



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOFILTRO PARA
REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO
BIOGÁS**

**Autor: Caroline Gomes Carvalho
Orientador: Maria del Pilar Hidalgo**

**Brasília, DF
2017**



Caroline Gomes Carvalho

**DESENVOLVIMENTO DE NANOFILTRO PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO DO BIOGÁS**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Doutora Maria del Pilar Hildago

**Brasília, DF
2017**

“ Todo mundo é um gênio. Mas se você julgar um peixe por sua capacidade de subir em árvore, ele vai gastar toda sua vida acreditando que ele é estúpido. “

(Albert Einstein)

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Carvalho, Caroline Gomes.

Título da Monografia: Desenvolvimento de nanofiltro para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás. / Caroline Gomes Carvalho. Brasília: UnB, 2014. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2016. Orientação: Nome do Orientador.

1. Biogás. 2. Nanofiltro. 3. Sulfeto de Hidrogênio. Pilar Hildago, Maria.

CDU Classificação



**DESENVOLVIMENTO DE NANOFILTRO PARA REMOÇÃO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO DO BIOGÁS**

Caroline Gomes Carvalho

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 21/08/2017 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. (Dr. Professora): Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Orientadora

Dr. Euler Martins Lage CPT/ANP
Membro Convidado

Dr. João Otávio Milam de Albuquerque Lins, CPT/ANP
Membro Convidado

Brasília, DF
2017

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho contou com o auxílio de pessoas ao qual gostaria de prestar meus agradecimentos.

Agradeço à minha mãe, Matilde Gomes, que me apoiou em toda minha vida acadêmica, disponibilizando recursos necessário durante esses anos de estudo e suporte para continuar evoluindo, deixo expresso meu muito obrigada.

Ao meu tio, João Bosco, que esteve do meu lado me apoiando e colaborando para o desenvolvimento prático desta pesquisa.

À minha orientadora, Maria del Pilar Hidalgo, por colaborar com seu conhecimento, estando sempre acessível para esclarecer minhas dúvidas e seu incentivo durante a realização deste estudo.

Ao meu colega de curso Diego Cardoso que acompanhou todo o processo de desenvolvimento deste trabalho e colaborou imensamente para a realização dos experimentos.

Aos meus amigos, principalmente aqueles que me acompanharam na realização do trabalho.

A equipe do projeto Biogás da Universidade de Brasília que contribuiu na produção artesanal do biogás e sobretudo ao aluno de graduação Rafael Marques Lima que teve resignação e disponibilidade para colaborar com este trabalho.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente cooperaram para a formação e execução deste trabalho.

RESUMO

A atual crise no sistema hídrico brasileiro e a possibilidade do esgotamento dos combustíveis fósseis fazem com que a busca por fontes renováveis de energia aumente. O biogás é um combustível renovável que se assemelha ao gás natural, e é produzido a partir da digestão anaeróbia de dejetos de animais ou do lixo urbano. Contudo as aplicações para o biogás são limitadas devido a presença de contaminantes, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Ainda que em pequenas quantidades (até 1,5%), este composto é tóxico aos seres humanos e causa corrosão nas instalações por onde o gás flui. Estudos realizados para remoção do H_2S apontam que as partículas de óxidos de ferro tem alta eficiência para adsorção deste gás. O presente trabalho contempla o desenvolvimento de nano filtros utilizando como substrato carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas e na presença de carboximetilcelulose. As etapas realizadas foram: (1) Síntese e caracterização morfológica das nanopartículas de óxido de ferro obtidas pelo método de Pechini, assim como caracterização do substrato de carvão ativado utilizando as técnicas tais como DRX, MEV-EDS, S_{BET} . (2) Em seguida foram desenvolvidos três diferentes filtros, usando como substrato carvão ativado, outro com carvão ativado e nanopartículas de óxido de ferro e o terceiro com substrato carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro e carboximetilcelulose. (3). Finalmente foi avaliada a eficiência dos filtros construídos com auxílio da técnica de espectroscopia por infravermelho, usando um padrão de H_2S , os espectros obtidos antes e após a filtração foram comparados, o rendimento máximo obtido foi de 98%. O que significa que o filtro adsorveu quase todo o H_2S .

Palavras-chave: Biogás, Biodigestor, Purificação, nano óxidos de ferro, Sulfeto de hidrogênio, carvão ativado.

ABSTRACT

The crisis in Brazilian hydro system and the shortage of fossil fuels make grow the investments on renewable energy sources. Biogas is a renewable fuel that has the composition very similar to natural gas. The production of biogas is from the anaerobic digestion of animal or urban waste. However the applications for this carrier are limited because it contains undesirable compounds such as hydrogen sulfide (H_2S). Though in small quantities (until 1,5%), this compost is toxic for humans and it is detrimental for the gas installations, because it causes corrosion in the pipes or turbines that the gas flows. Studies carried out for removal of the H_2S point what the particles of iron oxides has high efficiency for adsorption of this gas. The present work contemplates the development of nano filters using like substrate activated coal impregnated with nanoparticles of iron oxide, and were summarized and in the presence of carboximetylcellulose. The stages of the project were: (1) Synthesis and morphological characterization of the nanoparticular of iron oxides obtained by the method of Pechini, as well as characterization of the substrate from activated coal using the technicians such as DRX, MEV-EDS, SBET. (2) Next were developed three different filters, using the substrate activated coal, different the second one is composted by the substrate os activated coal impregnated with nanoparticles of iron oxides and the third thing with substrate activated coal impregnated with nanoparticles of iron oxide and carboximetylcellulose. (3) Finally there was valued the efficiency of the filters built with help of the technique of spectroscopy for infrared, using a standard of H_2S , the specters obtained before and after using the filter t were compared, we obtained a efficiency of 98 %. What means that the filter could lower thw levels of H_2S .

Key Words: Biogas, bio digester, purification, iron oxides, hydrogen sulfide, activated coal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da digestão anaeróbia (ROUHSTOFFE, 2010).....	23
Figura 2: Vista frontal em corte de um biodigestor modelo indiano (BENICASA, 1990).	24
Figura 3: Esquema de um biodigestor modelo chinês (DEGANUTTI, 2002).	25
Figura 4. Modelo de biodigestor proposto pela marinha brasileira (TORRES, 2012).	25
Figura 5: Formação de H_2S na digestão anaeróbia (CRISTIANO, 2015).	27
Figura 6: Queimador de Biogás após corrosão causada pelo H_2S (HAAS, 2013)...	28
Figura 7: Estrutura química da carboximetilcellulose (SUNRAY INTERNATIONAL).34	
Figura 8: Estrutura hematita e goetita respectivamente (CORNELL, 2003).....	35
Figura 9: Fluxograma da metodologia.	38
Figura 10. Biodigestor artesanal produzido pela Universidade de Brasília.	40
Figura 11. Óxido de ferro nanoestruturado.....	41
Figura 12. Nanofiltro com esponja de aço.	42
Figura 13. Coleta do biogás da caesb.	43
Figura 14: Esquema do procedimento realizado para análise dos filtros. (A) Sacola com H_2S (B) Filtros de carvão ativado (C) Equipamento infravermelho.	45
Figura 15. Espectroscopia por infravermelho sulfeto de hidrogênio.....	48
Figura 16: Materiais Adsorventes (A) carvão ativado, (B) Carvão ativado e Fe_2O_3 , (C) Carvão ativado, Fe_2O_3 e CMC.	49
Figura 17: MEV carvão ativado, (A) 300 μm (B) 100 μm (C) 30 μm (D) 10 μm	52
Figura 18: Espectros EDS do carvão ativado.....	52
Figura 19: MEV carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro. (A) 300 μm (B) 100 μm (C) 30 μm (D) 3 μm	53
Figura 20: Espectro EDS Carvão Ativado e Óxido de ferro.....	54
Figura 21. MEV carvão ativado impregnado com óxido de ferro e carboximetilcelulose . (A) 300 μm (B) 100 μm (C) 30 μm (D) 3 μm	54
Figura 22: Espectro EDS do carvão ativado, impregnado com NP de óxido de ferro e carboximetilcelulose	55
Figura 23: Difratoograma do carvão ativado	56
Figura 24: Difratoograma do carvão ativado impregnado com as nanopartículas de óxido de ferro.....	57

Figura 25: Difratoograma do carvão ativado impregnado com óxido de ferro e carbosmetilcelulose.....	58
Figura 26. Análise por infravermelho biogás CAESB com e sem o filtro.....	59
Figura 27. H ₂ S após a filtragem com tempo de retenção de 10 segundos.	60
Figura 28. H ₂ S após a filtragem com tempo de retenção de 5 segundos.	61
Figura 29. Medição PH da biomassa.....	65
Figura 30: Espectroscopia do Biogás produzido no biodigestor.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição do biogás (LINDEMEYER, 2008).....	19
TABELA 2. Estimativa de produção de biogás por quantidade de biomassa. <i>Estimative of biogas production per amount of biomass</i> (CERVI et al., 2010)...	20
TABELA 3. Propriedades do biogás. (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2011).....	20
TABELA 4. Relação dos níveis de H ₂ S e as respectivas matérias orgânicas que produzem Biogás (CCE, 2000).....	26
TABELA 5. Efeitos do H ₂ S nos seres Humanos (MAINIER e VIOLA, 2005).....	28
TABELA 6. Requisitos de qualidade do biogás de acordo com a concentração de H ₂ S (Adaptado CRISTIANO, 2015).	29
TABELA 7. Principais métodos para purificação do Biogás (BECKER, 2013).....	31
TABELA 8: Compostos e seus respectivos comprimentos de onda no espectro infravermelho.....	49
TABELA 9: Área superficial para os diferentes materiais dos filtros.	50

LISTA DE SIGLAS ABREVIATURAS

H₂S: Sulfeto de Hidrogênio

CO₂: Gás Carbônico

CH₄: Gás Metano

BRS: Bactérias redutoras de sulfato

SO₂: Sulfeto de hidrogênio

Fe₂O₃: Óxido de Ferro

ppm: Partes por milhão

Ph: Potencial de Hidrogênio Iônico

CAESB: Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

Unb: Universidade de Brasília

CA: Carvão Ativado

NP: Nanopartículas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA.....	17
1.2 OBJETIVO GERAL	18
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	19
2.1 DEFINIÇÃO DE BIOGÁS	19
2.2 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS	21
2.3 PRODUÇÃO DO BIOGÁS.....	22
2.4 FORMAÇÃO DE H ₂ S NO BIOGÁS	26
2.5 PROBLEMAS RELACIONADOS AO H ₂ S NO BIOGÁS	27
2.6 REQUISITOS DE QUALIDADE.....	29
2.7 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE H ₂ S DO BIOGÁS	29
2.8 REMOÇÃO COM ÓXIDOS DE FERRO	32
2.9 MATERIAIS ADSORVENTES	33
2.9.1 Carvão Ativado.....	33
2.9.2 Carboximetilcelulose	34
2.9.3 Óxidos De Ferro.....	34
2.10 NANOPARTÍCULAS de Fe ₂ O ₃	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 MATERIAIS	39
3.2 DESENVOLVIMENTO DO BIODIGESTOR	39
3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	40
3.4 EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	41
3.5 TESTES PRELIMINARES	41
3.6 ANÁLISE DO TESTE PRELIMINAR COM BIOGÁS DA CAESB	42
3.7 FILTROS UTILIZANDO COMO SUBSTRATO CARVÃO ATIVADO..	43
3.8 ANÁLISE DOS FILTROS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	44
3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	46
3.9.1 Análise BET	46

3.9.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	46
3.9.3	<i>Análise Difração de Raio X</i>	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	ESPECTROSCOPIA FTIR DO SULFETO DE HIDROGÊNIO	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARVÃO ATIVADO	49
4.2.1	<i>Análise BET</i>	50
4.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	51
4.2.3	<i>Análise Difração de Raio x</i>	55
4.3	TESTE COM BIOGÁS DA CAESB.....	58
4.4	EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	60
4.5	ANÁLISE DOS FILTROS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	60
5.	CONCLUSÕES	63
6.	TRABALHOS FUTUROS	64
7.	APÊNDICES	65
	PRODUÇÃO DE BIOGÁS	65
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da demanda energética mundial é suprida por combustíveis fósseis. Esses, são provenientes de fontes de energia não renováveis como petróleo e carvão mineral. Especialistas acreditam que essas fontes se esgotarão em um futuro próximo já que o consumo acontece de maneira mais acelerada do que a formação dos reservatórios. (SEADI *et al.*,2008)

A exploração e utilização dos combustíveis fósseis liberam o carbono armazenado durante milhares de anos nos reservatórios em forma de dióxido de carbono (CO₂). Esse é um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, um dos fundamentais problemas ambientais enfrentados pela sociedade. Por outro lado, além da questão ambiental existe um problema econômico ligado a esses combustíveis fósseis: os maiores reservatórios encontram-se em áreas de instabilidade política como o Oriente Médio, o que gera uma dependência e incerteza no fornecimento entre países consumidores (SEADI *et al.*,2008).

Diante desse cenário, as fontes de energia renováveis aparecem como uma alternativa para suprir a crescente demanda e as exigências ambientais. São consideradas fontes alternativas aquelas que podem ser repostas em um curto espaço de tempo como: solar, eólica, biomassa, geotermica (QUASCHNING, 2005).

O Biogás é uma fonte de energia renovável que vem ganhando importância atualmente. É um composto gasoso formado por metano (60%), dióxido de carbono (35-40%) e outros gases em menores quantidades como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e nitrogênio (N₂). A produção do Biogás acontece através do processo natural denominado digestão anaeróbia (ausência de oxigênio). Este procedimento consiste na degradação da matéria orgânica por micro-organismos gerando o biogás, um resíduo que pode ser usado como fertilizante e resíduo líquido (ABDESHAHIAN *et al.*, 2015).

São várias as aplicações em que o biogás pode ser utilizado, devido a sua semelhança ao gás natural; pode ser empregado como combustível na queima direta. Aliás, desenvolvimento de motores a combustão interna possibilita o uso do biogás como combustível e para geração de energia elétrica. Porém os

contaminantes gerados durante a digestão anaeróbia limitam o desse gás (HAAS, 2013; OLIVEIRA 2004).

Durante a digestão anaeróbia são produzidos gás carbônico (CO_2) e gás metano (CH_4) que, são os principais componentes do biogás. Além desses gases, no momento do rompimento da matéria orgânica alguns contaminantes são produzidos, o principal deles o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (CRISTIANO, 2015; METCALF e EDDY, 2003).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás tóxico, com odor característico, altamente inflamável e mais denso que o ar. Esse composto é produzido no biogás pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS). Quando em contato com seres humanos o sulfeto de hidrogênio causa irritação nos olhos, atua no sistema nervoso e dependendo da concentração pode levar a morte (MAINIER e VIOLA, 2005).

Esse composto causa problemas para os seres humanos e também danoso as instalações produtoras de biogás. O H_2S é um gás solúvel e causa corrosão nos equipamentos. Dessa forma, quando entra em combustão esse composto forma o dióxido de enxofre (SO_2) que combinado com vapor d'água forma o ácido sulfúrico, responsável por corroer tubos de escape dos queimadores, lâmpadas de gás e motores (CRISTIANO, 2015; ABATZOGLOU e BOINVIN, 2009).

Com a finalidade de ampliar e popularizar o uso do biogás, os processos para purificação desse vem sendo desenvolvidos. A principal preocupação é pela remoção do H_2S , por esse ser o mais perigoso dos contaminantes. É necessário reduzir os níveis de CO_2 , umidade e compostos halogenados que também em pequenas quantidades podem inviabilizar o uso do biogás e causar agravos ao meio ambiente (CRISTIANO, 2015).

Diferentes rotas de purificação vêm sendo desenvolvidas. O H_2S pode ser removido por meio da adsorção, porém o alto custo desse procedimento pode inviabiliza a purificação. Os óxidos de ferro (FeO_3) vêm sendo utilizados com sucesso como adsorventes, pois não possuem custo elevado e tem alta eficiência. Com intuito de se obter melhor resultado, nanopartículas de FeO_3 vem sendo empregadas nos processos de purificação para remoção de H_2S esse método proporciona uma maior área superficial, elevada eficiência, aumento da vida útil do leito e redução dos resíduos gerados (CRISTIANO, 2015).

1.1 JUSTIFICATIVA

Em relação à atual crise no sistema hídrico brasileiro e as dificuldades relacionadas ao atendimento da demanda energética, aumenta a necessidade pela busca de novas fontes de energia que irão diversificar a matriz energética. A energia proveniente do biogás vem ganhando destaque junto a outras fontes renováveis de energia. O Brasil por ser um país que tem boa parte da sua economia baseada no setor agropecuário, pode usar a produção de biogás por sistemas distribuídos de energia como uma opção para suprir a demanda do setor.

O biogás é um combustível que tem as propriedades semelhantes ao gás natural. Este é produzido a partir da digestão anaeróbia de resíduos suínos, bovinos e até mesmo de dejetos de aterros sanitários. O biogás auxilia a reduzir o excesso de detritos e a dependência dos combustíveis fósseis. Todavia, esse combustível ainda é desvalorizado.

Um dos principais problemas relacionados ao uso do biogás é a presença do H_2S que é um composto extremamente tóxico ao meio ambiente, a saúde dos seres humanos e às instalações que utilizam o biogás como combustível. A remoção desse composto é de grande importância para viabilizar o uso do gás. Um dos principais métodos para remoção é o uso de óxidos de ferro, pois reagem com H_2S gerando enxofre elementar. O uso desse óxido nanoestruturado proporciona maior superfície de contato e maior eficiência na reação.

Nos últimos anos os alunos do curso de graduação em Engenharia de Energia, da Universidade de Brasília vêm produzindo biogás de forma artesanal a partir de resíduos bovinos das fazendas do Distrito Federal. O biogás produzido deve ser utilizado para fins de aprendizado na própria instituição. O presente trabalho pretende implementar um filtro que contenha nanopartículas de óxido de ferro para remoção de H_2S do biogás, permitindo que o gás tenha uma maior aplicabilidade e que mais projetos na área de dessulfurização sejam desenvolvidos.

1.2 OBJETIVO GERAL

A finalidade deste estudo é desenvolver um filtro a base de nanopartículas de Fe_2O_3 capaz de diminuir os níveis de sulfeto de (H_2S) presentes no biogás.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar materiais adsorventes na base de carvão ativado e submeter estes a análises DRX, MEV e S_{BET} ;
- Desenvolver um filtro com nanopartículas de óxido de ferro;
- Analisar o desempenho dos filtros de adsorção por meio de espectroscopia por infravermelho;

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 DEFINIÇÃO DE BIOGÁS

Biogás é um composto gasoso formado a partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica de dejetos de animais, resíduos vegetais, e de lixo industrial ou residencial. Que apresenta em sua composição gás metano (59%), gás carbônico (40%) e cerca de 1% de outros compostos, entre eles o sulfeto de hidrogênio, nitrogênio e compostos siloxanos. Esses valores variam de acordo com a biomassa utilizada. A tabela 1 mostra a estimativa dos componentes encontrados no biogás (BLEY, 2014; LINDEMEYER, 2008).

TABELA 1. Composição do biogás (LINDEMEYER, 2008).

Tipo de Gás	Composição do Biogás em %
Metano (CH ₄)	60 a 80
Gás Carbônico (CO ₂)	20 a 40
Gás sulfídrico (H ₂ S)	até 1,5
Nitrogênio (N ₂)	Traços
Hidrogênio (H ₂)	Traços

É possível observar na tabela 1 que a maior parcela do biogás é compatível por metano, um gás incolor e altamente inflamável. A quantidade de cada componente dependerá da biomassa utilizada e das condições em que a digestão anaeróbia ocorre. A produção de biogás por dejetos de animais é importante pois reduz os impactos que a pecuária causa no meio ambiente. A composição do combustível varia com o tipo de matéria prima, observar-se na tabela 2 que o melhor rendimento de biogás acontece quando dejetos suínos são utilizados.

TABELA 2. Estimativa de produção de biogás por quantidade de biomassa. *Estimative of biogas production per amount of biomass* (CERVI et al., 2010).

Biomassa Utilizada (dejetos)	Produção de Biogás (a partir de material seco em m ³ por tonelada)
Bovinos	270
Suínos	560
Equinos	260
Ovinos	250
Aves	285

Notar-se na tabela 2, a produção de biogás em m³ por tonelada para diferentes dejetos de animais usados na produção (CERVI, 2010). Outra matéria prima capaz de gerar o biogás são os resíduos sólidos urbanos, a digestão anaeróbia desses ocorre em aterros sanitários. A partir de 1kg de resíduos no aterro obtém-se cerca de 2 m³ de biogás (CRISTIANO, 2015).

O biogás é inflamável, tem baixa densidade, o que resulta em dificuldades para liquefação, transporte e armazenamento. O seu poder calorífico é determinado pela concentração de metano situado e podendo variar de 5.000 a 6.000 kcal/m³. Em casos sem CO₂ e alta concentrações de metano, esse poder calorífico pode atingir o valor de 12.000 kcal/m³ (HAAS, 2013; CERVI *et al.*, 2010). A tabela 3 apresenta algumas das propriedades do biogás (KUNZ, 2006).

TABELA 3. Propriedades do biogás. (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2011)

Propriedade	Valor
Limite de explosão	6 – 12 % de biogás em ar
Temperatura de ignição	650 – 750 °C
Pressão crítica	75 – 89 bar
Temperatura crítica	-82,5°C
Densidade normal	1,2 kg/m
Odor	Ovo podre
Massa molar	16,043 kg/kmol

2.2 APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS

O biogás apresenta propriedades que se assemelham ao do gás natural, por esta razão as aplicações podem ser parecidas. Assim, a queima direta (produção de calor), próxima aos locais onde é produzido o uso desse gás é aproveitado também para geração de energia elétrica e conversão em biometano (CRISTIANO, 2015).

A queima direta do biogás ocorre em caldeiras próximas aos locais de produção, o biogás produzido nas comunidades rurais é utilizado como um substituto do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). Esse procedimento é adotado pois apresenta baixo custo e simplicidade de operação (CRISTIANO, 2015; LINDBERG, 2006). A Empresa de Pesquisa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) realiza pesquisa para implementação do biogás como fonte de aquecimento em um aviário. A matéria orgânica utilizada é o próprio resíduo das aves e o calor produzido pelo combustível, aproveitado para aquecimento interno no aviário (KUNZ, 2006).

Para geração de energia elétrica a partir do biogás é necessário um motor a combustão que utiliza gás, acoplado a turbina e gerador elétrico. Motores a gasolina (Ciclo Otto) adaptados para o uso do biogás, essa prática é comum em uma micro central geradora (menor que 5000kW). Essa geração apresenta grande importância social e econômica. Os custos para instalação e manutenção são pequenos e provem energia elétrica a áreas remotas que não são atendidas pelo sistema nacional (LINDEMEYER, 2008). COELHO *et al.*, (2006) mostra a viabilidade da geração de energia elétrica produzida a partir do biogás e utiliza um motor Otto acoplada ao grupo gerador.

Após os processos de enriquecimento e purificação o biogás é convertido em um combustível com elevado teor de metano, conhecido como o biometano. As propostas para a utilização desse gás são semelhantes as aplicações do gás natural como, aquecimentos e estufas, fornos e combustível para automóveis já convertidos a Gás Natural Veicular (GNV). Devido a elevada produção a Alemanha e Áustria utilizam o biometano para injeção desse nas redes de distribuição de gás natural. Isso diminui a dependência de combustíveis fósseis e enfatiza a importância da utilização das fontes renováveis de energia (MONTEIRO, 2013; SOUZA, 2010).

2.3 PRODUÇÃO DO BIOGÁS

Segundo (SEADI *et al.*, 2008) a formação do biogás ocorre devido a uma série de pequenas etapas, um específico grupo de micro-organismos envolvido em cada etapa desse processo. É usual dividir a digestão anaeróbia em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese, e metanogênese.

A primeira fase é a hidrólise onde ocorre a quebra das moléculas complexas da matéria orgânica em substâncias de menor complexidade. Os polímeros como carboidratos e lipídios são convertidos em compostos como glicose e glicerol. Durante a acidogênese as bactérias por ação fermentativa, transformam os produtos da hidrólise em ácidos graxos de cadeia curta, dióxido de carbono e hidrogênio. A acetogênese consiste na formação do ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono que são os substratos para a fase seguinte. A metanogênese é responsável por produzir metano, 70% do metano é proveniente do ácido acético e os outros 20% são gerados pela conversão de hidrogênio e dióxido de carbono. (SEADI *et al.*, 2008; ROHSTOFFE, 2010)

A Figura 1 exemplifica o processo de produção do biogás por meio da digestão anaeróbia, é necessário enfatizar que o gás não é o único produto do procedimento. Dentro do biodigestor é formado também um resíduo que é aproveitado como fertilizante nas próprias fazendas que produzem o biogás. (SEADI *et al.*, 2008)

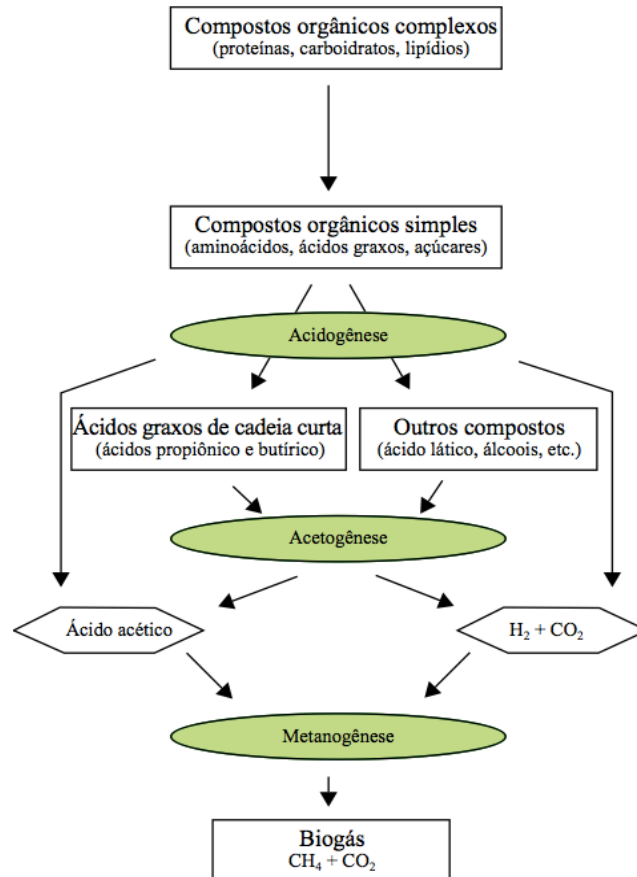


Figura 1: Esquema da digestão anaeróbica (ROUHSTOFFE, 2010).

A digestão anaeróbica responsável por produzir o biogás acontece dentro de um biodigestor. O biodigestor é uma câmara fechada onde são adicionados a matéria orgânica e água que sofrem decomposição formando os produtos; biogás, biofertilizante, e um resíduo líquido denominado chorume. Existem diversos tipos de biodigestores sendo os mais comuns o modelo chinês, o indiano e o modelo desenvolvido pela marinha brasileira (DEGANUTTI, 2002; ALVES, 2014).

Esses biodigestores são de fluxo contínuo, ou seja, a matéria orgânica é adicionada sem interromper a produção de gás. Os biodigestores do modelo batelada são aqueles em que a biomassa é adicionada somente uma vez e, depois de um determinado tempo de retenção são coletados o biogás, o biofertilizante e o chorume. Os biodigestores chinês e indiano são de fluxo contínuo, exigem abastecimento periódico e são os mais comuns em pequenas e média propriedades rurais (CETESBE, 2006).

O biodigestor modelo Indiano tem uma câmara que é dividida em duas partes, permitindo que o material circule por todo interior da câmara. A pressão dentro

desse biodigestor é mantida constante e a produção de biogás é controlada por um gasômetro que se desloca para manter a pressão constante. Algumas desvantagens desse modelo são o elevado custo e o transporte da matéria orgânica. A Figura 2 esquematiza um modelo indiano de biodigestor (PRATI, 2010; DEGANUTTI, 2002).

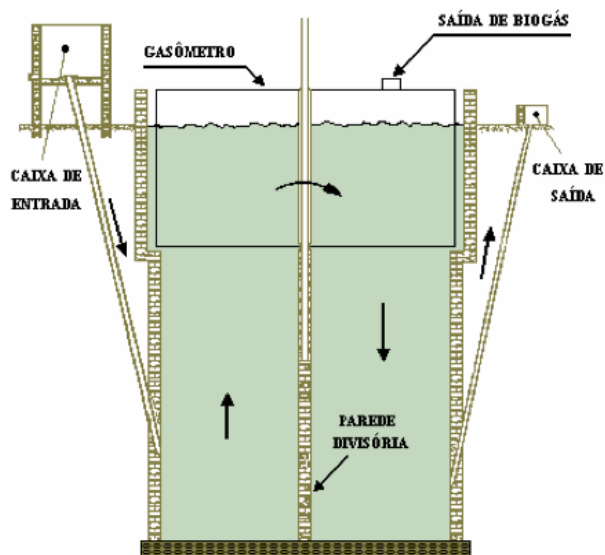


Figura 2: Vista frontal em corte de um biodigestor modelo indiano (BENICASA, 1990).

O modelo chinês é caracterizado por não possuir divisória na sua câmara cilíndrica construída de alvenaria. Este biodigestor funciona com base no princípio de que um aumento da pressão em seu interior, devido a geração de gás irá deslocar os efluentes para a caixa de saída. Este biodigestor não possui gasômetro e isso reduz os custos, entretanto, podem ocorrer vazamentos de gás caso a estrutura não seja vedada. A Figura 3 mostra o esquema do biodigestor modelo chinês (PRATI, 2010; DEGANUTTI, 2002).

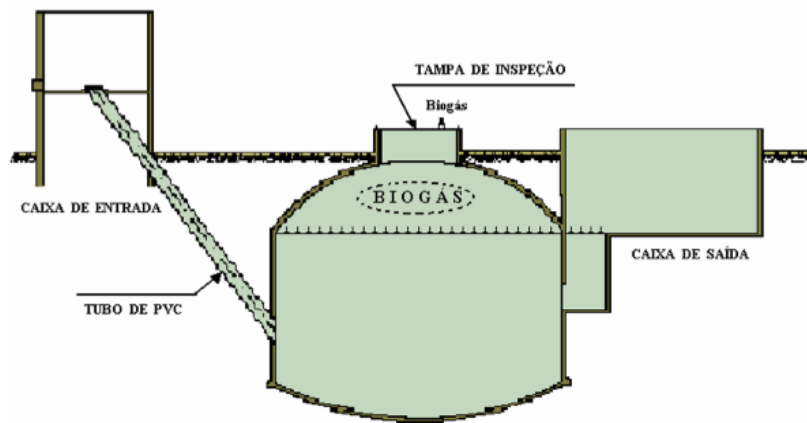


Figura 3: Esquema de um biodigestor modelo chinês (DEGANUTTI, 2002).

O modelo de biodigestor desenvolvido pela marinha brasileira funciona como uma estufa rasa, a base é feita de alvenaria e a cúpula é uma lona impermeável. Esse modelo apresenta baixo custo e pode ser utilizado para diferentes tipos de matéria orgânica que são passíveis a digestão anaeróbia. Uma das desvantagens desse modelo é que necessita de uma grande área para instalação. A instalação é em parte abaixo do nível do solo e permite aproveitamento do calor da terra (GUTERRES, EDLER, 2017). A figura 4 mostra o esquema do biodigestor da marinha brasileira.



Figura 4. Modelo de biodigestor proposto pela marinha brasileira (TORRES, 2012).

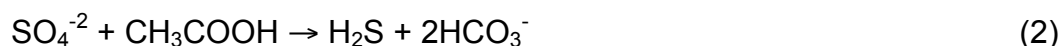
2.4 FORMAÇÃO DE H₂S NO BIOGÁS

A formação do H₂S no biogás acontece durante a digestão anaeróbia, a concentração de enxofre na biomassa utilizada influencia diretamente a quantidade de H₂S que estará no biogás. A Tabela 4 relaciona a quantidade de Sulfeto de Hidrogênio no Biogás a partir das diferentes matérias orgânicas empregadas para sua produção.

TABELA 4. Relação dos níveis de H₂S e as respectivas matérias orgânicas que produzem Biogás (CCE, 2000)

Tipo de resíduo	Concentração típica de H ₂ S no Biogás	
	(ppm)	(% v)
Pecuária	100 - 1000	0,01 - 0,1
Industrial	100 - 10000	0,01 - 1
Domésticos	1000 - 20000	0,1 - 2
Aterro Sanitário	100 - 20000	0,01 - 2

Segundo (MANIER e VIOLA, 2007) a formação do sulfeto de hidrogênio ocorre pela ação das bactérias sulfato-redutoras. Em condições anaeróbias o sulfato é um aceptor de elétron e por isso se reduz a sulfeto. Essas bactérias consomem acetato e hidrogênio produzindo o H₂S durante essas reações. As reações abaixo expressam a redução de sulfato e acetato formando o H₂S (CRISTIANO, 2015).



A Figura 5 mostra um esquema da digestão anaeróbia com a fase da sulfatogênese em que ocorre a formação do sulfeto de hidrogênio pela ação das bactérias redutoras de sulfato.

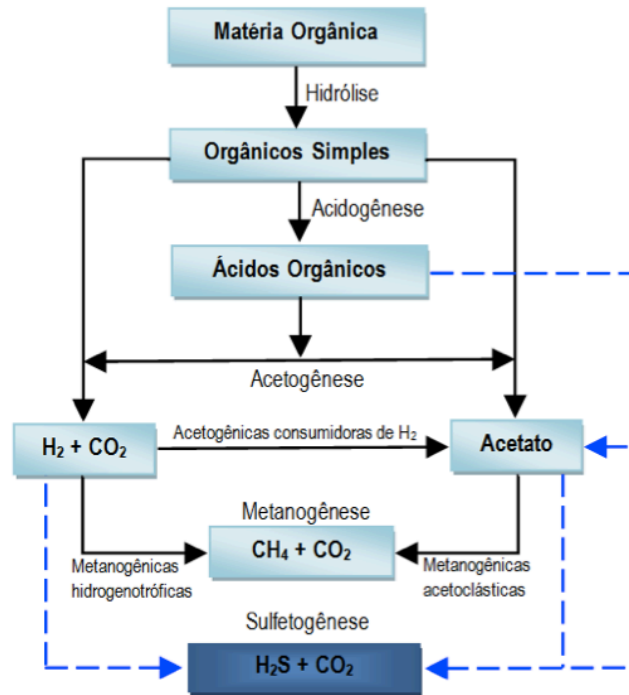


Figura 5: Formação de H_2S na digestão anaeróbia (CRISTIANO, 2015).

2.5 PROBLEMAS RELACIONADOS AO H_2S NO BIOGÁS

Segundo Mainier e Viola (2005), o sulfeto de hidrogênio é um gás tóxico de cheiro desagradável e mais denso que o ar. Esse gás condensa em forma líquida a temperatura de $-62^\circ C$ é parcialmente solúvel em água e em compostos orgânicos. Esse composto tem origem na natureza, jazidas de petróleo ou em seguimentos industriais, como processos de remoção química.

O H_2S é capaz de irritar os olhos, atua no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos. O odor típico desse gás (ovo podre), ocorre em concentração inferiores a 1ppm de H_2S . Em concentrações baixas (3 a 5ppm) esse gás já é ofensivo à saúde, em concentrações por volta de 300ppm, dependendo do tempo de exposição, pode ser letal (WANG, 2008). A Tabela 5 ilustra os efeitos do sulfeto de hidrogênio no corpo humano, levando em conta a concentração e tempo de exposição ao gás.

TABELA 5. Efeitos do H₂S nos seres Humanos (MAINIER e VIOLA, 2005)

Concentração H₂S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Este composto não é responsável somente por causar problemas relacionados a saúde, também é nocivo às instalações de produção de biogás e ao meio ambiente. No decorrer da combustão do H₂S é produzido o dióxido de enxofre (SO₂), esse composto combinado com vapor d'água produz o gás sulfídrico que é responsável pela corrosão dos equipamentos; reduzindo assim a vida útil de motores e compressores (ABATZOGLOU e BOINVIN, 2009). A Figura 6 ilustra um queimador de biogás que, sofreu corrosão devido ao H₂S.



Figura 6: Queimador de Biogás após corrosão causada pelo H₂S (HAAS, 2013).

2.6 REQUISITOS DE QUALIDADE

As diferentes aplicações do biogás exigem diferentes níveis de purificação. Para cumprir esses requisitos de qualidade e tornar comum a utilização do biogás, métodos de purificação são imprescindíveis. A Tabela 6 mostra os requisitos exigidos com relação a quantidade de H₂S para diferentes aplicações.

TABELA 6. Requisitos de qualidade do biogás de acordo com a concentração de H₂S (Adaptado CRISTIANO, 2015).

Aplicação do Biogás	Concentração permitida de H₂S
Aquecimento (Caldeiras)	H ₂ S <1000 ppm
Motores a combustão interna	H ₂ S <130 ppm
Células a combustível	H ₂ S < 0, 1 ppm
Conversão a biometano	H ₂ S < 3,5 ppm

2.7 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE H₂S DO BIOGÁS

Os processos de purificação do biogás são desenvolvidos para que as exigências de qualidade sejam atendidas e os compostos indesejáveis sejam removidos. Essa purificação ocorre por via química ou biológica e em diferentes etapas do procedimento. Diversas pesquisas são desenvolvidas nesta área buscando principalmente a remoção do H₂S (CRISTIANO, 2015).

Os níveis de H₂S podem ser reduzidos dentro do biodigestor, em unidades de tratamento ou juntamente com a remoção do CO₂. Para remoção dentro do biodigestor são adicionados principalmente cloreto de ferro ou oxigênio. A adição de cloreto de ferro se mostra eficiente para elevadas concentrações de H₂S, durante essa reação são formados sulfetos de ferro insolúveis. O acréscimo de oxigênio no biodigestor consiste na ingestão de pequenas quantidades de O₂ e com isso o H₂S se transforma em enxofre elementar. Contudo, esta técnica ainda não se mostrou eficiente, necessitando de um tratamento aditivo para remoção de H₂S (CRISTIANO, 2015).

A absorção química forma ligações entre soluto e solvente, essa purificação é atrativo, devido sua elevada eficiência na remoção de H₂S. As principais

desvantagens desse método são a perda química e o alto custo. As soluções químicas utilizadas na absorção são Hidróxido de Sódio (NaOH) que ao reagir com H₂S forma Sulfeto de Sódio (Na₂S) ou Hidrossulfeto de Sódio (NaHS) e a solução de Cloreto de Ferro (FeCl₂) responsável pela formação do Sulfeto de Ferro (FeS) que deve ser removido após a reação (CRISTIANO, 2015).

Os processos de adsorção consistem no escoamento do gás por meio de um leito que contém o material adsorvente, à medida que o gás flui pela coluna de adsorção ocorrem as reações e o H₂S fica retido na coluna. A adsorção pode ser química ou física, na adsorção química são formados componentes a partir da reação do H₂S com o material, esse é o método de purificação mais utilizado devido a elevada eficiência. A adsorção física ocorre quando o H₂S fica retido na superfície de um sólido sem que ocorra reação química, diferentes materiais com elevada porosidade são estudados para essa aplicação (WANG, 2008).

A Tabela 7 mostra uma breve relação dos processos utilizados para purificação do Biogás, relacionando o método utilizado e o produto final obtido.

TABELA 7. Principais métodos para purificação do Biogás (BECKER, 2013).

Processo		Princípio Físico/Químico	Processo Típico	Produto Final
Processo Úmido	Lavagem física	Absorção em líquido de lavagem apropriado: Desorção através de troca de pressão/temperatura	Rectisol®	Gás rico em H ₂ S
	Lavagem químico-física	Ligação do H ₂ S por meio de reação com solução lavadora alcalina. Desorção térmica	Sulfinol®	Gás rico em H ₂ S
	Lavagem química neutralizadora	Remoção do H ₂ S por meio de neutralização (sulfeto, sulfeto de hidrogênio), com uso de lavagem por solução alcalina. Regeneração por meio de aquecimento e <i>stripping</i>	Carbonato de potássio	Gás rico em H ₂ S
	Lavação química oxidativa	Remoção de H ₂ S por meio de oxidação para enxofre elementar, em presença de transportadores de oxigênio adequados.	Processo de Stretford	Enxofre
Processo Seco	Adsorção	Adsorção de H ₂ S a partir de gases sem presença de oxigênio, em carvão ativado ou peneira molecular.	Peneira Molecular	Gás rico em H ₂ S
	Adsorção com reação química	Conversão química por meio de óxido de zinco	Dessulfurização com óxido de zinco (ZnO)	Sulfeto de Zinco (ZnS)
	Adsorção com reação química e oxidação	Conversão de H ₂ S em sulfeto de ferro (Fe ₂ S ₃) por meio de massas contendo ferro. Regeneração do Fe ₂ S ₃ por meio de oxidação em óxido de ferro e enxofre elementar	Material contendo ferro	Enxofre e Sulfato de Ferro
	Catálise adsorptiva	Oxidação do H ₂ S - em presença de oxigênio - para enxofre, sob a influência catalítica do carvão ativado	Dessulfurização com uso de carvão ativado	Enxofre
Regeneração por meio de extração ou desorção				
Processo de Membrana	Processo de separação por membrana	Passagem de gás através de membrana com diferentes taxa de difusão	-	Gás rico em H ₂ S e CO ₂
	Absorção por membrana a baixa pressão	Combinação de processos de difusão e absorção em membranas	-	Gás rico em H ₂ S e CO ₂
Processos Biológicos	Dessulfurização biológica	Conversão do H ₂ S em enxofre por meio de microorganismos	BIO-Sulfex	Enxofre

A adsorção é um fenômeno físico-químico que acontece entre fase líquida ou gasosa e um sólido. Os componentes que aderem à superfície do sólido são chamados de adsorvatos, e o sólido em que ficam retidos são chamados de adsorventes. A migração dos compostos para fase sólida ocorre devido a diferença de concentrações entre a corrente fluida e a superfície sólida. Quanto maior a superfície do adsorvato maior é a eficiência desse fenômeno (BONATTO, 2013).

A adsorção física é o princípio de diversos métodos de purificação, e é um fenômeno reversível e ocorre com a deposição de partículas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Um bom adsorvente deve prover uma elevada área superfície, seletividade pelo componente a ser separado e elevada capacidade de adsorção. Por isso, os materiais porosos são utilizados nas reações de adsorção (OLIVEIRA, 2004).

As moléculas da fase fluida ao atingirem a camada do sólido as forças de Van der Waals que agem na superfície criam um campo de força que atraem e aprisionam a molécula. O tempo em que a molécula do adsorvato fica ligada ao adsorvente é uma relação das forças de campo das moléculas vizinhas.

A cinética do fenômeno de adsorção pode ser representada pela reação 3:



Observação: A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido (LETTERMAN, 1999).

2.8 REMOÇÃO COM ÓXIDOS DE FERRO

O princípio da adsorção por óxidos de ferro é um dos métodos mais antigos utilizados para remoção do sulfeto de hidrogênio. Esponjas de aço são empregadas como preenchimento de filtros em que o biogás passa e, as reações de remoção de H₂S ocorrem (ZICARI, 2003).

Por possuírem uma boa área superficial os óxidos são considerados bons absorventes desse modo são de fácil obtenção e baixo custo (BARBOSA, 2013; CRISTIANO, 2015).

O H₂S reage com óxidos de ferro formando sulfetos insolúveis, o material adsorvente é regenerado com contato com ar. As reações abaixo (3 e 4) mostram como funciona a adsorção do sulfeto de hidrogênio pelo óxido de ferro formando o sulfeto de ferro. A regeneração do sulfeto de ferro ocorre com a exposição deste em oxigênio, assim forma-se novamente o óxido de ferro (CRISTIANO, 2015).





A regeneração ocorre, porque os sulfetos de ferro formados são oxidados em contato com o ar, por ser exotérmica essa reação deve ocorrer em condições controladas. Após um certo número de reações o material adsorvente deverá ser substituído, a quantidade de reações de adsorção e regeneração que podem ser realizadas por um único leito varia em função da concentração de sulfeto de hidrogênio presente no gás. (MERCADO, 2010)

Segundo o estudo realizado por (ZICARI, 2003) a atividade da esponja de ferro é reduzida em 1/3 após a reação de regeneração. Logo, esse processo é realizado duas vezes antes da substituição da esponja de aço.

2.9 MATERIAIS ADSORVENTES

2.9.1 Carvão Ativado

Carvão ativado (CA) é o nome comercial de um componente carbonáceo poroso e de elevada área superficial. É um híbrido comumente empregado nos processos de adsorção de impurezas de gases e líquidos. Esse poder de adsorção está relacionado ao tamanho de poro desse composto e de sua área superficial (geralmente variando entre 500 a 2000 m²/g). No carvão ativado estão presentes macroporos e microporos. A presença dos microporos influenciam diretamente no processo de adsorção tornando esse eficiente (SOARES, 1998).

No decorrer do método de ativação de compostos carbonáceos em carvão ativado a área superficial aumenta aproximadamente 10 a 15 m²/g até 800 m²/g. Corresponde a essa característica e a presença dos microporos, carvão ativado é os adsorventes utilizados para tratamento de efluentes e gases contaminantes (SCHNEIDER, 2008).

A metodologia de impregnação de nanopartículas em carvão ativado vem sendo um vasto estudo, ambos possuem características adsorventes que quando combinadas se tornam um excelente material para remoção de contaminantes (GALAN *et al.*, 2015).

2.9.2 Carboximetilcelulose

A celulose é um biopolímero natural excessivo, renovável e biodegradável, derivado da biomassa. A carboximetilcelulose (CMC) é um dos compostos de valor agregado obtidos da celulose, é aplicado para diferentes finalidades e se destaca pela sua importância econômica (UMMARTYOTIN, 20015; CARASHI e CAMPANA, 1999).

A carboximetilcelulose é um éter comercializado na forma de sal, a maior parte das aplicações dessa técnica ocorrem na indústria farmacêutica. Devido a sua abundância esse composto é aplicado em processos industriais de adsorção. A associação dos biopolímeros a tratamentos físico-químicos existentes podem melhorar o desempenho e reduzir custos (FRANCO, 2009).

Destarte nesta análise a carboximetilcelulose será empregada para fins de adsorção juntamente com outros materiais. O uso da CMC busca investigar a existência de uma contribuição desse composto no processo de adsorção. A estrutura desse sal é mostrado na figura 7.

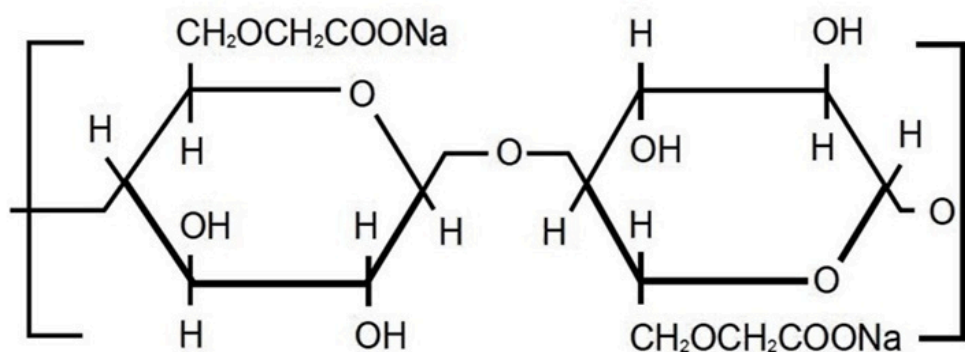


Figura 7: Estrutura química da carboxmetilcellulose.

2.9.3 Óxidos De Ferro

Os óxidos de ferro são compostos que estão difundidos na natureza e também são sintetizados em laboratório. São definidos como os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxicos e compostos de ferro (Fe) que contêm Ferro, Oxigênio (O) e Hidróxido (OH). Estes apresentam baixo custo de obtenção, os tipos de óxidos de ferro mais comuns são a hematita, goetita e ferridrita (CRISTIANO, 2015).

Hematita e goetita são os óxidos de ferro mais difundidos nos solos, esses apresentam estrutura cristalina e uma estabilidade termodinâmica. A ferridrita é um óxido amorfo e precursor na formação da hematita e goetita (BARBOSA, 2013).

Os Óxidos de ferro têm uma estrutura tetraédrica em que o átomo de ferro fica rodeado por seis átomos de O ou combinações de O e OH. Os diversos arranjos, $\text{Fe}(\text{O.OH})_6$ formam diferentes óxidos. No caso da hematita e goetita esse arranjo é na forma hexagonal compacta (hcp da sigla em inglês) e essa fase é conhecida como fase α . Outros óxidos tem a forma cúbica compacta (ccp da sigla em inglês), neste caso são conhecidos como fase γ (BARBOSA, 2013). A estrutura hexagonal dos óxidos de ferro hematita e goetita é mostrado na figura 8.

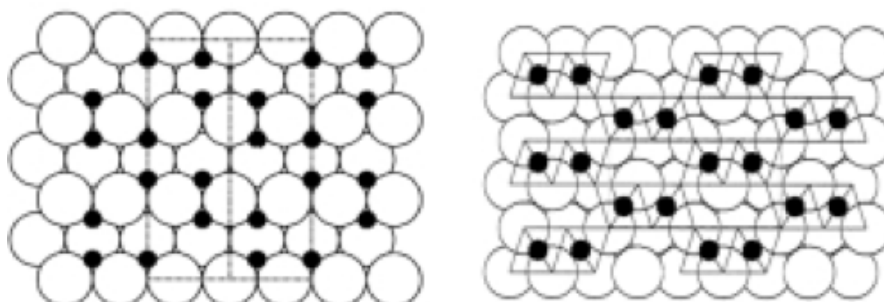


Figura 8: Estrutura hematita e goetita respectivamente (CORNELL, 2003)

2.10 NANOPARTÍCULAS de Fe_2O_3

Nanopartículas são definidas como pequenas partículas sólidas que possuem dimensão na ordem de 10nm. Dessa forma o pequeno volume apresenta desempenho especial como catalisadores e adsorventes. As nanopartículas de óxido de ferro são produzidas de diferentes maneiras, o emprego dessas vem ganhando importância por seu melhor desempenho quando comparado as partículas de óxido de ferro convencionais (GAO et al., 2003; LAURENT et al., 2008).

Nanocompósitos são materiais em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. As nanopartículas apresentam uma elevada área superficial e conseqüentemente melhores interações nos processos ao qual estão incluídos (ASSIS, 2012).

Existem diferentes métodos utilizados na produção das nanopartículas, a técnica de Pechini é de grande relevância nesse contexto. Este procedimento foi desenvolvido pelo cientista Maggio Pechini, em 1967, e consiste em uma reação entre um ácido policarboxílico com um poliálcool. Essa técnica já foi utilizada em diferentes projetos desenvolvidos na Universidade de Brasília, mostrando boa eficácia (SUEHARA, 2013; HIDALGO, 2005).

A técnica de Pechini foi selecionada para produção do óxido de ferro nanoestruturado neste projeto pois, não apresenta a necessidade de equipamentos muito sofisticados e pela facilidade de fabricação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na elaboração deste projeto de pesquisa. Os testes preliminares consistiram na produção de nanopartículas de óxido de ferro e montagem de um filtro contendo palha de aço. A análise desse filtro foi feita utilizando o biogás produzido na Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) localizada na cidade do Paranoá. Os testes seguintes consistiram na montagem dos filtros preenchidos com as nanopartículas de Fe_2O_3 e carvão ativado, e também produzido um filtro contendo além do carvão ativado e Fe_2O_3 a carboximetilcelulose a fim de verificar se esta influencia o processo de adsorção. Os testes de adsorção dos filtros foram realizados em um sistema montado com o gás sulfídrico sintético, afim de obter resultados mais precisos quanto a eficiência da filtragem.

A montagem do sistema experimental foi realizada no Laboratório de Processo de Fabricação (LabPro) da Faculdade do Gama Universidade de Brasília. O sistema consiste em cilindro de H_2S de concentração conhecida, que passa pelo filtro e a medição da concentração final com a utilização do equipamento de infravermelho.

A Figura 9 mostra um fluxograma com as etapas usadas nesta metodologia.

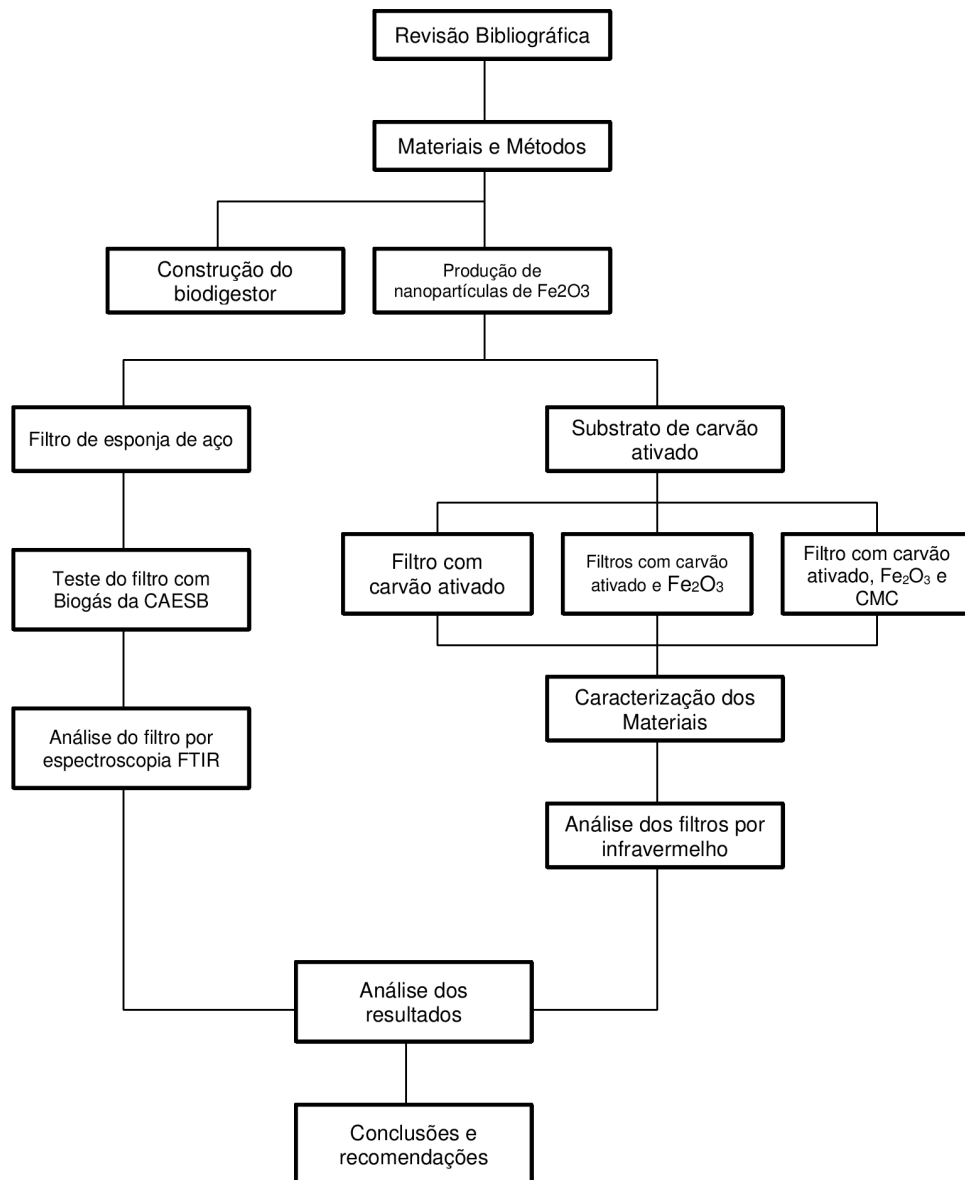


Figura 9: Fluxograma da metodologia.

3.1 MATERIAIS

- Agitador magnético com aquecimento da marca Fisatom, modelo 752 A.
- Etilenoglicol monohidratado P.A., $[C_2H_6O_2]$, teor 99,5%, massa molar 62,07 g/mol da marca Vetec.
- Ácido cítrico monohidratado $[(C_6H_8O_7)H_2O]$, teor 99,5%, massa molar 210,14 g/mol, da marca Vetec.
- Cloreto de Ferro III (ICO) hexahidratado, P.A. ASC, $[(FeCl_3)6H_2O]$, teor 97%, massa molar 270,33 g/mol, da marca Vetec.
- Galão de água de material termoplástico.
- Esponja de aço.
- Carvão ativado granular.
- Indicador de umidade Sílica gel azul.

3.2 DESENVOLVIMENTO DO BIODIGESTOR

O biogás produzido pela Universidade de Brasília faz parte de um projeto de extensão do curso de graduação em Engenharia de Energia. O biodigestor foi construído de maneira artesanal como ocorre em grande parte das propriedades rurais brasileiras. O material utilizado foi um galão de material termoplástico que, antes era empregado para armazenamento de água. A entrada da biomassa sucede pelo topo do galão que foi adaptado com cano PVC, a saída do gás foi construída também na parte superior com uma válvula e cano de Policloreto de Vinila (PVC). Na parte inferior foi colocado uma torneira para coleta do biofertilizante. Com intuito de melhorar a eficiência do biodigestor o material termoplástico foi pintado na cor preta para que absorvesse melhor o calor da radiação solar. Foi instalado um

gasômetro para controle da pressão do biogás. A figura 10 mostra o biodigestor construído de modo artesanal.



Figura 10. Biodigestor artesanal produzido pela Universidade de Brasília.

3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

Quanto a produção das nanopartículas de óxido de ferro primeiramente formou-se uma mistura de etileno glicol e ácido cítrico. A mistura foi aquecida a uma agitação constante e temperatura de 75°C. Depois de formada uma mistura homogênea o sulfeto de ferro foi adicionado e, a temperatura elevada para 110°C. Essa combinação é a precursora polimérico de ferro. A proporção de massa utilizada foi 31,7% para o etileno glicol, 47,7% para o ácido cítrico e 20,6% para o cloreto de ferro. “A figura 11 mostra o polimérico de ferro”.

O precursor polimérico foi levado ao forno a uma temperatura de 350°C durante quatro horas, para ser realizada a pirólise. Após esse tempo, o material foi desaglomerado e levado novamente ao forno para calcinação em uma temperatura

de 750°C durante quinze horas. O material retirado posterior a esse tempo é o óxido de ferro nano estruturado. As nanopartículas também foram analisadas por espectroscopia por infravermelho. A figura 11 mostra óxido de ferro nano estruturado.

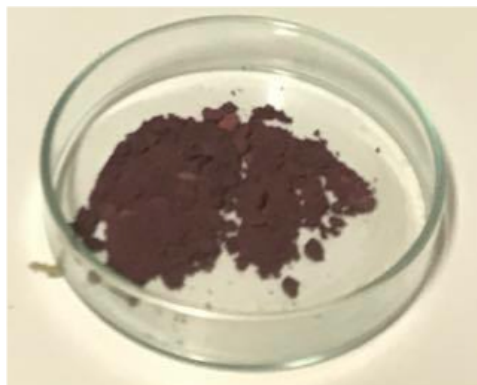


Figura 11. Óxido de ferro nanoestruturado.

3.4 EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Para o cálculo da eficiência na produção das nanopartículas foram preparados dois cadinhos de porcelana, um contendo 20g do precursor de polímero e outro contendo 10g. O cálculo foi realizado com a comparação da massa do precursor polimérico e a massa de nanopartículas obtidas. Um cálculo mediano das duas percentagens foi realizado para obter-se a percentagem final da eficiência.

3.5 TESTES PRELIMINARES

O filtro foi construído em material de plástico e preenchido com uma esponja de aço que foram impregnadas por nanopartículas de óxido de ferro. A esponja de aço foi um dos primeiros materiais aproveitados como um adsorvente para o sulfeto de hidrogênio, a adição das nanopartículas busca aumentar a eficiência do filtro pois, ele aumenta a superfície de contato durante a reação de adsorção. “A Figura 13 mostra a adição das nanopartículas de óxido de ferro na esponja de aço e, a adição do material adsorvente ao filtro.

O filtro foi colocado na saída do biodigestor artesanal, o gás foi coletado após a passagem pelo filtro. Desse modo, esperava-se reduzir os níveis de sulfeto de hidrogênio. A figura 12 mostra o filtro pronto para ser instalado na tubulação de saída de gás.



Figura 12. Nanofiltro com esponja de aço.

3.6 ANÁLISE DO TESTE PRELIMINAR COM BIOGÁS DA CAESB

Para verificar a presença de H_2S nas amostras de gás foi realizada uma busca na literatura a respeito da técnica de espectroscopia IR para o sulfeto de hidrogênio puro. Assim essa serviu como referência comparativa para determinar a presença de H_2S na amostra de biogás. Utiliza-se este método, pois no laboratório contamos com uma célula para analisar gases pelo método FTIR, cujo os espectros mostram os picos característicos dos diferentes gases presentes na composição de uma amostra, esta técnica é rápida e de baixo custo comparada com a técnica de cromatografia de gases.

O biogás proveniente do biodigestor foi coletado e analisado sem o filtro de H_2S pois, quando a análise foi realizada o filtro não estava desenvolvido. Procurou-se produzir mais biogás utilizando a mesma técnica, porém, não houve produção. Esse resultado provavelmente ocorreu devido a problemas construtivos, baixa

temperatura ou pouco volume presente no biodigestor. Todos esses problemas serão sanados para análises futuras.

Visando verificar o desempenho do filtro, o gás analisado proveniente do programa de Biogaseificação da CAESB- região Paranoá, este é gerado em uma das etapas de tratamento de esgoto onde, microrganismos realizam a digestão anaeróbia formando o biogás. O gás foi coletado em bolsas especiais 5L SKC® tal como mostra a figura 13 a qual contem o biogás coletado na estação da CAESB.



Figura 13. Coleta do biogás da caesb.

O gás da CAESB (Biogás produzido através de resíduos de esgoto) foi analisado por espectroscopia por infravermelho. Primeiramente o biogás foi analisado sem o filtro e, depois com o filtro. Esse procedimento permite apenas uma análise qualitativa dos componentes, por estar em condições mínimas, o sulfeto de hidrogênio mostrou picos muito pequenos mas perceptíveis. Com intuito de comparar, as amostras foram confrontadas com a espectroscopia realizada com H_2S puro.

3.7 FILTROS UTILIZANDO COMO SUBSTRATO CARVÃO ATIVADO

Os filtros foram elaborados com base em carvão ativado para os testes de remoção de H₂S neste estudo, pois segundo a literatura apresentam uma boa área superficial tanto do carvão ativado quanto das nanopartículas de óxido de ferro.

Para elaboração do filtro foi utilizado um material plástico com uma mangueira localizada das extremidades do material, possibilitando assim a entrada e saída do gás. Esta etapa do processo consistiu em preencher o filtro de volume igual a 45cm³, com os materiais selecionados para a adsorção carvão ativado, nanopartículas de óxido de ferro e carboximetilcelulose. Assim também, foram preparados três diferentes materiais adsorventes e colocados em cada um dos filtros, para a absorção de umidade um material plástico idêntico ao usado no filtro foi preenchido com sílica gel e colocado antes do filtro adsorvente.

O primeiro filtro adsorvente foi preenchido com 27,00g de carvão ativado. Para o segundo filtro 2,7g de nanopartículas de óxido de ferro foram dispersas em 40ml de etanol e, posteriormente misturadas a 27,00g de carvão ativado sobre agitação constante e encaminhando para secagem em estufa a 80°C. O terceiro filtro foi preenchido com 2,7g de carboximetilcelulose e 2,7g de nanopartículas de óxido de ferro que foram dispersas em 40ml de etanol e misturadas a 27,00g de carvão ativado. O material foi levado para secagem em estufa a 80°C durante 12 horas.

O primeiro filtro não contém óxidos de ferro, o segundo filtro contém 10% em nanopartículas de óxidos de ferro e o terceiro 10% de óxido de ferro e 10% de carboximetilcelulose .

3.8 ANÁLISE DOS FILTROS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia por infravermelho é uma metodologia analítica de inestimável importância. As vantagens desse método é que diversas amostras em qualquer estado podem ser estudadas. Os espectrômetros estão disponíveis desde 1940, mas os principais avanços nesses equipamentos ocorreram com a introdução da transformada de Fourier no espectrômetro o que aumentou drasticamente a qualidade do espectro(STUART, 2005).

O início desse método consiste na incidência da radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre uma amostra, com isso os átomos presentes irão absorver a radiação a uma determinada energia. A energia correspondente a um

pico de absorção é a frequência com que os átomos vibram devido a incidência de radiação (STUART, 2005).

Essa análise permite um estudo qualitativo dos compostos, as bandas obtidas no espectrômetro representam a vibração das moléculas a um certo comprimento de onda. O tamanho e área das bandas também indica a concentração dos compostos, quanto maior os picos maior a concentração. Dessa maneira, é possível saber grupos funcionais e componentes presentes na amostra. É possível obter uma pesquisa quantitativa dos componentes da amostra porque as intensidades de absorção são proporcionais à concentração (SOUZA, 2012).

Primeiramente foi realizada a espectroscopia para o gás sem filtragem, depois o filtro foi acoplado na saída do gás e então realizada novamente a espectroscopia, a figura 14 mostra um esquema do procedimento. O gás armazenado na sacola, passa pelo filtro e depois é analisado pelo infravermelho com auxílio do acessório do acessório para gases.

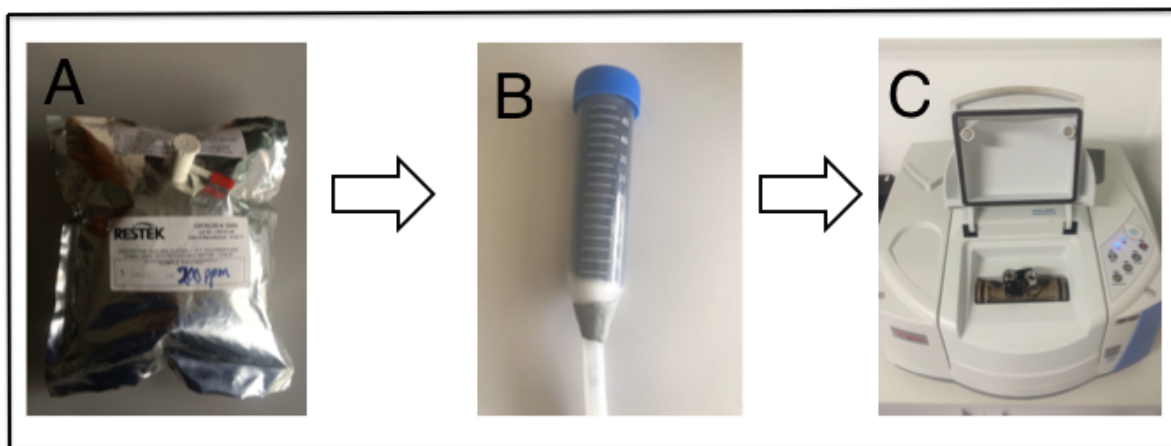


Figura 14: Esquema do procedimento realizado para análise dos filtros. (A) Sacola com H₂S (B) Filtros de carvão ativado (C) Equipamento infravermelho.

O H₂S utilizado para análise dos filtros foi sintético e puro fornecido pela empresa White Martins, devido ao elevado grau de pureza o gás foi considerado seco para esse estudo. Com a finalidade de analisar o desempenho dos filtros foi realizado a espectroscopia na região do infravermelho para o gás puro e sem filtragem. Depois foi feita a espectroscopia para o gás após a filtragem, esse procedimento foi repetido para os três diferentes filtros. Dois tempos de retenção foram considerados no

processo de adsorção, 5 e 10 segundos. Os espectros antes e depois da filtragem foram comparados para verificar se o filtro adsorveu o H₂S.

3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os filtros adsorventes de carvão ativados foram selecionados para filtragem de H₂S neste trabalho, como descrito três materiais diferentes foram preparados. A caracterização destes materiais foi realizada por meio de análise de área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura MEV e análise DRX.

3.9.1 Análise BET

A análise de área superficial foi realizada pela Universidade de São Paulo, as amostras foram separadas e levadas para o pré tratamento, que foi realizado a 300°C durante 20 horas. Logo depois, esse procedimento as amostras foram levadas para área de ensaio. A técnica consiste na adsorção de N₂ gasoso na amostra, devido ao aumento gradativo na pressão do gás. O volume de gás adsorvido é medido após cada equilíbrio alcançado, em seguida é realizado a dessorção e uma curva adsorção/ dessorção é obtida, isso permite o cálculo da área superficial.

3.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica baseada no princípio das interações elétrons- matéria, com essa análise é possível produzir imagens da superfície da amostra. Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra gerando certas partículas. Essas partículas são analisadas por detectores e assim fornecem imagens da superfície da amostra em três dimensões (Bonatto, 2013).

A análise morfologia por microscopia eletrônica de varredura foi realizada pela escola politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Através das imagens obtidas da área superficial é possível observar os elementos químicos presentes nos três materiais adsorventes que foram testados. Verificando assim a impregnação dos compostos que foram adicionados ao carvão ativado.

3.9.3 Análise Difração de Raio X

A análise por difração de raios x é uma técnica que consiste na difração das ondas de raio x monocromático ao incidirem em uma amostra. A radiação incide na amostra e é refletida por cada um dos planos de átomos paralelos. Essa análise permite a identificação dos planos cristalinos dos materiais e também identificar se o material é cristalino ou amorfo. As amostras dos materiais adsorventes foram submetidas a essa análise para verificação de estrutura e a composição química, verificando se houve impregnação das nanopartículas de óxido de ferro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA FTIR DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Para analisar o desempenho do filtro e a presença de H_2S em amostras de biogás foi realizada a espectroscopia do gás puro fornecido pela empresa White Martins. A imagem 15 mostra o espectrômetro do sulfeto de hidrogênio.

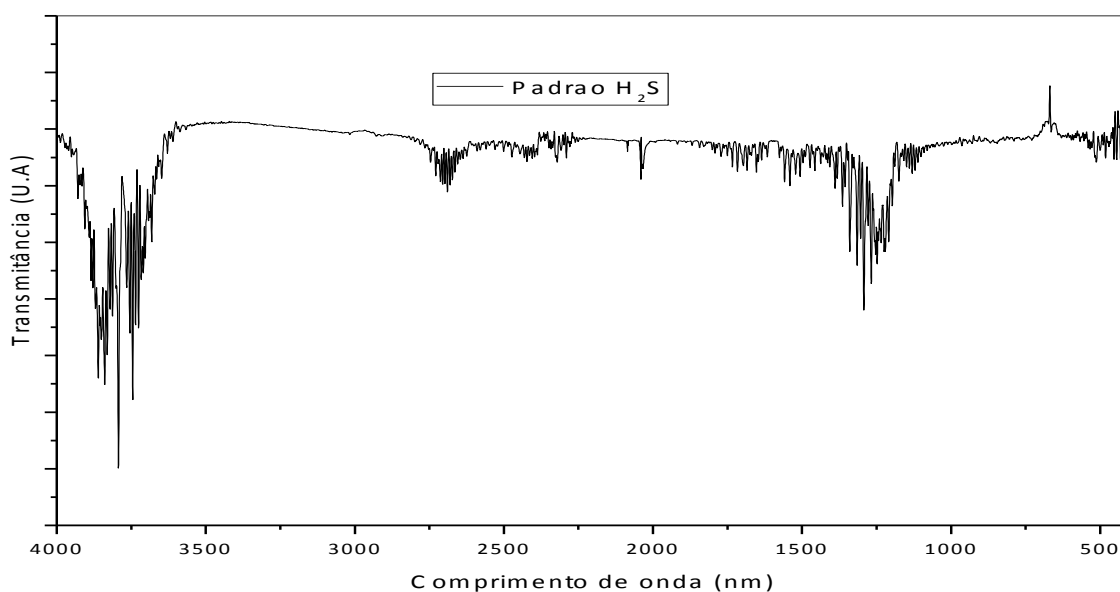


Figura 15. Espectroscopia por infravermelho sulfeto de hidrogênio

É possível observar que o sulfeto de hidrogênio, possui três bandas que são mais aparentes, o comprimento de onda dessas bandas são aproximadamente 3750 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} respectivamente. Estando de acordo com a literatura, que identificou as bandas do H_2S no espectro do infravermelho (LINSTROM, 2010).. A região entre 1740 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} representa os traços de umidade. Diante disso, o tamanho das bandas e as regiões, pertencentes ao H_2S , foram analisadas para o gás antes e depois da filtragem, como indicativo da ocorrência da adsorção nos filtros. As bandas correspondentes ao H_2S e os outros componentes do biogás estão dispostas na tabela 8.

TABELA 8: Compostos e seus respectivos comprimentos de onda no espectro infravermelho.

Composto	Comprimento de Onda(cm^{-1})
CH_4	3000 cm^{-1} , 691.4 cm^{-1}
CO_2	2362 cm^{-1} , 2273 cm^{-1}
H_2S	3750 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}
Umidade	1740 cm^{-1} , 1460 cm^{-1}

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARVÃO ATIVADO

Após o preparo dos materiais adsorventes ressalta-se que o filtro composto apenas por nanopartículas apresentava uma coloração diferente e alguns nano óxidos de ferro depositados no fundo do recipiente que saiu da estufa. O filtro que tinha além do óxido de ferro a carboximetilcelulose apresentou alguns grânulos de carvão ativados. A figura 16 mostra os três materiais adsorventes.



Figura 16: Materiais Adsorventes (A) carvão ativado, (B) Carvão ativado e Fe_2O_3 , (C) Carvão ativado, Fe_2O_3 e CMC.

4.2.1 Análise BET

Para a caracterização das nanopartículas de óxido de ferro foram realizadas a análise de área superficial BET, a espectroscopia FTIR, a microscopia eletrônica de varredura e a análise DRX. A área superficial obtida para o material do primeiro filtro que é composto apenas por carvão ativado foi de 903.95 m²/g. O material do segundo filtro, carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro, mostrou uma área superficial de 811.65 m²/g. O terceiro filtro, que contém carvão ativado, nanopartículas de óxido de ferro e carboximetilcelulose apresentou uma área superficial de 801.33 m²/g. Esses resultados de análise BET foram considerados satisfatórios e condizentes com a literatura, já que o carvão ativado apresenta área superficial entre 800 e 1300 m²/g (CRISTIANO, 2015). A área superficial das nanopartículas de óxido de ferro varia dependendo do processo de produção, nesta pesquisa as nanopartículas apresentaram área superficial de 2 m²/g, o que não é um efeito esperado. O estudo de HIDALGO, 2005 mostrou que a área superficial para as nanopartículas de óxido de ferro, produzidas pelo mesmo método, foi de 11,5 m²/g. Porém considerando o caráter magnético das partículas a análise pode ter sido comprometida. Considerando o fato de que a área superficial influencia o processo adsorptivo, mesmo mostrando uma redução na área superficial a associação das nanopartículas e carvão ativado se mostrou eficiente. A tabela 9 relaciona os materiais dos filtros e suas respectivas áreas superficiais.

TABELA 9: Área superficial para os diferentes materiais dos filtros.

Material Adsorvente	Área Superficial (S_{BET}) (m²/g)
Carvão Ativado	903.95
Carvão Ativado e Nanopartículas de óxido de ferro.	811.65
Carvão Ativado, NP de óxido de ferro e carboximetilcelulose .	801.33

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisando as figuras obtidas com a microscopia eletrônica de varredura para os diferentes materiais observou-se uma diferença na morfologia do material que tinha apenas carvão ativado, figura 17, para os outros que haviam sido impregnados. O Espectro EDS mostrou os componentes do carvão ativado, figura 18, os pequenos picos de outros componentes indicam contaminação. A microscopia para o carvão ativado foi eficiente.

A figura 19 mostra a microscopia do carvão ativado impregnado com as NP de óxido de ferro. Percebe-se uma diferença na superfície do material e o espectro EDS, figura 20, confirma a presença de ferro. Atestando assim que houve impregnação

A figura 21 representa a análise microscopia do material composto por carvão ativado, NP de óxidos de ferro e o sal carboximetilcelulose . Observando apenas a aparência do material não constatou-se grande mudança quando comparado a microscopia do carvão ativado impregnado apenas com as NP de óxido de ferro. Entretanto o espectro EDS, figura 22, mostrou a presença de sódio, característica da molécula de carboximetilcelulose , atestando assim que houve impregnação.

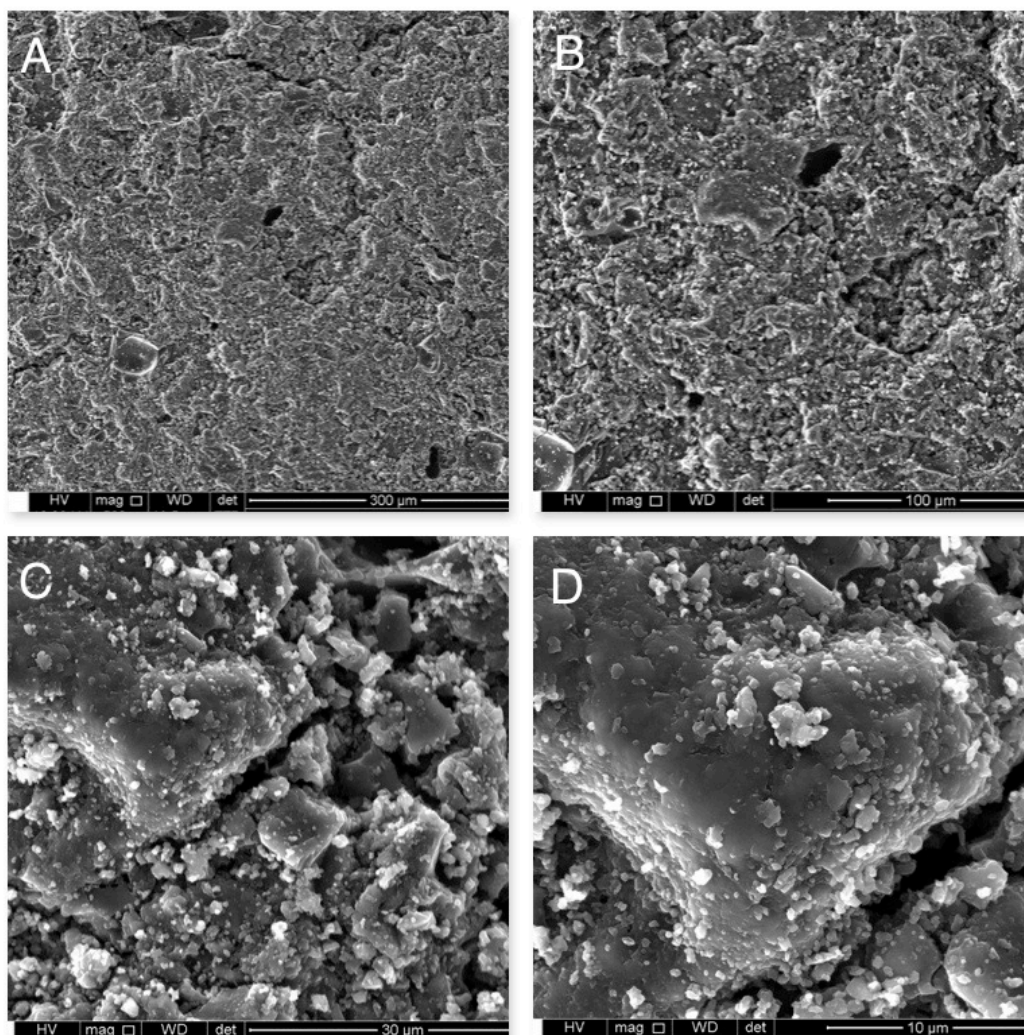


Figura 17: MEV carvão ativado, (A) 300μm (B) 100μm (C) 30μm (D) 10μm.

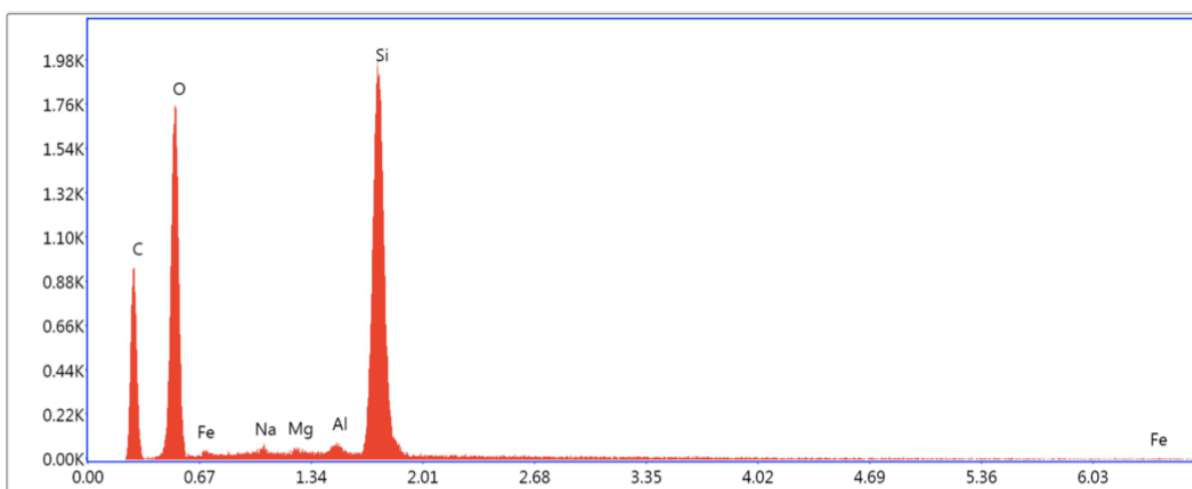


Figura 18: Espectros EDS do carvão ativado

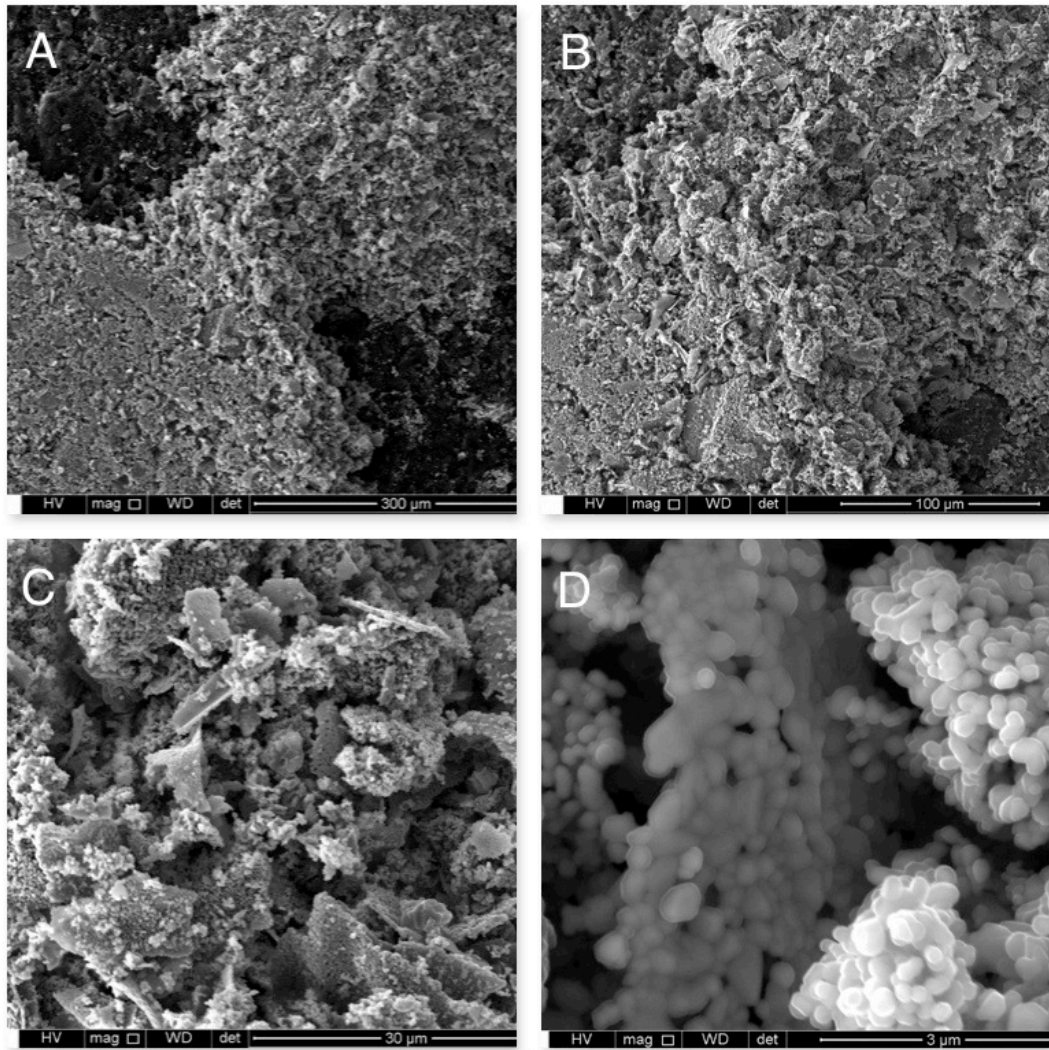


Figura 19: MEV carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro. (A) 300 μ m (B) 100 μ m (C) 30 μ m (D) 3 μ m.

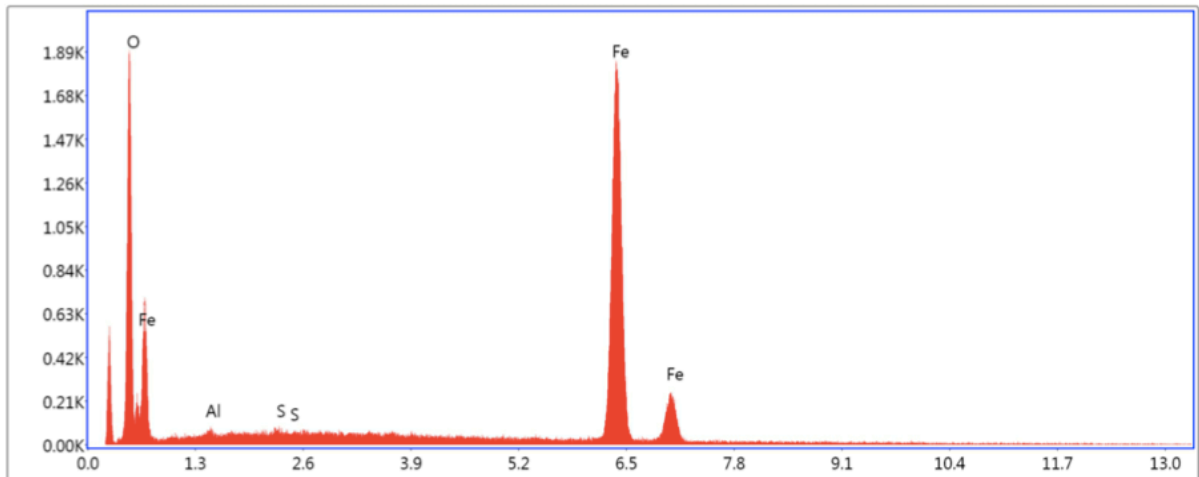


Figura 20: Espectro EDS Carvão Ativado e Óxido de ferro

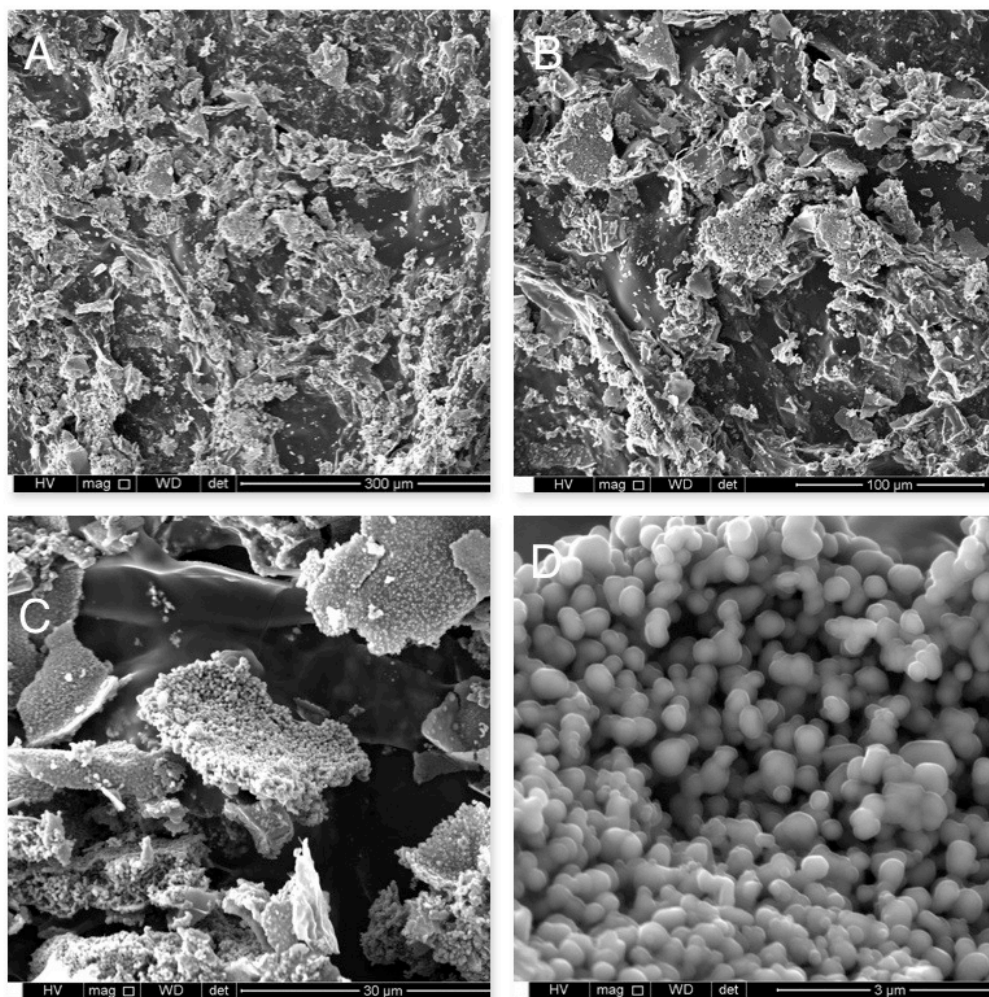


Figura 21. MEV carvão ativado impregnado com óxido de ferro e carboximetilcelulose . (A) 300µm (B) 100µm (C) 30µm (D) 3µm.

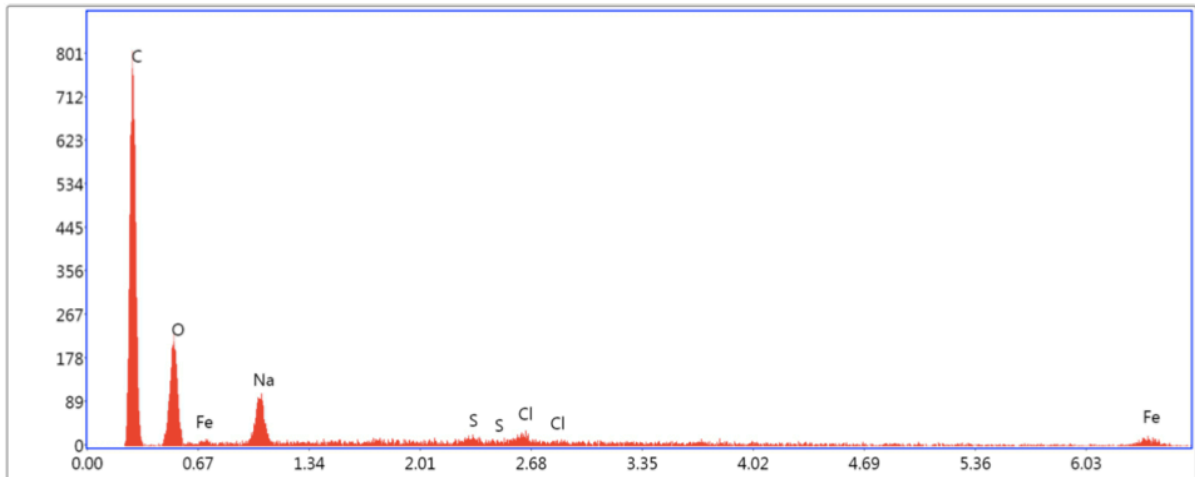


Figura 22: Espectro EDS do carvão ativado, impregnado com NP de óxido de ferro e carboximetilcelulose

4.2.3 Análise Difração de Raio x

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram registrados a partir de amostras em pó, à temperatura ambiente em difratômetro Rigaku Geigerflex, usando radiação Cu- $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo 2θ variando de 5° a 90° em passos de $0,05^\circ$. A figura 23 mostra o difratograma do carvão ativado, e este está condizente com a literatura onde o pico de difracção C(002) ($2\theta = 15\text{-}30^\circ$) pode ser atribuído às estruturas de carbono amorfo. O pico de difracção C (101) ($2\theta = 40\text{-}50^\circ$) é devido ao eixo da estrutura de grafite. Com essa análise é possível verificar as fases cristalinas correspondentes a cada um dos materiais utilizados no filtro.

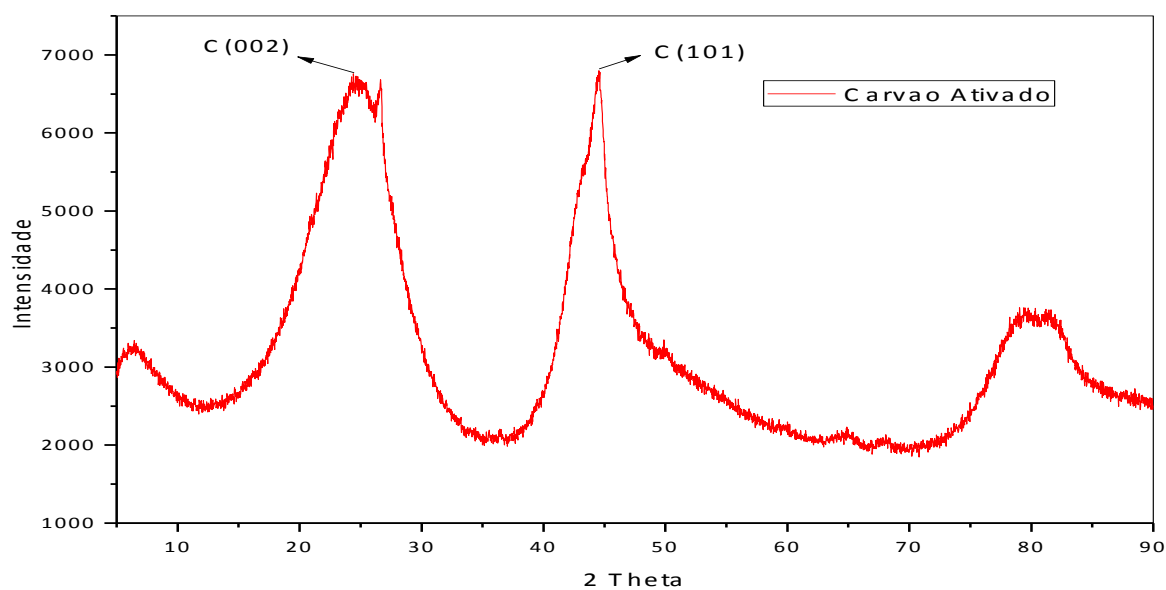


Figura 23: Difratoograma do carvão ativado

A figura 24 mostra os difratogramas para o carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro. É possível observar os planos cristalinos que correspondem ao óxido de ferro, confirmando assim que houve impregnação das nanopartículas no carvão ativado. Os planos cristalinos que representam os óxidos de ferro são (012, 104, 110, 113).

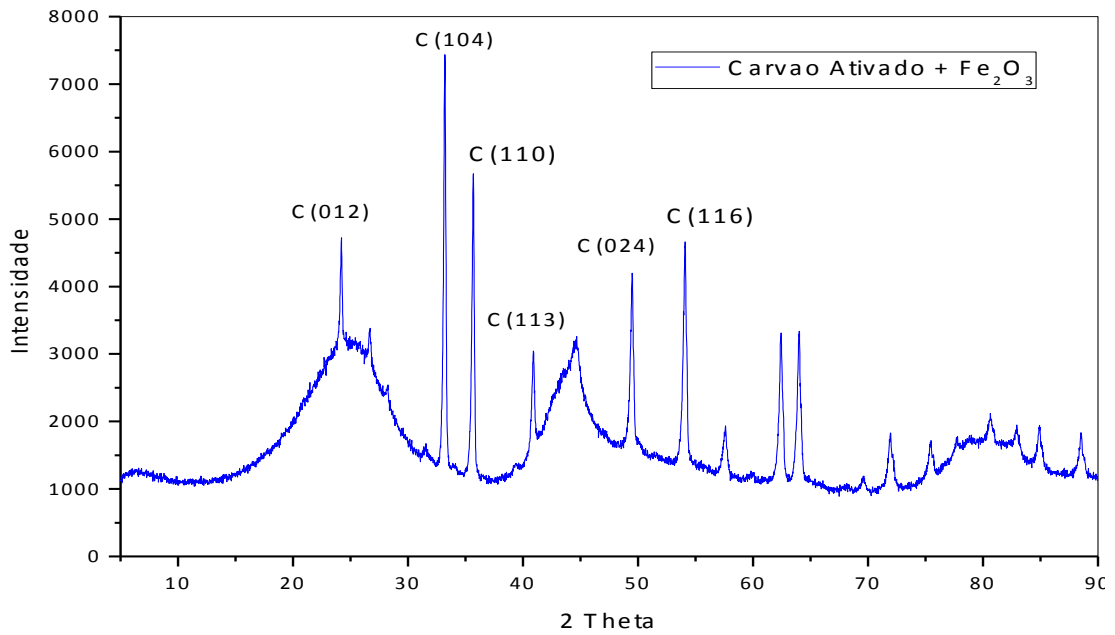


Figura 24: Difratoograma do carvão ativado impregnado com as nanopartículas de óxido de ferro.

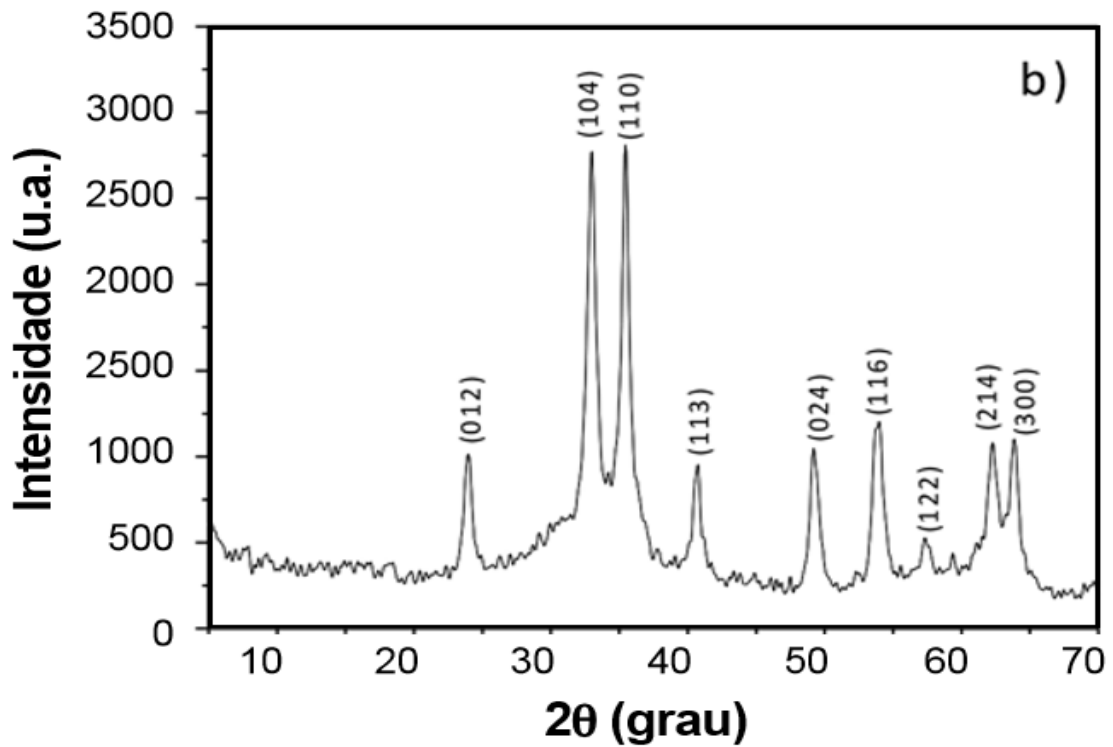


Figura 25.1: Difratoograma do carvão ativado impregnado com as nanopartículas de óxido de ferro (OLIVEIRA, 2016).

A figura 25 mostra o difratograma para material do filtro 3. Esse é composto por carvão ativado, nanopartículas de óxido de ferro e carboximetilcelulose . Entretanto não foi possível identificar os planos cristalinos desse material.

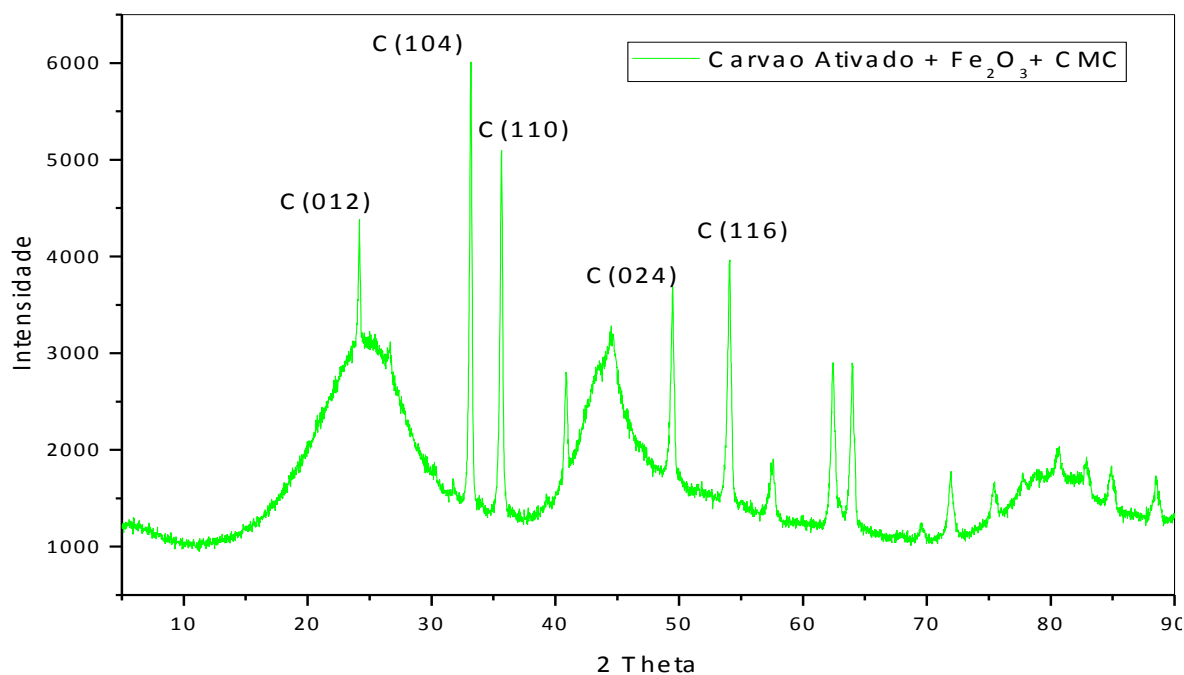


Figura 26: Difratograma do carvão ativado impregnado com óxido de ferro e carboximetilcelulose.

4.3 TESTE COM BIOGÁS DA CAESB

Primeiramente a análise foi feita com o gás sem filtro, logo depois o filtro foi acoplado na saída da sacola de gás, uma mangueira fez a conexão entre o filtro e o acessório de análise do infravermelho. O resultado que está na cor preta representa a análise com o filtro. O espectro na cor vermelha representa o biogás sem a filtragem, figura 26. É possível observar as pequenas bandas correspondentes ao H₂S. Os pequenos picos aparecem nos comprimentos de onda: 3800 cm⁻¹, 2731,32 cm⁻¹ e 1268,10 cm⁻¹.

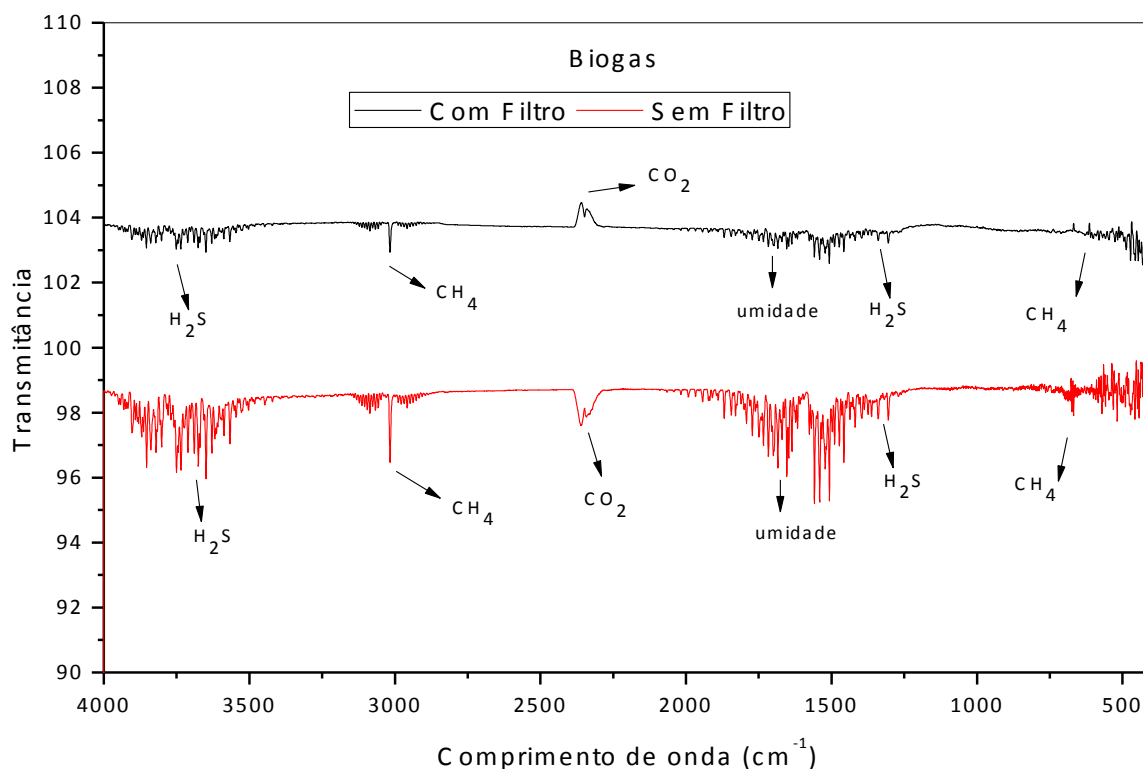


Figura 27. Análise por infravermelho biogás CAESB com e sem o filtro.

Analisando esses picos para a amostra realizada com o filtro observou-se uma pequena redução no tamanho das bandas. Possivelmente mostra uma eficiência da adsorção com óxido de ferro, porém essa análise não pode ser considerada concretizada, já que consiste apenas de um diagnóstico qualitativo. E devido aos diferentes componentes presentes na amostra de biogás.

No desenvolvimento da análise observou-se uma redução na banda referente as moléculas de CO₂, esse efeito foi inesperado, todavia positivo, uma vez que não havia relação da redução dos níveis de gás carbônico com o filtro.

Para uma avaliação eficaz do desempenho do nanofiltro, é importante que uma apreciação diferente seja realizada.

4.4 EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A quantidade de nanopartículas produzidas a partir da massa inicial do precursor polimérico, 20g e 10g, foi de respectivamente 0,856g e ,561g. A partir desses valores ficou obtido uma eficiência na produção de nanopartículas de 5,05%.

4.5 ANÁLISE DOS FILTROS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Dessa forma realizada a espectroscopia para o H₂S depois a filtragem nos três diferentes filtros. O tempo de retenção foi de 5 e 10 segundos e o gás filtrado foi o gás puro. O gráfico da figura 22 mostra o espectro do gás filtrado pelos três filtros com tempo de retenção de 10 segundos, a espectro preto representa o filtro 1, o espectro vermelho o filtro 2 e o espectro azul o filtro 3. As figuras 27 e 28 mostram a análise FTIR para o tempo de retenção de 10 e 5 segundos respectivamente.

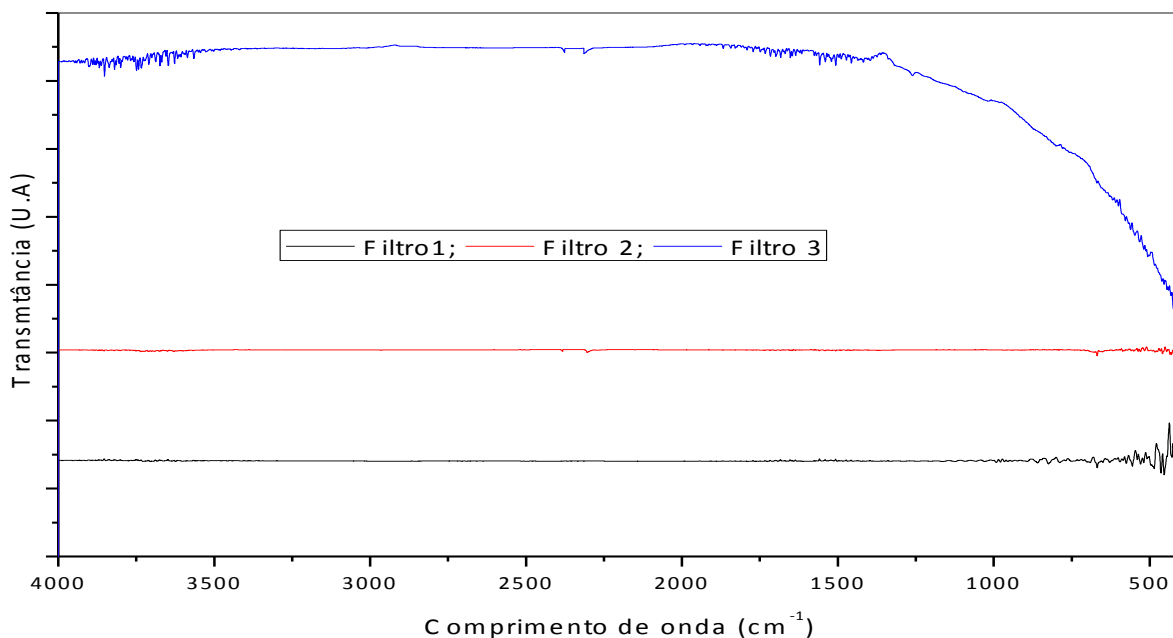


Figura 28. H₂S após a filtragem com tempo de retenção de 10 segundos.

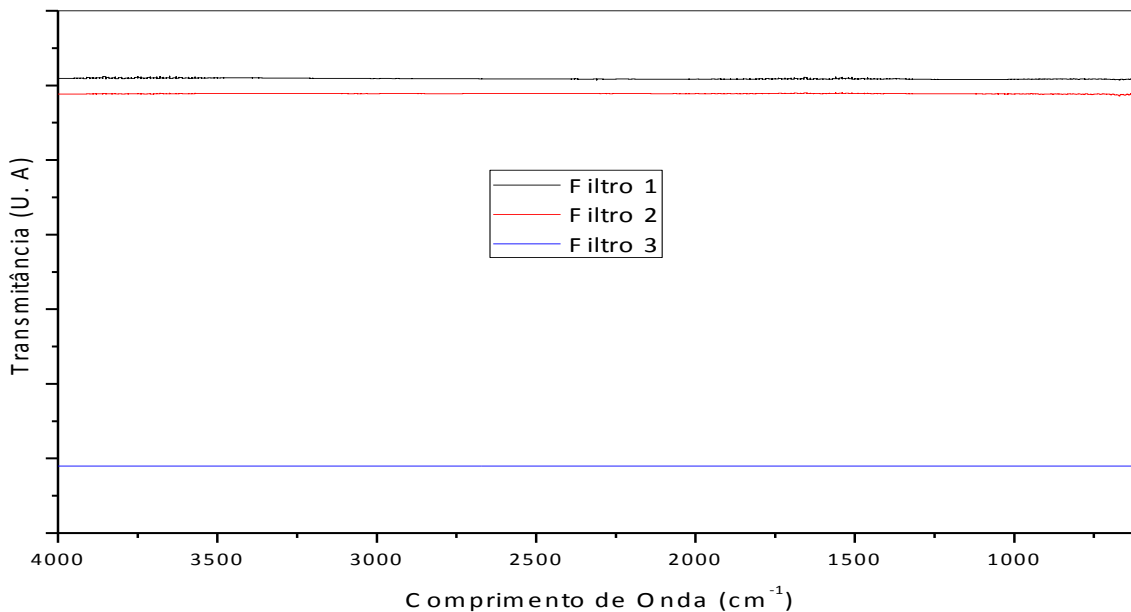


Figura 29. H₂S após a filtragem com tempo de retenção de 5 segundos.

Reparando os picos característicos do H₂S percebe-se uma redução significativa no tamanho e área das bandas, o que indica que a presença do sulfeto de hidrogênio é menor para o gás filtrado do que para o gás sem filtragem. A relação de concentração e tamanho das bandas é proporcional para o espectro FTIR, assim é possível inferir que o gás ficou retido no filtro e por isso as bandas para o gás após a filtragem foram menores.

Comparando os três diferentes materiais, o filtro composto por carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro apresentou maior redução do tamanho dos picos. A maior redução das bandas para o filtro com as nanopartículas deve-se ao fato de que os óxidos de ferro reagem com o sulfeto de hidrogênio. Não foi notável a relação direta para a presença da carboximetilcelulose no processo adsorptivo, já que o espectro desse filtro esteve semelhante ao filtro que contém apenas carvão ativado logo, a utilização desse composto não é interessante para adsorção do H₂S.

Comparando os dois tempos de retenção foi possível observar uma redução mais eficiente nas bandas do H₂S para o tempo de 10 segundos. Considerando essa análise é concluído que o filtro funciona melhor para maiores tempos de retenção, ou seja, menores vazões. Então é necessário controlar a saída de biogás

no biodigestor, porque se o biogás fluísse muito rápido a eficiência na remoção de H_2S será menor.

Considerando conquanto o gás filtrado é puro e que as concentrações de H_2S no biogás são menores o filtro é um bom artifício de dessulfuração para as instalações de biogás.

5. CONCLUSÕES

O biogás é um combustível muito versátil, e sua produção mostrou-se viável para a região de Brasília por existirem fazendas que possuem biomassa e estão aptas a instalação de biodigestores, visto como esses não apresentam complexidade de fabricação.

Ao fim deste estudo foi possível concluir, por meio da revisão bibliográfica, que o óxido de ferro é um dos fundamentais adsorventes utilizados para remoção do sulfeto de hidrogênio. O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos utilizados, e se mostrou eficiente neste estudo. A associação das nanopartículas de óxido de ferro ao carvão ativado aumentam a eficiência na adsorção de H_2S e reduzem custo, já que as NP tem elevado valor agregado.

A metodologia empregada com a utilização do infravermelho foi eficiente para o propósito do trabalho, ou seja, foi possível identificar que uma redução dos níveis de H_2S após a filtragem.

O biogás coletado na CAESB foi armazenado em bolsas especiais para gases e analisado com e sem a filtragem. Ambas as amostras passaram por espectroscopia na região do infravermelho em que foi possível identificar as bandas correspondentes ao sulfeto de hidrogênio. No gás que passou pelo filtro percebe-se uma redução dessas bandas características do H_2S .

A utilização do gás sintético possibilitou uma melhor análise do desempenho do filtro, já que o biogás possui vários compostos o que dificulta a identificação dos picos característicos do H_2S . A análise do gás sintético e a relação das áreas das bandas com a concentração do gás possibilitou concluir que o filtro é eficiente para redução dos níveis de sulfeto de hidrogênio do biogás.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para desdobramentos futuros e continuação desse trabalho, será interessante a utilização do filtro sobre uma nova perspectiva, como a implantação desse em uma instalação piloto de biogás. Com o auxílio de um equipamento específico que mede concentrações de H_2S será possível verificar a eficiência do filtro.

Uma análise completa seria facilitada se houvessem os recursos necessários, como um medidor digital de vazão de gases e equipamentos para elaboração das curvas de adsorção. Outras propostas são:

- Realizar medições de H_2S com equipamentos apropriados;
- Iniciar uma produção constante de biogás;
- Quantificar os níveis de H_2S no biogás;

7. APÊNDICES

APÊNDICE A

PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A biomassa usada para produzir o biogás é proveniente de dejetos bovinos e, é fornecido por uma propriedade rural que está localizada próxima a Universidade de Brasília, campus Gama. Para caracterização da biomassa foi medido o índice PH, que mostra a acidez da biomassa, com o auxílio do papel indicador. Portanto foram dissolvidas 100 gramas de biomassa em 100 ml de água destilada. A figura 29 mostra medição do ph da biomassa.

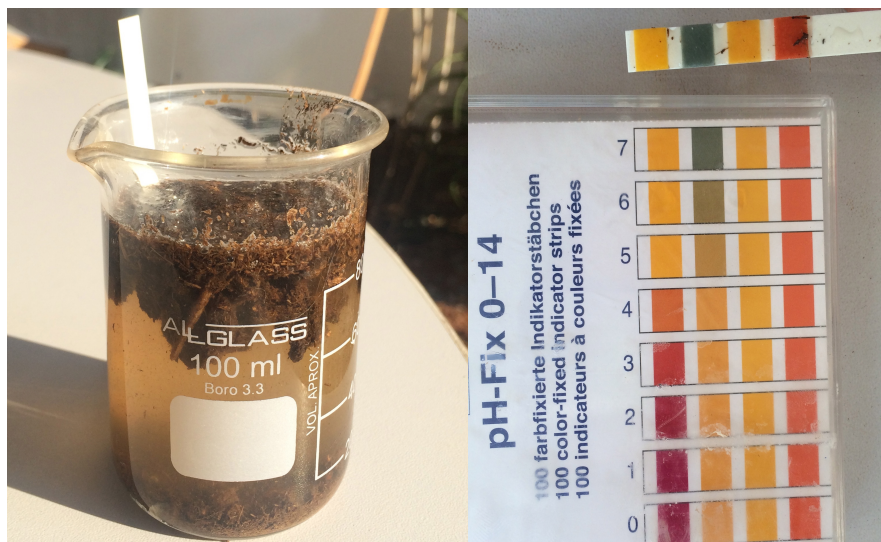


Figura 30. Medição PH da biomassa.

Outra análise feita com a biomassa foi a espectroscopia infravermelho que, permitiu identificar alguns componentes presentes. A biomassa foi prensada no acessório Refletância Difusa (DRIFT) para materiais sólidos do espectrômetro da Thermo Scientific e analisada.

Para produção artesanal do biogás foram adicionados 1,756Kg de biomassa e 4L de água a uma temperatura de 40°C, o controle da temperatura é importante para ativar as bactérias que iniciam o processo de digestão anaeróbia. A mistura permaneceu em biodigestor durante 20 dias, em seguida o biogás foi coletado por sacolas de 7" x 7" feitas de polietileno.

A biomassa foi detectada, com a ajuda do papel indicador, Ph igual a 7, ou seja, um Ph neutro, que é um indicador positivo para produção de biogás.

O protótipo do biodigestor é eficiente, pois produz-se uma quantidade suficiente de biogás no primeiro teste. Como esperado a espectroscopia observa a presença da banda correspondente ao CH que vem do metano, a presença de CO₂ detectada por algumas impurezas como o sulfeto de hidrogênio mostra bandas muito pequenas de difícil visualização por essa técnica. O odor característico do H₂S foi identificado ao retirar o gás do biodigestor. A Figura 30 mostra a espectroscopia do biogás proveniente do biodigestor.

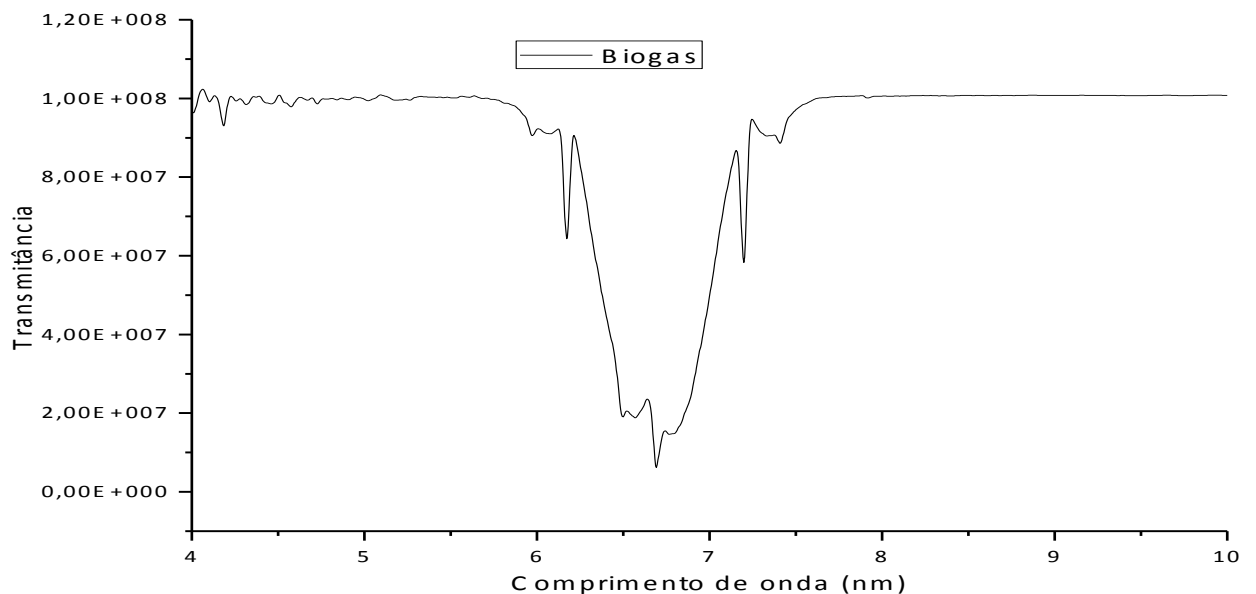


Figura 31: Espectroscopia do Biogás produzido no biodigestor

O biodigestor artesanal fabricado na Universidade de Brasília (UnB) mostra-se competente pois uma quantidade significativa de biogás fabricada no primeiro teste. No entanto o segundo teste produziu-se gás. Provavelmente a proporção de biomassa e água é incompatível ao tamanho do biodigestor, devido a isso será necessário aumentar a razão para produções futuras. Outro procedimento eficaz que aumentará a produção é a instalação de uma resistência para o controle da temperatura. A instalação de um dispositivo combinatório é necessária, visto que o contato da biomassa com a água é importante para ativação das bactérias

anaeróbias. Com esses ajustes será produzido uma quantidade de biogás de qualidade, com menos teores de gás carbônico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. **A review of biogas purification processes.** Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr 3, 42–71. 2009.

ABDESHAHIAN et al. **Potencial of biogás production from farm animal waste in Malaysia.** Artigo. 2015

ALVES DE OLIVEIRA, Marceluci et al. **BIODIGESTORES–FONTE RENOVÁVEL DE ENERGIA.** 2014.

ASSIS, Letícia Marques de et al. Revisão: **Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos.** 2012.

BARBOSA, P. R. M. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

BECKER, H.R. . **Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

BENINCASA, M. **Biodigestores convencionais.** UNESP. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 1990.

BLEY JR,C. **Biogás: a energia invisível.** São Paulo: CIBiogas/Ed. Abril/Itaipu Binacional, 2014.

BONATTO, Isabela da Cruz et al. Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado. 2013.

CARASCHI, José Cláudio; CAMPANA FILHO, Sérgio P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de

carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 70-77, 1999.

CCE – Centro para conservação de energia. **Guia Técnico de Biogás**. Amadora – Portugal. 117p. 2000.

CERVI, Ricardo G., Maura Seiko Tsutsui Esperancini, and Osmar de Carvalho Bueno. **Viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granja suinícola para geração de energia elétrica**. Engenharia Agrícola 2010.

CETESB–COMPANHIA, DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO. AMBIENTAL. **Biogás: pesquisas e projetos no Brasil**. São Paulo: SMA, 2006.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

CRISTIANO, D. M. **Remoção de H₂S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

DEGANUTTI, Roberto et al. Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. **Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2002.

DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

FRANCO, Ana Paula. Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita. 2009.

GALAN, CRISLAINE RODRIGUES et al. SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE IMPREGNADAS EM CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE NITRATO DA ÁGUA. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 811-817, 2015.

GAO, Z.; LI, C.; XIE, K. **Simultaneous Removal of COS and H₂S at Low Temperatures over Nanoparticle FeOOH Based Catalysts.** *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12: 37-42. 2003.

HAAS, L. **Desenvolvimento de um filtro para remoção de H₂S de Biogás.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2013.

HIDALGO FALLA, Maria Del Pilar; GOUVÊA, Douglas. **Estudo nanoestrutural de pós à base de Sn'O IND.2' para a construção de sensores de gases seletivos ao S'O IND.2'.** 2005.[s.n.], São Paulo, 2005.

LAURENT, S. et al. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications.** *Chem. Rev.* 108. 2064-2110. 2008.

LINDBERG, Anna; WELLINGER, Arthur;. **Biogas upgrading and utilisation-IEA Bioenergy, Task 24-Energy from biological conversion of organic waste.** 2001.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology,** Gaithersburg MD, 20899. 2010.

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. **O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente.** Universidade Federal Fluminense e INMETRO/LATEC (UFF). II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT' 2005.

MERCADO, Alvaro Guzmán et al. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro.** 2010.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering.** 4ª Edição, McGraw-Hill, New York, 2003.

OLIVEIRA, P. A. V. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas.** Concórdia, Embrapa Suínos e Aves, 2004.

PRATI, Lisandro. Geração de energia elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores. **Monografia de conclusão do curso de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.**

QUASCHNING, V. **Understanding Renewable Energy Systems.** Livro. Editora Earthscan. Londres. 2005.

ROHSTOFFE, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. **Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, 2010.**

RYCKEBOSCH, Eline; DROUILLON, Margriet; VERVAEREN, Han. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633-1645, 2011.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR, p. 93, 2008.**

SEADI ET AL. THE BIOGAS HANDBOOK. LIVRO. UNIVERSITY OF SOUTHERN DENMARK. 2008.

SOARES, José Luciano et al. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998.**

SUEHARA, B. B. **Síntese de nanoaditivo de argila bentonítica para formulação de fluidos de perfuração à base de água. Universidade de Brasília. 2013.**

UMMARTYOTIN, Sarute; MANUSPIYA, Hathaikarn. A critical review on cellulose: from fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 402-412, 2015.

WANG, M. **Breakthrough Behavior of H₂S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor.** Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, SK. 2008.

ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow- manure compost.** Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of biological and Environmental Engineering, Cornell, Ithaca. 2003.