 g de amostra, que é acoplada a um cromatógrafo Varian CP-3800. Este utiliza um detector do tipo PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) para o monitoramento de  $\text{H}_2\text{S}$  na saída da coluna. Os ensaios de adsorção de cada amostra foram feitos conforme procedimento previamente descrito (Menezes *et al.*, 2018).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização Textural

A Tabela 1 resume as propriedades texturais dos materiais estudados, obtidas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. Pode-se observar que todos eles apresentam altos valores de área superficial ( $A_{BET}$ ), que indicam que tais materiais são bons adsorventes para a adsorção de gases. Observa-se também que a matriz carbonácea original apresentou a maior área superficial em relação às amostras impregnadas, o que se atribui a uma possível obstrução dos poros devido à impregnação química (Menezes *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Propriedades texturais das amostras obtidas através das isotermas de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Amostra	$A_{BET}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_P$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{DR}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Microporosidade
AC	1015	0,43	0,39	90%
AC-Na	991	0,43	0,37	86%
AC-K	881	0,38	0,32	84%

A partir das isotermas de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  foi possível obter também as distribuições de tamanho de poro (PSD) das amostras, conforme mostra a Figura 1. Observa-se que todas as

PSDs de CO<sub>2</sub> revelam picos expressivos em regiões anteriormente não visualizadas nas PSDs de N<sub>2</sub>. Estes picos aparecem na faixa de 3-5 Å, isto é, em regiões de ultramicroporos (< 4 Å) e são mais expressivos para a amostra AC-K.

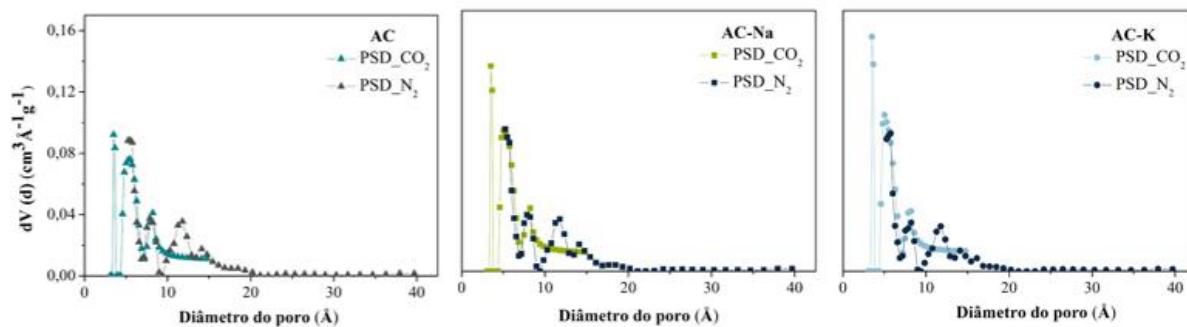


Figura 1 – Distribuições de tamanho de poro obtidas através de isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K e CO<sub>2</sub> a 273 K por NLDFT.

### 3.2. Determinação das Curvas de Breakthrough

As curvas de Breakthrough são apresentadas na Figura 2 e as capacidades de retenção ( $q_{bt}$ ) obtidas a partir das curvas estão mostradas na Tabela 2.

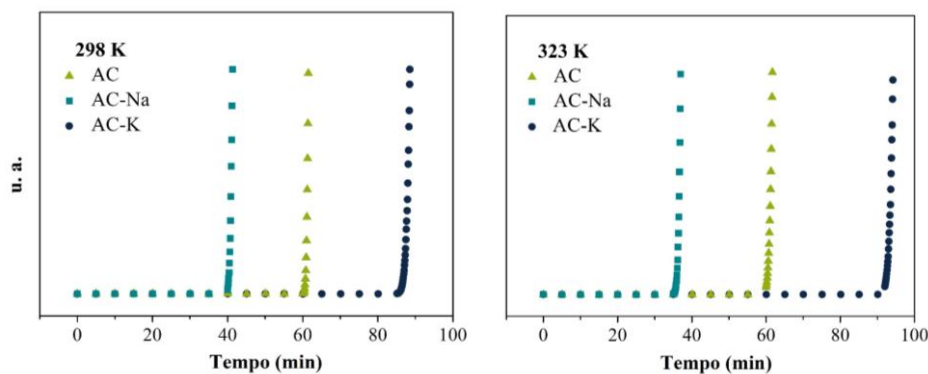


Figura 2 – Curvas de Breakthrough de H<sub>2</sub>S em He (200 ppm) para as amostras AC, AC-Na e AC-K a 298 e 323 K.

Os resultados indicaram uma maior capacidade de retenção para AC-K, o que pode ser atribuído ao caráter básico do agente ativante que ajuda a imobilizar as moléculas ácidas de H<sub>2</sub>S na superfície do adsorvente (Barelli *et al.*, 2017). O aumento da temperatura promoveu ainda o aumento na capacidade de retenção de H<sub>2</sub>S em AC-K, indicando o favorecimento de adsorção química: ocorre um aumento da cinética das reações químicas entre o H<sub>2</sub>S e a superfície do carbono. No caso do carbono não modificado (AC), o aumento da capacidade com a temperatura pode estar associado à presença de algum componente na matriz carbonácea que, em temperatura elevada, reagiu com o H<sub>2</sub>S, ou ainda pode indicar o acesso de H<sub>2</sub>S aos ultramicroporos detectados pelas PSDs, que em temperatura elevada consegue vencer as resistências à difusão (Menezes *et al.*, 2018). Por outro lado, a baixa capacidade de retenção de AC-Na pode ser atribuída a uma impregnação ineficiente. Isto pode ser evidenciado pelas



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

propriedades texturais de AC e AC-Na que foram semelhantes, indicando um mecanismo de adsorção predominantemente físico, reforçado pela diminuição da capacidade com o aumento da temperatura.

Tabela 2 – Capacidades de retenção no tempo de Breakthrough em diferentes temperaturas.

Materiais	$q_{bt}$ (mg g <sup>-1</sup> )	
	298 K	323 K
AC	3,80	4,09
AC-Na	2,59	2,35
AC-K	5,43	5,97

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o processo de impregnação de dois agentes diferentes foi realizado em um carbono ativado comercial. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> mostraram redução das propriedades texturais, enquanto isotermas de CO<sub>2</sub> mostraram significativo aumento da quantidade de ultramicroporos para as amostras impregnadas, como esperado. A impregnação química, concomitante ao aumento da temperatura, favoreceu a adsorção química de H<sub>2</sub>S, evidenciado pelo aumento da capacidade de retenção de H<sub>2</sub>S em AC-K de mais de 40% em relação à amostra não impregnada AC. A diminuição não esperada da capacidade de AC-Na pode ser devida à impregnação não ter sido eficiente ou ao favorecimento de adsorção física quando a temperatura foi aumentada. Outros testes de caracterização são necessários para uma melhor avaliação do que pode ter ocorrido com AC-Na.

#### 5. REFERÊNCIAS

- BAGREEV A, BANDOSZ, TJ. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 672-679, 2002.
- BARELLI L, BIDINI G, ARESPACOCCHAGA, N, PEREZ L, SISANI E. Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H<sub>2</sub>S removal. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 10341-10353, 2017.
- MENEZES RLCB, MOURA KO, LUCENA SMP, AZEVEDO DCS, BASTOS-NETO M. Insights on the mechanisms of H<sub>2</sub>S retention at low concentration on impregnated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 57, p. 2248-2257, 2018.
- ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING KSW, LLEWELLYN P, MAURIN G. *Adsorption by powders and porous solids*. London: Academic Press, 2014.