

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE H_2S EM CORRENTE GASOSA PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS POR PRECIPITAÇÃO GRAVIMÉTRICA

R. S. NASCIMENTO², A. R. C. MUNIZ¹, L. A. LISSNER¹, E. B. C. PRESTES² e R. B. RIBEIRO²

¹ Universidade Federal do Pampa, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Pampa, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: ricardobsnascimento@gmail.com

RESUMO – O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor e de cheiro desagradável que confere o característico odor de “ovo podre” à corrente gasosa oriunda do processo de gaseificação. Porém, a detecção quantitativa de compostos enxofrados é de difícil aplicação, sendo necessária a utilização de equipamentos modernos com detectores específicos. O presente trabalho tem como objetivo a determinação de sulfeto de hidrogênio em corrente gasosa proveniente da gaseificação do carvão mineral das minas de Candiota-RS. Foi utilizado o princípio gravimétrico para a quantificação indireta de H_2S através de relação estequiométrica. A corrente de gás foi borbulhada até a saturação de uma solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) onde formaram-se cristais de sulfeto de prata (Ag_2S). Após filtrado e seco, o precipitado apresentou massa de 0,5, 0,9 e 1,1 mg de Ag_2S para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

A gaseificação é um processo em ascensão nas últimas décadas, sendo aplicada em biomassas e, principalmente, no tratamento de carvão. Tal metodologia visa o beneficiamento da matéria prima, bem como a produção de gás e condensáveis que possuam valor agregado (Hüsnü *et al.*, 1995). Porém, devido a impurezas presentes no carvão como alto teor de enxofre, no caso das minas de Candiota (Aneel, 2010), há a necessidade de um pré-tratamento para a remoção de compostos indesejados e/ou nocivos. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor e de cheiro desagradável que confere o característico odor de ovo podre” à corrente gasosa oriunda da gaseificação. Altas concentrações de H_2S são prejudiciais ao meio ambiente, além de ser letal ao homem, podendo levar um adulto à óbito em poucos minutos (BOWKER *et al.*, 1989). O H_2S em meio atmosférico facilmente se oxida em dióxido de enxofre (SO_2), que ao reagir com a água do meio forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), acarretando a “chuva-ácida”, altamente prejudicial para plantações, edificações e estruturas metálicas (ROCHA, 2007). A quantificação de compostos enxofrados utilizando equipamentos laboratoriais ainda se mostra uma realidade pouco tangível em diversos meios, tanto acadêmico quanto industrial de pequena escala. Tal dificuldade deve-se a necessidade, não apenas de equipamentos modernos, mas também de acessórios específicos como colunas e

detectores para a análise correta dos derivados de enxofre (cromatógrafo gasoso com quimiluminescência, absorvedor atômico, HPLC-MS, entre outros) o que implica em um alto custo para a utilização dessas técnicas bem como a necessidade de conhecimento técnico relativamente alto. Uma alternativa financeiramente viável e com adequada precisão é o emprego dos princípios químicos da precipitação gravimétrica. A gravimetria, como o nome intui, trata-se da separação de um composto complexado na forma estável contendo o analito. A grande vantagem dessa técnica é a possibilidade de, após a pesagem dos cristais formados, determinar a massa necessária de analito lançando-se mão de estequiometria simples (SKOOG, 2012). O presente trabalho tem como objetivo a quantificação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) presente na corrente gasosa proveniente da gaseificação do carvão mineral utilizando uma solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) pelo método de gravimetria por precipitação.

2. METODOLOGIA

O processo de gaseificação do carvão mineral foi realizado na planta piloto (Figura 1-a) do Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) localizada na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), campus Bagé-RS. O ensaio foi realizado em um reator de leito fluidizado tipo borbulhante de alta temperatura (Figura 1-b). Além do reator, o sistema possui tambor de armazenagem de cinza pesada, ciclone seguido de válvula rotativa e tambor separador de cinza leve, uma série de dois condensadores e uma centrífuga para separação da fração condensável do gás de síntese (syngas) e tanque pulmão de armazenagem de syngas, chaminé e flare para queima de excesso de gás.

Figura 1 – (a) Planta piloto de gaseificação, (b) Reator de leito fluidizado.

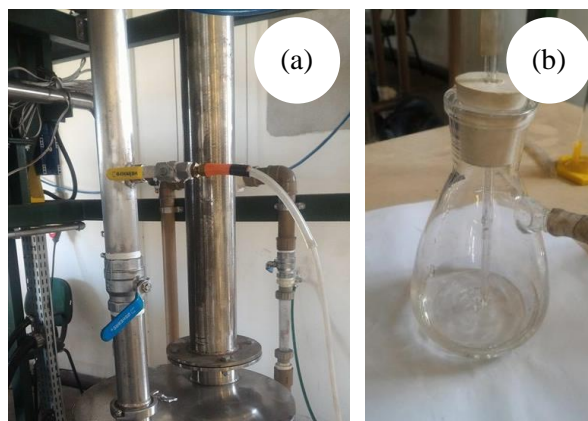


Fonte: Autor, 2017.

A coleta de sulfeto de hidrogênio (H_2S) foi realizada no final da linha de operação, acima do tanque pulmão (Figura 2-a). Utilizando um kitassato adaptado (Figura 2-b), a corrente gasosa do processo foi borbulhada em 50 mL de solução aquosa de $AgNO_3$ com

concentração de 0,001 mol/L. Foram realizados três ensaios, monitorando-se a temperatura da gaseificação e o tempo de saturação da solução.

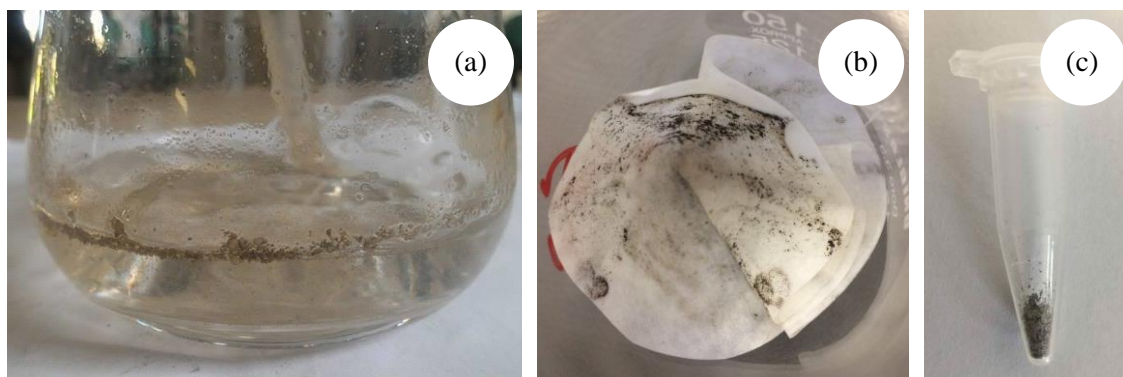
Figura 2 – (a) Coleta de gás, (b) Borbulhador tipo kitassato.



Fonte: Autor, 2017.

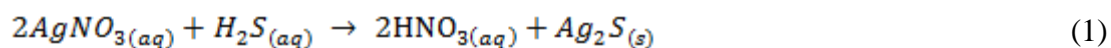
Após a formação dos cristais de Ag_2S em HNO_3 as misturas foram filtradas (Figura 3) e acondicionadas em estufa a 70°C durante 24 horas para a retirada completa da umidade remanescente nos cristais.

Figura 3 – (a) Formação de cristais de Ag_2S , (b) Sólidos filtrados, (c) Cristais secos.



Fonte: Autor, 2017.

Posteriormente à secagem, as massas de sólido foram pesadas para a quantificação de Ag_2S , sendo a quantificação de H_2S obtida através da relação estequiométrica encontrada na Equação 1.



Onde AgNO_3 é o nitrato de prata, o H_2S é o sulfeto de hidrogênio, o HNO_3 é o ácido nítrico e o Ag_2S é o sulfeto de prata.

Estando a equação balanceada, obtemos a relação de 1 mol de Ag_2S para cada 1 mol de H_2S . Sendo a massa de H_2S calculada pela Equação 2.

$$m_r^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_r^{\text{Ag}_2\text{S}} \cdot m_e^{\text{H}_2\text{S}}}{m_e^{\text{Ag}_2\text{S}}} \quad (2)$$

Onde $m_r^{\text{H}_2\text{S}}$ é a massa real de H_2S , $m_r^{\text{Ag}_2\text{S}}$ é a massa real de Ag_2S , $m_e^{\text{H}_2\text{S}}$ é a massa estequiométrica de H_2S e $m_e^{\text{Ag}_2\text{S}}$ é a massa estequiométrica de Ag_2S .

A concentração em ppm de H_2S na corrente gasosa foi determinado pela Equação 3.

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{ppm}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_v \cdot 24,45}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3)$$

Onde $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{ppm}}$ é a concentração de H_2S em ppm, o $[\text{H}_2\text{S}]_v$ é a concentração de H_2S em mg/m^3 , $M_{\text{H}_2\text{S}}$ é a massa molar de H_2S e 24,45 é o volume molar do ar atmosférico na CNTP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa de cristais filtrados de Ag_2S em cada ensaio estão expressos na Tabela 1, bem como a faixa de temperatura da gaseificação em cada etapa e o tempo de saturação da solução de AgNO_3 .

Tabela 1 – Massa de Ag_2S precipitada.

Ensaio	Temperatura [°C]	Tempo de saturação [min]	Massa de Ag_2S [mg]	Massa de H_2S [μg]
1	180 ~ 624	128	0,5	70,62
2	650 ~ 667	10	0,9	127,12
3	725 ~ 726	10,8	1,1	155,37

Fonte: Autor, 2017.

O tempo de saturação extremamente elevado para o ensaio 1 pode ser explicado devido às condições do processo, já que a formação de H_2S se dá em temperaturas acima de 500°C (Yrjas, 1996), sendo observado a aquisição de uma tonalidade acinzentada em torno de 520°C, o que indica a formação de Ag_2S dissolvido. Não ocorre a precipitação imediata do sulfeto devido ao meio básico ($\text{pH} \approx 6$), porém, com o avanço da reação há a formação de HNO_3 que, ao acidificar a solução ($\text{pH} \approx 2$), favorece a formação dos cristais de sulfeto.

O aumento da temperatura de gaseificação favorece a conversão do enxofre presente no carvão em H_2S , como reportado em diversas literaturas (Fenouil e Lynn, 1995; Ben-Slimane e Hepworth, 1994; Husnu *et al.*, 1995). Estudos prévios apontam um comportamento crescente de massa de H_2S coerente ao reportado.

A Tabela 2 expõe os valores obtidos para a vazão mássica de H_2S em cada ensaio, sendo as concentrações expressas em mg.m^{-3} e ppm, respectivamente.

Tabela 2 – Vazão mássica e concentração de H_2S na corrente gasosa.

Ensaio	Vazão de H_2S [$\mu\text{g/min}$]	Concentração de H_2S [mg.m^{-3}]	Concentração de H_2S [ppm]
1	3,93	0,98	0,71
2	12,71	3,45	2,48
3	14,35	3,59	2,58

Fonte: Autor, 2017.

A portaria n.º 675 (CONAMA, 2009) estabelece um limite máximo de 5 mg.m^{-3} para as emissões do gás sulfídrico na atmosfera. Os valores aqui reportados encontram-se abaixo desse limite, porém os ensaios aqui mostrados são preliminares, sendo os valores pretendidos de temperatura para gaseificações ideal entre 800 e 1000°C , podendo assim a emissão de H_2S ultrapassar os limites legais.

O aumento de concentração mais pronunciado entre os ensaios 1 e 2 pode ser justificado devido às condições iniciais da gaseificação, ou seja, a saturação da solução se deu de maneira mais lenta devido à dificuldade de romper a inércia do processo e obter então as condições mínimas ($T > 500^\circ\text{C}$) necessárias para a formação do precipitado.

O Quadro 1 mostra a relação entre a concentração de H_2S , o tempo de exposição e os efeitos causados em seres humanos.

Quadro 1 – Perigos recorrentes à exposição de sulfeto de hidrogênio.

Concentração de H_2S [ppm]	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 a 5	1 minuto	Detecção de odor característico
10 a 30	6 a 8 horas	Irritação dos olhos
50 a 100	30 minutos a 1 hora	Dificuldade de respiração
150 a 200	2 a 15 minutos	Perda de olfato
250 a 350	2 a 15 minutos	Irritação dos olhos
350 a 450	2 a 15 minutos	Inconsciência, convulsão
500 a 600	2 a 15 minutos	Distúrbio respiratório e circulatório
700 a 1500	0 a 2 minutos	Colapso, morte

Fonte: MAINIER e VIROLA, 2005

De acordo com as informações mostradas, vemos que para concentrações acima de 150 ppm se tornam imperceptíveis ao olfato humano e, em concentrações superiores a 700 ppm a inalação, mesmo durante curtos períodos, pode ser fatal. As emissões gasosas produzidas sob as condições aqui utilizadas enquadram-se na primeira categoria, sendo possível a percepção do cheiro de “ovo podre” característico, principalmente durante as coletas de gás.

4. CONCLUSÃO

A técnica de precipitação gravimétrica é de fácil execução, fornecendo resultados coerentes e condizentes com o reportado em literatura. A solução de nitrato de prata mostrou-se eficiente na captura do sulfeto de hidrogênio. A separação dos cristais formados é de fácil remoção do meio reacional. Análises preliminares indicam que a concentração de sulfeto de hidrogênio tende a aumentar com a elevação da temperatura de gaseificação. Os valores determinados de H_2S encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela CONOMA. A emissão gerada na gaseificação possui valores próximos à processos utilizando carvões com teores de enxofre próximos.

6. REFERÊNCIAS

- HÜSNÜ, A.; WAKKER, J.; GERRITSEN, A.; VAN DEN BERG, P. Removal of H_2S from fuel gases at high temperatures using $MnO/\gamma-Al_2O_3$. *Fuel*, vol. 74, n. 2, p. 187-191, 1995.
- BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Atlas de Energia Elétrica do Brasil - Parte III - Fontes Não Renováveis, 2010.
- BOWKER, R. P. G.; SMITH, J. M.; WEBSTER, N.A. Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants. *Hemisphere Publishing Corporation*, p. 132, 1989.
- ROCHA, A. P. Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio. 2007.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Editora Thomson, 2006.
- YRJAS, P.; IISA, K.; HUPA, M.; Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions. *Fuel*, v. 75, n. 1, p.89-95, 1996.
- FENOUIL, L. A.; LYNN, S. Study of calcium-Based sorbents for High-temperature H_2S Removal. 1. Kinetics of H_2S Sorption by Uncalcined Limestone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 2324-2333, 1995.
- BEN-SLIMANE, R.; HEPWORTH, M.T. Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Sulfidation) Tests. *Energy & Fuels*. v. 8, p. 1175-1183, 1994.
- RESOLUÇÃO nº 451, DE 03 DE MAIO DE 2012 Publicada no DOU nº 122, de 30 de junho de 2009, págs. 126-129.
- MAINIER, F. B.; VIROLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (h_2s) e o meio ambiente. *II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia*, 2005.