

Recuperação de Gases Residuais de Enxofre(s) e Reaproveitamento como Matéria Prima na Síntese de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

Residuals Sulfur Gases Recovery and Reuse as Raw Material in Sulfuric Acid Synthesis (H₂SO₄)

Simone Garcia Ávila^a; Everton Fortunato Cardoso^a; Sidnei Misael Vasconcelos^a; Abata Cristine Alves Pereira^a; Adriana Fernandez Sotelo^a

^aUniversidade Anhanguera de São Paulo, SP, Brasil

Resumo

Este artigo propõe a recuperação de dióxido de enxofre (SO₂) e a reutilização desta espécie na produção de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Foi desenvolvida uma metodologia para recuperação de SO₂ liberado em processos industriais, a fim de amenizar os impactos ambientais causados pela emissão desta espécie na atmosfera, uma vez que é uma substância tóxica e nociva para o meio ambiente e para o ser humano. A captura e recuperação do SO₂ ocorreram por meio da adsorção desta espécie em carvão ativado, seguindo da extração e reação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização do adsorvente, além disso, testes qualitativos e ensaios volumétricos foram utilizados para caracterizar e quantificar o H₂SO₄ produzido. Esse trabalho pode representar uma alternativa para a diminuição dos impactos ambientais causados pelo uso de derivados de enxofre.

Palavras-chave: Dióxido de Enxofre. Ácido Sulfúrico. Resíduos Gasosos. Recuperação de Gases.

Abstract

This article proposes the sulfur dioxide (SO₂) recuperation and its utilization in the sulfuric acid (H₂SO₄) production. It was developed a methodology of SO₂ recuperation, emitted by industrial processes, with the objective of minimizing the environment impacts caused by emission of this specie in the atmosphere, since it is a toxic substance and harmful by the environmental and the human. The capture and recuperation of SO₂ occurred by adsorption using charcoal and extraction with aqueous solution of hydrogen peroxide (H₂O₂). The Scanning Electron Microscopy (SEM) was utilized to adsorbent characterization. Qualitative and volumetric tests were utilized to characterization and quantification of H₂SO₄ produced. This study can represent an alternative for environmental impact decrease caused by using of sulfur derivatives.

Keywords: Sulfur Dioxide. Sulfuric Acid. Gaseous Waste. Gases Recuperation.

1 Introdução

Os processos industriais são referentes a processos físicos e/ou transformações químicas de matérias-primas em produtos úteis e lucrativos, dos quais a natureza não dispõe ou dispõe em quantidades inferiores à necessidade da sociedade. Algumas destas matérias-primas são utilizadas diretamente pelas indústrias químicas enquanto outras são processadas e transformadas em produtos de interesse industrial, contribuindo diretamente para a economia de vários países. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) representa uma matéria prima industrial importante, pois seu uso é requerido em diversos processos como: produção de ácido fosfórico (H₃PO₄), detergentes, ácido nítrico (HNO₃), fertilizantes, sulfato de cálcio (CaSO₄), baterias de chumbo (Pb), etc., além de ser utilizado na síntese de diversos compostos orgânico, no refino do petróleo e também como catalisador em diversos processos industriais. Entretanto, trata-se de uma substância não disponível na natureza, sendo necessário processá-la industrialmente. (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

O enxofre é a matéria prima principal utilizada na produção de H₂SO₄. Cerca de 85-90 % do enxofre consumido no Brasil é utilizado na produção desta espécie química. Além do enxofre, a produção de H₂SO₄ envolve o consumo de oxigênio

atmosférico e água. A falta de reserva de enxofre no Brasil faz com que essa matéria prima seja importada ou produzida a partir de resíduos de sulfeto de hidrogênio (H₂S) provenientes da indústria do petróleo. (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

O H₂SO₄ é uma substância que se emprega mais frequentemente como um ácido inorgânico bastante forte e com baixo custo. O alto consumo e produção de substâncias químicas têm preocupado os ambientalistas sobre a poluição da atmosfera. Trata-se de um problema ambiental que está se destacando bastante nos meios de comunicação, pois é um problema global, resultado de emissões gasosas e de material particulado decorrente principalmente de processos antrópicos. O SO₂ é um dos principais poluentes da atmosfera, sua presença causa danos aos seres vivos e a bens materiais, além de contribuir para aumento da acidez das águas de rios e lagos, alterando também o pH da chuva. O mesmo é uma espécie corrosiva e irritante ao trato respiratório humano. A queima de combustíveis fósseis representa a principal fonte de emissão desta espécie (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

O Objetivo desse estudo foi desenvolver e testar uma proposta de captação e recuperação de SO₂ utilizando essa espécie como matéria prima na produção do H₂SO₄.

2 Material e Métodos

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

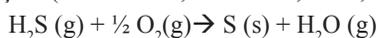
É um composto químico inorgânico, cuja fórmula é H₂SO₄, um líquido incolor, viscoso e oxidante, pouco volátil, seu ponto de ebulição é 338°C e densidade 1,84g/cm³. É normalmente produzido em soluções concentradas cujo teor é 98% (m/m). É um ácido mineral forte, extremamente solúvel em água em qualquer concentração. Como o processo dissolução do H₂SO₄ em água é muito exotérmico, sua execução requer cuidados como: não adicionar a água diretamente ao ácido, mas sim o contrário. Quando diluído (abaixo de 90% (m/m)), a solução assume caráter de ácido forte e não apresenta poder desidratante. Por outro lado, quando é concentrado (acima de 90% (m/m)), deixa de ter caráter ácido e acentua-se o seu poder desidratante (VAITSAM, 2011)

É um dos produtos mais importantes e utilizados nas empresas químicas. O H₂SO₄ é um agente desidratante (absorve água) e também um agente de formação de sulfatos e sulfonação mais utilizado por ser um ácido inorgânico muito forte, diprótico e com um custo baixo sendo mais acessível para processos químicos. Na ação desidratante é importante para absorção de H₂O que formam quando ocorrem conversões químicas no processo como a esterificação, sulfonação e nitratação, garantindo os valores de rendimentos para os processos. É normalmente comercializado em solução cuja concentração é 98% (m/m). Pela dissolução de SO₃ podem ser obtidas soluções ácidas mais concentradas como 98-99%. A formação de hidratos é decorrente da concentração de ácidos, densidade e ponto de cristalização, pois o H₂SO₄ tem definido ponto de fusão em 10 °C (SHREVE, 1997).

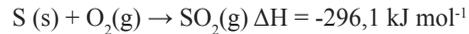
2.1.2 Obtenção

A produção industrial de H₂SO₄ é feita em reatores de aço carbono. Devido à alta pureza do produto obtido (98%), não há problema de corrosão dos reatores, uma vez que a corrosão é decorrente da solubilização do ácido em meio aquoso. Durante a produção, é liberado apenas 0,003% de SO₂ na atmosfera, pois todo seu resíduo é adsorvido no processo, uma vez que esse gás é matéria prima para a produção de H₂SO₄. A seguir, estão descritas as etapas do processo. (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

O enxofre representa a matéria prima principal utilizada na produção do H₂SO₄, sendo encontrado na natureza em regiões características de atividade vulcânica. Como o Brasil não dispõe de reservas de enxofre, todo H₂S proveniente da destilação do petróleo é convertido em enxofre, por meio da reação: (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).



A primeira etapa da produção de H₂SO₄ é feita pela captação de ar seco da atmosfera e aquecido, seguindo da reação com enxofre, conforme representado abaixo:



O enxofre é vaporizado pelo próprio calor da combustão, pois se trata de uma reação exotérmica. A reação ocorre em um sistema completamente fechado com temperatura de aproximadamente 850°C. O excesso de calor de combustão do enxofre é utilizado para produzir o vapor necessário à própria fusão do enxofre e em outros usos de vapor na fábrica. Como a reação é feita utilizando O₂ atmosférico, a quantidade de O₂ do meio reacional é limitada, dificultando a etapa seguinte da reação, que consiste na oxidação do SO₂ para SO₃.



A reação reversível em função dos seguintes fatores: temperatura, pressão, relação O₂, SO₂ e concentração de SO₃. Essa reação é o que torna difícil a produção de H₂SO₄, pois precisa trabalhar melhor as condições de pressão, temperatura e concentração para deslocar o equilíbrio e aumentar o rendimento do SO₃.

Para favorecer a reação, o uso de um catalisador é necessário, assim, o SO₂ produzido é oxidado SO₃ na presença de pentóxido de vanádio (V₂O₅) como catalisador. Neste processo, uma mistura de gases secos que contém de 7 a 10% de SO₂ e 11 a 14% de O₂, é pré-aquecida e uma vez depurada ao máximo, passando por um conversor de um ou mais leitos catalíticos, constituído de platina ou V₂O₅, onde é formado o SO₃, a pressão de operação de 1 a 2 atm. Utiliza-se catalisador com 4 a 9 % em massa de V₂O₅, a durabilidade (vida útil) do catalisador é de 2 anos (SHREVE, 1997)

Os rendimentos de conversão do SO₂ a SO₃ em uma planta em funcionamento normal oscilam entre 96 e 97%, pois a eficácia inicial de 98% se reduz com o passar do tempo. Este efeito de reduções se vê mais destacado nas plantas onde se utilizam piratas de partida com um alto conteúdo de arsênico, assim como antimônio, que não se eliminam totalmente e o pó produzido acompanha os gases que se submetem a catálise, provocando o envenenamento do catalisador e sensível influência sobre o rendimento geral da planta. Por conseguinte, em determinadas ocasiões, o rendimento pode diminuir até alcançar valores próximos a 95%. (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

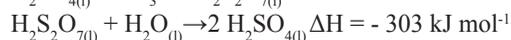
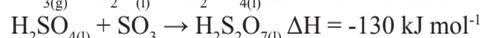
A produção do H₂SO₄ por combustão de enxofre elementar apresenta um melhor balanço energético, pois não se faz necessário ajustar-se aos sistemas de purificação tão rígidos obrigatoriamente necessários nas plantas de calcinação de piratas.

Em uma segunda etapa do processo, a temperatura varia entre 500 e 600°C. Opera-se a conversão na temperatura considerada ideal de 550°C, onde se dá o máximo rendimento da oxidação de SO₂ a SO₃ sem decomposição do SO₃. Esta se seleciona para obter uma constante ótima de equilíbrio com uma conversão máxima a um custo mínimo. O tempo de residência dos gases no conversor é aproximadamente de 2 a 4 segundos.

Com base no princípio de Le Chatelier, podemos determinar as condições de temperatura que podem ocorrer

dentro sistema para melhor rendimento do SO_3 , uma vez que a conversão do SO_2 em SO_3 é um processo exotérmico ($\Delta H = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$), é necessário que ao meio reacional seja resfriado. O aumento da pressão se faz necessário uma vez que a formação de SO_3 envolve uma menor quantidade de espécies gasosas, em relação ao seu processo inverso, aumentando da concentração de O_2 também poderia aumentar o rendimento da reação.

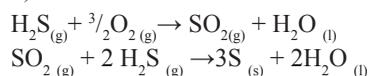
Após este processo, é iniciado o resfriamento dos gases que alimentam a torre, onde ocorre a absorção do SO_3 pela água, resultando H_2SO_4 a 98% (m/m). A absorção do SO_3 pela coluna de água auxilia no rendimento da reação de conversão de SO_2 em SO_3 , pois essa absorção promove a retirada do SO_3 do meio reacional, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação desta espécie.



Embora possa ser produzida a concentração de 100%, tal solução perderia SO_3 por evaporação, de maneira que restaria no final ácido sulfúrico a 98,3% (m/m). A solução a 98% (m/m) é mais estável para armazenagem e por isso é a forma usual do H_2SO_4 “concentrado”. (CARDOSO; FRANCO, 2002; SHREVE, 1997).

O outro processo bastante conhecido e mais usado atualmente é o “Processo Clauss”. Em 1882, Carl Friedrich Clauss patenteou na Inglaterra seu grande feito. Transformava o H_2S em enxofre elementar com auxílio de um catalisador aquecido em determinada temperatura. O enxofre recuperado provinha dos gases de uma coquera que produzia gás de SO_2 de iluminação. Foi aplicado para recuperação de enxofre dos gases do processo Le Blanc, e dos gases de fábricas de sulfureto de carbono (CS_2). (SHREVE, 1997).

Devido à falta de reservas naturais de enxofre, a produção de H_2SO_4 no Brasil é feita a partir do H_2S decorrente da purificação do petróleo. A remoção do H_2S na purificação de gás natural, gás de coqueria e nas refinarias de petróleo é feita de forma crescente pela dissolução em solução de carbonato de potássio (K_2CO_3) ou em etanolamina, seguida pelo aquecimento. O H_2S é queimado em fornos especiais para fornecer o SO_2 utilizado na produção do H_2SO_4 . Dependendo da quantidade de oxigênio disponível no sistema, a queima do H_2S pode levar a formação de enxofre ou SO_2 . A quantidade convertida de enxofre recuperado é crescente apesar de diversas modificações do processo de Clauss. (SHREVE, 1997).



2.1.3 Dióxido de Enxofre (SO_2)

O Dióxido de enxofre (SO_2) é um gás incolor e com um forte odor. É muito irritante em contato com superfícies úmidas, que se transforme rapidamente em SO_3 e posteriormente para H_2SO_4 . É considerado um gás ácido e corrosivo. Sua

presença no meio ambiente pode trazer danos à saúde como também a bens materiais. Sua origem na atmosfera é atribuída principalmente devido à queima de combustíveis fósseis (CETESB, 2012)

2.1.4 Emissões de SO_2

Fenômenos naturais, como a atividade vulcânica e a decomposição de plantas, liberam SO_2 na atmosfera, isso aumenta a acidez da água da chuva, mas não chega a causar danos ecológicos, pois o efeito do ácido é neutralizado ao entrar em contato com substâncias alcalinas presentes na água e no solo.

A industrialização e o advento dos automóveis começam a romper este equilíbrio, logo, o SO_2 , resultante da queima de carvão nas usinas termoeletricas e dos motores dos automóveis também entra na atmosfera e, em contato com o oxigênio e vapores de água, esse gás transforma-se em H_2SO_4 que voltam à superfície sob a forma de chuva, neve ou microscópicas partículas de poeira ácida. Essa chuva ácida provoca a corrosão de construções e metais e causam também sérios danos à natureza.

Diversos destes processos estão em vários estágios de desenvolvimento. Quando se queimam combustíveis contendo enxofre, os óxidos de enxofre devem ser removidos mediante métodos de depuração dos fumos da chaminé, ou por meio de novas técnicas de combustão destinadas a remover o enxofre durante a queima (SHREVE, 1997).

2.1.5 Recuperação do SO_2 em processos industriais

O SO_2 proveniente de processos indústrias pode representar uma matéria prima importante na produção do H_2SO_4 . Alguns processos promovem a oxidação deste gás a SO_3 , entretanto, essa reação é dificultada, pois é um processo reversível. Um exemplo que envolve a regeneração do SO_2 é a fabricação do ácido 2-hidroxi-4-metil-tiobarbitúrico (HMBA) pela queima dos componentes oxidáveis de uma solução de alimentação obtida como subproduto de sua preparação. (MAINIER e VIOLA, 2005).

2.1.6 Parâmetros de qualidade do ar

Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90 e da Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 o IBAMA estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar. No Brasil são estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários. Os Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que se ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em meta de curto e médio prazo. São Padrões Secundários de Qualidade do Ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, flora, materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de

concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

A constituição brasileira/1988 estabelece o direito da população de viver em um ambiente ecologicamente equilibrado. Caracteriza como crime toda ação lesiva ao meio ambiente. Determina a exigência de que todas as unidades da Federação tenham reserva biológica, parque nacional e todas as indústrias potencialmente poluidoras apresentem estudos

sobre os danos que podem causar ao meio ambiente. Ainda se faz necessário elaborar leis que regulamentem os dispositivos constitucionais.

A Resolução CONAMA nº 008/90 estabelece o limite máximo de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) em fontes fixas de poluição.

A tabela abaixo lista alguns dos principais poluentes atmosféricos provenientes de fontes industriais:

Tabela 1: Principais Poluentes Atmosféricos

Poluente	Características	Fontes principais
SSO ₂	Poluente mais característico dos aglomerados industriais. É proveniente essencialmente da combustão dos fluidos-óleos e do carvão, quando queimados, estes combustíveis liberam enxofre contido se combina com oxigênio do ar na forma de SO ₂ .	Atividades indústrias, Queima de óleos combustíveis, Veículos automotores.
NNO _x	Gás emitido principalmente por motores de veículos automobilísticos, as instalações de combustão nas fábricas de ácido nítrico.	Atividades indústrias e Veículos automotores.
CCO	É proveniente essencialmente de funcionamento de veículos motores à explosão.	Veículos automotores.

Fonte: (CONAMA, 2009)

2.1.7 Adsorção de gases

A sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. Sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicos e refratários, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbeto de silício e silicões. (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998)

A sílica é constituída por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e por grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. Do ponto de vista estrutural, a sílica constitui um polímero inorgânico formado por unidades tetraédricas de SiO₄. Os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade da sílica, conferindo a ela estruturas polares, as quais são consideradas eficientes sítios de adsorção, podendo ser facilmente hidratada (AIROLDI; FARIAS; 1999).

De acordo com Zhuravlev (2000), a principal propriedade da sílica está relacionada à sua superfície, o que leva ao interesse de estudar suas propriedades de adsorção, devido à alta estabilidade química, térmica e mecânica do material.

A presença de grupos silanóis também permite a funcionalização da sílica, conferindo a ela propriedades diferentes. A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo um agente sequestrante, por exemplo, advém possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente, além de apresentar propriedades relacionadas à grande estabilidade térmica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade em meios orgânicos e ainda não apresenta inchamento em solventes orgânicos. As moléculas

mais comumente ancoradas apresentam oxigênio ou nitrogênio ou mesmo ambos como centros de coordenação, além de enxofre, fósforo, etc., sendo que, dependendo da rota de síntese, estas espécies químicas podem comportar-se como mono ou polidentadas (AIROLDI; FARIAS, 1999).

Carvão ativado é uma forma de carbono puro que apresenta grande porosidade, conferindo-lhe propriedades importantes quanto ao uso como substância adsorvente. Ele pode ser obtido a partir da pirólise controlada de certos tipos de madeiras, casca de coco, carvão mineral e outras matérias primas carbonáceas de baixo custo. A pirólise deve ser feita a uma temperatura entre 800 °C a 1000 °C, todo este cuidado é para evitar que ocorra decomposição total do carvão e perda da porosidade do material. O aquecimento deve promover a retirada de resíduos orgânicos que obstruem os poros. A adição de vapor de água e dióxido de carbono (CO₂) é desejável de modo a promover o alargamento dos poros (OLIVEIRA; SAPAG; PEREIRA, 2008)

Esse material tem a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros, sendo por isso vastamente utilizado em sistemas de filtragem. No tratamento de água, o carvão cumpre a função de adsorvente. Ele retém em seus poros certos tipos de impurezas: partículas grandes que causam coloração, sabor ou odor indesejável na água. Essas partículas permanecem fixadas ao carvão ativado por forças físicas (interações intermoleculares). No processo de adsorção de gases, o carvão ativado é usado para filtrar gases tóxicos resultantes de processos industriais ou provenientes da manipulação de espécies químicas voláteis e tóxicas, como é o caso das máscaras constituídas de carvão ativo, que são utilizadas como equipamento de proteção pessoal (EPs) durante manipulação de alguns solventes tóxicos (MIMURA; SALES; PINHEIRO, 2010).

É válido lembrar que o potencial do carvão é limitado. Um filtro de carvão ativado deixa de ser eficiente se todos os poros de sua estrutura estiverem preenchidos. A área de aderência comprometida faz com que as impurezas não se fixem ao carvão. Neste caso, o recomendável é trocar o carvão antigo por um novo, com muitos poros disponíveis para a adsorção. (MIMURA, SALES, PINHEIRO, 2010)

No processo de conversão do SO_2 , um resíduo gasoso tóxico e corrosivo, a H_2SO_4 , por meio de reações de oxidação, tem sua valorização do produto pelo relativo baixo custo produtivo em matéria-prima para produção desse ácido, que é utilizado em grande escala em diversos processos produtivos com diversas características de aplicação, sendo relativamente viável para o meio ambiente considerando, uma vez que o processo minimizaria a emissão de SO_2 na natureza.

2.2 Metodologia

2.2.1 Produção de H_2SO_4 em Laboratório

a) Método tradicional / Reação com H_2O_2

- 40 cm Fio de cobre (#2,5)
- 2 Béquer 100 mL
- 2 Vidro relógio
- 1 Bastão de vidro
- Palitos de fósforo
- 1 Espátula
- 2 Pipeta Graduada (10 mL)
- Agitador magnético
- 0,1000 g de Enxofre
- 20 mL de água destilada
- 5mL de H_2O_2 (10% m/v)

b) Produção de H_2SO_4 a partir do SO_2 adsorvido

- 40 cm Fio de cobre (#2,5)
- 2 Rolha cortiça
- 2 Kitassato 250mL
- 2 Vidro relógio
- 2 Funil de Vidro
- 2 Erlenmayer
- 1 Bastão de vidro
- 5 cm Mangueira de borracha
- Veda rosca
- Palitos de fósforo
- 1 Espátulas
- 1 Pipeta Graduada (10 mL)
- Tubo de vidro (10 mL)
- Suporte universal (haste e base)
- 0,1000 g Enxofre
- 0,2529 g Carvão ativado
- 0,5732g Sílica mesoporosa do tipo SBA-15
- 20 mL de solução H_2O_2 10% (m/v)
- Lã de vidro
- Estufa

2.2.2 Métodos analíticos

a) Qualitativos

- 1 Tubo de Ensaio
- 1 Estante para tubo de Ensaio
- 1 Pinça de madeira
- 2 Pipeta de Pasteur ou Conta Gotas
- 1g BaCl_2 (Cloreto de Bário)
- 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dicromato de potássio)
- Solução de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1})

2.2.3 Quantitativos

a) Quantificação do pH por meio de eletrodo de vidro

- pHmetro;
- Soluções tampões de pH 4 e 7;

2.2.4 Determinação de H_2SO_4 por meio de volumetria ácido-base

a) Padronização da Solução de NaOH

- 1 Bureta de 50mL
- 2 Erlenmayer 250mL
- 2 Espátulas
- 2 Vidro relógio
- 3,06 gramas hidrogenofterato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_5$)
- 100 mL NaOH 0,5 mol L^{-1}
- 75 mL Água destilada
- Fenolftaleína
- Balança Analítica

b) Quantificação do H_2SO_4 produzido

- 1 Bureta de 50mL
- 1 Erlenmayer 250mL
- 5mL da Solução de H_2SO_4 produzido
- 100 mL de NaOH padronizado (0,490 mol L^{-1})
- Fenolftaleína

2.2.5 Caracterização dos adsorventes

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada, da marca EOL Neoscope JCM-5000 (Figura 1). Os ensaios foram realizados no Instituto de Química da USP.

Figura 1: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)



2.3 Procedimento

Para que fosse possível simular a reação de produção do H₂SO₄ tanto pelo método tradicional tanto pela oxidação em solução de H₂O₂, foi necessária a produção de SO₂. Esse gás foi produzido de maneira direta por meio da queima de enxofre com ar atmosférico com objetivo de liberar SO₂.

Para que a reação fosse possível, foi confeccionado uma porta amostra (Figura 2), enrolando uma parte do fio de cobre, com o auxílio de uma caneta, para formar um cone onde foi colocado o enxofre em pó a ser queimado. A porta amostra foi confeccionado seguindo o método proposto por Cardoso e Franco (2002).

Figura 2: Porta amostra utilizado para simular o processo de combustão do enxofre



A combustão do enxofre foi iniciada com a introdução da chama de palito de fósforo, dentro de um sistema semifechado. Essa reação foi feita em diferentes meios: aquoso, com H₂O₂ e com e sem a presença de um material adsorvente.

2.3.1 Produção de H₂SO₄

Foi adicionado 20 mL de H₂O em um béquer. Em seguida, 0,1008 g de enxofre foram colocados dentro da porta amostra de cobre. Com a chama do palito de fósforo, a combustão do enxofre foi iniciada. O béquer foi levemente tampado com o auxílio de um vidro de relógio. A reação não foi feita em um sistema totalmente fechado, pois era preciso captura O₂ atmosférico. À medida que a combustão do enxofre prosseguia, a solução dentro do béquer era mantida sobre agitação magnética, de modo a facilitar a reação entre o SO₂ e a H₂O. Foi feita uma filtração da solução obtida para retirar a perda dos resíduos sólidos do enxofre.

2.3.2 Reação direta com H₂O₂

Foi adicionado 5 mL da solução de H₂O₂ em um béquer. A quantidade deste reagente foi utilizada em excesso, de modo a garantir que todo SO₂ produzido seja consumido na reação. Em seguida, 0,1005 g de enxofre foram colocados dentro da porta amostra de cobre. Com a chama do palito de fósforo, a combustão do enxofre foi iniciada. O béquer foi levemente tampado com o auxílio de um vidro de relógio. A reação não

foi feita em um sistema totalmente fechado, pois era preciso captura O₂ atmosférico. À medida que a combustão do enxofre prosseguia, a solução dentro do béquer era mantida sobre agitação magnética, de modo a facilitar a reação entre o SO₂ e o H₂O₂. Foi feita uma filtração da solução obtida para retirar a perda dos resíduos sólidos do enxofre. E, posteriormente, o sistema foi mantido em agitação por 20 minutos para remoção do excesso de H₂O₂.

2.3.3 Produção de H₂SO₄ a partir do SO₂ adsorvido

Foram obtidas imagens de MEV das amostras de sílica e carvão ativo utilizado. Essa etapa foi realizada em parceria com o Instituto de Química da USP e teve como objetivo avaliar a morfologia e porosidade dos materiais utilizados como adsorventes. As imagens foram obtidas em diferentes aumentos: entre 100 e 4000 vezes para a amostra de carvão e entre 1000 e 10000 vezes para a amostra de sílica. Antes da obtenção das imagens, as amostras foram mantidas em estufa, a 100°C, durante 24hs, como objetivo de eliminar qualquer resíduo de água e/ou substâncias voláteis adsorvidas no material. As imagens foram obtidas aplicando-se um potencial de 10kV em filamento de tungstênio e as mesmas foram suportadas em fita de carbono, as quais foram fixadas em um porta amostra de cobre.

2.3.4 Captura do SO₂ utilizando os adsorventes

Foi realizada a montagem de um sistema adaptado, conforme a Figura 3, utilizando um kitassato de 250 mL, suporte de cobre, rolha, mangueira (4 cm, conectada na saída do kitassato), veda rosca para vedar a saída de gases, uma pipeta adaptada com o material adsorvente em seu interior e também com veda rosca e a ponta de uma pipeta de Pasteur para dificultar a perda de gases.

Em seguida, foram adicionados 1,2783g de carvão ativado na pipeta adaptada. O experimento foi realizado em um segundo momento utilizando as mesmas condições, porém, o carvão foi substituído por 0,3918 g de sílica (tipo SBA-15). Tanto o carvão ativado como a sílica utilizada neste experimento foi mantida por 24 horas em estufa a 100°C para que água adsorvida e compostos voláteis fossem removidos da estrutura desses materiais.

Figura 3: Sistema construído para a captura de SO₂



Foram colocados 0,1008 g de enxofre dentro da porta amostra de cobre. Com a chama do palito de fósforo, a combustão do enxofre foi iniciada. O kitassato foi levemente tampado com o auxílio de uma rolha. A reação não foi feita em um sistema totalmente fechado, pois era preciso captura O_2 atmosférico. O objetivo desta etapa do experimento era verificar se o SO_2 gerado por meio da queima do enxofre permanece retido dentro do tubo contendo o material adsorvente.

2.3.5 Extração do SO_2 e produção de H_2SO_4

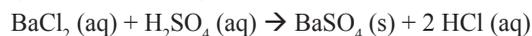
A extração do SO_2 adsorvido no carvão e na sílica foi feita utilizando uma solução de H_2O_2 (10% m/v). A mistura adsorvente/ SO_2 foi mantida em agitação magnética por 20 minutos juntamente com a solução de H_2O_2 . Posteriormente, a mistura foi filtrada e o filtrado obtido foi aquecido, visando eliminar o excesso de H_2O_2 presente na solução, uma vez que essa substância se decompõe facilmente sob aquecimento, formando água e oxigênio.



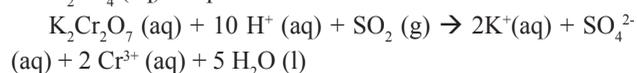
2.3.6 Métodos Analíticos –

a) Qualitativo

À umas alíquotas das soluções obtidas por meio dos diferentes métodos foram adicionadas algumas gotas de solução de $BaCl_2$, para verificar a presença de sulfatos na solução, conforme reação abaixo:



Também foram realizados testes com solução de $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido, como o objetivo de verificar se realmente houve a oxidação do SO_2 para SO_3 , considerando que está é a etapa mais crítica para da produção de H_2SO_4 . A não ocorrência dessa reação pode levar a formação de ácido sulfuroso (H_2SO_3). Esse teste foi feito aquecendo uma alíquota das soluções obtidas até observar desprendimento de vapor. O aquecimento foi feito em tubo de ensaio, diretamente no Bico de Bunsen. Um papel filtro umectado com a solução de $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido foi encostado na entrada do tubo de ensaio, de modo que apenas o vapor entrasse em contato com o papel filtro. O aquecimento leva a decomposição do H_2SO_3 a SO_2 e H_2O , o que não é observado com o H_2SO_4 , que é mais estável. Assim, os vapores de SO_2 liberados reagem com $K_2Cr_2O_7$, alterando a cor do papel filtro para verde, devido à redução do cromo, conforme mostrado abaixo:



(VOGEL, 1981)

Trata-se de um método qualitativo para diferenciar H_2SO_4 de H_2SO_3 .

b) Quantitativo

A calibração do pHmetro modelo Tecnal, foi executada da seguinte maneira:

- O eletrodo foi lavado com água destilada para retirar o excesso de KCl (solução para armazenamento do eletrodo), e mergulhado em uma solução tampão de pH= 7,0 (Figura 4). Caso haja necessidade de correção, pode ser feito um ajuste fino no botão do pH correspondente. Foi efetuado o mesmo procedimento conforme acima, porém com a solução tampão pH=4,0 e foi efetuado o ajuste se necessário.

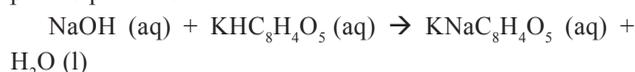
Figura 4: Leitura de pH da solução tampão pH = 7



2.3.7 Determinação de H_2SO_4 por meio de volumetria ácido-base

a) Padronização da Solução de NaOH (0,5 mol L⁻¹)

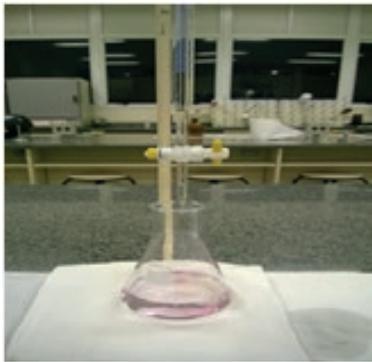
Foi pesado, em balança analítica, por diferença, duas tomadas com cerca de 3,06 gramas de hidrogenofalato de potássio ($KHC_8H_4O_5$) e transferidos para 2 erlenmeyers de 250 mL. Foi adicionado 75 mL de água destilada fervida. Após dissolução, foi acrescentado 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e a amostra foi titulada com solução de NaOH 0,5 molL⁻¹ até o aparecimento de coloração rósea clara, persistente (Figura 5). A padronização é necessária uma vez que o NaOH não é um padrão primário.



São consideradas substâncias padrões primárias somente aquelas que satisfazem os seguintes requisitos (SKOOG *et al.*, 2006):

- As substâncias devem ser de fácil obtenção, purificação, dessecação e conservação;
- As impurezas devem ser facilmente identificáveis em ensaios qualitativos conhecidos;
- O teor de impurezas não deve ser superior a 0,01 - 0,02%;
- A substância não deve ser higroscópica ou eflorescente;
- A substância deve possuir elevado Kps, de modo a formar uma solução perfeita;
- A substância deve possuir elevado peso molecular;
- A substância deve ser sólida;

Figura 5: Padronização da solução de NaOH



2.3.8 Quantificação do H₂SO₄ produzido

Foi colocado em um Erlenmeyer 10mL de solução de H₂SO₄ e 3(três) gotas de solução indicadora de fenolftaleína. A amostra foi titulada com a solução de NaOH padronizada. Para melhor visualização do ponto de viragem, foi necessário diluir a solução titulante em 100 vezes. Por meio do volume gasto, foi possível determinar a concentração de H₂SO₄.

3 Resultados e Discussões

Para facilitar a organização dos dados, as amostras obtidas foram nomeadas seguindo a seguinte codificação:

- Amostra 1: Solução obtida por meio da reação direta de SO₂ com H₂O (método convencional);
- Amostra 2: Solução obtida por meio da reação direta do SO₂ com H₂O₂ (10% m/V);
- Amostra 3: Solução obtida por meio da captura do SO₂ em carvão ativo e extração com solução de H₂O₂ (10% m/V);
- Amostra 4: Solução obtida por meio da captura do SO₂ em sílica e extração com solução de H₂O₂ (10% m/V).

Durante a produção de SO₂ foi observada a fusão do enxofre, o que já era esperado, pois a combustão do enxofre é um processo altamente exotérmico, sendo assim, a reação inicia-se em fase sólida, mas o calor liberado é suficiente para promover a fusão do enxofre, o que torna a reação difícil de ser controlada, promovendo perdas do reagente inicial.

O SO₂ liberado durante a queima do enxofre foi capturado pelos adsorventes (sílica e carvão), o que pode ser comprovado por meio do aumento da massa dos adsorventes após o término da reação. (Tabela 2).

Tabela 2: Massa de SO₂ adsorvida (n= 3)

Adsorvente	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	SO ₂ adsorvido (g)
Carvão Ativado	1,2783	1,2859	0,0076 ± 0,0003
Sílica	0,3918	0,3927	0,0009 ± 0,0001

Foi feito um teste qualitativo com papel filtro umectado com a solução de K₂Cr₂O₇ em meio ácido com aquecimento

para diferenciar H₂SO₄ de H₂SO₃. Os resultados mostraram (Tabela 3) que a amostra 1 era composta por H₂SO₃ e não por H₂SO₄. O que já era esperado, uma vez que para que ocorra a oxidação do SO₂ para SO₃ é necessário que a reação seja feita sob alta pressão, com sistema de resfriamento e outras condições que favoreçam o rendimento do SO₃, pois a reação em questão é reversível. Neste caso, a reação em condições ambientes não é facilitada. Este teste foi realizado tendo como base seguinte reação:

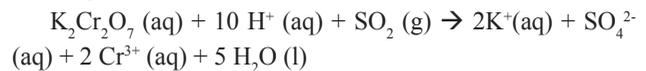
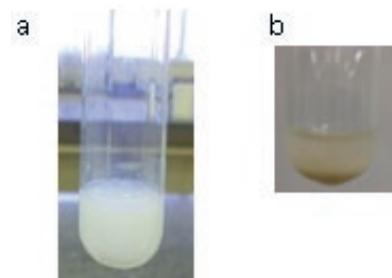


Tabela 3: Testes qualitativos

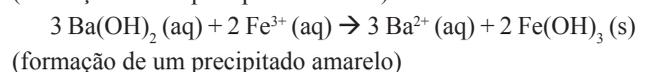
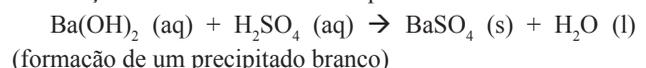
Amostra	BaCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
1	-----	Mudança de cor
2	Precipitado Branco	-----
3	Precipitado Branco	-----
4	-----	-----

Foi adicionado algumas gotas de solução de Ba(OH)₂ à amostra 3 (Figura 6b) e foi observado a formação de um precipitado amarelo, possivelmente, constituído por hidróxido de ferro (III), indicando a presença de impurezas no material. Essas impurezas são atribuídas ao carvão utilizado. Além disso, a combinação dos íons de Ba²⁺ com SO₄²⁻, levaram a formação de um precipitado branco, observado neste teste e também no teste realizado com BaCl₂. A ocorrência da formação de um precipitado branco após a adição de BaCl₂ indica a presença de H₂SO₄ nas amostras 2 e 3, evidenciando que o processo de oxidação do SO₂ utilizando H₂O₂ é mais eficiente em relação ao método tradicional (amostra 1). Os testes qualitativos indicaram que a amostra 4 não apresenta H₂SO₄ em sua composição, indicando que a sílica não é um bom adsorvente para captura de SO₂.

Figura 6: Teste qualitativo: adição de BaCl₂ (a) e Ba(OH)₂.



Reações envolvidas nos testes qualitativos:



$\text{BaCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{BaSO}_4 \text{ (s)} + 2 \text{ HCl (aq)}$
(formação de um precipitado branco)

As medidas de pH das amostras 2 e 4 (Tabela 4) coincidem com os resultados encontrados em outras etapas do trabalho, indicando um meio ácido para a amostra 2, a qual apresenta H_2SO_4 em sua composição e meio neutro para a amostra 4, cuja qual não foi detectada a presença de H_2SO_4 . As medidas de pH das amostras 1 e 4 foram realizadas utilizando fitas para medida de pH, pois o volume de amostra obtido não era suficiente para leitura em eletrodo de vidro.

Tabela 4: Medida de pH das amostras

Amostras	pH
1	7,00
2	3,85
3	3,00
4	7,31

Foi calculado o rendimento do processo considerando as soluções obtidas nas amostras 2 e 3, sendo este igual a 71,33% e 62,42%, respectivamente. No procedimento proposto neste trabalho encontramos vários erros, sugerindo que o procedimento deve ser otimizado. Os erros encontrados se resumem à perda da massa do enxofre quando a amostra é queimada na porta amostra de cobre, o béquer com o vidro relógio não foi totalmente vedado para capturar todo gás liberado na combustão do enxofre, etc. Entretanto, considerando as diversas perdas ocorridas, o rendimento obtido ainda é significativo, sugerindo que o método utilizando carvão ativado combinando com a oxidação em meio a solução de H_2O_2 pode representar um importante procedimento para captura de SO_2 e conversão em H_2SO_4 . A aplicação deste procedimento de um processo industrial real ainda requer muitos estudos, todavia, este trabalho evidenciou que o estudo em questão merece ser continuado, podendo apresentar um papel importante na indústria química e petroquímica.

Tabela 5: Quantificação do H_2SO_4

Amostra	H_2SO_4 (mol L ⁻¹)
1	-----
2	0,00735
3	0,0005
4	-----

A microscopia eletrônica de varredura (Figuras 7 e 8) foi uma técnica empregada para observar a morfologia dos materiais analisados. As micrografias permitem observar diferentes morfologias com poros em formato de crateras do carvão e da sílica.

Figura 7: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra do Carvão Ativado em diferentes aumentos: 4000 x (7a) e 500 x (7b).

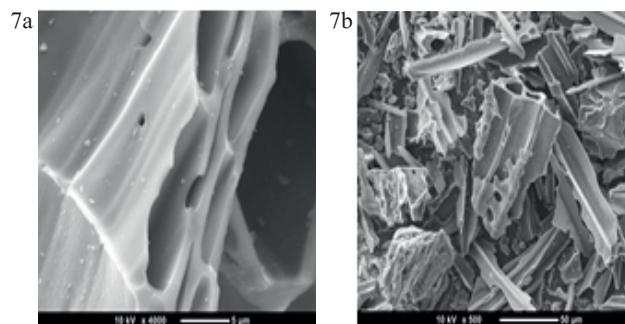
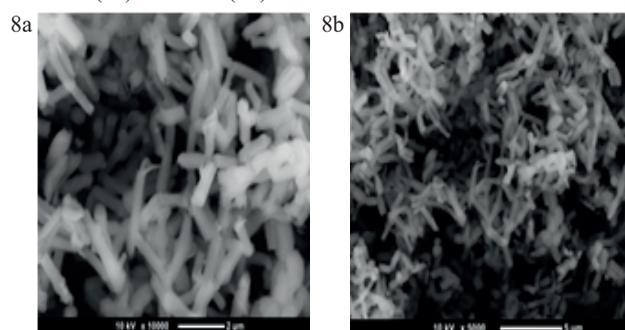


Figura 8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra Sílica (tipo SBA-15) em diferentes aumentos: 10000 x (8a) e 5000 x (8b)



Nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra do carvão ativado (Figura 7a e 7b) é possível ver os poros, isso justifica o fato da retenção do SO_2 . E nas imagens da sílica os poros, apesar de serem em maior quantidade do que o carvão, são muito pequenos, e não sendo possível observar os poros da sílica na figura 8. Além disso, o fato da sílica apresentar uma estrutura polar, devido à presença dos grupos OH, a possibilidade de absorção de umidade do ambiente é maior em relação ao carvão, justificando sua menor eficiência em relação à captura SO_2 , quando comparada ao carvão ativado.

4 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos concluímos que existe eficiência na utilização de um adsorvente para reter o SO_2 , sendo viável a oxidação desta espécie em meio à solução de H_2O_2 , visando à produção de H_2SO_4 . Considerando fatores como desempenho, custo e benefício, o carvão ativado mostrou-se mais eficiente para o processo de adsorção de SO_2 em relação à sílica. Esse fato pode ser explicado devido a sua morfologia e composição química. Além disso, o carvão ativado apresenta vantagem em relação à sílica pelo fato de ser um material de baixo custo e de fácil obtenção. A utilização de H_2O_2 no processo de produção de H_2SO_4 pode ser uma alternativa interessante, pois a reação pode ser realizada em condições ambientes, não sendo necessário uso de catalisador

e alta pressão, como é feito quando se utiliza o sistema de produção tradicional. Em suma, esse trabalho mostrou que o carvão ativado pode ser uma alternativa interessante para a adsorção de SO₂, minimizando o impacto ambiental desta espécie, além disso, o reaproveitamento desta espécie para a produção de H₂SO₄ é possível, por meio da reação com H₂O₂. Mais estudos precisam ser feitos para a real aplicação da proposta desenvolvida neste trabalho, entretanto, os resultados iniciais obtidos mostraram que a captura do SO₂ usando carvão ativo e conversão posterior em H₂SO₄ é possível.

Referências

AIROLDI, C.; FARIA, R.B. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Quím. Nova*, v.23, p.496-503, 1999.

CARDOSO, A.A.; FRANCO, A. Algumas reações do enxofre de importância ambiental. *Quím. Nova Escola*, v.15, p. 39- 41, 2002.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2012. *Dióxido de enxofre Ficha Toxicológica*. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/dioxido_de_enxofre.pdf. Acesso em: 19 maio 2014.

CONAMA. *Conselho Nacional do Meio Ambiente*, 2009.-Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>

Acesso em: 20 maio 2014.

DEGANI, A.L.G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. *Quím. Nova Escola*, v.7, p.21- 25, 1998.

MAINIER, F.; VIOLA, E. *O Sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente*. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 2.. Rio de Janeiro, 2005.

MIMURA, A.M.M.S.; SALES, J.R.C.S.; PINHEIRO, P.C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. *Quím. Nova Escola*, v.32, p.53-55, 2010.

OLIVEIRA, E.P.; SAPAG, A.V.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quím. Nova*, v.6, p.1296-1300, 2008.

SHREVE, R.N. *Indústrias de processos químicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1997.

SKOOG, D.A. *et al. Fundamentos da química analítica*. Rio de Janeiro: Thompson, 2006.

VAITSMAN, P.B. *Para que servem os elementos químicos*. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

VOGEL, AI. *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou Dois, 1981.

ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. *Colloids Surfaces A: Phys. Eng. Aspects.*, v.120, p.6024-6062, 2000.